

TARİFNAME**ELMAS TOZU ÜRETİM YÖNTEMİ****Teknik Alan**

- 5 Buluş, nano boyutta ve yüksek kalitede kristallenmeye sahip elmas tozu üretim yöntemi ile ilgilidir.

Buluş özellikle, AIBN ve/veya benzoil peroksit ile radikalik tepkime içeren elmas tozu üretim yöntemi ile ilgilidir.

Önceki Teknik

- 10 Son günlerde yapay elmas üzerine yapılan çalışmalarda artış gözlemlenmektedir. Düşük elektriksel iletkenliği, yüksek termal iletkenliği, sert yapısı ve kimyasal olarak inert özellik göstermesi nedeni ile elmas metal kaplama, tencere, emaye, ısı yalıtımı ve otomobil pistonlarına kadar birçok alanda kullanılmaya elverişli durumdadır.

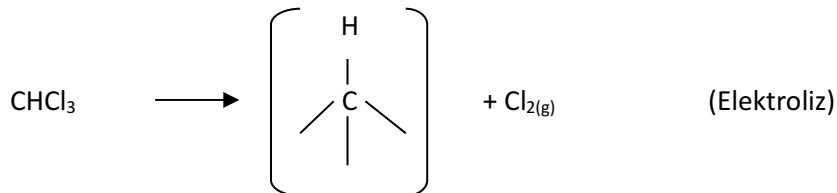
- 15 Önceleri karbon temelli malzemenin 4000 K sıcaklık ve 200 kbar basınçta sıkıştırılması ile elmas elde ediliyordu. Araştırmacılar, bu metotta katalizör olarak nikeli kullanarak karbon ya da karbon temelli amorf tozlarını 150 kbar basınç ve 2000 K sıcaklıkta üretmeyi başardılar. Ancak yine de bahsedilen üretim süreci oldukça maliyetliydi. Maliyeti düşürmek adına farklı üretim yöntemleri üzerine yapılan araştırma çalışmalarından biri de poli (hidrokarbin) sentezi çalışmasıdır.

20

Poli (hidrokarbin) karbon temelli sp^3 hibritleşmesine sahip network yapıda bir polimerdir. Genel formülü $[CH]_n$ olan poli (hidrokarbin) önceleri $1000^\circ C$ 'de Argonlu ortamda elmasa dönüştürülmekteydi. Yüksek sıcaklıkla üretim yönteminin yerini zamanla, heksakloroetan gibi kimyasalların bir tuz ortamında elektrolizi yöntemi aldı.

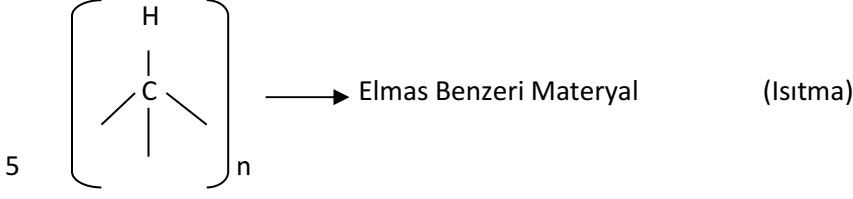
25

Proses Adımı 1:



n

Proses Adımı 2:



Proses Adımı 1 ve Proses Adımı 2'de gösterilen üretim aşamalarında, öncelikle asetonitril içerisinde çözülmüş kloroform; su içerisinde çözülmüş NaCl ya da yine asetonitril içinde çözülmüş tetrabutylammonium tetraflorborate ile karıştırılıp azotlu ortamda 4 saat süresince 6 voltluk gerilimde elektroliz uygulanır. Daha sonra içindeki bazı safsızlıkları gidermek amacı ile geri soğutucu altında LiAH₄ ile birlikte Tetrahidrofuron içinde 12 saat kaynatılır. Kaynatıldıktan sonra, tercihen diklorometan, hekzan gibi organik çözücüler vasıtası ile yıkanıp, kurutma işlemi gerçekleştirilir. Elde edilen kahverengi katı toz Argonlu ortamda 1000°'de 24 saat fırınlanır.

