



**Co-B İÇEREN KATALİZÖR SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU ve ARAŞTIRILMASI**
Doktora Tezi

Elif ERTÜRK

Eskişehir, 2020

**Co-B İÇEREN KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve
ARAŞTIRILMASI**

Elif ERTÜRK

DOKTORA TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nuran AY**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ocak, 2020**

Bu tez çalışması A.Ü. BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 1307F331 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif ERTÜRK'ün "Co-B İçeren Katalizör Sentezi, Karakterizasyonu ve Araştırılması" başlıklı tezi 13/01/2020 tarihindeki aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye(Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Nuran AY	
Üye :	Prof. Dr. Ayşe EREN PÜTÜN	
Üye :	Prof. Dr. Hakan DAL	
Üye :	Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Yapıncak GÖNCÜ	

Prof. Dr Murat TANIŞLI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Co-B İÇEREN KATALİZÖR SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU ve ARAŞTIRILMASI

Elif ERTÜRK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2020

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY

Bu çalışmada, kobalt klorür heksahidrat, kobalt nitrat heksahidrat ve kobalt sülfat heptahidrat ile sodyum boraks pentahidrat reaksiyona sokularak kobalt borat eldesi incelenmiştir. Co:B mol oranları 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7 ve 1:10, reaksiyon sıcaklığı 25°C, 35°C, 40°C ve 45°C olarak seçilmiştir. Reaksiyon sonucunda katı süzülüp, yıkanarak kurutulmuştur. 700, 850, 950 ve 1000°C’de, 1, 2, 3, 7 saat ısı işlem uygulanmıştır. Numunelerin karakterizasyonu TG-DTA, XRD, FTIR, SEM, ICP-OES, BET ve Rietveld analizleriyle gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı ve Co:B oranları değiştiğinde farklı miktarda kobalt piroborat ve kobalt tetraborattan oluşan iki faz elde edilmiştir. Numunelerde BO₃ ve BO₄ grupları mevcuttur. Tek fazdan oluşan numunelerde ise BO₄ gruplarına ait piklerin şiddetleri çok küçüktür. %90’nın üzerinde kobalt piroborat içerdiği belirlenen numunelerin XRD grafiklerinde kobalt tetraborat fazlarının varlığı bulunamamıştır. Farklı kobalt bileşikleriyle hazırlanan numunelerin mikroyapılarında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır. Çoğunlukla levha ve çubuğumsu morfolojiden oluşmuş bir mikroyapı birlikte görülmektedir. Numunelerin elementel analizleri sonucunda %Co miktarları 23,08-34,84, %B miktarları 9,68-14,76 arasında değişmektedir.

Anahtar Sözcükler: Kobalt bileşikleri, Reaksiyon sıcaklığı, Co:B oranı, Karakterizasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION and INVESTIGATION of CATALYSTS CONTAINING Co-B

Elif ERTÜRK

Department of Chemical Engineering
Unit Operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2020

Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY

In this study cobalt borate synthesis was investigated using the reaction between cobalt chloride hexahydrate, cobalt nitrate hexahydrate, cobalt sulphate heptahydrate and borax. The Co:B rates were chosen as 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:10 and reaction temperatures 25, 35, 40, 45°C. Suspension arised after reaction was filtered, washed and dried. The heat treatment carried out at 700, 850, 900 and 1000°C during 1, 2, 3, 5, 7 hours. The samples were characterized by TG-DTA, XRD, FTIR, SEM, ICP-OES, BET and Rietveld analysis techniques.

As reaction temperature and Co:B rates changed, two phases were obtained containing different amounts of cobalt tetraborate (CoB_4O_7) and cobalt pyroborate ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$). It's seen that there are BO_3 ve BO_4 vibrations peaks. The samples which composed of one phase have small intensities of BO_4 groups peaks. The presence of cobalt tetraborate phases was not found in XRD patterns of the samples that containing more than 90% cobalt pyroborate. There is no significant changes in microstructure among samples which were synthesized with different cobalt compounds. Mainly, microstructures of samples contains plates and rod-like forms together. The samples elemental analysis results were changed for Co amounts %23,08-34,84 and for B amounts %9,68-14,76.

Keywords: Cobalt compounds, Reaction temperature, Co:B rates, Characterization.

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince bilgi ve tecrűbesiyle her zaman yanımda olan, desteęini ve emeęini esirgemeyen deęerli danıőman hocam Prof. Dr. Nuran AY'a en derin űkranlarımı sunarım.

Deneysel çalıőmalarımın gerçekleőtirilmesinde, laboratuvarından yararlanma imkânı sunan Eti Maden İőletmeleri Genel Műdűrlűęű Kırka Bor İőletme Műdűrlűęű'ndeki yűneticilerime teőekkűr ederim.

Çalıőmalarımın yűnlendirilmesinde, deęerli gűrűőleriyle katkı saęlayan Dr. Őęr. Ūyesi Yapıncak GŪNCŪ'ye, bu zorlu sűreci beraber paylaőtıęım desteklerini ve yardımlarımı esirgemeyen kıymetli arkadaőlarım Melike EKİZ GŪNAY ve Merve GEGİN ŐZDEN'e, manevi destekleri için kıymetli dostlarım Semahat BARLAK DORUK ve Zeliha TAVER'e en içten teőekkűrlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda olan, bana inanan, beni cesaretlendiren, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme ve sevgili eőim Caner ERTŪRK'e desteęi, gűstermiő olduęu sabır ve anlayıő için teőekkűr ederim.

Elif ERTŪRK

.../.../20....

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Elif ERTÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ ve ENSTİTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE ve KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. BOR.....	1
2. BORAT	2
2.1. Ortoboratlarda ($X_m(BO_3)_n$)	6
2.2. Piroboratlar ($X_2B_2O_5$).....	6
2.3. Metaboratlar (XB_nO_{2n}).....	6
3. DOĞAL BORATLAR ve OLUŞUMLARI	8
3.1. Türkiye Borat Madenleri	10
3.1.1. Kırka madeni.....	12
4. SENTETİK BORATLAR	14
4.1. Alkali Metal Boratlar	14
4.2. Geçiş Elementi Boratları	15
4.2.1. Çinko borat.....	15
4.2.2. Kobalt borat.....	15
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
5.1. Kullanılan Malzemeler	27
5.2. Kullanılan Cihazlar	27
5.3. Deneylerin Yapılması	28
5.4. Numunelerin Karakterizasyonu.....	32
5.4.1. Minerolojik analiz	32
5.4.2. Mikro yapının incelenmesi	32
5.4.3. Yapı analizi.....	33
5.4.4. Termal davranış analizi	33

5.4.5. Yüzey alanı analizi.....	34
5.4.6. Kimyasal bileşim analizi.....	34
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	36
6.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu	36
6.2. Uygulanacak Isıl İşlem Seçimi için Yapılan Çalışmalar	41
6.3. Yöntem 2 Numune Hazırlama Sonuçları.....	45
6.4. Kobalt Klorür Hekzahidrat ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	46
6.4.1. Minerolojik analiz sonuçları	46
6.4.2. Yapı analizi sonuçları.....	54
6.4.3. Mikro yapı analizi sonuçları	61
6.5. Kobalt Nitrat Hekzahidrat ile Yapılan Deneylerin Sonuçları	65
6.5.1. Minerolojik analiz sonuçları	65
6.5.2. Yapı analizi sonuçları.....	73
6.5.3. Mikro yapı analizi sonuçları	79
6.6. Kobalt Sülfat Heptahidrat ile Yapılan Deneylerin Sonuçları	83
6.6.1. Minerolojik analiz sonuçları	83
6.6.2. Yapı analizi sonuçları.....	88
6.6.3. Mikro yapı analizi sonuçları	92
6.7. Kobalt Bileşiklerinin Sonuçlarının Tartışılması.....	96
7. GENEL SONUÇLAR.....	101
KAYNAKÇA	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Boratların sınıflandırılmaları.....	5
Çizelge 3.1. Bazı borat mineralleri ve özellikleri	9
Çizelge 3.2. Dünya bor rezervleri	11
Çizelge 3.3. Türkiye'deki borat madenlerinde oluşan mineraller.	12
Çizelge 5.1. Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O bileşiğinin kimyasal analizi	27
Çizelge 5.2. Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O bileşiğinin tane boyutu analizi	27
Çizelge 5.3. Co:B=1:2, reaksiyon sıcaklığı 25°C ve Yöntem 1 uygulanarak elde edilen numunelerin ısıl işlem parametreleri	29
Çizelge 5.4. Yapılan deneyler ve parametreleri.....	30
Çizelge 6.1. Co:B=1:2 ve reaksiyon sıcaklığı 25°C ve Yöntem 1 uygulanarak elde edilen numunelerin ısıl işlem sonucundaki renkleri	44
Çizelge 6.2. CoCl ₂ .6H ₂ O kullanılarak elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları	50
Çizelge 6.3. Co:B=1:4 olan farklı reaksiyon sıcaklıklarında CoCl ₂ .6H ₂ O ile yapılan deneylerden elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları	52
Çizelge 6.4. 45°C'de farklı Co:B oranlarında CoCl ₂ .6H ₂ O ile yapılan numunelerin Rietveld analizi	54
Çizelge 6.5. Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O öncülü kullanılarak elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları	69
Çizelge 6.6. Farklı deney sıcaklıklarında, Co:B=1:4 oranı, Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O ile yapılan numunelerin Rietveld analizi sonuçları	71
Çizelge 6.7. 45°C'de farklı Co:B oranlarında Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O ile yapılan numunelerin Rietveld analizi sonuçları	73
Çizelge 6.8. CoSO ₄ .7H ₂ O kullanılarak elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları	87
Çizelge 6.9. 45°C'de farklı Co:B oranlarında CoSO ₄ .7H ₂ O ile yapılan numunelerin Rietveld analizi sonuçları	88
Çizelge 6.10. Co:B oranlarına göre hesaplanan N _{CoO} değerleri	97
Çizelge 6.11. Kobalt borat fazlarının termodinamik verileri	98
Çizelge 6.12. Çeşitli numunelerin kimyasal bileşim ve yüzey alanı ölçüm sonuçları..	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Boratların kristal yapı örnekleri	3
Şekil 2.2. Borat yapılarının temel birimleri.....	10
Şekil 3.1. Mevcut bor madenlerinin Dünya üzerindeki dağılımı.....	10
Şekil 3.2. Boşluklar ve çatlaklarda gelişen kolemanit kristalleri.....	11
Şekil 3.3. Kırka borat madeni sıralı boraks ve kil tabakaları	13
Şekil 3.4. Bor ürünlerinin son kullanım alanlarına göre dağılımı	13
Şekil 4.1. CoO-B ₂ O ₃ sisteminin sıcaklık-konsantrasyon diyagramı.....	16
Şekil 4.2. CoO-B ₂ O ₃ sisteminin sıcaklık-konsantrasyon diyagramı.....	16
Şekil 4.3. Kobalt piroboratın yapı gösterimi	17
Şekil 4.4. Toz malzeme üretim teknikleri şematik gösterimi	20
Şekil 4.5. CoB ₄ O ₇ bileşiğinin farklı gösterimleri.....	24
Şekil 4.6. β-CoB ₄ O ₇ bileşiğini içeren kroze	25
Şekil 5.1. Deneysel yönteme ait akış şeması	30
Şekil 5.2. a) ICP-OES cihazının şematik gösterimi b) Plazma meşalesi (torch).....	35
Şekil 6.1. Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O bileşiğinin XRD paterni.....	37
Şekil 6.2. Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O bileşiğinin FTIR spektrumu.....	37
Şekil 6.3. CoCl ₂ .6H ₂ O bileşiğinin XRD paterni.....	38
Şekil 6.4. Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O bileşiğinin XRD Paterni	38
Şekil 6.5. CoSO ₄ .7H ₂ O bileşiğinin XRD paterni.....	39
Şekil 6.6. CoCl ₂ .6H ₂ O bileşiğinin FTIR spektrumu	40
Şekil 6.7. Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O bileşiğinin FTIR spektrumu	40
Şekil 6.8. CoSO ₄ .7H ₂ O bileşiğinin FTIR spektrumu.....	41
Şekil 6.9. KI-1 numunesinin XRD paterni	42
Şekil 6.10. K-1 numunesinin TG-DTA grafiği.....	42
Şekil 6.11. N-1 numunesinin TG-DTA grafiği.....	43
Şekil 6.12. S-1 numunesinin TG-DTA grafiği	43
Şekil 6.13. KI-2 numunesinin XRD paterni	44
Şekil 6.14. 850°C sıcaklıkta farklı ısıl işlem sürelerine tabi tutulan numunelerin XRD paternleri.....	45
Şekil 6.15. K-7 numunesinin XRD paterni	46

Şekil 6.16. K-1 numunesinin XRD paterni	47
Şekil 6.17. K-2 numunesinin XRD paterni	47
Şekil 6.18. K-3 numunesinin XRD paterni	48
Şekil 6.19. K-4 numunesinin XRD paterni	48
Şekil 6.20. K-5 numunesinin XRD paterni	49
Şekil 6.21. K-6 numunesinin XRD paterni	49
Şekil 6.22. K-8 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı 35°C) XRD paterni	51
Şekil 6.23. K-9 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı 40°C) XRD paterni	51
Şekil 6.24. K-10 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı 45°C) XRD paterni	52
Şekil 6.25. Co:B=1:4 oranında K-3 (25°C), K-7 (35°C), K-8 (40°C) ve K-9 (45°C) kobalt borat fazlarının sıcaklığa bağlı değişimi	53
Şekil 6.26. K-11 numunesinin XRD paterni.....	53
Şekil 6.27. K-12 numunesinin XRD paterni.....	54
Şekil 6.28. K-1 numunesinin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 6.29. K-2 numunesinin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 6.30. K-3 numunesinin FTIR spektrumu.....	56
Şekil 6.31. K-4 numunesinin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 6.32. K-5 numunesinin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 6.33. K-6 numunesinin FTIR spektrumu.....	58
Şekil 6.34. İki faz içeren numunelerin karşılaştırmalı FTIR spektrumu.....	58
Şekil 6.35. K-8 numunesinin (35°C reaksiyon sıcaklığı) FTIR spektrumu.....	59
Şekil 6.36. K-9 numunesinin (40°C reaksiyon sıcaklığı) FTIR spektrumu.....	59
Şekil 6.37. K-10 numunesinin (45°C reaksiyon sıcaklığı) FTIR spektrumu.....	60
Şekil 6.38. K-11 numunesinin FTIR spektrumu.....	60
Şekil 6.39. K-12 numunesinin FTIR spektrumu.....	61
Şekil 6.40. a, b)K-1, c, d)K-2, e, f)K-3 numunelerine ait SEM görüntüleri	62
Şekil 6.41. K-8 numunesine ait SEM görüntüleri.....	63
Şekil 6.42. K-9 numunesine ait SEM görüntüleri.....	64
Şekil 6.43. K-10 numunesine ait SEM görüntüleri.....	64
Şekil 6.44. K-11 numunesine ait SEM görüntüsü (Büyütme: 10 kx)	64
Şekil 6.45. K-12 numunesine ait SEM görüntüsü (Büyütme: 10 kx)	65
Şekil 6.46. N-1 numunesinin XRD paterni	66
Şekil 6.47. N-2 numunesinin XRD paterni	66

Şekil 6.48. N-3 numunesinin XRD paterni	67
Şekil 6.49. N-4 numunesinin XRD paterni	67
Şekil 6.50. N-5 numunesinin XRD paterni	68
Şekil 6.51. N-6 numunesinin XRD paterni	68
Şekil 6.52. N-7 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı:35°C) XRD paterni	69
Şekil 6.53. N-8 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı:40°C) XRD paterni	70
Şekil 6.54. N-9 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı:45°C) XRD paterni	70
Şekil 6.55. Co:B=1:4 oranında N-3 (25°C), N-7 (35°C), N-8 (40°C) ve N-9 (45°C) kobalt borat fazlarının sıcaklığa bağlı değişimi	71
Şekil 6.56. N-10 numunesinin XRD paterni.....	72
Şekil 6.57. N-11 numunesinin XRD paterni.....	72
Şekil 6.58. N-1 numunesinin FTIR spektrumu.....	74
Şekil 6.59. N-2 numunesinin FTIR spektrumu.....	74
Şekil 6.60. N-3 numunesinin FTIR spektrumu.....	75
Şekil 6.61. N-4 numunesinin FTIR spektrumu.....	75
Şekil 6.62. N-5 numunesinin FTIR spektrumu.....	76
Şekil 6.63. N-7 numunesinin FTIR spektrumu.....	76
Şekil 6.64. N-8 numunesinin FTIR spektrumu.....	77
Şekil 6.65. N-9 numunesinin FTIR spektrumu.....	77
Şekil 6.66. N-10 numunesinin FTIR spektrumu.....	78
Şekil 6.67. N-11 numunesinin FTIR spektrumu.....	78
Şekil 6.68. a, b)N-1, c, d)N-2, e, f)N-3numunelerine ait SEM görüntüleri	80
Şekil 6.69. N-5 numunesine ait SEM görüntüsü	81
Şekil 6.70. N-7 numunesine ait SEM görüntüleri.....	81
Şekil 6.71. N-8 numunesine ait SEM görüntüleri.....	82
Şekil 6.72. N-9 numunesine ait SEM görüntüleri.....	82
Şekil 6.73. N-10 numunesine ait SEM görüntüleri.....	82
Şekil 6.74. N-11 numunesine ait SEM görüntüleri.....	83
Şekil 6.75. S-1 numunesinin XRD paterni	84
Şekil 6.76. S-2 numunesinin XRD paterni	84
Şekil 6.77. S-3 numunesinin XRD paterni	85
Şekil 6.78. S-4 numunesinin XRD paterni	85
Şekil 6.79. S-5 numunesinin XRD paterni	86

Şekil 6.80. S-6 numunesinin XRD paterni	86
Şekil 6.81. S-7 numunesinin XRD paterni	87
Şekil 6.82. S-8 numunesinin XRD paterni	88
Şekil 6.83. S-1 numunesinin FTIR spektrumu	89
Şekil 6.84. S-2 numunesinin FTIR spektrumu	89
Şekil 6.85. S-3 numunesinin FTIR spektrumu	90
Şekil 6.86. S-4 numunesinin FTIR spektrumu	90
Şekil 6.87. S-5 numunesinin FTIR spektrumu	91
Şekil 6.88. S-6 numunesinin FTIR spektrumu	91
Şekil 6.89. S-7 numunesinin FTIR spektrumu	92
Şekil 6.90. S-8 numunesinin FTIR spektrumu	92
Şekil 6.91. a, b)S-1, c, d)S-2 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	93
Şekil 6.92. S-3 numunesine ait SEM görüntüsü	94
Şekil 6.93. a, b)S-4, c, d)S-5 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	94
Şekil 6.94. a, b)S-7, c, d)S-8 numunelerine ait SEM görüntüleri.....	95
Şekil 6.95. Co:B oranına bağlı olarak oluşan $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ yüzdesi.....	97
Şekil 6.96. $\text{CoO-B}_2\text{O}_3$ denge diyagramı.....	98
Şekil 6.97. Kobalt piroborat fazından oluşan numunelerin FTIR spektrumları kıyaslaması	99

1. BOR

Bor, 5 atom numarasıyla periyodik cetvelde IIIA grubunun ilk elementidir. Bor fiziksel özellikleri bakımından metallere, kimyasal özellikleriyle ametallere benzerlik gösterdiğinden yarı metal (metaloit) olarak tanımlanır. Bor periyodik cetvelde komşusu olan karbonla benzerlikler göstermektedir ve silisyumla bir diyagonal yakınlığa sahiptir. Bu sebeple, tıpkı karbon ve silisyum gibi kovalent moleküler bileşikler oluşturma eğilimi yüksektir. Ancak, elektron eksikliği denilen ve kimyasına önemli ölçüde etki eden özelliğiyle bu iki elementten farklılık gösterir (Earnshaw ve Greenwood, 1997).

Bor, atom ağırlığı 10 (^{10}B) ve 11 (^{11}B) olan iki kararlı izotopa sahiptir. Bu izotopların doğada bulunma yüzdeleri sırasıyla %19,8 ve %80,2'dir. Doğada bulunmayan radyoaktif izotopları ^8B , ^{12}B ve ^{13}B 'dir (Kistler ve Helvacı, 1994). Kararlı izotoplarının her ikisi de (özellikle ^{11}B) NMR spektroskopisinde değerli olan kanıtlanmış çekirdeksel spine sahiptir. Bu iki izotopun nötron absorplama özelliği arasında kayda değer farklılık vardır ve bu özellik endüstriyel ölçekte uygulanabilir ayırma proseslerinin gelişimine yol açmıştır (Earnshaw ve Greenwood, 1997).

Borun temel düzeydeki elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Yüksek iyonlaşma enerjilerine sahiptir. 2s, px, py ve pz olan 4 orbitalinde sadece üç elektronun bulunması bora bir elektron çifti kabul etme davranışı ve çok merkezli kovalent bağ yapma kabiliyeti verir. Yüksek oksijen ilgisi boratların geniş kimyasının temelini oluşturan başka bir baskın özelliğidir.

Bor bileşiklerinin, sahip olduğu bağ tipi açısından her birinin kendine ait kimyasal sistematiği olan ve her biri farklı yapı özelliklerine sahip olan beş tipi vardır.

- 1) Metal borürler (Metal M, Bor B ile gösterildiğinde çeşitli borürlerin oluştuğu belirtilmiştir. Bazıları: M_5B , M_3B_4 , MB_{66} olarak kimyasal formüle sahiptir)
- 2) Bor-hidrojen bileşikleri (borhidrürler, boranatlar)
- 3) Bor halojenürler (örneğin, BF_3 , BCl_3)
- 4) Okso bileşikleri (poliboratlara, borosilikatları, peroksoboratlara vb. içeren)
- 5) Organobor bileşikleri ve B-N bileşikleri (Taşçıoğlu, 1992; Earnshaw ve Greenwood, 1997).

Elementel bor ve yukarıda sıralanan diğer tip bor bileşikleri doğada bulunmazlar. Bor oksijene karşı yüksek ilgi göstermektedir. Bu nedenle, doğada bulunan tüm bor mineralleri B-O bağlarını taşıyan bor okso bileşikleridir (Yünlü, 2016).

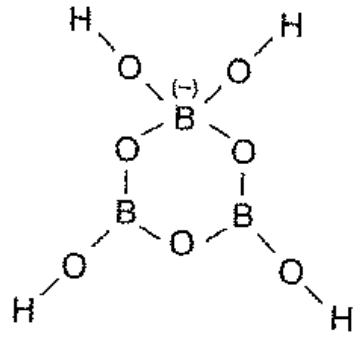
2. BORAT

Borun en yaygın ürün grubu olan bor okso bileşikleri grubunda yer alırlar. Bor-oksijen bağı içeren bileşiklerdir. Sulu borat yapılarındaki polianyonların oluşumu aşağıdaki maddelerdeki gibi gerçekleşir.