15 Fakat mevcut teknikte bahsedilen üretim aşamalarından geçip son ürün halini alan elmas tozu üzerine yapılan analizlerde istenilen kalitede elmas tozunun elde edilemediği sonucu ortaya çıkmaktadır. Söz konusu analizlerden elde edilen veriler incelendiğinde, başarılı sayılabilecek kristallenmelerin oluşmadığı ve tanecik boyutlarının istenilen düzeyde olmadığı görülmektedir.

20 Sonuç olarak yukarıda anlatılan olumsuzluklardan dolayı ve mevcut çözümlerin konu hakkındaki yetersizliği nedeniyle ilgili teknik alanda bir geliştirme yapılması gerekli kılınmıştır.

Buluşun Kısa Açıklaması

25 Mevcut buluş, yukarıda bahsedilen gereksinimleri karşılayan, tüm dezavantajları ortadan kaldıran ve ilave bazı avantajlar getiren elmas tozu üretim yöntemi ile ilgilidir.

Buluşun ana amacı, elmas tozu üretim sürecinde mevcut tekniklerin sebep olduğu olumsuzlukları gideren, teknik alana yenilik getiren bir elmas tozu üretim yöntemi ortaya koymaktır.

Buluşun bir diğer amacı, mevcut teknikler ile elde edilenlerin ötesinde, yüksek kalitede elmas tozu elde edilmesini sağlayacak bir üretim yöntemi ortaya koymaktır.

Buluşun bir diğer amacı, yüksek kristallenme oranına sahip elmas tozu elde etmektir.

5

Buluşun bir diğer amacı, düşük tanecik boyutlu elmas tozu elde etmektir.

Buluşun bir diğer amacı, yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine gerek kalmaksızın elmas tozu üretim yöntemi ortaya koymaktır.

10

Buluşun bir diğer amacı, elmas tozu üretim süreçlerinin en önemli olumsuzluklarından biri olan yüksek maliyete çözüm getirmek ve düşük maliyet ile ürün eldesini sağlayan yöntem elde etmektir.

Buluşun yapısal ve karakteristik özellikleri ve tüm avantajları aşağıda verilen şekiller ve bu şekillere atıflar yapılmak suretiyle yazılan detaylı açıklama sayesinde daha net olarak anlaşılacaktır. Bu nedenle değerlendirmenin de bu şekiller ve detaylı açıklama göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

15

Şekillerin Açıklaması

Şekil 1; Elde edilen elmas tozlarının XRD desenlerini göstermektedir.

20

Şekil 2; Radikalik tepkime içeren üretim süreçleri sonucunda ortaya çıkan ürünün tanecik boyutu karşılaştırılmasını göstermektedir.

Şekil 3; Sadece elektroliz ile, AIBN kullanılarak ve Benzoil Peroksit kullanılarak olmak üzere 3 farklı üretim süreci sonunda elde edilen poli(hidrokarbin)'e ait FTIR spektrumlarını göstermektedir.

25

Şekil 4; 3 farklı üretim süreci sonucu oluşan poli(hidrokarbin)'in daha sonrasında Argonlu ortamda 24 saat reaksiyonundan sonra elde edilen karbon temelli toz elmasa ait FTIR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 5; 3 farklı üretim sürecine ait SEM resimlerini göstermektedir.

Buluşun Detaylı Açıklaması

30

Bu detaylı açıklamada, buluş konusu elmas tozu üretim süreci sadece konunun daha iyi anlaşılmasına yönelik olarak ve hiçbir sınırlayıcı etki oluşturmayacak şekilde açıklanmaktadır.