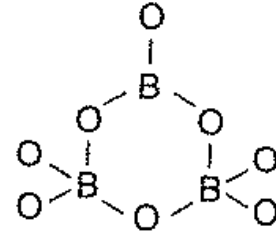
- Bor, üç oksijenle bağlanarak bir trigonal (üçyüzlü) veya dört oksijenle bağlanarak bir tetrahedron (dörtüzlü) oluşturur.
- Bor-oksijen üçlüleri ve bor-oksijen dörtlüleri sadece ortak köşeleri paylaşarak polinükleer (çok çekirdekli) anyonları oluşturur.
- Sulu boratlarda, hidrojenlenebilen (iki bor tarafından paylaşılmayan) oksijen bünyelerine hidrojen alarak su molekülünü oluşturur.
- Sulu ayrılmış gruplar sularını atarak polimerize olabilir. Bu işlem, polianyon yapısındaki bor-oksijen bağlarının kırılmasıyla gerçekleşebilir. (Christ ve Clark, 1977).

Bor daima +3 değerlilik konumunu korur, bu yüzden tetrahedral (dörtüzlü) bağlanmada negatif bir yüke sahiptir ve kendisini daha kararlı yapacak yapılara dönüştürmek amacıyla bir katyona bağlanmak ister (Garrett, 1998).

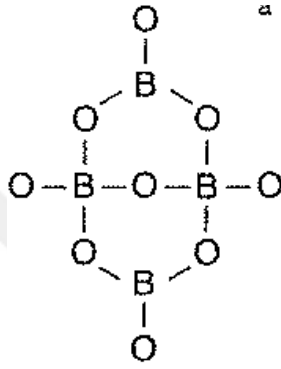
BO_3 ve BO_4 yapısal birimlerinin, anyonik borat gruplarını oluşturmak için çok yüzlü yapının sadece köşelerindeki oksijenle birbirine bağlanarak elde edilen bu gruplar, *temel yapı kalıpları* (*tyk*) olarak adlandırılan anyonik tekrar birimlerini temsil eder (Becker, 2001). Temel yapı kalıplarındaki; n sembolü bor atomu sayısını (1, 2, 3), Δ sembolü üç yüzlü (bora bağlı 3 O ya da OH bağı), \square ya da T sembolü dört yüzlü (bora bağlı 4 O ya da OH bağı) gösterimini ifade eder ve bu semboller gruplandırmada yardımcıdır. Bor sayısı bir olduğunda, 1: Δ ve 1: \square 'nın sırasıyla izole bir üçyüzlü ve izole (izole diğer bir birime sadece hidrojen bağıyla bağlanan bir birimi ifade etmekte kullanılır) bir dörtüzlü olduğunu anlaşılmaktadır. Bu birimler birleşerek 2: Δ ya da 2: \square olarak ifade edilen dimerleri, zincirleri (∞), tabakaları (∞_2) ya da ağları oluşturabilir. Gerçek çoklu polianyonlar üçyüzlü ve dörtüzlülerin bir arada bulunduğu bor sayısının 3 olduğu yapılarda başlar. Bu polianyonların örnekleri Şekil 2.1'de verilmiştir (Heller, 1986).



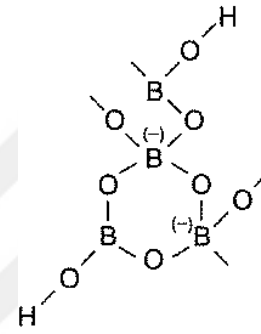
3: $2\Delta + \square$ (izole)



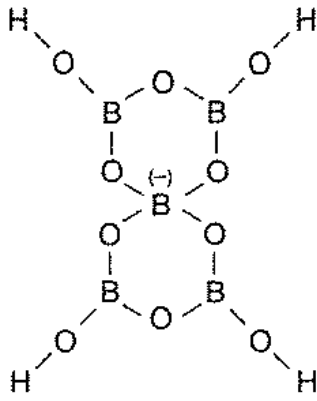
3: $\Delta + 2\square$



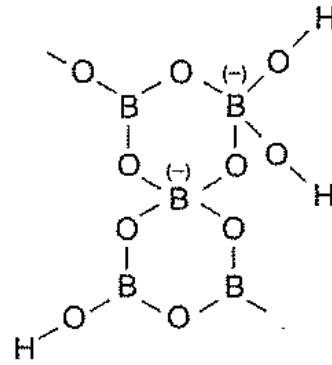
4: $2\Delta + 2\square$



4: $2\Delta + 2\square$ (zincir)



5: $4\Delta + 1\square$

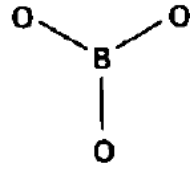


5: $3\Delta + 2\square$ (zincir)

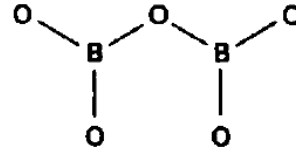
Şekil 2.1. Boratların kristal yapı örnekleri

Kristal sassolit (borik asit) sadece BO_3 biriminden oluşur. Bunun haricindeki tüm boratlar BO_3 ve BO_4^{-1} birimlerinin bir kombinasyonunu içeren tuzlardır. Kristal borat minerallerindeki bu birimler; B-O-B bağlarıyla birbirlerine bağlanarak, zincir poliboratlar oluşturabilir ya da üç veya dört bor atomu içeren halkalara bağlanıp tri- ve tetraboratlar oluşturabilir. Bu halkalar da birbirine bağlanarak penta-, hekza- ve daha yüksek boratları oluşturabilirler (Kistler ve Helvacı, 1994). Şekil 2.2'de borat yapılarını

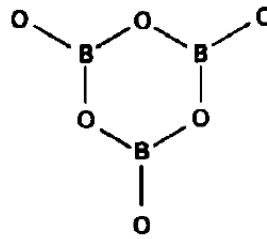
oluşturan temel yapı birimleri şematize edilerek verilmiştir. Burada gösterilen üçgensel bağlanma yapmış tüm bor atomları teorik olarak tetrahedral olarak da bağlanabilir.



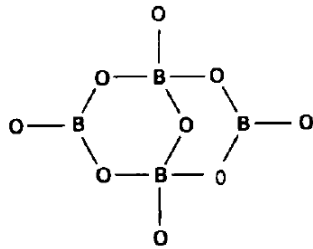
monoborat



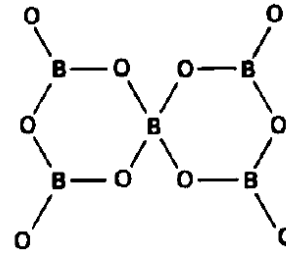
diborat



triborat



tetraborat



pentaborat

Şekil 2.2. Borat yapılarının temel birimleri (Farmer, 1982)

1930'ların başında ilk borat kristal yapılarının incelenmesinden itibaren boratların kristal kimyası hakkında bilgi sahibi olmak için yapılan çalışmalar devam etmektedir. ICSD'yi (İnorganik Kristal Yapı Veritabanı) kaynak olarak kabul edersek 2001'de 800'den fazla kristal borat yapısı tanımlanmıştır (Becker, 2001). Boratların sınıflandırılmasında 545 adet susuz boratın ve 296 adet borat hidratın hem temel yapı blokları hem de bu blokların borat yapısı içerisindeki bağlanma şekilleri dikkate alınarak geniş bir istatikselsel data sunulmuştur (Yuan ve Xue, 2007).

İnorganik kimya alanında borat bileşiklerini isimlendirme ve sınıflandırma konusunda uzun yıllar karışıklık yaşanmıştır. Çizelge 2.1'de çeşitli boratların genel olarak gruplandırılması ve bu gruplara ait bazı örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.1. Boratların sınıflandırılmaları (Tekin, 2007)

	Üçgen Düzlem (BO ₃)	Tetrahedral (BO ₄)	Üçgen-Düzlem ve Tetrahedral (BO ₃ ve BO ₄)
Monomerler	$(BO_3)^{-3}$ XBO ₃ , CaSn(BO ₃) ₂ Mg(BO ₃) ₂ , Co ₃ (BO ₃) ₂ , YAl ₃ (BO ₃) ₄ , Be ₂ OH BO ₃ , B(OH) ₃	$(BO_4)^{-3}$ TaBO ₄ , Ca ₂ H ₄ BA ₈ O ₈ $B(OH)_4^{-1}$ Na ₂ B(OH) ₄ Cl, CuB(OH) ₄ Cl	-----
Dimerler	$(B_2O_5)^{-4}$ Mg ₂ B ₂ O ₅ , Co ₂ B ₂ O ₅ , Fe ₂ B ₂ O ₅	$[B_2O(OH)]_6^{-2}$ MgB ₂ O(OH) ₆ B_2O_7 CaB ₂ Si ₂ O ₈ $B_2(O_2)_2(OH)^{-2}$ NaBO ₃ 4H ₂ O	-----
Trimerler	$(B_3O_6)^{-3}$ (halkalı) HBO ₂ -III, NaBO ₂ KBO ₂	-----	$B_3O_3(OH)^{-4}$ $B_3O_4(OH)^{-2}$ HBO ₂ -II $BO_3(OH)_5^{-2}$ (halkalı) Meyerhofferite, İnyoite $B_3O_4(OH)_3^{-2}$ (zincirde halkalar) Kolemanit $B_3O_5(OH)^{-2}$ (yapraklarda halkalar) CaB ₃ O ₅ OH B_3O_5 (ağlar) CsB ₃ O ₅
Tetramerler	-----	-----	$B_4O_5(OH)_4^{-2}$ Boraks $(B_4O_7)^{-2}$ (ağlar) Li ₂ B ₄ O ₇
Pentamerler	-----	-----	$B_5O_6(OH)^{-4}$ KB ₅ O ₈ .4H ₂ O $B_5O_8^-$ (ağlar) KB ₅ O ₈
Bir ve iki boyutlu bağlanmalar	$(BO_2)_n^{-n}$ Ca(BO ₂) ₂	BO_3OH (tabakalar) CaB(OH)SiO ₄	HBO ₂ -II, kolemanit, kernit
3 boyutlu bağlanmalar	BO_3 Turmalin, B ₂ O ₃ -camsı	BO_4 B ₂ O ₃ -kuartz tipi, BPO ₄ , HBO ₂ -1	BO_3 ve BO_4 Mg ₃ B ₇ O ₁₃ , Alkali-borat camlar, CsB ₃ O ₅ , Li ₂ B ₄ O ₇

Borat bileşikleri, hem bor atomlarının sahip olduğu koordinasyon sayısına göre hem de her bir BO₃ veya BO₄ grubu tarafından paylaşılan oksijen atomunun sayısına göre sınıflandırılabilirler. Çizelge 2.1’de verilen bu gruplardan bazıları için literatürde özel tanımlamalara gidilmiştir. Bunlar ortoboratlar, piroboratlar ve metaboratlardır.

2.1.Ortoboratlar ($X_m(BO_3)_n$)

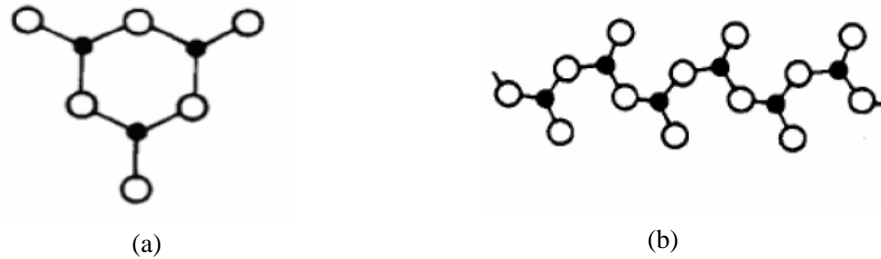
İzole BO_3 gruplarından oluşan monomer yapıdaki borat bileşikleridir. İki değerlikli kationların ortoboratları genellikle Mg, Ba, Cd ve Co'nun tuzlarıdır. İki değerlikli metal boratlarda $m:n=3:2$ iken, üç değerlikli metal boratlarda bu oran 1:1 olarak karşımıza çıkmaktadır. $NaBaBO_3$ gibi bazı kompleks ortoborat yapıları da mevcuttur. En basit ortoboratlar MBO_3 tipi ortoboratlardır (Erdoğan, 2008; Weir ve Schroeder, 1964).

2.2.Piroboratlar ($X_2B_2O_5$)

BO_3^{-3} gruplarının bir oksijen atomunu paylaşarak oluşturduğu dimer yapısındaki borat bileşikleridir. Mg, Cd, Mn, Ca, Sr ve Co gibi iki değerlikli metaller bu boratları oluştururlar. Oksit formlarının 2:1 oranına sahip olduğu bu bileşiklerde ampirik formül $X_2B_2O_5$ olarak ifade edilebilir.

2.3.Metaboratlar (XB_nO_{2n})

Metaboratlar, BO_3 gruplarının iki oksijen atomunu paylaşarak halkalı veya zincir yapıdaki anyonları oluşturmasıyla elde edilen borat bileşikleridir. Metaboratlar, XB_nO_{2n} genel formülü ile ifade edilen susuz boratlardır. Atmosferik basınç altında metaboratlar kararlı yapıdadır. Bu yapılar $B_3O_6^{-3}$ halkalı yapısını veya sonsuz lineer $(BO_2)_n^{-n}$ iyonlarını barındırırlar. Şekil 2.3'de metaboratları oluşturan bu iki temel yapı verilmiştir. Na_3BO_3 , K_3BO_3 halkalı yapı içeren, $LiBO_2$, CaB_2O_4 ve SrB_2O_4 ise lineer BO_2 iyonlarını içeren metaboratlara örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.3. a) Halka yapısı (b) polimerik metaborat yapıları gösterimi

Analitik cihazların hassasiyeti, bilgisayar desteği ve kristalografik tanımlamanın artması gelecekte birçoklarının da bulunacağı öngörülmektedir. Yeni rapor edilen minerallerin çoğu çoklu katyonlar ya da anyonlar içermekte olan büyük moleküllerdir veya borosilikatlar, nadir toprak elementleri gibi geniş borat gruplarındaki anyon ya da katyon oranlarının değişmesiyle oluşan minerallerdir.

Mineral olmayan, laboratuvarında üretilen boratların sayısı, borun moleküler ya da polimer formda birçok bor-oksijen bileşikleri yapabilme yeteneği nedeniyle oldukça fazladır (Garrett, 1998).



3. DOĞAL BORATLAR VE OLUŞUMLARI

Borat minerallerinin oluşumunu açıklayan jeolojik yaklaşımlardan biri, volkanik aktivite sonucu açığa çıkan bor taşıyan çözeltilerin geçirimsiz bir havzanın bulunduğu bir çevreye alındığı düşünülerek oluşturulmuştur. Bu süreci izleyen buharlaşma, alkali ve toprak alkali borat minerallerinin çökmesine sebep olmuştur. İlave çökelmeler nedeniyle artan gömülü malzeme kalınlığıyla, boratlar kompozisyonlara göre tabakalar halinde sıcaklık ve basınç değişimlerinin bir sonucu olarak kristallenmişlerdir.

Boratların oluşumuyla ilgili bir diğer teori de başkalaşım geçiren karbonat zengini çevrelerde oluşumla ilgilidir. Bu teoriye göre, borat mineralleri karbonat zengini çevre etrafındaki kayaçların sıcaklık ve basınçla değişiminin bir sonucu olarak oluşmuştur. Benzer boratlar da derindeki bazı gömülü çökeleklere yumrular halinde oluşmuştur. Bu bileşikler nispeten yüksek sıcaklıklarda oluşmuştur. Bunlardan bazıları başkalaşım sürecinde sıcak granitlerden oluşan bor içerikli buharın reaksiyonuyla, bazıları ise buharlaşma yoluyla elde edilen boratların yeniden kristallenmesi sonucu oluşan boratlardır. Genellikle magnezyum, manganez, alüminyum ya da demir gibi küçük metal iyonlarıyla yoğun bir şekilde dizilmiş bileşiklerdir. Başkalaşım geçirmiş çevrelerle ilişkilendirilen bu borat mineralleri arasında borasit, ludwigit ve kotoit mineralleri bulunmaktadır (http-1).

Borat minerallerinden bazılarının özellikleri Çizelge 3.1'dedir.

Bor mineralleri menşei ve jeolojik çevresine göre üç ana gruba ayrılabilir. Bunlar;

- I. Çoğunlukla silikatlar ve demir oksitler içeren, sokulma yaptıkları kayaçla ilgili olan skarn grubu (başkalaşım geçirmiş kayaç grubu) mineralleri,
- II. Denizsel tortularla ilişkili magnezyum oksitler grubu,
- III. Gösel tortular ve volkanik aktiviteyle ilişkilendirilen hidratlı kalsiyum ve sodyum boratlarıdır.

Dünya'da önemli bor rezervlerini barındıran dört ana borat maden kuşağı bulunmaktadır. Bu kuşaklar; Orta Andlar (Güney Amerika Kıtası), Tibet-Qinghai (Şinghay) Platosu (Orta Asya), Kaliforniya (Amerika Birleşik Devletleri) ve Batı Anadolu (Türkiye)'dadır. Bu kuşaklarda yer alan önemli borat madenleri Şekil 3.2'dedir. Yaşları son jeolojik oluşum devri olan Senozoyik döneme aittir. En eski oluşumlardan Kaliforniya madenleri yaklaşık 6-22 milyon yıl yaşındadır. Anadolu'daki bor madenleri ise yaklaşık 14-18 milyon yıl öncesine dayanır, ancak ekonomik olmayan daha genç oluşumları da ihtiva etmektedir (Helvacı, 2015).

Çizelge 3.1. Bazı borat mineralleri ve özellikleri (Kistler ve Garrett'dan düzenlenmiştir)

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	B ₂ O ₃ İçeriği (%kütlece)	Mohs Sertlik Derecesi	Kristal Yapısı
Sassolit	B(OH) ₃ veya B ₂ O ₃ .3H ₂ O	56,4	1	Triklirik
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	2	Monoklinik
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,80-48,80	2,5	Hekzagonal
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	2,5-3	Monoklinik
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	2,5	Triklirik
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	3-3,5	Monoklinik
Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	3-3,5	Triklirik
İnyoit	CaB ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6	2	Monoklinik
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	4,5	Monoklinik
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	2-3	Monoklinik
İnderit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37,3	2,5-3	Monoklinik
Aşarit (Szabelit)	Mg ₂ B ₂ O ₅ . H ₂ O	41,4	3-3,5	Monoklinik
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	7-7,5	Ortorombik Kübik
Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	46,3	5,5	Monoklinik
Kotoit	Mg ₃ B ₂ O ₆	36,5	6,5	Ortorombik
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,8	5-6	Monoklinik
Tünelit	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	54,30	2,5	Monoklinik
Havlit	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ .5H ₂ O	44,5	3,5-4	Monoklinik



Şekil 3.1. Mevcut bor madenlerinin Dünya üzerindeki dağılımı (Helvacı, 2015)

Buharlaştırma sonucu oluşan ve III. grup boratlar arasında bulunan borat mineralleri; boraks, kolemanit, inyoit, kernit ve tinkalkonittir. Türkiye, Güney Amerika ve Amerika Birleşik Devletleri'nde mevcut borat madenleri dünya üretiminin çoğunu sağlayan borat kaynağıdır. I. ve II. grup boratlar arasında datolit ve aşarit mineralleri bulunur ve bu mineraller Rusya ve Çin'in üretiminin bir kısmı için borat kaynağı olarak kullanılmaktadır (Alonso ve Viramonte, 1990; Kistler ve Helvacı, 1994).

3.1. Türkiye Borat Madenleri

Türkiye'deki borat madenleri Marmara Denizi'nin güneyinde yaklaşık 300 km doğu-batı ve 150 km'lik kuzey-güney alanı boyunca oluşmuştur. Borat madenlerinin en yoğun olarak görüldüğü yerler Bigadiç, Emet, Kırka, Kestelek ve Sultançayıdır (Helvacı ve Alonso, 2000). Bu madenler volkanik aktivitelerin olduğu zamanlarda gölsel havzalar içinde kurak veya yarı kurak iklim şartlarında oluşmuşlardır. Çizelge 3.2'de verilen miktarlar dikkate alındığında Türkiye'nin dünyadaki en büyük bor rezervlerine sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.2. Dünya bor rezervleri ("*Bor Sektör Raporu*", 2017)

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	950.000	72,9
A.B.D.	80.000	6,1
Rusya	100.000	7,7
Çin	47.000	3,6
Peru	22.000	1,7
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,1
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	21.000	1,6
TOPLAM	1.304.000	100

Türkiye’de bulunan borat madenleri mineralojik açıdan farklılıklar göstermektedir. Bu madenlerdeki ana mineraller: Ca, Ca-Mg, Na ve Mg borat mineralleridir.

Türkiye’deki önemli borat madenlerinden olan Emet madenleri, tuf içeren malzemece zengin gösel istifli kolemanit minerali içermektedir. Kolemanit, değişen ebatlarda nodüller şeklinde tabakalar arasında iken borat tabakasının tabanında ve üzerinde, kireçtaşı ve marn tabakaları bulunmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Boşluklar ve çatlaklarda gelişen kolemanit kristalleri

Bigadiç borat madenlerinde boratlar tuf, kil ve kireçtaşı tabakalarıyla sıralanmıştır. Borat mineralleri, kalın tuf tabakası ile ayrılan iki belirgin zonda yer alırlar. Her iki zonda da kolemanit ve üleksit baskın olan bor mineralidir (Helvacı ve Alonso, 2000). Sultançayır borat madeninde yaygın mineral türü pandemit olup, kolemanit ve havlit mineraline de rastlanmaktadır. Boratlar, jips, kireçtaşı, kil ve tüfler arasında bulunmaktadır (Helvacı, 2015).

Kestelek madeninde bor mineralleri kil mineralleri ile sıralı bir düzende oluşmuştur. Madende; kolemanit, üleksit ve probertit yaygın görülen minerallerken nadiren hidroborasit minerali de görülmektedir. Kolemanit kitleleri, maksimum 1 m çapa sahip nodüller veya yığınlar şeklinde bulunmaktadır. Kendine has kristal şekilli iğnemi yapı gösteren ince tabakalar halinde de olabilmektedir (Helvacı ve Alonso, 2000).

3.1.1. Kırka madeni

Kırka madeni; boraks, tinkalkonit ve kernit gibi sodyum boratları bulunduran tek borat madenidir. Türkiye'deki borat madenlerinin mineral çeşitliliği Çizelge 3.3'de ve Kırka madeninden bir kesit Şekil 3.3'de verilmiştir.