Buluşa konu olan elmas tozu üretim sürecinde, tekniğin bilinen durumunda gerçekleştirilen işlem adımlarından farklı olarak AIBN ve/veya Benzoil Peroksit ile radikalik tepkime işlem adımı yer almaktadır. Bu sayede hem poli(hidrokarbin) hem de karbon temelli elmas tozlarının analizleri
5 incelendiğinde önceki teknikte elde edilen ürünlere göre çok daha iyi kristallenmeye ve küçük tanecik boyutuna ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Buluşa konu olan elmas tozu üretim sürecinin etkinliğinin anlaşılması adına 3 farklı deney tasarlanmıştır. Söz konusu deneylerden birincisi, literatürde bulunan hali tipik bir elmas tozu eldesi
10 yöntemidir.

Kontrol Grubu Deneyi: (C1)

- Asetonitril içinde çözülmüş kloroformun su içerisinde çözülmüş NaCl ile karıştırılması
- Bahsedilen karışımın 4 saat boyunca 6 voltluk gerilimde elektroliz edilmesi
- 15 • Elektrolize tabii tutulan karışım geri soğutucu altında LiAlH₄ ile birlikte Tetrahidrofuron içinde 12 saat kaynatılması
- Kaynatılan karışımın tercihen Diklorometan, Hekzan gibi organik çözücülerde yıkanıp kurulanması
- Bahsedilen yıkama ve kuruma işlemlerinin ardından elde edilen kahverengi katı tozun
20 Argonlu ortamda 1000°C'de 24 saat fırınlanması işlem adımlarını içermektedir.

AIBN Deney Grubu: (E1)

- Asetonitril içinde çözülmüş kloroformun su içerisinde çözülmüş NaCl ile karıştırılması
- Bahsedilen karışımın 0,5 - 8 saat boyunca 4 ila 18 voltluk gerilimde elektroliz edilmesi
- 25 • Elektrolize tabii tutulan karışım geri soğutucu altında LiAlH₄ ile birlikte ve Tetrahidrofuron içinde 4-24 saat kaynatılması
- Kaynatılan karışımın tercihen Diklorometan, Hekzan gibi organik çözücülerde yıkanıp kurulanması
- Elde edilen poli(hidrokarbin)'in molce %1- % 20 aralığındaki AIBN ile birlikte, Tetrahidrofuron
30 içinde 12-48 saat kaynatılması Organik çözücülerde yıkanıp kurulanma işleminin tekrarlanması

- Bahsedilen yıkama ve kuruma işlemlerinin ardından elde edilen kahverengi katı tozun Argonlu ortamda 1000°C ile 1500°C'de 24-48 saat fırınlanması işlem adımlarını içermektedir.

Benzoil Peroksit Deney Grubu: (E2)

- 5
- Asetonitril içinde çözülmüş kloroformun su içerisinde çözülmüş NaCl ile karıştırılması
 - Bahsedilen karışımın 0,5 - 8 saat boyunca 4 ila 18 voltluk gerilimde elektroliz edilmesi
 - Elektrolize tabii tutulan karışım geri soğutucu altında LiAlH₄ ile birlikte Tetrahidrofuron içinde 4 – 24 saat kaynatılması
- 10
- Kaynatılan karışımın tercihen Diklorometan, Hekzan gibi organik çözücülerde yıkanıp kurulanması
 - Elde edilen poli(hidrokarbin)'in molce %1- % 20 aralığındaki Benzoil Peroksit ile birlikte, Tetrahidrofuron içinde 12-48 saat kaynatılması
 - Organik çözücülerde yıkanıp kurulanma işleminin tekrarlanması
 - Bahsedilen yıkama ve kuruma işlemlerinin ardından elde edilen kahverengi katı tozun
- 15
- Argonlu ortamda 1000°C ile 1500°C'de 24-48 saat fırınlanması işlem adımlarını içermektedir.

Bahsedilen üç tip deney grubunda da çözücü olarak n-hekzan, etanol, 1-4 dioksan, tetrahidrofuron ve reaktif olarak LiAl₄ ve tetrahidrofuron kullanılabilir.