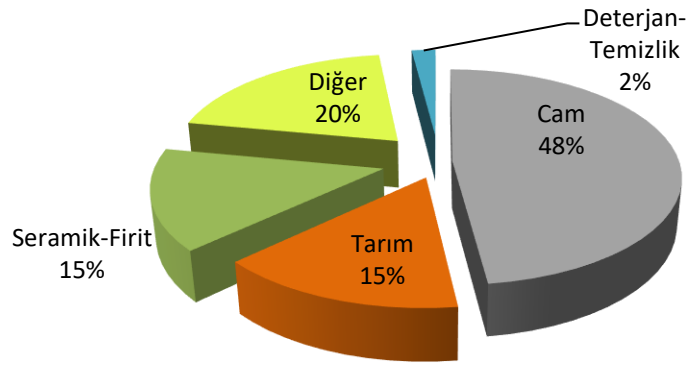
Çizelge 3.3. Türkiye'deki borat madenlerinde oluşan mineraller (Helvacı ve Alonso, 2000)

Borat Tipi	Mineral	Formül	Bigadiç	Sultan çayırı	Kestelek	Emet	Kırka
Ca	İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	var				var
	Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	var			var	var
	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	var	var	var	var	var
	Pandemit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	var	var			var
Ca/Na	Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	var		var	var	var
	Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	var		var		
Na	Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$					var
	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$					var
	Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$					var
Diğer	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	var		var	var	var
	İnderborit	$CaMgB_6O_{11}.11H_2O$					var
	İnderit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$					var
	Tünelit	$SrB_6O_{10}.4H_2O$	var			var	var



Şekil 3.3. Kırga borat madeni sıralı boraks ve kil tabakaları (Helvacı, 2015)

Ülkemizdeki borat madenlerinde bulunan minerallerden ticari öneme sahip olanlar tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bu mineraller çeşitli yöntemlerle işlenerek rafine bor ürünlerine dönüştürülür. Rafine bor ürünlerinin başlıcaları, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, zirai bor, bor oksit ve borik asittir. Farklı kullanım alanları bulunan bor ürünlerinin sektörel dağılımı Şekil 3.4'dedir.



Şekil 3.4. Bor ürünlerinin son kullanım alanlarına göre dağılımı (Bor Sektör Raporu, 2017)

En çok kullanım alanı yüzdesine sahip cam sektöründe, izolasyon tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı ve borosilikat cam üretiminde; tarımda borlu gübre olarak, seramik sektöründe karo gövdelerinde ve seramik sırlarında/emaylarında kullanılmaktadır. Bu sektörler haricinde kalan %20'lik pay; uzay ve hava araçları, askeri araçlar, nanoteknoloji, yakıtlar ve polimerik malzemeler, metalürji ve inşaat sektörlerindeki kullanım oranı toplamını ifade etmektedir.

4. SENTETİK BORATLAR

Doğada mineral olarak bulunmayan, laboratuvar ortamında elde edilen borat bileşikleridir. Bu bileşikler tek bir metal veya çift metal içerebilmektedir. Ortoboratlardan çok daha karmaşık yapıdaki metal boratları da kapsamaktadırlar.

4.1. Alkali Metal Boratlar

Hem mineral formunda doğada bulunabilen hem de sentetik olarak elde edilebilen bileşiklerdir. Alkali metal boratlardan sentetik olarak üretilenler, reaksiyon koşullarının veya ham maddelerin değiştirilmesiyle elde edilen, kristal suyu içeren veya içermeyen bileşikler kapsar (Bardakçı, 2011). Hidratlı boratlar B-OH, bazen OH⁻ veya su molekülü içerebilen bileşiklerdir. Genel formülleri $aM_xO.bB_2O_3.cH_2O$ olarak ifade edilebilir. Susuz olan metal boratların yapısı da bu formülün susuz halidir (Schubert, 2011).

Boratlar üzerinde yapılan araştırmalar, daha temel bir seviyede, başka herhangi bir malzeme türü ile elde edilemeyen belli fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin bulunması ve tanımlanması için farklı fırsatlar sağlamaktadır. Bir oksit matrisindeki çok küçük B atomunun dağılmasından kaynaklanan benzersiz kristal ve elektronik yapılardan oluşmaktadır (Keszler, 1999). Bu özelliğinden dolayı ürün çeşitliliği artmakta ve pek çok uygulamalı çalışmaların başlangıç maddeleri olma özelliği vermektedir. Doğal olarak da borat gruplarının çeşitliliği nedeniyle borat bileşikler pek çok araştırmaya konu olmaktadır. Örneğin, lineer olmayan optik (NLO) ve lazer materyalinin birçoğu borat bileşikleridir. Bu bileşiklerde nonlinear optik etki görülmesinde borat gruplarının önemli bir faktör olmasının yanı sıra bileşikteki katyonlar da etkilidir. Elektriksel konfigürasyon açısından, iyon orbital enerji seviyeleri nedeniyle bu katyonlar için alkali metal ve toprak alkali metali uygundur (Zhang vd., 2002).

Borat bileşiklerinin yüksek sıcaklık eriyik metoduyla elde edilen kristalleri yüksek optik kalite, zarar görme eşiğini yükseltme ve kimyasal kararlılık özelliği kazanmasını sağlamaktadır (Chen vd., 1989). β -BaB₂O₄ kristalinin NLO özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Chen vd., 1985). Daha sonra baryum yerine farklı alkali elementler kullanılarak örneğin, LiB₃O₅ (Chen vd.1989), CsB₃O₅ (Wu vd., 1993), CsLiB₆O₁₀ (Keszler,1999), β -BaB₂O₄ (Li vd., 2015) gibi boratlar üretilmiştir. Böylece, renkli lazer gösterilerinde, yüksek çözünürlüklü lazer baskılamada, yüksek yoğunluklu optik veri

saklamada, su altı iletişimi gibi alanlarda önemli bir role sahip olan frekans üreticileri, optik parametrelili osilatör cihazları gibi çeşitli elektrik-optik ve nonlineer optik cihazların hayata geçirilmesi sağlanmıştır (Zhang vd., 2002). Son on yılda, lityum tetraborat (LiB_4O_7) ve lityum triboratin (LiB_3O_5) jeolojik yaş belirleme, arkeolojik yaş belirleme ve radyasyonel dozimetre gibi üç önemli alanda kullanımı olan termolüminans dozimetrelerde kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Pekpak, Yılmaz ve Özbayoğlu, 2010).

Araştırmaların yoğunlaştığı bir diğer alkali metal borat magnezyum borattır. Bu tür bileşikler yüksek ısı direnci, düşük kütlesi, yüksek esneklik katsayısı ve korozyon önleyici özelliklerine sahip olması nedeniyle geniş kullanım alanı ve uygulama potansiyeline sahiptir (Kıpcak vd., 2014; Zeng vd., 2008). Sıklıkla çalışmalarda karşılaşılan $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (Ay, 2006), $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Kitamura, Sakane and Wada, 1988; Zhu vd., 2012) ve MgB_2O_4 gibi tipleri hidrokarbonların dönüşümlerinde katalizör olarak, flüoresans boşalma lambalarında lüminesans malzeme olarak, katot ışın tüpleri ekranları gibi pek çok potansiyel uygulama alanına sahiptir (Qasrawi vd., 2005).

4.2. Geçiş Elementi Boratları

Geçiş metalleri kullanılarak borat eldesi çalışmaları bazı boratlar üzerinde yoğunlaşmışken, yeni borat tipleri elde etme konusunda da çalışmalar yapılmaktadır.

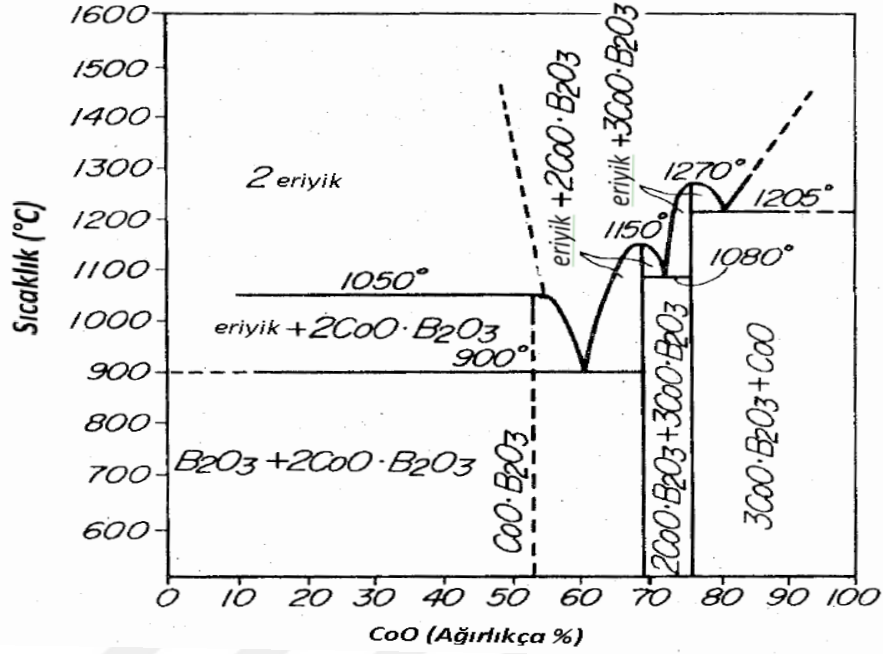
4.2.1. Çinko borat

Çinko borat, endüstride aışap koruyucu, polimerlerde alev geciktirici ve duman baskılayıcı özellikleriyle kullanılmaktadır. En yaygın karşılaşılan kimyasal formülü $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ olmakla birlikte, farklı uygulama alanlarında faydalanılmak üzere, $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ olan ana formülündeki değişen x, y, z değerlerinde türevleri de elde edilmiştir (Bardakçı, 2011; Baltacı, 2010; Tuğrul, Bardakci ve Öztürk, 2015; Schubert vd, 2003; Eltepe, 2004).

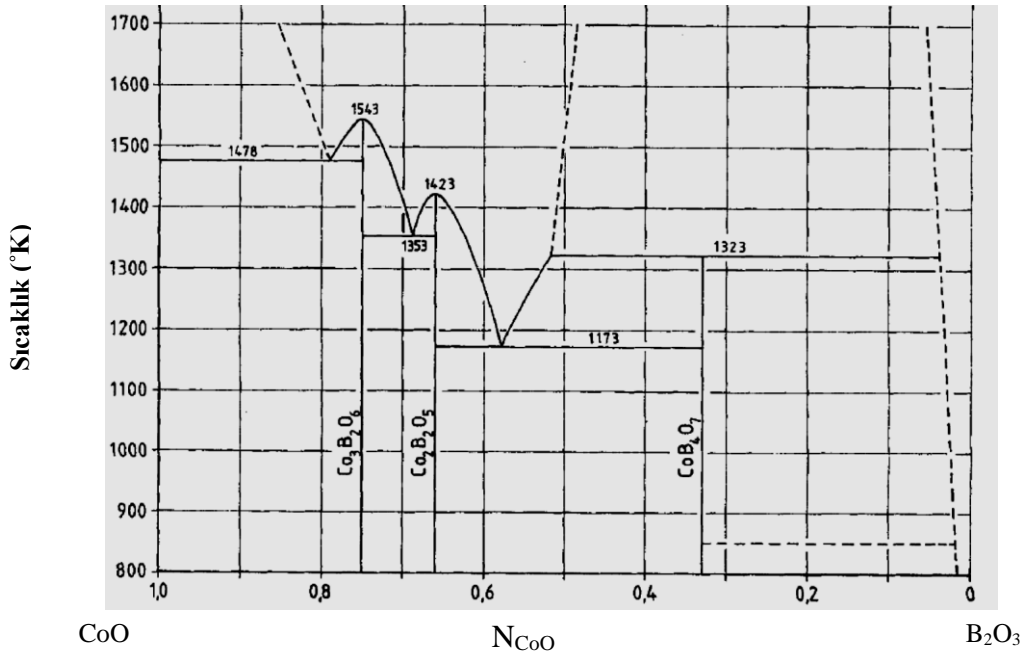
4.2.2. Kobalt borat

Yirminci yüzyılın ortalarında ulaşılan ilk $\text{CoO-B}_2\text{O}_3$ faz diyagramı sadece ortoborat $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ve piroborat ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$) fazını içermekteydi (Belyaev, 1956; Konovalov, 1950, Takagi ve İshida, 1972). Elde edilen bilimsel sonuçlarla Hauck ve Müller (1980) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kobalt boratların ($\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CoB_4O_7) faz sınırlarının verildiği diyagramı oluşturmuşlardır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

Sonraki çalışmalarda $\text{Co}_3(\text{BO}_3)\text{O}_2$ (Norrestam vd., 1989), CoB_2O_4 (Neumair, Kaindl and Huppertz, 2010) gibi farklı kobalt boratlar da elde edilmiştir.

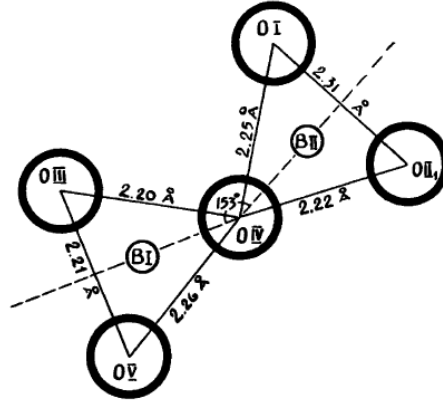


Şekil 4.1. CoO-B₂O₃ sisteminin sıcaklık-konsantrasyon diyagramı (Takagi ve İshida, 1972)

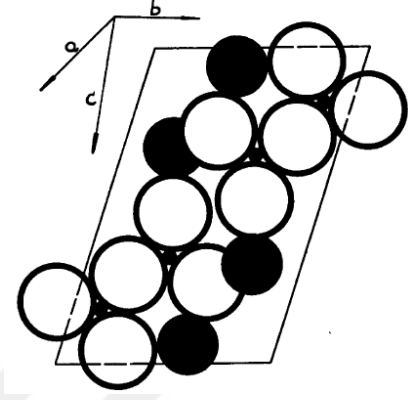


Şekil 4.2. CoO-B₂O₃ sisteminin sıcaklık-konsantrasyon diyagramı (Hauck ve Müller, 1980)

Kobalt piroborat kristal yapısının incelenmesi sonucunda Co^{+2} iyonları ile $\text{B}_2\text{O}_5^{-4}$ gruplarından oluştuğu, iki BO_3^{-3} üçgeninin bir oksijen atomu paylaşmasıyla oluşan $\text{B}_2\text{O}_5^{-4}$ ve aydınlatılan piroborat yapısının gösterimi Şekil 4.3'dedir (Berger, 1950).



a) $\text{B}_2\text{O}_5^{-4}$ iyonu



b) yapı izdüşümü
(büyük siyah küreler kobalt, küçük siyah küreler bor, büyük beyaz küreler oksijen)

Şekil 4.3. Kobalt piroboratın yapı gösterimi (Berger, 1950)

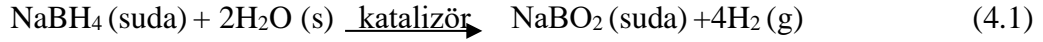
Kobalt piroboratın yanı sıra, $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ (Effenberger ve Pertlik, 1984), $\text{Co}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ (Rowell, Taylor ve Nazar, 2003), $\text{Co}_3(\text{BO}_3)\text{O}_2$ (Norrestam vd., 1989) ve CoB_4O_7 (Neumair vd., 2009) gibi farklı kobalt borat bileşikler sentezlenmiştir.

4.2.2.1. Kobalt boratların kullanım alanları

Fosil yakıtların miktarının azalması ve çevresel zararları düşünüldüğünde yeni enerji kaynaklarının araştırılması zorunlu hale gelmektedir. Hidrojen gazı yüksek enerji yoğunluğuna sahip, elektrik üretiminden, otomobil yakıtlarına ve enerji ihtiyaçlarımızda kullanılmayı vaat eden etkili bir yakıttır. Hidrojenin depolanması; üretimi, dağıtılması hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanılmasının önündeki zorlayıcı bir konudur (George ve Saxena, 2010; Jain, Jain, ve Jain, 2010).

Hidrojenin katı malzemelerde saklanması, sıvı formunda ya da sıkıştırılmış formuna güvenli bir alternatiftir. Yapılan çalışmalarda hidrürler ve hafif metal hidrürleri hidrojen taşınması için kullanılabilecek iyi adaylardan olduğu görülmüştür. NaBH_4 , ağırlıkça %10,58'lik yüksek hidrojen içeriği, yanıcı olmaması ve zehirsiz olması gibi nedenlerden araştırmaların yoğunlaştığı bileşiklerden biridir (Koçak, 2009; Masjedi, 2010). Sodyum borhidrürün suyla verdiği hidroliz reaksiyonu uygun bir katalizör

varlığında ve ortam sıcaklığında Eşitlik 4.1’de görülen hidrojen açığa çıkmaktadır (Keçeli, 2006).



Elde edilen hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı sudan gelmektedir. Reaksiyon sonucunda katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılabilir (İnger vd., 2006). Bu yöntemle 0°C’de bile hidrojen gazı üretilebilmesi olanaklı hale gelmektedir (Rakap, 2011).

NaBH₄’ün hidrolizi için katalitik sistemler geliştirmek için pek çok çalışma yapılmaktadır. Soy metalleri (Pt, Rh, Ru) içeren katalizörler ile hidroliz reaksiyonunda yüksek verim elde edildiği görülmüştür (Ozerova vd., 2012). Fakat yüksek maliyetleri daha geniş uygulamalar için bu katalizörlerin kullanımını sınırlamıştır (Larichev vd., 2010; Özkar ve Zamahkiran, 2005).

NaBH₄’ün hidrolizi reaksiyonunda soy metallere alternatif olabilecek çalışmalar yapılmış ve kobalt nanopartikülleri (J. Andrieux, Demirci ve Miele, 2011; Andrieux vd., 2009; Damjanović, Bennici ve Auroux, 2010), metalik kobalt (Liu, Li ve Suda, 2009), kobalt oksitleri (Damjanović vd., 2011; Simagina vd., 2011; Wei vd., 2018; Ma, Wei ve Jin, 2019), Co–B oyuk küreleri (Ma vd., 2009) ve destekli Co katalizörlerini (Akdin vd., 2012; Bennici vd., 2011; Niu vd., 2012) içeren katalizörlerin soy metallerin yerini alma potansiyeline sahip olduğu anlaşılmıştır. Bununla beraber, bu alandaki çalışmaların çoğu saf halde Co_xB (Glavee vd., 1992; Patel vd., 2007; Z. Wu ve Ge, 2011, Krishnan, Advani ve Prasad, 2008) veya Ni, Fe, Cu Cr (Ding vd., 2010; Liang, Wang ve Dai, 2010; Patel, Fernandes ve Miotello, 2010) dolgulu Co_xB kullanımına yönelmiştir.

Kobalt bor (Eßmann vd., 2016; Gupta vd., 2015; Masa vd., 2016; Y. Yang vd., 2016) ve kobalt bor oksijen (Wang vd., 2018) bileşiklerinin elektrokimyasal su ayırımı işlemiyle hidrojen ve/veya oksijen üretiminde etkin olduğunu gösterir çalışmalar mevcuttur. Yapay yaprak olarak isimlendirilen bu yeni araştırma konusu, suyun hidrojen ve oksijene ayrışmasını sağlamak için solar enerjiden yararlanan silisyum bazlı bir malzemedir. Yapay yaprakta, suyun ayrılma reaksiyonunu hızlandıran kimyasal katalizörlerle kaplanmış bir silisyum çip mevcuttur (http-2, Joya vd., 2013). İlk çalışmada, nötral pH derecesine yakın koşullarda, kablolu ve kablosuz olarak, solar su

ayırma hücrelerinin geliştirilmesini araştırılmıştır. Bu çalışmada, toprakta bol bulunan metallerin bir alaşımı ve kobalt borat katalizöründen oluşan hidrojen ve oksijen açığa çıkarıcı katalizörle fotosentez olayının takliti yapılmaya çalışılmış, solar enerjinin itici gücüyle su ayırımı reaksiyonunda %4,7 oranında verimlilik sağlandığı belirtilmiştir (Reece vd., 2011).

Kobalt piroborat fazının sodyum borhidrürün hidrolizinde yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Ozerova et al., 2012). 1985 yılında ABD'den bir grubun aldığı patentte, kobalt boratın (CoB_2O_4) tek başına veya bir destek üzerinde organik hidrojen peroksit içeren sıvı çözeltide katalitik özellik göstererek hidrojen peroksitin bozunması sağlanmıştır (Sanderson vd., 1985).

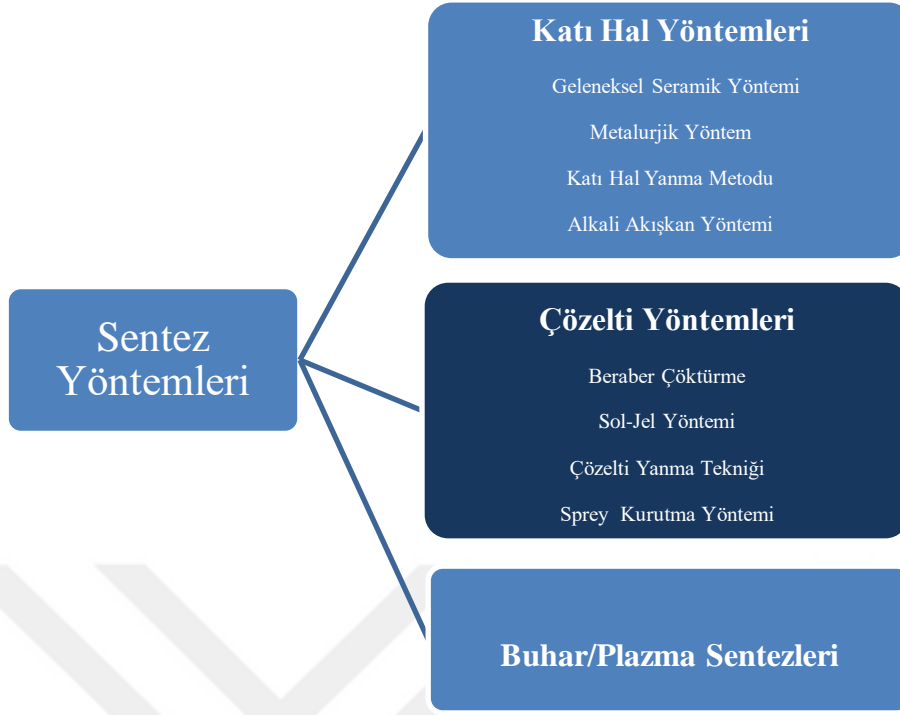
Kobalt boratın, elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi sonucu lityum-iyon pillerinde yeni bir anot malzemesi olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Shi, Liu ve Yuan, 2011).

Kobalt pigmentlerinin göz alıcı renk çeşitliliği, yüksek renk verme gücü ve kimyasal, termal koşullar altında yüksek kararlılık göstermesi nedeniyle seramik endüstrisinde kullanılmaktadır. Kobalt boratın baskı mürekkeplerinde kullanılması incelenmiştir (Zettlemoyer, Lower ve Gamble, 1949). Kobalt bileşiklerinden $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Co}_x\text{Mg}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_5$ sentezlenerek pigment özellikleri araştırılmıştır (Mimani ve Ghosh, 2000).

$\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (M=Mn, Co) sentezlenerek optik ve manyetik özellikleri, (Kawano, Morito ve Yamane, 2010), $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiği oluşturularak manyetik özeliği (Platunov vd., 2011) ve $\alpha\text{-CoB}_4\text{O}_7$ bileşiği borik asit ve $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'den sentezlenerek manyetik özellikleri incelenmiştir (Yang vd., 2013).