- 20
- Elde edilen elmas tozlarının XRD desenleri Şekil 1'de verilmektedir. Bahsedilen desenlere göre 3 deney grubunda da en belirgin pikler 31.8, 37.4, 45.6 ve 66.6 derecelerinde tespit edilmektedir. Ancak belirlenen XRD pik şiddetleri kıyaslandığında benzoil peroksit ile üretilen elmas tozunun pik şiddetinin, diğerlerinin neredeyse iki katı olduğu görülmektedir. Söz konusu pik şiddeti farkı, benzoil peroksit ile üretilen elmas tozunun daha iyi kristallendiğini ve daha küçük tanecik yapısına
- 25
- sahip olduğunu göstermektedir.

- 30
- Öte yandan, yer değiştirme yoğunluğu (δ) ve tanecik boyutu (D) yapı hakkında kritik bilgiler veren çok önemli parametrelerdir. Söz konusu değerler Debye Scherrer formülleriyle XRD desenlerinden kolaylıkla hesaplanmaktadır. Her numunenin XRD desenlerindeki en şiddetli 6 piki seçip bunlar aracılığıyla ortalama tanecik büyüklüğünü hesaplanır. Bahsedilen bu 6 pik, amorf yapı içinde kaybolmayan piklerdi. D tanecik boyutunu, λ X-ray dolga boyu, β açısız açısız satır genişliği, θ Bragg açısı olmak üzere;

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Benzer D ve δ deęerleri maddenin iyi kristalizyon özellięini göstermektedir.

Şekil 2'de radikalik tepkime içeren üretim süreçleri sonucunda ortaya çıkan ürünün tanecik boyutu karşılaştırılması verilmiş durumdadır. Söz konusu şekilde elektroliz aşamasındaki tanecik boyutunun, AIBN ve Benzoil Peroksit ile gerçekleştirilen radikalik tepkime aşamalarındaki tanecik boyutuna göre daha büyük olduğu görülmektedir. AIBN ve benzoil peroksitle üretilen karbon tozlarının arasındaki fark çözücüye bağlı olarak reaksiyon sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Benzoil peroksit ile gerçekleştirilen reaksiyon 1-4 dikson ortamında 101 °C e kadar çıkılabilmektedir. Bu durum reaksiyonun hızını arttırmakta ve poli(hidrokarbin) zincirinin uzamasına neden olmaktadır. Daha uzun olan zincirli polimer yüksek sıcaklıkta argon ortamında daha küçük taneciklerin ya da kristallerin oluşmasına neden olmuştur. Formül 3 ve 4 den de anlaşılacağı gibi ortalama tanecik büyüklüğü ile bozuk yapı yoğunluğu ters orantılıdır. Benzoil peroksitle üretilen karbon temelli elmas tozunun bozuk yapı yoğunluğu daha yüksek çıkmıştır. Çünkü tanecikler küçüldükçe bu tanecikler arası boşluklar da artmakta ve bu da bozuk yapı yoğunluğunda artışa neden olmaktadır.

Şekil'3'te sadece elektroliz ile, AIBN kullanılarak ve Benzoil Peroksit kullanılarak olmak üzere 3 farklı üretim süreci sonunda elde edilen poli(hidrokarbin)'e ait FTIR spektrumları görülmektedir. Sadece elektroliz işlemi uygulanarak üretilen poli(hidrokarbin)de; literatüre göre poli(hidrokarbin)in karakteristik titreşim piklerinden: 976-1366 cm^{-1} 'de C-C simetrik titreşimleri ve 3416 cm^{-1} 'de suya ait titreşim pikleri görülmüştür.