4.2.2.2. Kobalt Boratların Üretim Yöntemleri

Kobalt boratların üretim yöntemleri toz malzeme üretim teknikleri (genel olarak katı hal sentez yöntemleri), çözelti yöntemleri, buhar ve plazma yöntemleri olarak üç ana grupta toplanabilir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Toz malzeme üretim teknikleri şematik gösterimi (Erdoğan, 2008)

Katı hal yöntemleri arasında bulunan ve kullanılan en eski yöntem olan geleneksel seramik yönteminde; genellikle oksitler, karbonatlar, nitrat formları, okzalatlarda vb. gibi katyon içeren tuzlar başlangıç malzemeleri olarak kullanılırlar. Katı halde karıştırılan bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda uzun sürelerde reaksiyona girmesi sağlanır. Metalürjik yöntemde ise, metal tuzlarının yerine metal tozları kullanılır. Alkali akış prosesinde, NaCl, KCl veya Ba(OH)₂'nin alkali banyoları başlangıç metal bileşiklerinin etkin karışmasını sağlamak için kullanılır. Katı hal yanma sentezinde, ekzotermik kimyasal reaksiyonun, faz oluşumuna yönelik avantajından yararlanılır (Mwenesongole, 2008; Pathak ve Mishra, 2005).

Çözelti teknikleri arasında, çeşitli boratların üretiminde kullanılan yöntemlerden biri olan çözelti yanma metodunda metal nitrat ve organik yakıt içeren yanabilen bir redoks karışımı kullanılır. Karışım uygun bir yakıt ile ateşlendiğinde, bir ekzotermik reaksiyon gerçekleşmesiyle sistem kendine kendine yetecek enerjiyi üretebilecek hale gelir (Kingsley, Suresh ve Patil, 1990; Patil, Aruna ve Ekambaram, 1997).

Berber çöktürme yönteminde, metalin çözünebilen tuzlarının stokiometrik bir karışımı hidroksitler, sitratlar veya okzalatlarda şeklinde çökerler. Daha sonra çökelek süzülüp, kurutulduktan sonra son ürünü elde etmek için ısı işleme tabii tutulur. Sol-jel

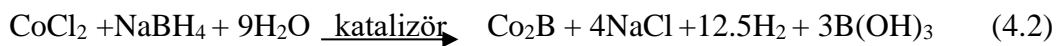
yönteminde, bir çözücü içerisinde metal alkoksit veya metal klorür hammaddelerinin doygun çözeltisinin ya da koloidal çözeltisinin (sol) hazırlanması, daha sonra bu çözeltinin daha da konsantre hale getirilmesi (jel) ve son olarak kurutulup, ısıtılarak tabi tutularak bir bileşik elde etme yöntemidir (Şir, 2014).

Plazma/buhar yöntemlerinden kimyasal buhar biriktirme işleminde; reaktanlardan buhar fazında tozlar veya mikrokristal ürünler hazırlanır. Uçucu başlangıç maddeleri buhar oluşturmak için ısıtılır ve uygun bir sıcaklıkta karıştırılır ve taşıyıcı gazla transferi sağlanmaktadır (Sun vd., 2018).

4.2.2.3. Kobalt borat üretimi ile ilgili çalışmalar

Kobalt boratı konu alan ulaşılabilen en eski çalışmada; kobalt boratın, bileşiği oluşturan elementlerin saf oksitlerinin 2:1'lik molar oranla ergitilerek hazırlanmıştır. Elde edilen kristal yapının çok sert, kırmızımsı-menekşe renkli olduğu görülmüştür. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiğinin kristal yapısı üzerine yoğunlaşılacak çalışmada, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiğinin $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ grupları ve Co^{2+} iyonlarından oluştuğu ve kobalt iyonlarının altı oksijen atomuyla çevrelenerek şekli bozulmuş bir oktahedron yapı meydana getirdiği anlaşılmıştır (Berger, 1950).

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda katalitik olarak aktif kobalt borat/borür fazı hazırlamak için farklı yöntemler vardır. Bunlardan ilkinde, kobalt tuzları sodyum borhidrür çözeltisi ile indirgenip oluşan çökelek ayrılıp, yıkanıp ve kurutulmaktadır. İkincisinde, borat bileşikler sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu ortamında direkt olarak kobalt bileşiklerinden elde edilmektedir. Her iki durumda da indirgenme işlemi Eşitlik 4.2'deki gibidir (Ozerova vd., 2012). Reaksiyon sonucunda elde edilen amorf Co_xB ($x=1,3$) fazlarıyla birlikte, metalik kobalt ve amorf kobalt borat fazları oluşabilmektedir. Bu ürünlerin oluşumu ve çeşitliliği; indirgenme sıcaklığı, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları, yöntem ve bor hidrür ilave hızı, indirgenme çözeltisindeki pH değeri ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olduğu anlaşılmaktadır.



Çalışmalarda Co-B katalizörleri, CoCl_2 ile NaBH_4 'ün indirgenme reaksiyonundan yararlanılarak elde edilmiştir. Bu yöntemi çalışan Garron vd., 2009 farklı konsantrasyondaki NaBH_4 çözeltilerini, farklı oranlarda $\text{NaBH}_4/\text{Co}^{2+}$ hazırlanmış

çözeltilerini, kalsinasyon sıcaklıklarını ve kobalt öncüllerini (Jeong vd., 2007), öncül bileşiklerin karıştırılma durumlarını, farklı pH'lardaki NaBH₄ çözeltisini (Liu, Li, ve Suda, 2009); farklı konsantrasyondaki CoCl₂ çözeltisi ile NaBH₄ çözeltilerini (Glavee vd., 1992); çözücü olarak su ve etilen glikol kullanılan CoCl₂ çözeltisi ve NaBH₄ çözeltilerini (Wu ve Ge, 2011); kobalt II asetat ve NaBH₄ çözeltilerini su, metanol, etanol çözücüleriyle hazırlayarak (Shen vd., 2013) elde ettikleri Co-B katalizörlerini incelemişlerdir.

Liu, Li ve Suda (2009) çalışmasında, Co-B katalizörlerini borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için NaBH₄ ile CoCl₂'nin kimyasal reaksiyonu ile hazırlamıştır. Co-B katalizörünün katalitik özelliklerinin NaBH₄ çözeltisinin pH'sına ve öncül bileşiklerin karıştırılma durumlarını içeren hazırlama koşullarına bağlı olduğu bulunmuştur. Hazırlama koşullarının Co-B'nin katalitik aktivitesi üzerindeki etkisi, ilki CoCl₂ çözeltisi ile alkali NaBH₄ çözeltisini karıştırılması diğeri NaBH₄ çözeltisi içerisine katı CoCl₂.6H₂O ilave edilmesi olmak üzere iki yöntemle araştırılmıştır. Yüksek NaOH konsantrasyonları genelde daha büyük Co-B partiküllerine neden olmuş ve katalitik aktiviteleri düşürmüştür. Çok yüksek katalitik aktiviteli bir Co-B katalizörü koloidal bir Co(OH)₂ ara ürününün oluşumundan elde edilmiştir. 10 nm'lik ultra küçük partikül için, 30°C'de 26 ml/dk.g'lık maksimum bir hızla hidrojen üretimi süper aktivitesi rapor edilmiştir.

Jeong vd. (2007) çalışmasında; alkali bir sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere Co-B katalizörü sentezlenmesini amaçlamıştır. Çalışmada Co-B katalizörleri, farklı kobalt öncülleri (CoCl₂ ve CoSO₄) kullanılarak, NaBH₄'ün indirgenme reaksiyonu metodu ile elde edilmiştir. Co-B katalizörünün optimum hazırlanma şartlarının incelenmesi için, farklı NaBH₄ konsantrasyonları, kalsinasyon sıcaklıkları ve kobalt öncülleriyle hazırlanmıştır. H₂ üretiminin en yüksek değerine (2400 ml/dk.g) CoCl₂'nin öncül olarak kullanıldığı, NaBH₄/Co⁺² mol oranının 1,5 ve kalsinasyon sıcaklığının 250°C olduğu koşullarda ulaşılmıştır.

Garron vd. (2009) tarafından hazırlanan CoCl₂.6H₂O çözeltisi ile NaBH₄ çözeltisi reaksiyonundan elde edilen in situ şeklinde üretilen katalizör süspansiyonu, NaOH çözeltisi ilavesiyle pH'ı 14 olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaksiyon sonucunda elde edilen katalizörler, dört aşamalı olarak yapılan düşük derişimli (kütlece %2) ve yüksek derişimli (kütlece %19) NaBH₄'ün çözeltisinin ve NaOH ilavelerinin olduğu yarı kesikli sistemde test edilmiştir. Hidrojen eldesi için, hidroliz reaksiyonu atmosferik basınç ve

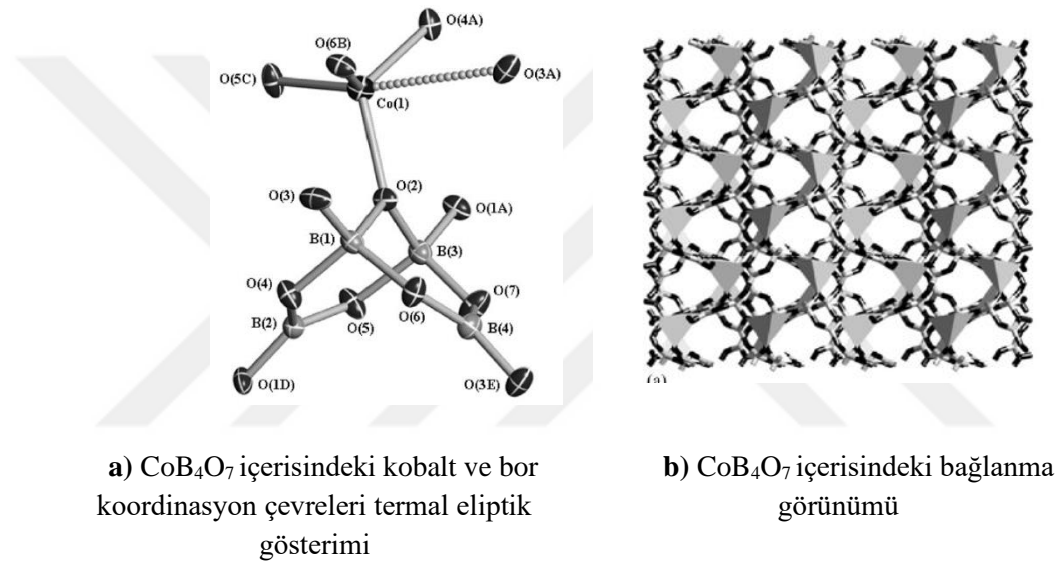
30°C sıcaklıkta, difüzyona engel olmayacak karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. İn situ olarak elde edilen kobalt borür nanaopartiküllerinin aktif katalitik özellikler gösterdiği belirtilmiştir.

Netskina vd. (2018) tarafından; ortam sıcaklığında, Co:NaBH₄=1:25'lik mol oranıyla CoCl₂.6H₂O'nun sulu NaBH₄ çözeltisinde indirgenme reaksiyonunda elde edilen katı Co-B bileşimi reaksiyon ortamından ayrılıp, distile su ile yıkanıp, 70°C'de vakumlu kurutularak hazırlanmıştır. Elde edilen bileşim, küresel partiküller içeren amorf ferromanyetik bir toz şeklindedir. Elde edilen bu tozun, 20-1000°C aralığındaki ısı işlemler sonucundaki geçirdiği değişimler termal analizler, manyetik duyarlılık ve yüksek çözünürlüklü TEM (transmisyon (geçirimli) elektron mikroskobu) ile incelenmiştir. 520-830°C aralığındaki ısı işleminde, amorf kobalt-bor fazının Co₂B₂O₅, Co₃BO₅ ve Co₃(BO₃)₂ fazlarını oluşturmak için kristallendiği tespit edilmiştir.

Turhan vd. (2018) tarafından, kotoit tipi kristal yapılı yeni bir kobalt bazlı katalizör olan Co₃(BO₃)₂'nin, nötr koşullarda elektrokatalitik su oksidasyonundaki performansı araştırılmıştır. Elde edilen katalizör, ayrıca elektrokatalitik özelliklerinin artırılması için çok duvarlı karbon nanotüplerle hibridize edilmiştir. Kobalt boratın eldesi için, belirlenen miktarlarda Co(NO₃)₂.6H₂O ve H₃BO₃ karıştırılıp, homojen olarak öğütülmüştür. Karışım, alümina krozede altı saat süreyle 450°C'de ısı işleme maruz bırakılmıştır. Soğutulan numune, tekrar öğütülüp 900°C'de kırk sekiz saat süreyle işlem görmüştür. Oda sıcaklığına soğutulan numune, daha sonra su ve asetonla yıkanıp kurutulmuştur. Suyun elektrolizinde kalay oksit elektrodun üzerine kobalt borat bileşiğinin (Co₃(BO₃)₂) modifiye ettikleri halini kaplamışlardır. Suyun elektrolizi cam ile ayrılmış iki bölmeli hücrede; deneyler; pH derecesi 7 olan, 1 M KNO₃ elektroliti içeren KPi tampon çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

Rowsell, Taylor ve Nazar (2003), Co(NO₃)₂.6H₂O, Co(C₅H₇O₂)₃, CoCO₃.xH₂O, Co₃O₄, CoSO₄.7H₂O, B₂O₃ ve H₃BO₃'den oluşan çeşitli başlangıç maddeleriyle katı hal sentezi ve akış yöntemlerini kullanarak Co-B-O'den oluşan üçlü fazların kristal yapılarını incelemişler. Çalışmada, malzemeler gezegen bilyalı değirmende her biri 15 dakikalık periyotlarla değişen hızlarda öğütülmüştür. Stokiyometrik olarak Co:B=5:1-1:10'luk değişen oranlarda hazırlanan karışımlar, KBr kalıplarda preslenerek pellet haline getirilmiştir. Pelletler bir tüp fırında oksijen akışı altında 600-1000°C arasında seçilen sıcaklıkta 12 saat veya birkaç gün süreyle tutulmuştur. Soğutma işleminde de çeşitli varyasyonlar denenmiştir. Çalışmada katı hal senteziyle, Co₃(BO₃)O₂, Co₃(BO₃)₂,

$\text{Co}_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ ve $\text{Co}(\text{B}_4\text{O}_7)$ olmak üzere dört adet kobalt borat fazının sentezlendiği belirtilmiştir. Akış yöntemi kullanılarak, paralel büyümüş parlak mor renkteki tabakalar $\text{Co}(\text{B}_4\text{O}_7)$, reaksiyona girmemiş akışkan malzeme ve tesadüfen bulunan, pembe $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{B}_{12}\text{O}_{20}$ ve $\text{Co}_4(\text{BO}_2)_6\text{O}$ 'den oluşan iki yeni fazdan oluşan bir ürün elde edilmiş. Çalışmada sentezlenen bileşiklerden CoB_4O_7 bileşiğindeki kobalt ve borun koordinasyon çevresinin termal eliptik ve $[010]$ boyunca bağlanması gösterimleri Şekil 4.5'dedir. Şekil 4.5'de; a da, kobalt ve bor koordinasyon çevrelerinin eliptik gösterimi %80 olabirlikle, b de şekli bozulmuş dörtyüzlü kobaltı, açık renkli ve koyu renkli silindirler sırasıyla bor ve oksijeni simgelemektedir.



Şekil 4.5. CoB_4O_7 bileşiğinin farklı gösterimleri

Coşkuner, Figen, Pişkin (2014) hidrojen üretiminde katalitik aktivite gösteren kobalt-bor esaslı katalizör sentezinde, borik asit ve bor oksitin kullanımını incelemişlerdir. Kobalt klorür, kobalt sülfat ve kobalt nitrattan oluşan üç farklı kobalt tuzunun her birinin seçilen her iki bor kaynağı kullanılarak beraber çöktürme yöntemiyle deneyler yapılmıştır. Deneylerinde 0,5 M derişimli bor çözeltisi içerisine hazırlanan kobalt kaynaklı çözeltiler ilave edip, manyetik karıştırma altında 2 saat 85°C 'de bulk çözeltiden elde edilen ürünlerin yaklaşık 100°C 'de ısıtılmasından sonra kararlı kristallerin oluşması için 500°C 'de dört saat süreyle kalsine olmasını sağlamışlardır. Elde edilen ürünlerden kobalt nitrat ile yapılan çalışmalarda oluşan ürünlerin amorf yapıda olduğu, kobalt klorür ile yapılan çalışmalarda elde edilen ürünlerin $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve Co_3B fazlarından oluştuğu, kobalt sülfat deneylerinde

elde edilen ürünlerde ise reaksiyona girmemiş CoSO_4 , $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (H_3BO_3), Co_3BO_5 fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir.

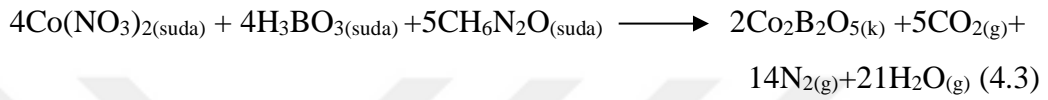
Coşkuner, Figen ve Pişkin (2014), alkali NaBH_4 çözeltisi hidrolizinde kullanılmak üzere beraber çöktürme yöntemi ile elde ettiği katalizör ile bu yöntemle sonokimyasal bir yaklaşım katarak geliştirdiği yöntemle elde ettikleri katalizörün özelliklerini incelemişlerdir. Beraber çöktürme yöntemi ile 0,5 M B_2O_3 çözeltisi içerisine $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenmiş, pH 6 seviyesine gelene dek NH_4OH damla damla ilave edilmiştir. Çözelti 85°C 'de 2 saat süreyle manyetik karıştırıcı (500 rpm)/ultrasonik güç kaynağı (35 kHz) ile karıştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin CoB_3 ve $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ olmak üzere iki fazdan oluştuğu, ancak, karakterizasyon sonuçlarına göre sonokimyasal yaklaşımla sentezlenen katalizörün katalitik aktiviteye katkıda bulunacak yapısal özelliklerinin manyetik karıştırma yapılarak elde edilen katalizörünkinden daha iyi olduğu anlaşılmıştır.

Kynrim (2008) çalışmasında, geçiş metalleri boratlarının yüksek basınç sentezleri, kristal yapıları ve özellikleri incelemiştir. Çalışmada $\beta\text{-CoB}_4\text{O}_7$ sentezlemek için Co_2O_3 ve B_2O_3 'ün stokiyometrik bir karışımı kullanılmıştır. Karışımın toz halinde öğütülüp bor nitrür krozelere doldurulmuş, kroze, sekiz adet tungsten karbür küp ile sıkıştırılan 18/11'lik düzeneğe yerleştirilmiştir. Walker tipi multianvil aleti ile 7,5 GPa'a üç saat süre sıkıştırılmış, bu basınç değerinde, 1250°C 'ye kadar ısıtılıp, oda sıcaklığına soğutulmuştur ve üzerindeki basınç 9 saatte kaldırılarak sentez işlemi tamamlanmıştır. Bor nitrür krozede $\beta\text{-CoB}_4\text{O}_7$ numunesinin görüntüsü Şekil 4.6'dadır. Krozeden ayrıldığında $\beta\text{-CoB}_4\text{O}_7$ bileşiğinin, su ve hava direnci olan, kırmızı/gri yeşil kristal bir katı olduğu görülmüştür. Elde edilen geçiş metalleri boratların $\beta\text{-MB}_4\text{O}_7$ (M=Fe, Co) kristal yapıları incelenmiştir.



Şekil 4.6. $\beta\text{-CoB}_4\text{O}_7$ bileşiğini içeren kroze (Kynrim, 2008)

Mimani ve Ghosh (2000) tarafından, çözelti yanma tekniği kullanılarak seramik sektöründe pigment olarak kullanılmak üzere, idiyokromatik kobalt aluminat (CoAl_2O_4) ve kobalt borat ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$) bileşikleri sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde 5 g kobalt nitrat, 1 g borik asit ve 2 g karbohidrazitin içeren sulu bir çözeltinin hızlı bir şekilde yakılmasıyla elde edilen numune 1200°C 'de dört saat süreyle ısıtılarak işleme tabi tutularak kristal kobalt borat fazı sentezlenmiştir (Eşitlik 4.3). Elde edilen $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiğinin leylak-pembe (mor) renkli olduğu belirtilmiş ve reflektans spektralleri ve XRD spektrumları incelenmiştir.



Shi, Liu ve Yuan (2011), elektronik ürünlerde geniş uygulamalara sahip olan, elektrikli ve hibrit araçlarda güç kaynağı olan lityum-ion pillerinde; düşük maliyet ve düşük zehirlenme gibi nedenlerden dolayı elektrot malzemesi olarak kullanılması amacıyla kobalt borat sentezlemiştir. Bu çalışmada yeni bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Seçilen başlangıç malzemeleri Co_2O_3 ve H_3BO_3 1:3'lük molar oranla öğütülerek karıştırılmış, reolojik bir yapı elde etmek için bir miktar su ilavesinin ardından, karışım bir teflon kaba ve paslanmaz otoklava yerleştirilip 80°C 'de 2 saat süreyle bekletilmiştir. İşlem sonucu elde edilen ürün, bir alümina tüpe alınarak 850°C 'de 4 saatlik bir sinterleme işlemine tabi tutularak $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiği elde edilmiştir. %70'i aktif madde tozu, %20'si asetilen siyahı ve %10'u polivinilidin florürden hazırlanan elektrot çeşitli elektrokimyasal ölçümler sonucunda $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının Li-ion pillerinde anot malzemesi olarak kullanılma potansiyeli olduğu belirtilmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda bor kaynağı olarak kullanılan boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Boraks pentahidrat bileşiğinin kimyasal analizi Çizelge 5.1'de, tane boyutu analizi Çizelge 5.2'dedir. Kobalt kaynağı olarak kobalt klorür heksahidrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros, saflık %98)), kobalt nitrat heksahidrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros, saflık %99)) ve kobalt sülfat heptahidrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Acros, saflık %99'dan fazla)) bileşikleri ve laboratuvarında üretilen Tip 1 ultra saf su kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kimyasal analizi

Bileşen	Birim	Değer
B_2O_3	%	48,79
Na_2O	%	21,72
SO_4	ppm	57
Cl	ppm	65
Fe	ppm	1,4
saflık	% (min)	99,90

Çizelge 5.2. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin tane boyutu analizi

Tane Boyutu (mm)	% Miktar (Ağırlıkça)
1,18 mm	min. 4
0,075 mm	max 5

5.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarında Wisd MSH-20 marka sıcaklık ölçerli ısıtıcı manyetik karıştırıcı, WTC-Binder marka etüv, ısı işlemler için Carbolite marka kül fırını kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen numunelerin minerolojik analizi Rigaku Rint 2200 ve Miniflex 600 X-Işınları Difraktometresi (XRD) cihazları, mikro yapı analizi ZEISS SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskobu (SEM), fonksiyonel grupların tespiti Bruker Tensor II marka Fourier Dönüşümlü İnfrared

Spektrofotometresi (FT-IR), termal davranışlarının belirlenmesi Netzsch STA 449 model Termogravimetrik-Diferansiyel termal analizi cihazı, spesifik yüzey alanları ölçümü Quantachrome marka BET cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kimyasal bileşimi, Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Varian marka 720ES model ICP-OES cihazı kullanılarak tayin edilmiştir.

5.3. Deneylerin Yapılması

Bu çalışmada kobalt klorür hegzahidrat, kobalt sülfat heptahidrat ve kobalt nitrat hegzahidrat kobalt kaynağı olarak kullanılmıştır. Kobalt içeren hammaddeler, Co:B oranları değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Numuneler $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (K), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (N) ve $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (S) ile kodlanmıştır. Isıl işlem uygulamaları numunelerde I simgesiyle gösterilmiştir. Deneysel çalışmalar, bor kaynağı olarak seçilen boraks pentahidrat sulu çözeltisinin ve kobalt kaynağı olarak seçilen bileşiklerin sulu çözeltilerinin hazırlanması ve bu iki çözeltinin reaksiyonu ile kobalt boratların üretimini kapsamaktadır.

Çalışmada çözeltilerin reaksiyon ortamına alınmalarında iki farklı yöntem denenmiştir. Bunlardan Yöntem 1'de, 420 rpm karıştırma hızıyla karıştırılan boraks pentahidrat çözeltisi içerisine, damla damla kobalt kaynağı çözeltisi ilave edilmiştir. Yöntem 2'de ise, 420 rpm karıştırma hızıyla karışan kobalt kaynağı çözeltisinin içerisine boraks pentahidrat çözeltisi yöntem 1'deki gibi ilave edilmiştir. Deneyler farklı kobalt kaynakları kullanılarak Co:B mol oranları 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7 ve 1:10 olacak şekilde yapılmıştır.

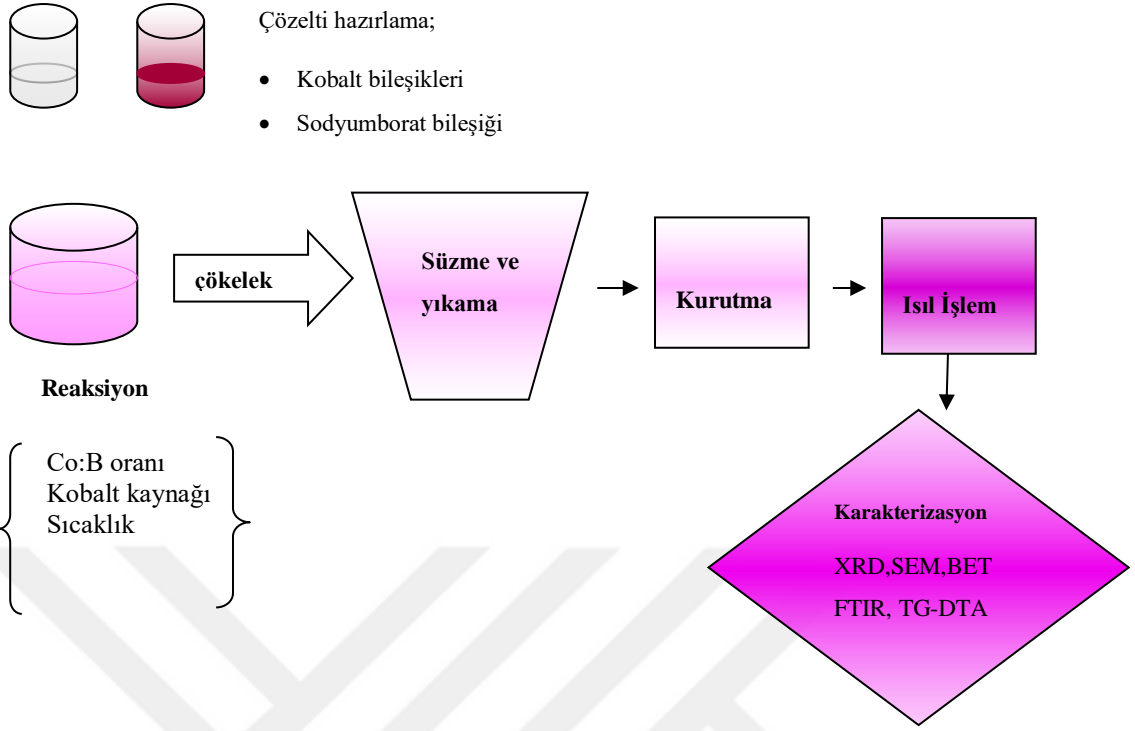
Reaksiyon sonucunda elde edilen heterojen karışımın dibinde oluşan çökelek, Sartorius marka siyah bant filtre kağıdı yardımıyla süzülmüştür. Reaksiyon sonucunda oluşabilecek tuz ve safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla çökelek her bir deneyde 300 ml distile su ile yıkanmıştır. Yıkanan çökelek teflon bir altlık kullanılarak etüvde 70°C 'de kuruyana dek bekletilmiştir. Kurutulan numuneler agat havanda öğütülmüştür. Yöntem 1 ve Yöntem 2'nin deneysel çalışma sonucunda elde edilen ürünler karakterize edildiğinde önemli bir farklılık oluşmadığı görülmüş, tüm deneyler çalışma koşullarının daha uygun olduğu yöntem olan Yöntem 1 esas alınarak yapılmıştır.

Etüvde kurutulan numunelere ısıl analiz ve faz analizi yapılarak uygulanacak ısıl işlem sıcaklığı belirlenmiştir. Numunelere 700 , 850 , 950 ve 1000°C 'de, 1, 2, 3, 7 saat ısıl işlem uygulanmıştır (Çizelge 5.3). Numuneler $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ile ısıl işlem sıcaklığına

kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta belirlenen süre kadar bekletildikten sonra kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Yöntem 1 ile elde edilen numunelerin ısıtılma işleminden önce ve sonra XRD analizleri yapılmıştır. Analiz sonucunda numunelere uygulanacak ısıtılma işlemi 850°C'de 7 saat olarak belirlenmiştir. Deneysel yönteme ait akış şeması Şekil 5.1'dedir. Numuneleri hazırlarken reaksiyon sıcaklığı 25°C, 35°C, 40°C ve 45°C olarak uygulanmıştır. Yapılan deneyler Çizelge 5.4'dedir.

Çizelge 5.3. *Co:B=1:2, reaksiyon sıcaklığı 25°C ve Yöntem 1 uygulanarak elde edilen numunelerin ısıtılma işlem parametreleri*

Deney No	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (sa)
K-1.I1	Uygulanmadı	---
K-1.I2	700	1
K-1.I3	1000	2
K-1.I4	950/850	0,083/1
K-1.I5	850	1
K-1.I6	850	3
K-1.I7	850	7



Şekil 5.1. Deneysel yönteme ait akış şeması

Çizelge 5.4. Yapılan deneyler ve parametreleri

Deney Kodu	Kobalt Kaynağı	Co:B oranı	Sıcaklık (°C)	Yöntem
K-1	Klorür	1:2	25	1
K-2	Klorür	1:3	25	1
K-3	Klorür	1:4	25	1
K-4	Klorür	1:5	25	1
K-5	Klorür	1:7	25	1
K-6	Klorür	1:10	25	1
K-7	Klorür	1:2	25	2
K-8	Klorür	1:4	35	1
K-9	Klorür	1:4	40	1
K-10	Klorür	1:4	45	1

Çizelge 5.4. (devam) Yapılan deneyler ve parametreleri

K-11	Klorür	1:5	45	1
K-12	Klorür	1:7	45	1
N-1	Nitrat	1:2	25	1
N-2	Nitrat	1:3	25	1
N-3	Nitrat	1:4	25	1
N-4	Nitrat	1:5	25	1
N-5	Nitrat	1:7	25	1
N-6	Nitrat	1:10	25	1
N-7	Nitrat	1:4	35	1
N-8	Nitrat	1:4	40	1
N-9	Nitrat	1:4	45	1
N-10	Nitrat	1:5	45	1
N-11	Nitrat	1:7	45	1
S-1	Sülfat	1:2	25	1
S-2	Sülfat	1:3	25	1
S-3	Sülfat	1:4	25	1
S-4	Sülfat	1:5	25	1
S-5	Sülfat	1:7	25	1
S-6	Sülfat	1:10	25	1
S-7	Sülfat	1:5	45	1
S-8	Sülfat	1:7	45	1

5.4. Numunelerin Karakterizasyonu

5.4.1. Minerolojik analiz

XRD yöntemi kristal fazların kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X ışını kırılması esasına dayanır. Her kristal malzemenin XRD paterni benzersizdir. Piklerin pozisyonları Bragg yasasına göre (Eşitlik 5.1) kristalografik düzlemler arasındaki uzaklık tarafından belirlenir:

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin\theta \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1’de; n: bir tam sayı, λ : kullanılan radyasyonun dalga boyu, d:kristal düzlemleri arasındaki uzaklık ve θ : gelen ışınla düzlem arasındaki açıdır. Numunelerin analizinde dalga boyu 1,542 Å olan CuK α radyasyonu kullanılmıştır. Numuneler toz olarak hazırlanmış olup, tüm ölçümler 2 θ , 10-70° aralığında 40 kV ve 30 mA’de 2°/dak çekim hızı ile yapılmıştır.

Numunelerdeki fazların miktarsal oranları (kantitatif XRD analizi) Maud programı kullanılarak Rietveld metodu ile hesaplanmıştır. Uygulanan metot ile, yüksek çözünürlüklü XRD paternlerinin kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak gerekli pik düzeltmeleri yapılarak ve fazların % kütlece oranları verilmektedir (http-3; Scrivener vd., 2004).

5.4.2. Mikro yapının incelenmesi

Numunelerin mikro yapılarının incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobunda, yüksek miktarda kinetik enerji taşıyan hızlandırılmış elektronların bir demet halinde odaklanmasıyla bu elektron demetinin numune yüzeyini tarayarak numune ve elektron arasında oluşan etkileşimlerin sonucunda meydana gelen çeşitli sinyallerin dedektörler tarafından toplanmasıyla numunenin görüntüsü elde edilir.

Agat havanda iyice öğütülen toz numunelerin SEM’de incelenmesi için küçük numune tutucuların üzerine karbon bantlar yapıştırılmıştır. Yapışkan bantın üzerine alınan numuneler, elektron yüzeye şarj olmaması için Agar Sputter Coater marka kaplama cihazı kullanılarak altın-paladyum karışımı ile 50 saniye süresince kaplanmıştır.

5.4.3. Yapı analizi

Numunelerin kimyasal yapısını incelemek için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FTIR) kullanılmıştır. Bu yöntemde kızılötesi ışınım enerjisi, incelenecek numune moleküllerindeki atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak mevcut bağların titreşme genliklerini artırır. Soğrulan bu enerji moleküldeki fonksiyonel gruplar ve bağlar hakkında bilgi verir.

Numunelerin sahip olduğu kimyasal bağların tespit edilebilmesi için Bruker Tensor II cihazının ATR (Azaltılmış Toplama Yansıma) modu kullanılarak, numunelerin 4000-400 cm^{-1} dalga sayısındaki spektrumları alınmıştır. Analizden önce kristal yüzey her bir analiz için temizlenmiş ve referans değer her bir analiz için doğrulanmıştır. Analizi yapılacak her bir katı malzeme, ATR genel kristal yüzeyindeki küçük kristal alan üzerine yerleştirilmiştir. Kristal yüzey üzerine baskı uygulanması yöntemiyle kuvvet uygulandıktan sonra FTIR spektroskopisi oluşturulmuştur.

5.4.4. Termal davranış analizi

Etüvde kurutulan numunelerin termal davranışlarının incelenmesi için Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) cihazı kullanılmıştır.

Geniş bir endüstriyel çeşitlilikte; polimerler, alaşımlar, killer, mineraller, kompleksler, tuzlar, farmasötikler vb.nin incelenmesinde ve kalite kontrolünde termal analiz metotları kullanılır (Yıldız, Genç ve Bektaş, 1997). Termogravimetrik (TG) analiz, analizi yapılacak numunenin kütledeki değişimin sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa karşı ölçüldüğü bir yöntemdir. Kütlelerin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Şen, 2013).

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemi ise, incelenecek numune ile termal olarak inert olan bir referans maddesi (alümina, silisyum karbür), eş zamanlı ve aynı koşullarda ısıtılarak, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu (ΔE) olarak incelemektedir (Şen, 2013). Bu yöntem ile numunenin ısıtılması sırasında, numunede oluşan entalpi kazanımı ve kaybının etkisine bağlı olarak endotermik/ekzotermik oluşumlar incelenir (Bayazit vd., 2014). Numunedeki suyun uzaklaşması, hidroksil ayrılması, yapısal bozunma, erime ya da buharlaşma gibi endotermik reaksiyonlar, amorf malzemenin kristallenmesi, organik

maddenin yanması gibi ekzotermik reaksiyonların oluşumu gözlemlenebilir (Ravisankar vd., 2014).

Isıl analizler 20°C'den 850°C'ye 10°C/dk'lık sıcaklık artış hızıyla, hava atmosferinde Netzsch STA 449 model TG-DTA cihazı kullanılarak yapılmıştır.

5.4.5. Yüzey alanı analizi

Isıl işlem sonrasında elde edilen ürünlerin, yüzey alanı büyüklüklerinin tespiti için BET cihazı kullanılmıştır. BET metodu, ölçümün yapılmasında gerekli olan matematiksel modeli geliştiren Brunauer, Emmett, and Tellerin isimlerinin baş harflerinin kısaltmasıdır. Bu yöntemde, gaz adsorpsiyonuna dayandırılan yüzey alanı ölçümü yapılmaktadır. Partiküllerin yüzeyine adsorplanan gaz, kaynama noktasındaki azot gazıdır (Yılmaz, 2010).

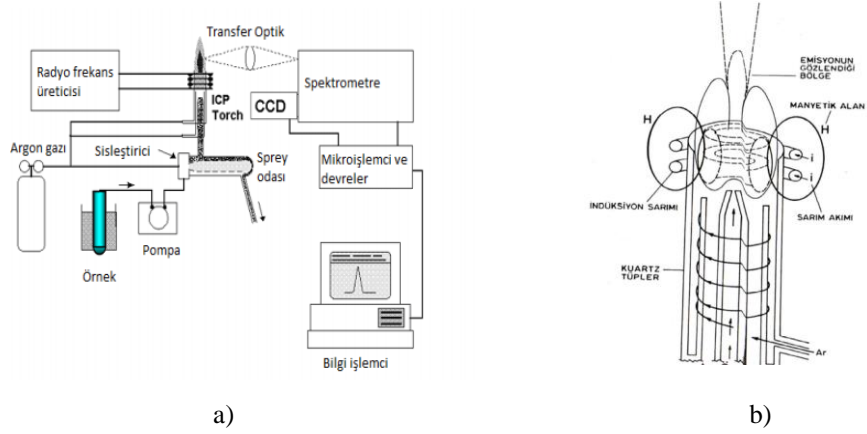
Isıl işlem sonucunda elde edilen öğütülmüş analizlenecek numuneler, 200°C sıcaklıkta gaz giderme işlemine 2 saat süreyle tabi tutuldu. Numunelerin spesifik yüzey alanı ölçümlerinde çok noktalı ölçüm yapıldı.

5.4.6. Kimyasal bileşim analizi

Bir atomik emisyon spektroskopisi yöntemi olan ICP-OES'de uyarma ve atomlaştırma kaynağı olarak plazma kullanılmaktadır. ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili plazmayı üretir. Plazma, katyon ve elektronlardan oluşan, elektrik akımını ileten ortama verilen isimdir. Gaz halindeki iyon akımı olarak da ifade edilebilir. Plazma görüntüsü alev gibi olmakla beraber bir yanma olayı yoktur (Akçay vd., 2014; Tunca, 2017).

ICP; yüksek duyarlılık, kararlılık, kesinliğe sahip olması, yüksek sıcaklık sağlaması (10000 K) ve düşük konsantrasyonlarda (çoğu element için 10 ppb düzeyinde) çalışma imkânı sağlaması gibi avantajları bulunduğu için, en çok tercih edilen analitik cihazlardan biridir (Tunca, 2017, Yıldırım, 2018).

Numunelerin kimyasal bileşimini analizlemek için indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) kullanıldı. Bu cihazda, çözelti halindeki numunenin yüksek sıcaklıktaki plazmaya püskürtülmesiyle gaz fazına geçen ve atomlaşan elementlerin, plazma içerisinde uyarılmış hale geçtikten sonra yaydıkları ışını uygun bir dedektörle ölçerek, elementlerin çözeltideki miktarları belirlenir (Akdemir, 2018). ICP-OES cihazının ve ICP kaynağının şematik gösterimi verilmiştir (Şekil 5.2).



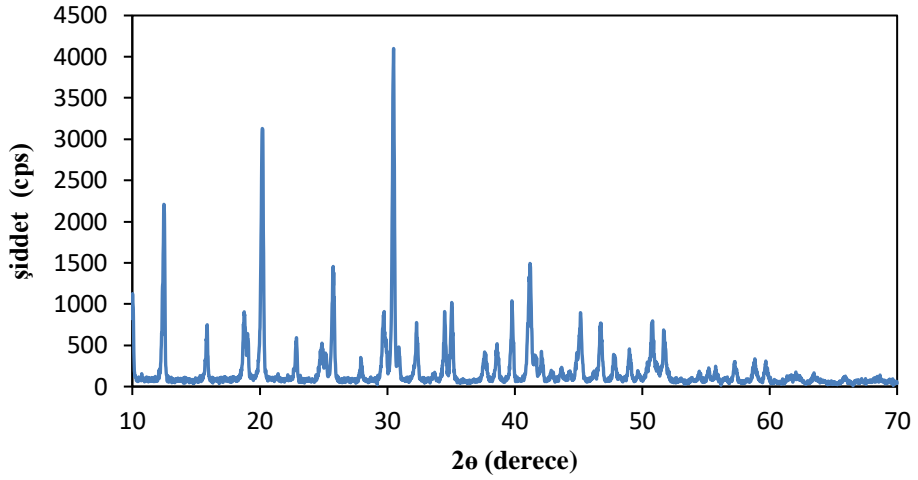
Şekil 5.2. a) ICP-OES cihazının şematik gösterimi (Yıldırım, 2018) b) Plazma meşalesi (torch) (Akdemir, 2018)

Kimyasal bileşimi belirlenecek numuneler, %25 saf su, %75 derişik HNO_3 'den oluşan bir çözücü kullanılarak çözüldürüldü. Çözeltiyeye alınan örneklerin okumaları, Argon plazması olan Varian 720ES ICP-OES cihazında üç kez tekrarlı ölçümleri alınmıştır.

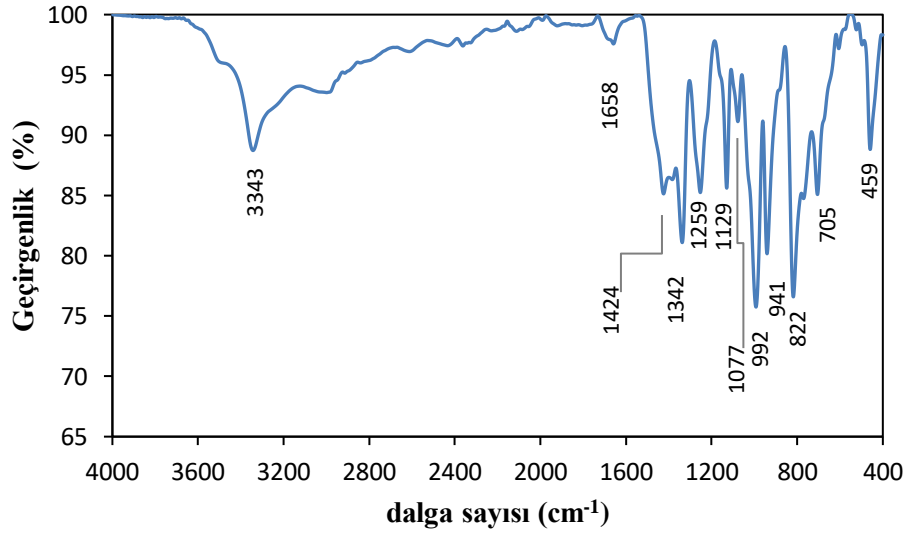
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Ham maddelerin Karakterizasyonu

Çalışmada bor kaynağı olarak kullanılan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'nun minerolojik yapı ve kimyasal yapısının belirlenmesi için alınan XRD paterni Şekil 6.1 verilmiştir ve JPCDS kart numarası 01-071-1536'dır. Boraks pentahidratın Şekil 6.2'de verilen FTIR spektrumunda, $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik hidroksil iyonunun gerilme titreşimine, 1658 cm^{-1} 'deki H-O-H eğilme titreşimine karşılık gelmektedir (Jiao-Yu vd., 2016, Neumair, Kaindl ve Huppertz, 2012). Bu piklerin, yapıdaki mevcut su moleküllerinin varlığını göstermektedir. $1424\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen bantlar asimetrik BO_3 gerilmelerine (Jiao-Yu vd., 2016; Jun, Shuping, Shiyang, 1995; Yhongzong vd., 2001), 1260 cm^{-1} görülen pikler asimetrik BO_3 gerilmesine, $1125\text{-}1067\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler asimetrik BO_4 gerilmelerine (Wang vd., 2010), $1100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler tipik BO_4 grup gerilmelerine (Huppertz ve Heymann, 2003; Rao vd., 2011) karşılık gelmektedir. $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler B-O esneme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Zhigandlo vd., 2001). $750\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen pikler, düzlem dışı BO_3 gerilmelerine karşılık gelmektedir (Kıpçak vd., 2014; Gönen 2009; Ciceo-Lucacel ve Ardelean, 2007, Li 2007). BO_4 esneme titreşimleri ise $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında görülebilmektedir (Markavo-Deneva, 2010; Khalilzadeh, 2016). Spektrumda görülen pikler boraks pentahidratın BO_3 ve BO_4 birimlerinden oluştuğunu göstermektedir. Boraks pentahidrat bileşiğinin alınan FTIR spektrumu önceki çalışmalarda elde edilen spektrumlarla uyum içerisindedir (Gümüş vd., 2011; Wang vd., 2010).