Elektroliz işleminden sonra AIBN ile radikalik reaksiyona devam edilerek üretilen poli(hidrokarbin)de; literatüre göre poli(hidrokarbin)in karakteristik titreşim piklerinden: 981-1380 cm^{-1} 'de C-C simetrik titreşimleri, 1450-1500 alifatik C-H düzlem içi eğilmesi 2900 cm^{-1} 'de alifatik C-H titreşim pikleri ve 3430 cm^{-1} 'de suya ait titreşim pikleri görülmüştür.

Elektroliz işleminden sonra Benzoil peroksit ile radikalik reaksiyona devam edilerek üretilen poli(hidrokarbin)de; 981-1360 de C-C bağlarının simetrik titreşimleri görülürken, 1450-1500 alifatik C-

H düzlem içi eğilmesi, 2970 cm^{-1} de alifatik C-H titreşim pikleri ve 3392 cm^{-1} de suya ait titreşim pikleri görülmüştür.

5 Şekil 4'te sadece elektroliz ile, elektrolizin devamında AIBN, ve elektrolizin devamında Benzoil peroksit kullanılarak olmak üzere 3 farklı üretim süreci sonucu oluşan poli(hidrokarbin)'in daha sonrasında 1000°C lik fırında Argonlu ortamda 24 saat reaksiyonundan sonra elde edilen karbon temelli toz elmasa ait FTIR spektrumları görülmektedir. Sadece elektroliz işlemi uygulanarak üretilen poli(hidrokarbin) ve sonrasında üretilen elmas tozun FTIR spektrumunda; literatüre göre elmas tozunun karakteristik titreşim piklerinden: $976\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ de C-C bağına ait titreşim pikleri 10 görülmüştür.

15 Elektroliz işleminden sonra AIBN ile radikalik reaksiyona devam edilerek üretilen poli(hidrokarbin) ve sonrasında üretilen elmas tozun FTIR spektrumunda; $1054\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ de C-C titreşim pikleri, görülmüştür.

15 Elektroliz işleminden sonra Benzoil peroksit ile radikalik reaksiyona devam edilerek üretilen poli(hidrokarbin) ve sonrasında üretilen elmas tozun FTIR spektrumunda; $1054\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ de C-C titreşim pikleri görülmüştür.

20 Tüm spektrumlarda 1000 cm^{-1} 'in altında karmaşık titreşimler görüldüğü için değerlendirmeye alınmamıştır. Tüm bu sonuçlar literatürle uyum göstermektedir.

25 Ayrıca bahsedilen 3 farklı üretim sürecine ait SEM resimleri karşılaştırıldığında görülen sonuçlar XRD desenlerinden elde edilen sonuçların hesaplanmasıyla elde edilen sonuçlarla benzerlikler göstermektedir. XRD desenlerinden yapılan hesaplamalarda Control (C1), E1 ve E2 metotları için ortalama tanecik boyutları yaklaşık olarak sırayla 132, 118 ve 75 nm çıkarken SEM cihazının programı tarafından otomatik olarak Control (C1), E1 ve E2 metotlarıyla üretilen elmas tozun tanecik boyutları sırayla 135, 125 ve 88 nm çıkmıştır.

Sonuç olarak,

Elmas tozuna dair literatürde bilinen değerler ile buluş ile ortaya koyulan ek prosesle üretilen elmas tozlarının XRD, FTIR ve SEM değerlerinin karşılaştırılması yapılmış olup aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- 5
 - XRD deseninde en şiddetli pik; elektroliz sonrasında Benzoil Peroksit ile radikalik tepkimeden elde edilen poli (hidrokarbin)'in Argon ortamında yüksek sıcaklık da fırınlanmasıyla elde edilen elmas tozunda görülmektedir. Bu aynı zamanda bu malzemenin diğerlerinden daha küçük tanecik boyutuna ve daha iyi kristallendiğinin de göstergesi olmaktadır.
- 10
 - Literatürde bilinen NaCl yerine de tetrabutylammonium, tetrafluoroborate kullanıldığı durumlarda çok daha kaliteli kristallenmiş, nano boyutta elmas toz üretimi yapılabilmektedir.