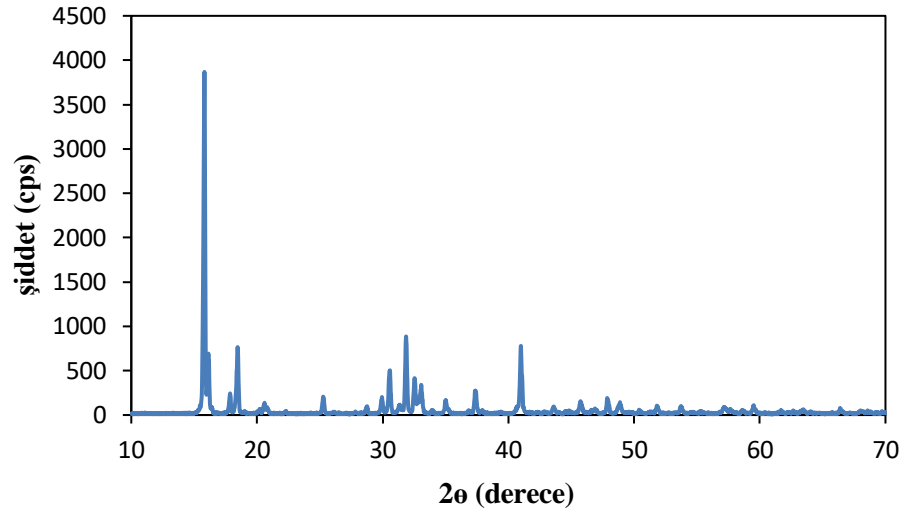


Şekil 6.1. $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ bileşiğinin XRD paterni

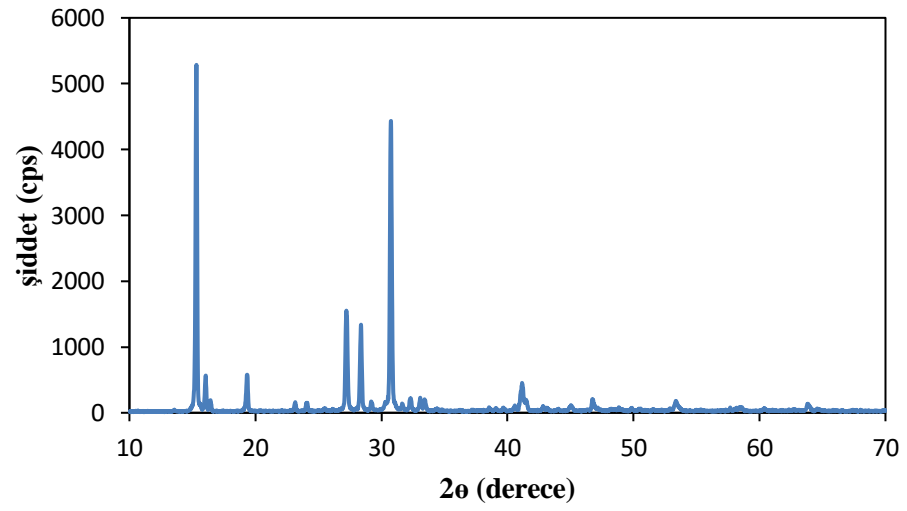


Şekil 6.2. $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ bileşiğinin FTIR spektrumu

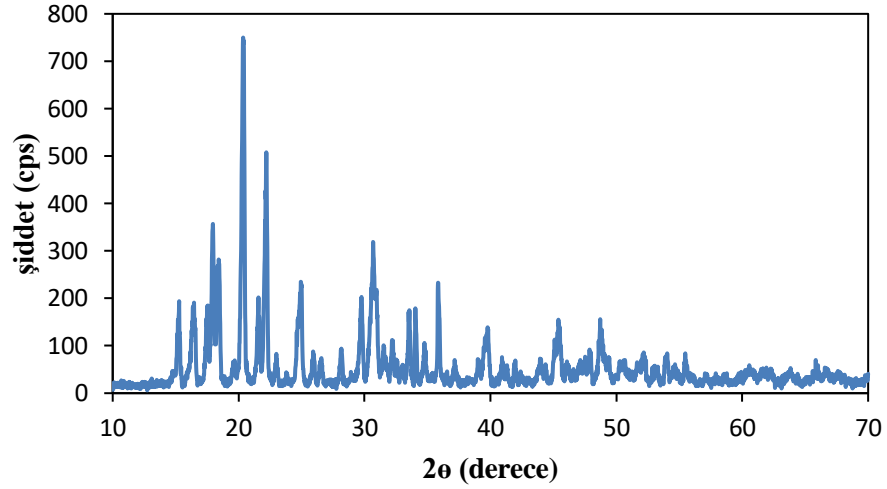
Çalışmada kobalt kaynağı olarak kullanılan kobalt klorür heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), kobalt nitrat heksahidrat ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve kobalt sülfat heptahidrat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) bileşiklerinin minerolojik yapısının belirlenmesi için alınan XRD paternleri sırasıyla Şekil 6.3, Şekil 6.4 ve Şekil 6.5’de verilmiştir. XRD paternleri incelendiğinde, sırasıyla kobalt klorürün JPCDS kart numarası 01-080-1559, kobalt nitratın JPCDS kart numarası 01-071-0726 ve kobalt sülfatın JPCDS kart numarası 01-078-1799 da olduğu belirlenmiştir. Numunelerde herhangi bir safsızlık varlığı tespit edilmemiştir.



Şekil 6.3. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin XRD paterni



Şekil 6.4. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin XRD paterni

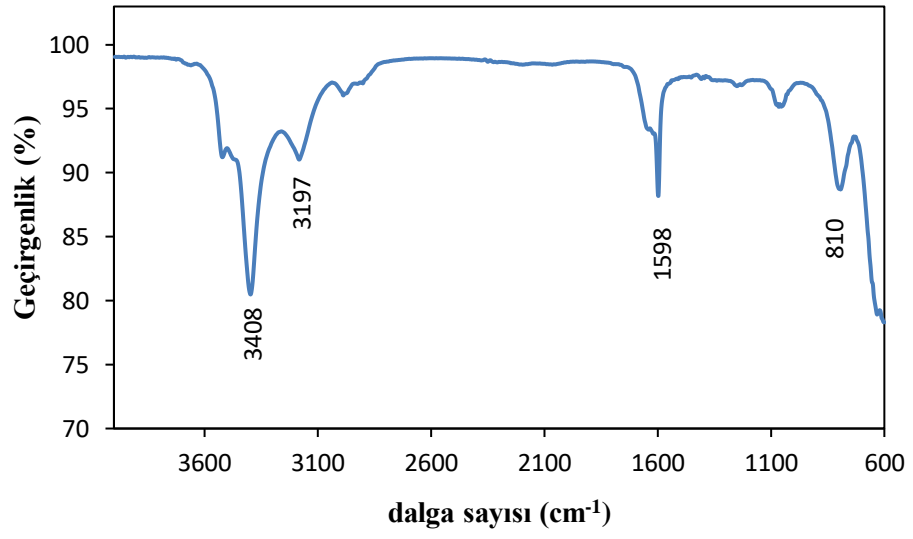


Şekil 6.5. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşiğinin XRD paterni

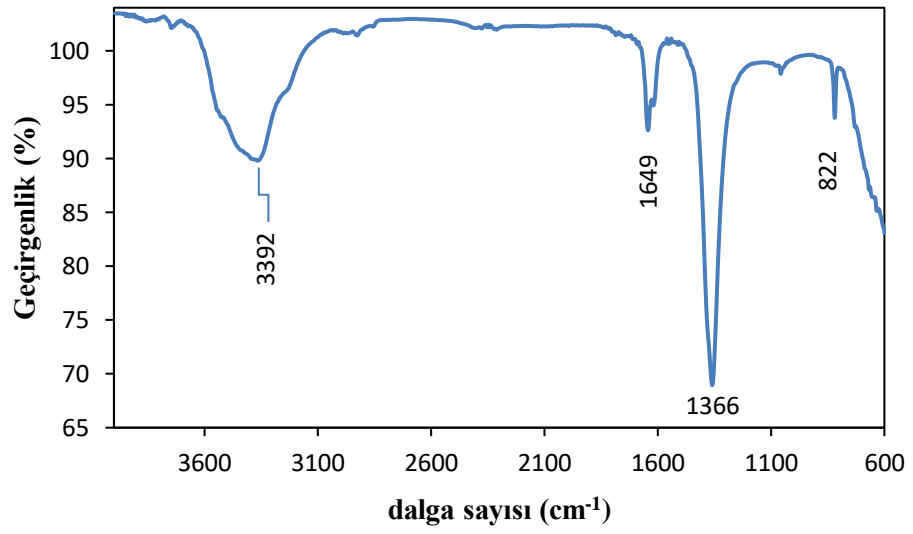
Kobalt kaynağı olarak seçilen hammaddelerin alınan FTIR spektrumları Şekil 6.6 Şekil 6.7 ve Şekil 6.8’dedir. Kullanılan kobalt tuzlarının FTIR spektrumlarında $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bantlar görülmüştür. Bu bantlar, kuvvetli bir şekilde adsorplanan suya ve sulu boratlardaki gibi kristal suya atfedilir (Demirci ve Miele, 2014). $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında absorpsiyon bantları H-O-H eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Peak, Luther ve Sparks, 2003; Gönen 2009).

Kobalt nitrat heksahidratın Şekil 6.7’de verilen FTIR spektrumunda $3392, 1649, 1366, 822\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında belirgin pikler görülmektedir. 3392 cm^{-1} civarındaki geniş bant ve 1649 cm^{-1} civarındaki bant yapıdaki suyun varlığını, $870-840\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik nitrattaki N-O bağlarını göstermektedir (Stuart, 2004). Spektrumda görülen bu pikler, literatürde paylaşılmış olan çalışmadaki kobalt nitrat spektrumundaki piklerle örtüşmektedir (Miller ve Wilkins, 1952).

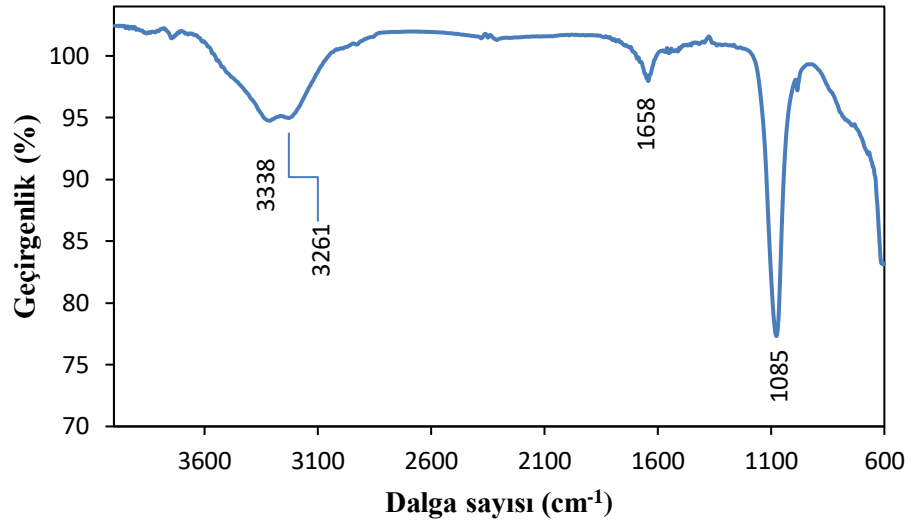
Kobalt sülfat heptahidratın Şekil 6.8’deki FTIR spektrumunda $3338, 3261, 1658, 1085\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında pikler görülmüştür. 1085 cm^{-1} civarındaki sülfat iyonundaki (S-O) gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Periasamy, Muruganand ve Palaniswamy, 2009). Spektrumda tam olarak gözükmeyen 600 cm^{-1} ’de pik, sülfat iyonu grubunun karakteristik piki olup, düzlemdışı esneme titreşimine karşılık gelir (Li, 2014; Ramaswamy, Vimalathithan ve Ponnusamy, 2010).



Şekil 6.6. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin FTIR spektrumu



Şekil 6.7. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin FTIR spektrumu



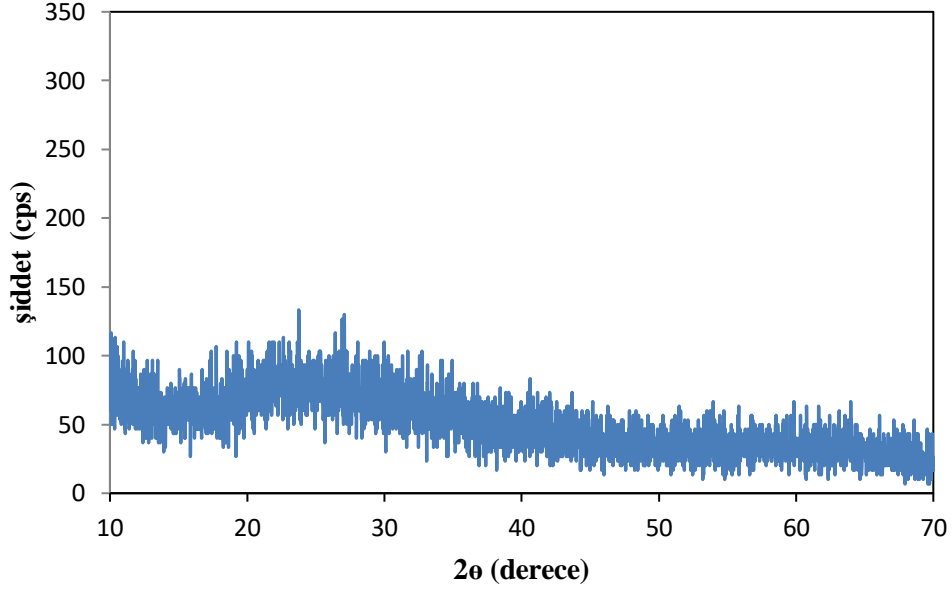
Şekil 6.8. $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşiğinin FTIR spektrumu

6.2. Uygulanacak Isıl İşlem Seçimi için Yapılan Çalışmalar

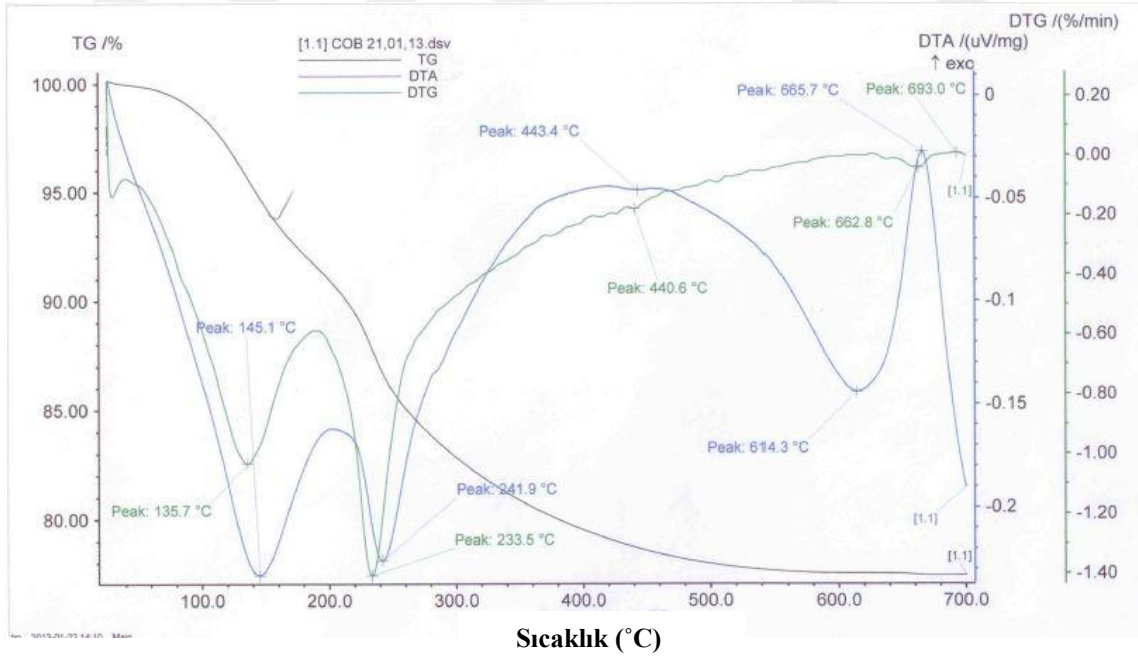
Etüvde kurutulan numunenin (KI-1) XRD paternine (Şekil 6.9) göre amorf olduğu belirlenmiştir. K-1, N-1 ve S-1 numunelerinin DTA analizi yapılmıştır. K-1 numunesinde 145,1°C ve 241,9°C’de iki adet dehidratasyon piki ve 665,7°C’de kristalizasyon piki bulunmaktadır (Şekil 6.10). N-1 numunesinde 148,3°C’de dehidratasyon piki, 649,6°C’de ekzotermik pik ve 781,3°C’de bir endotermik pik vermektedir (Şekil 6.11). S-1 numunesinde 156,6°C’de dehidratasyon piki, 677,1°C’de ekzotermik pik vermektedir (Şekil 6.12). Tüm numunelerin DTA analizi sonucunda 700°C’nin üzerinde kristalin yapının oluşabileceği bulunmuştur. Optimum sıcaklık ve süreyi belirlemek için Co:B=1:2 oranında, 25°C’de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ öncülü kullanılarak elde edilen K-1 numunesine kurutma işleminden sonra Çizelge 6.1’de koşulları belirtilen ısıl işlemler uygulanmıştır. Numuneler örneğin KI-2, K kobalt klorür hekzahidratı, I ısıl işlemi, arkasından gelen rakam örneğin 2 ise ısıl işlem deney koşullarını gösterecek şekilde kodlanmıştır.

KI-1 numunesinin XRD paterninde (Şekil 6.9) belirgin pik oluşumu gözlenmediği, numunenin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. KI-2 numunesinin XRD paterninde uygulanan ısıl işlem sıcaklığının kristal yapı oluşmasına yeterli olmadığı, yapının hala amorf halde olduğu görülmüştür (Şekil 6.13). Yapılan çalışmalarda 700°C’den sonra $Co_2B_2O_5$ fazının kristalleştiği (Ozerova vd., 2012), 800°C’den sonra ise CoB_4O_7 fazının kristalleştiği (Yang vd., 2013) ifade edilmektedir. KI-3 numunesinin ısıl işlem sıcaklığının fazla gelmesi sonucun krozeyle yapışmış olup camsı siyah, gözle

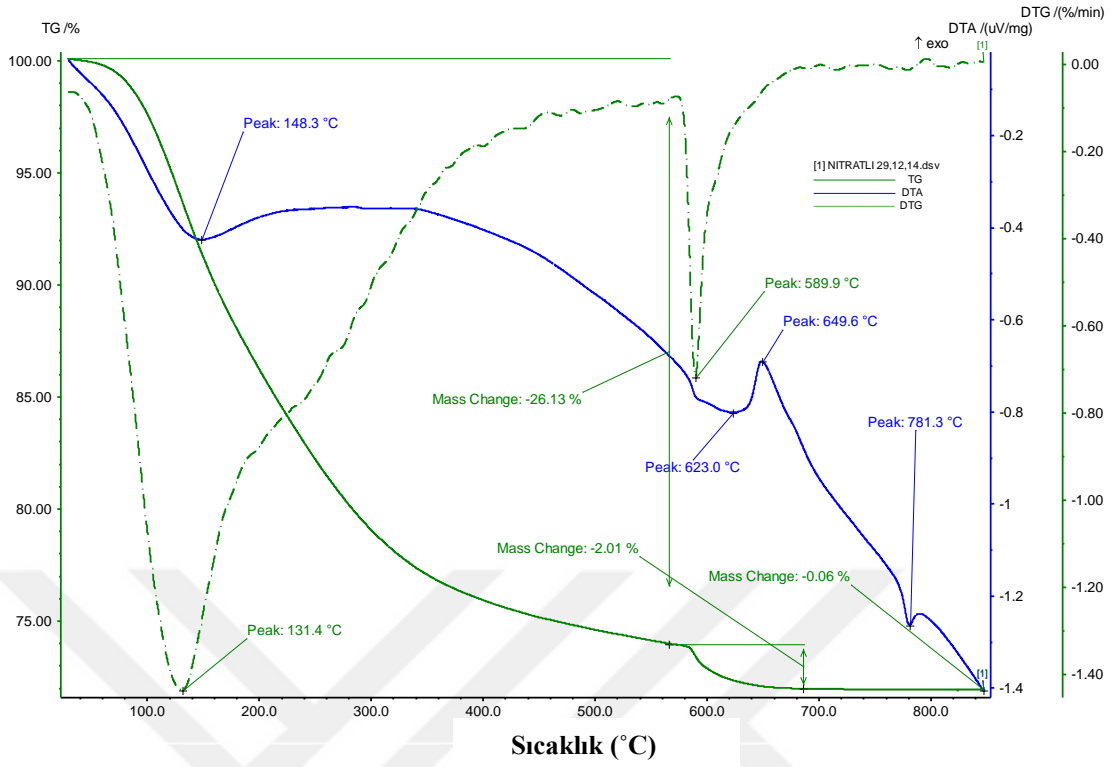
görülebilir kristallidir. KI-4 numunesinde ısı işlem 950°C’de 5dk ve akabinde 850°C’de 1 saat uygulandığında da yapının tamamen kristal hale gelmediği tespit edildiğinden kullanılmamıştır.



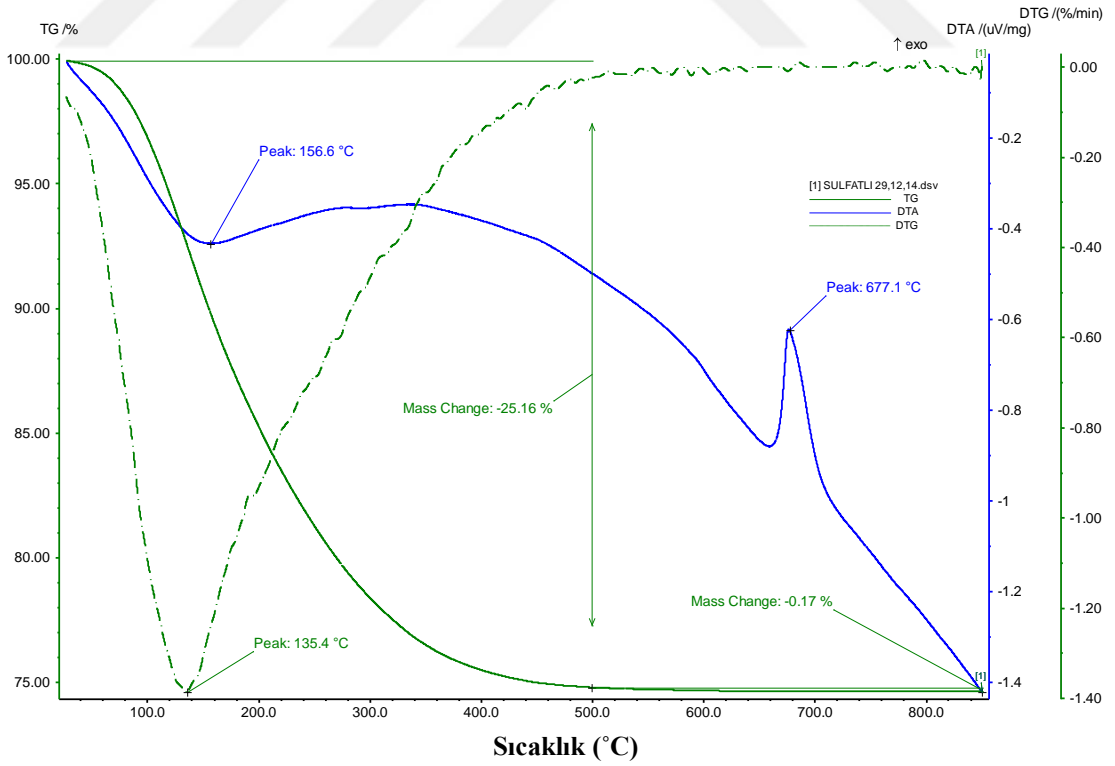
Şekil 6.9. KI-1 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.10. KI-1 numunesinin TG-DTA grafiği



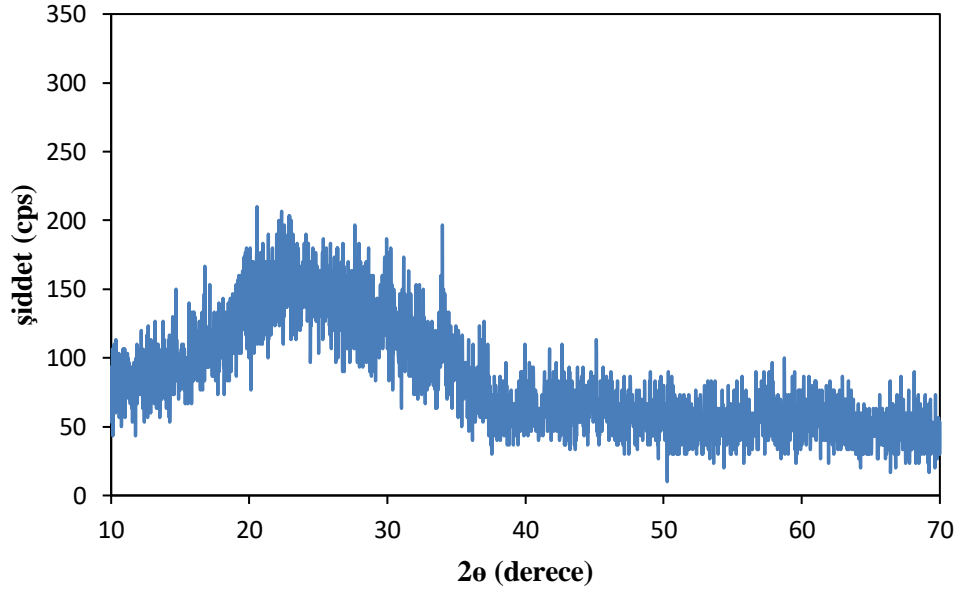
Şekil 6.11. N-1 numunesinin TG-DTA grafiği



Şekil 6.12. S-1 numunesinin TG-DTA grafiği

Çizelge 6.1. Co:B=1:2 ve reaksiyon sıcaklığı 25°C ve Yöntem 1 uygulanarak elde edilen numunelerin ısı işlem sonucundaki renkleri

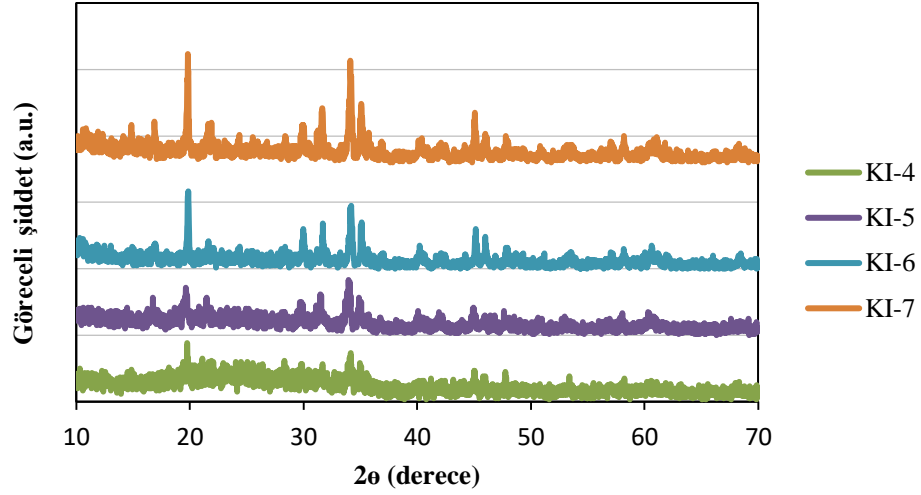
Deney Kodu	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (sa)	Numune Rengi
KI-1	Uygulanmadı	----	Pembe
KI-2	700	1	Açık pembe
KI-3	1000	2	Siyah
KI-4	950/850	0,083+ 1	Mor
KI-5	850	1	Mor
KI-6	850	3	Mor
KI-7	850	7	Menekşe Moru



Şekil 6.13. KI-2 numunesinin XRD paterni

850°C’de dört farklı sürelerde ısı işlem yapılan numunelerin XRD paternleri Şekil 6.14’de verilmiştir. KI-1 numunesindeki amorfliğun nedeni numuneye ısı işlem uygulanmamasıdır. Isıl işlem sıcaklığının ve süresinin artmasıyla birlikte kristal fazların piklerinin belirginleştiği tespit edilmiştir. Isıl işlem süresi 7 saat olduğunda numunenin

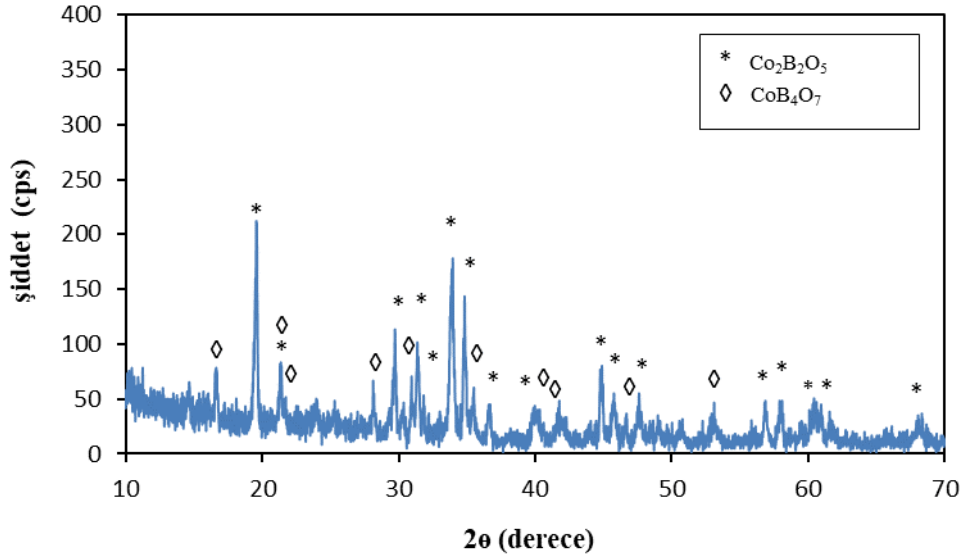
yapısının iyi kristalleştiği belirlenmiştir. Ulaşılan bu sonuca göre, bundan sonra numunelere ısıl işlem sıcaklığı 850°C ve ısıl işlem süresi 7 saat olarak uygulanmıştır.



Şekil 6.14. 850°C sıcaklıkta farklı ısıl işlem sürelerine tabi tutulan numunelerin XRD paternleri

6.3. Yöntem 2 Numune Hazırlama Sonuçları

Yöntem 2’de, Co:B=1:2 oranında, 420 rpm karıştırma hızıyla karışan $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin içerisine boraks pentahidrat çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. 850°C’de 7 saat ısıl işlem yapılmış K-7 numunesinin XRD paterni Şekil 6.15’dedir. XRD paterninde iki farklı kobalt borat fazının oluştuğu, JCPDS kart no 01-072-6704 olan kobalt piroborat ve JCPDS kart no 01-072-6702 olan kobalt tetraborat tespit edilmiştir. Fazların Rietveld analizi sonucunda, %84,13 kobalt piroborat, %15,87 kobalt tetraborat 2,167 sigma değeriyle hesaplanmıştır.

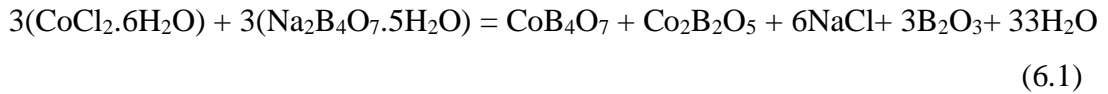


Şekil 6.15. K-7 numunesinin XRD paterni

Elde edilen veriler sonucu, farklı Co:B oranlarındaki tüm numuneler Yöntem 1 kullanılarak, 850°C’de 7 saat ısıtılarak uygulanarak yapılmıştır.

6.4. Kobalt Klorür Hekzahidrat ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

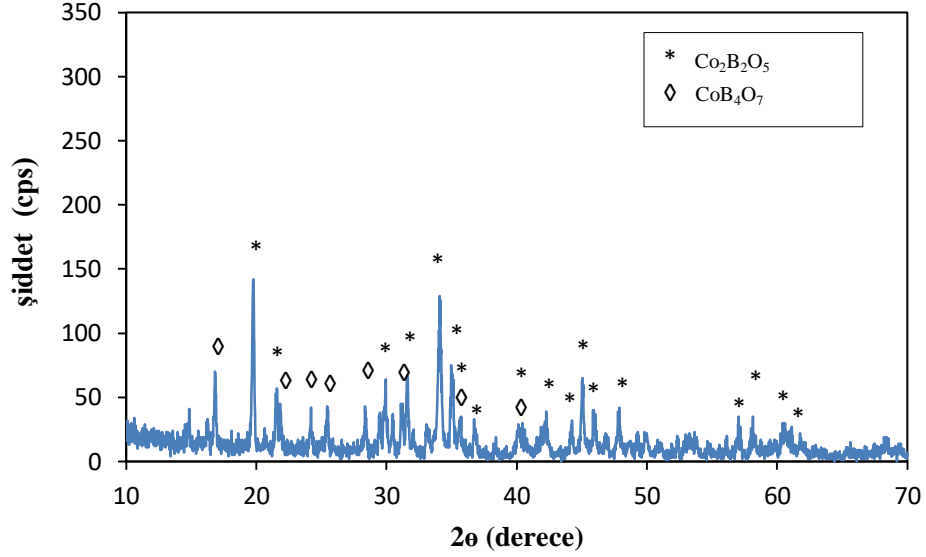
Kobalt klorür hekzahidrat ile boraks pentahidratın çözeltilerinin reaksiyonu sonucu kobalt borat bileşiklerinin oluşumuna ait teorik reaksiyon Eşitlik 6.1’dir. Hangi kobalt borat bileşiğinin ne miktarda oluşacağı reaksiyonda bulunan bileşiklerin miktarlarına bağlı olarak değişmektedir.



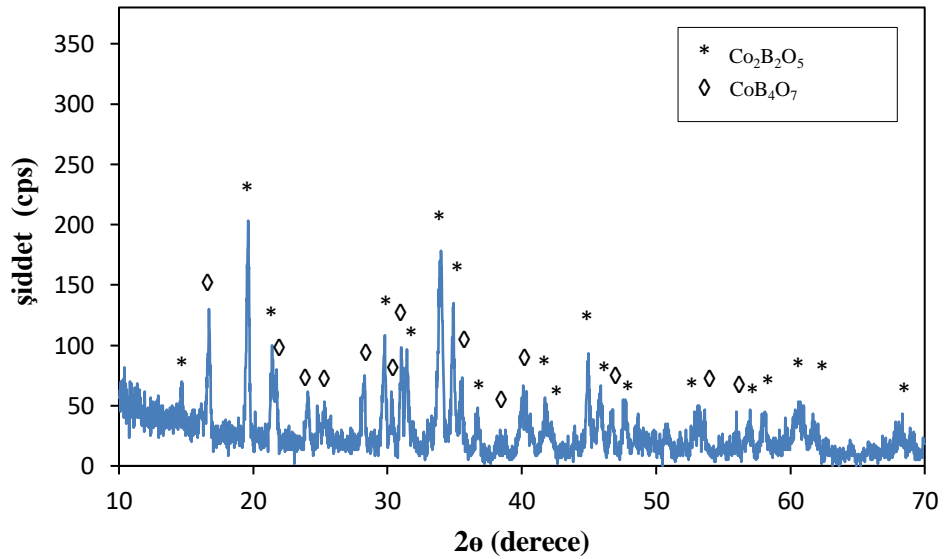
6.4.1. Minerolojik analiz sonuçları

Kobalt klorür hekzahidrat ile yapılan deneylerde elde edilen numunelerin XRD paternlerinde (Şekil 6.16, Şekil 6.17, Şekil 6.18 ve Şekil 6.19) numunelerin iki farklı kobalt borat fazından oluştuğu belirlenmiştir. Bu fazlar, JCPDS kart nolu 01-072-6704 kobalt piroborat ve JCPDS kart nolu 01-072-6702 kobalt tetraborattır. Co:B oranının 1:2’den 1:5’e azaltılmasıyla numunelerin XRD paternlerinde pik şiddetlerinin arttığı tespit edilmiştir.

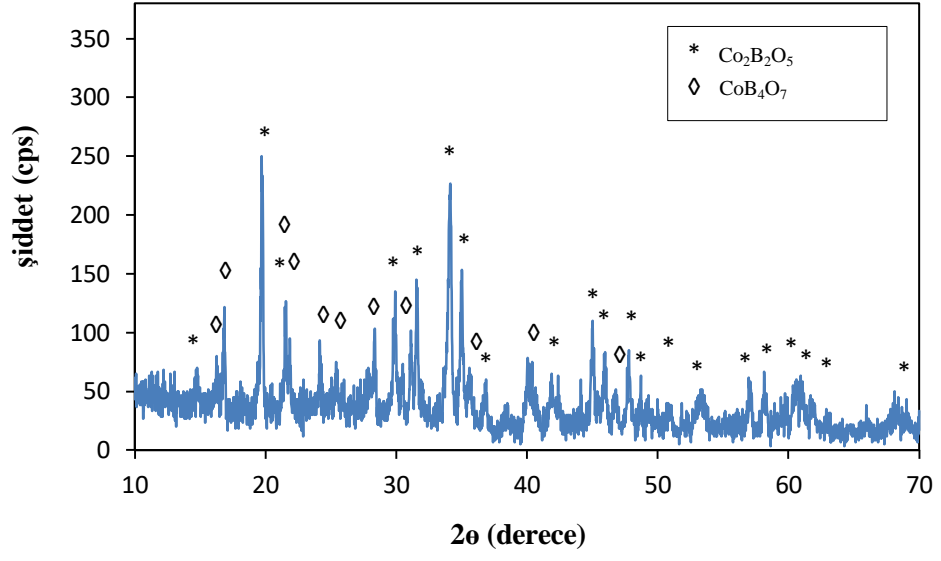
Co:B=1:7 (Şekil 6.20) ve Co:B=1:10 (Şekil 6.21) numunelerinin XRD paternlerinde tek bir faz olduğu ve bu fazın kobalt piroborat (JCPDS kart nolu 01-072-6704) olduğu tespit edilmiştir.



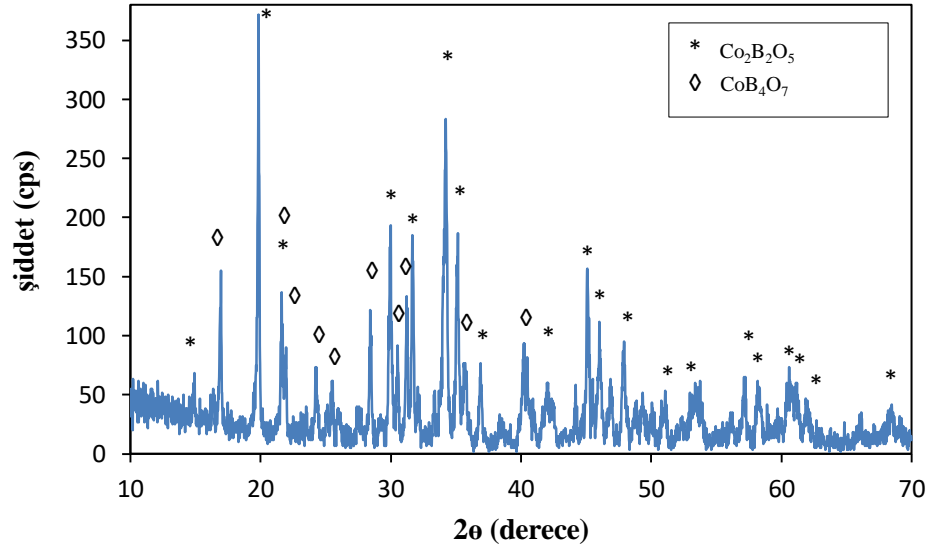
Şekil 6.16. K-1 numunesinin XRD paterni



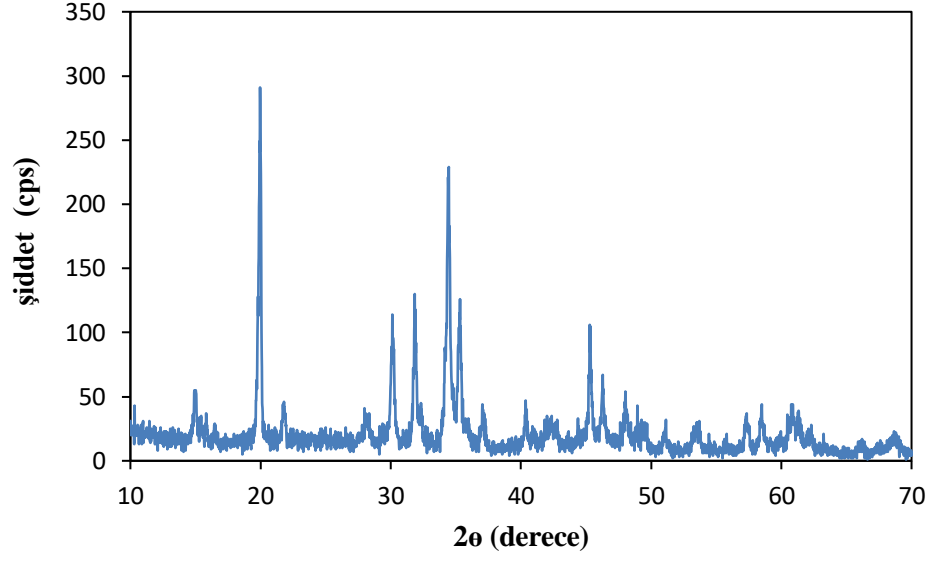
Şekil 6.17. K-2 numunesinin XRD paterni



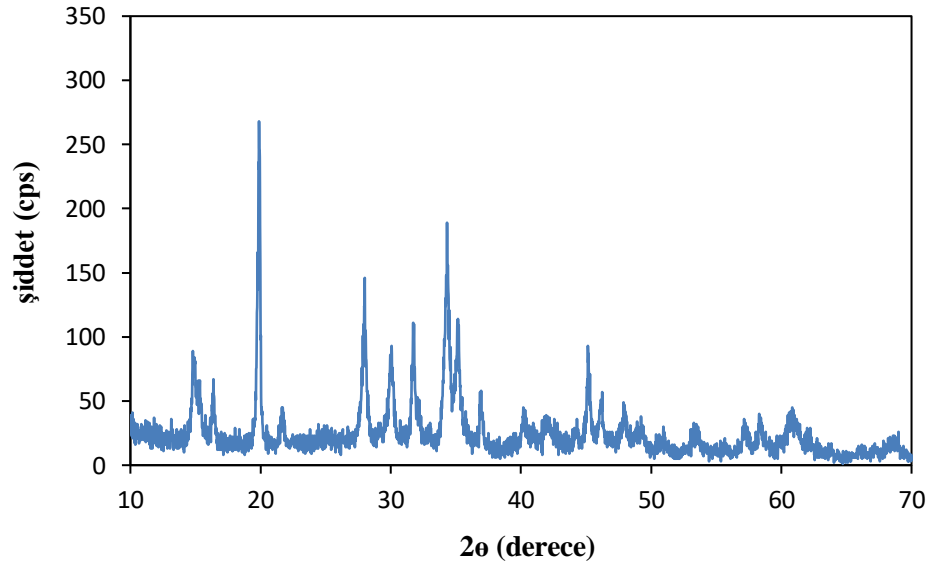
Şekil 6.18. K-3 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.19. K-4 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.20. K-5 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.21. K-6 numunesinin XRD paterni

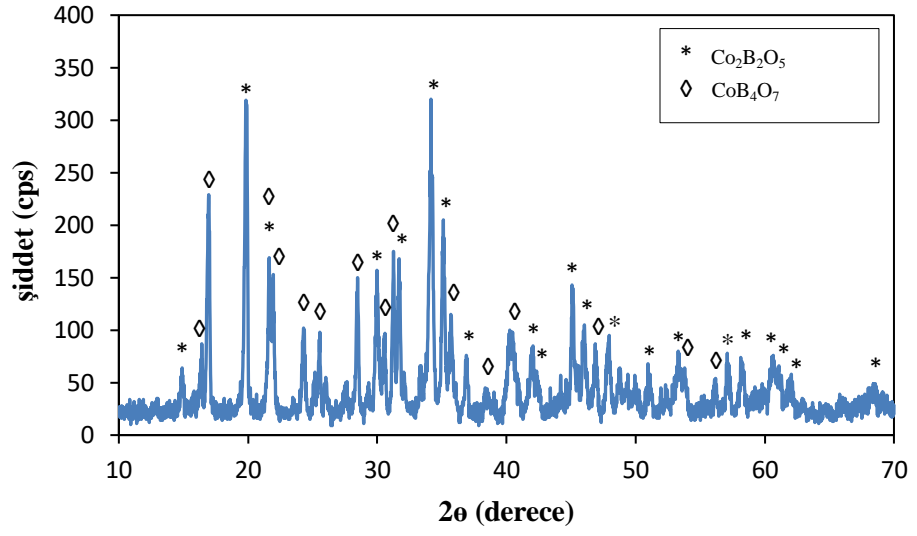
K-1, K-2, K-3, K-4, K-5 ve K-6 numunelerinin MAUD (Material Analyses Using Diffraction) programı kullanılarak Rietveld analizleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.2’de verilmiştir. Co:B oranı 1:2’den 1:5’e kadar iki adet kobalt borat fazından oluştuğu, 1:7 ve 1:10 Co:B oranında ise sadece kobalt piroborat fazından oluştuğu Rietveld analizi ile de doğrulanmıştır. İki fazdan oluşan numunelerden en yüksek kobalt

piroborat içeriğine sahip olan numune K-1 numunesidir. İki fazdan oluşan diğer numunelerde Co:B oranı arttıkça % kobalt piroborat miktarında önemli bir değişiklik olmadığı bulunmuştur.

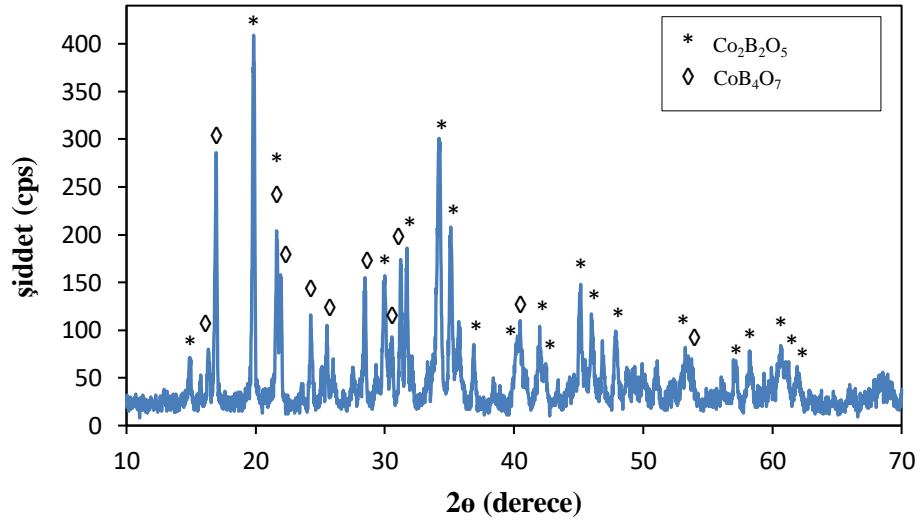
Çizelge 6.2. *CoCl₂.6H₂O* kullanılarak elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları

Numune Adı	Co:B Oranı	Sigma Değeri	CoB ₄ O ₇ (%)	Co ₂ B ₂ O ₅ (%)
K-1	1:2	1,221	37,43	62,57
K-2	1:3	1,489	44,03	55,97
K-3	1:4	1,473	38,34	61,66
K-4	1:5	1,609	38,13	61,87
K-5	1:7	1,175	----	100,0
K-6	1:10	1,464	0,41	99,59

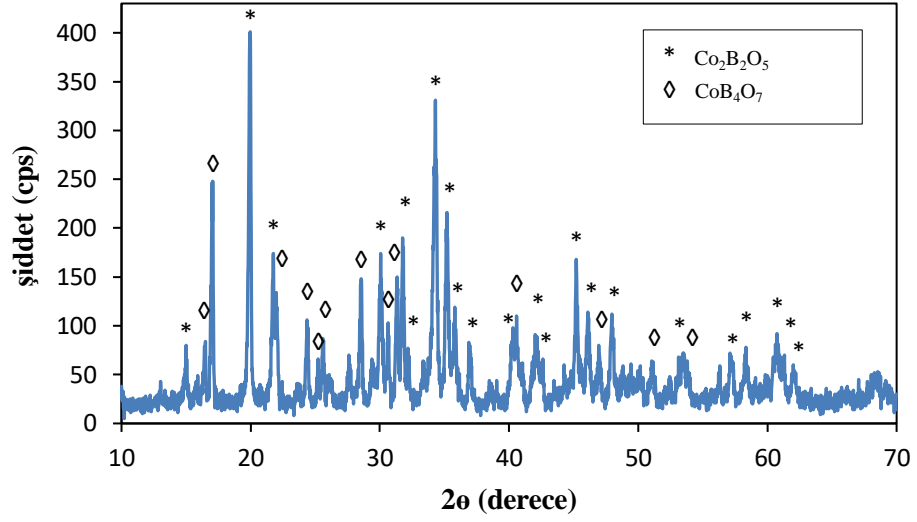
Çözeltilerin karıştırıldıkları reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. 1:4 Co:B oranında 35°C, 40°C ve 45°C sıcaklıkta yapılan deneylerden elde edilen numunelerin XRD paternlerinde (Şekil 6.22, Şekil 6.23 ve Şekil 6.24) de 25°C'deki reaksiyon sıcaklığı sonucundaki gibi iki adet kobalt borat bileşiğinin varlığı tespit edilmiştir. Bu numunelerin kobalt borat içerikleri belirlenmiş ve sonuçları Çizelge 6.3'de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklıkları kobalt borat bileşiklerinin miktarlarının değişmesine sebep olmuştur. CoB₄O₇ % miktarı artan reaksiyon sıcaklığıyla azalırken, Co₂B₂O₅ % miktarı artmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 45°C olduğunda en yüksek Co₂B₂O₅ miktarına (%54,29) ulaşılmaktadır. Farklı reaksiyon sıcaklığında yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında fazların sıcaklığa bağlı olarak minimum ve maksimum yapacak şekilde değişmektedir (Şekil 6.25).



Şekil 6.22. K-8 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı 35°C) XRD paterni



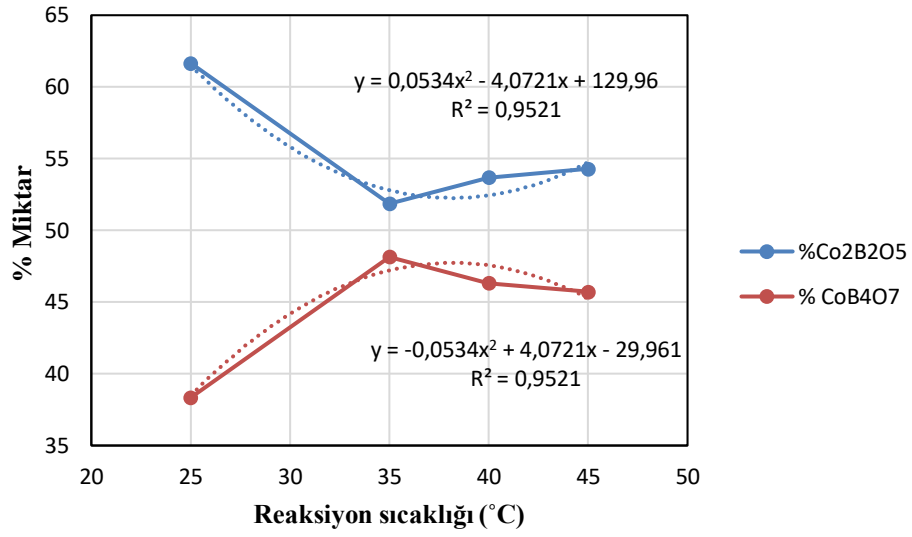
Şekil 6.23. K-9 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı 40°C) XRD paterni



Şekil 6.24. K-10 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı 45°C) XRD paterni

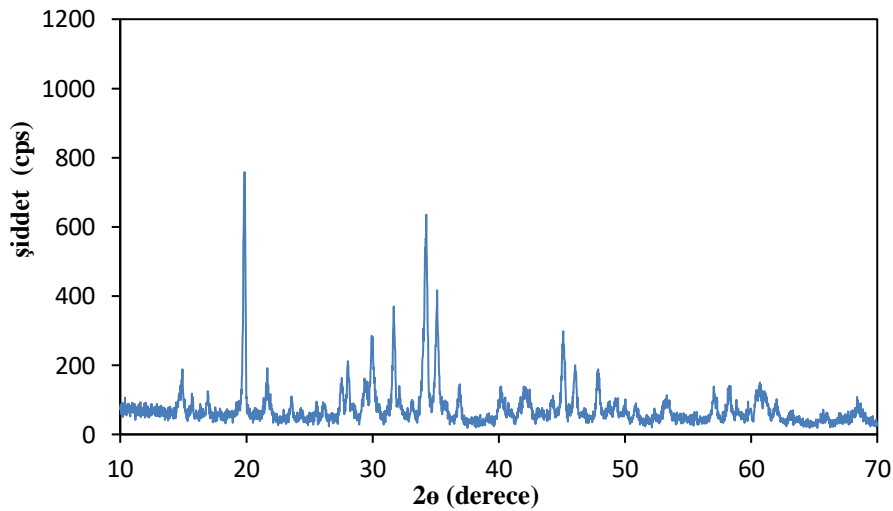
Çizelge 6.3. Co:B=1:4 olan farklı reaksiyon sıcaklıklarında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile yapılan deneylerden elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları

Numune Adı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Sigma Değeri	CoB_4O_7 (%)	$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (%)
K-8	35	1,108	48,14	51,86
K-9	40	1,168	46,31	53,69
K-10	45	1,440	45,71	54,29

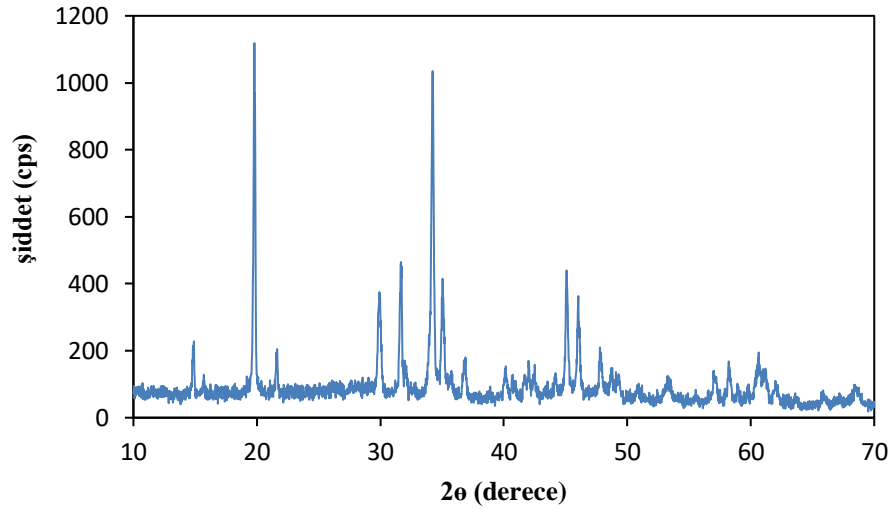


Şekil 6.25. *Co:B=1:4 oranında K-3 (25°C), K-7 (35°C), K-8 (40°C) ve K-9 (45°C) kobalt borat fazlarının sıcaklığa bağlı değişimi*

45°C reaksiyon sıcaklığında Co:B oranı 1:5 ve 1:7 olan deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen numunelerin XRD paternlerinde sadece JCPDS kart nolu 01-072-6704 kobalt piroborat fazının pikleri görülmüştür (Şekil 6.26, Şekil 6.27). 45°C’de yapılan numunelerinin Rietveld analiz sonuçlarına (Çizelge 6.4) göre Co:B oranının 1:7 olmasıyla numunenin içerdiği piroborat yüzdesi önemli ölçüde artmıştır. Hesaplanan kobalt piroborat miktarsal oranı (%97,28) en yüksek olan numune 1:7 Co:B oranında elde edilen numuneye aittir.



Şekil 6.26. *K-11 numunesinin XRD paterni*



Şekil 6.27. K-12 numunesinin XRD paterni

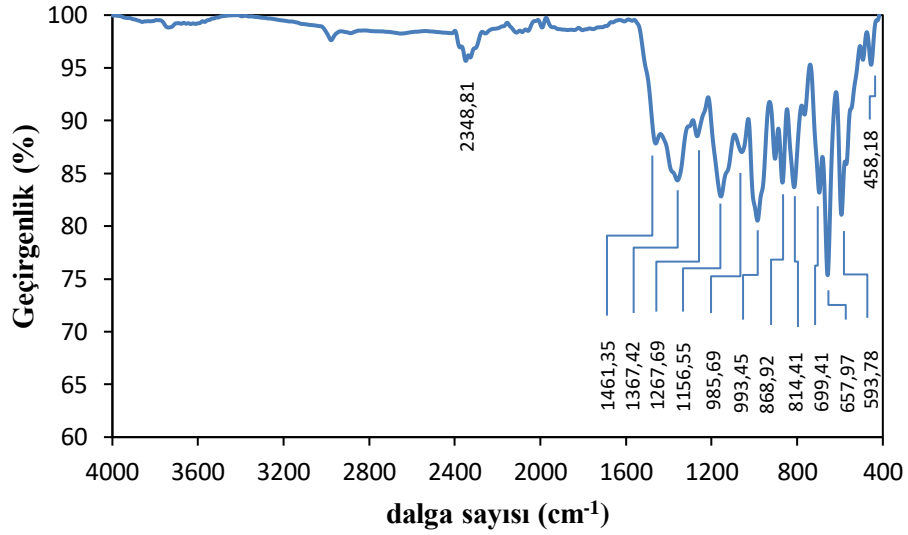
Çizelge 6.4. 45°C'de farklı Co:B oranlarında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile yapılan numunelerin Rietveld analizi

Numune Adı	Co:B oranı	Sigma Değeri	CoB_4O_7 (%)	$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (%)
K-10	1:4	1,440	45,71	54,29
K-11	1:5	1,999	6,77	93,23
K-12	1:7	1,689	2,72	97,28

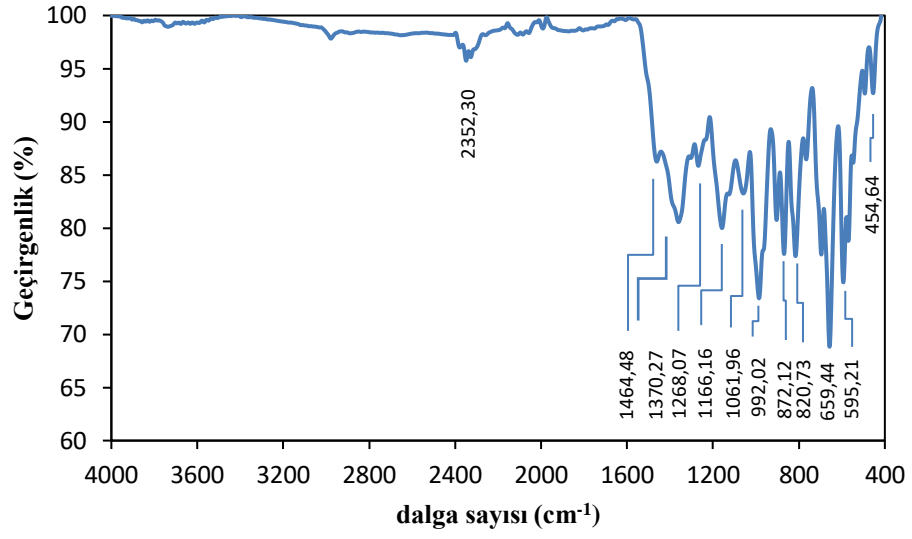
6.4.2. Yapı analizi sonuçları

Kobalt klorür heksahidrat kullanılarak, 1:2'den 1:10'a kadar olan Co:B oranlarında, elde edilen numunelerin FTIR spektrumları Şekil 6.28-Şekil 6.33'dedir. 2348-2352 cm^{-1} aralığında görülen pikler numunelerdeki adsorplanmış su moleküllerine işaret etmektedir (Abdelghany vd., 2014). K-1'den (Co:B=1:2) K-5'e (Co:B=1:5) kadar olan numunelerde iki tane kobalt borat fazına ait pikler bulunmaktadır. Pik şiddetleri fazların miktarlarına bağlı olarak değişmektedir. BO_3 grubu titreşim bantları (1424-1350 cm^{-1}) ve BO_4 (900-870 cm^{-1}) titreşim bantları şiddetleri fazların miktarları hakkında bilgi vermektedir. Kobalt tetraborat fazının miktarı Rietveld analiz sonuçlarına göre K-2'de daha fazladır. Şekil 6.34'de BO_4 bağlarına ait pik şiddetlerinin diğerlerinden daha büyük olması XRD sonuçlarını desteklemektedir.

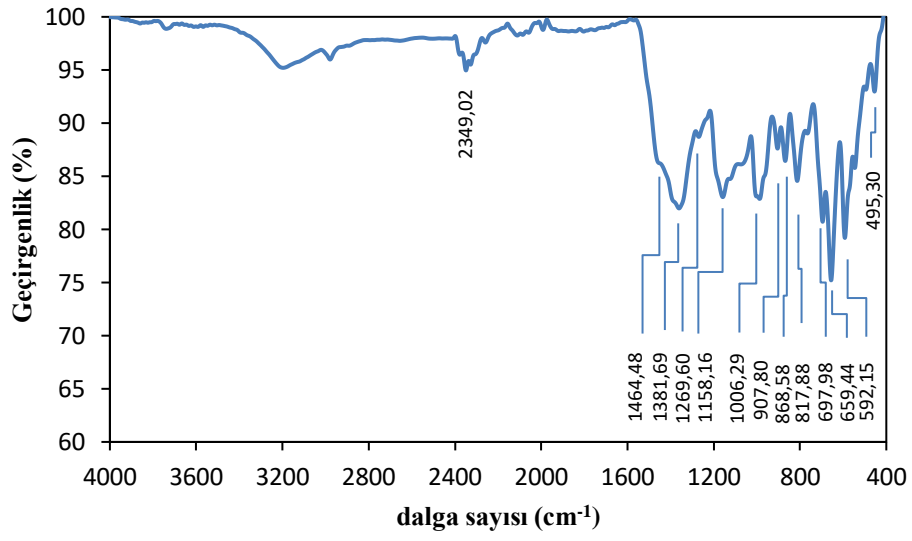
Co:B oranının 1:7 ve 1:10 olduğu K-5, K-6 numunelerinde FTIR piklerinin sayısı azalmıştır (Şekil 6.32 ve Şekil 6.33). Spektrumda sadece Co-O bağları ve BO_3 grubuna ait titreşimler mevcuttur. Co-O bağlarını gösteren titreşim pikleri 570, 584, 594, 663, 685 cm^{-1} 'dedir (Tang, Wang ve Chien, 2008; Mwenesongole, 2008, Habibi ve Parhizkar, 2014; Christoskova 1999). Staak, (1980) çeşitli tek kristal boratların FTIR spektrumlarını incelediği çalışmasında, kobalt piroboratın ($Co_2B_2O_5$) spektrumunda görülen piklerin 1452, 1377, 1247, 1155, 1006, 817, 752, 707, 674, 597, 526, 484 cm^{-1} dalga sayısında olduklarını belirtmiştir. Diğer bir çalışmada çeşitli boratların FTIR spektrumlarını inceleyen Weir ve Schroeder, (1964), kobalt piroborat piklerinin 1400, 1250, 1150, 1007, 817, 698, 693, 658, 587, 572 ve 449 cm^{-1} dalga sayısında görüldüğünü belirtmiştir.



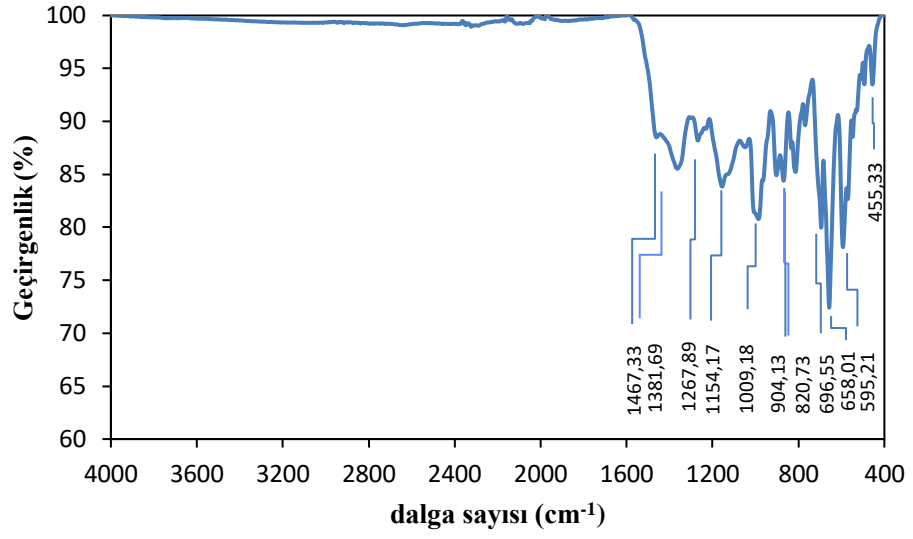
Şekil 6.28. K-1 numunesinin FTIR spektrumu



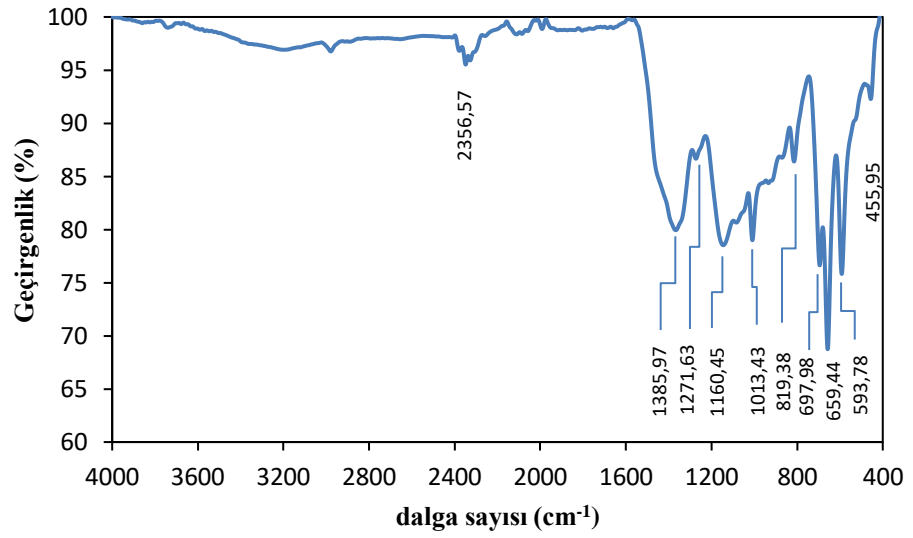
Şekil 6.29. K-2 numunesinin FTIR spektrumu



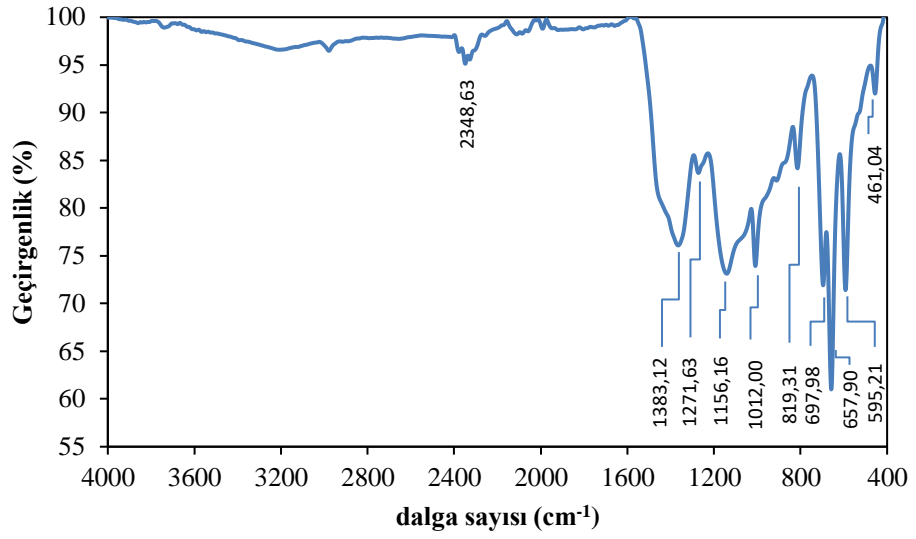
Şekil 6.30. K-3 numunesinin FTIR spektrumu



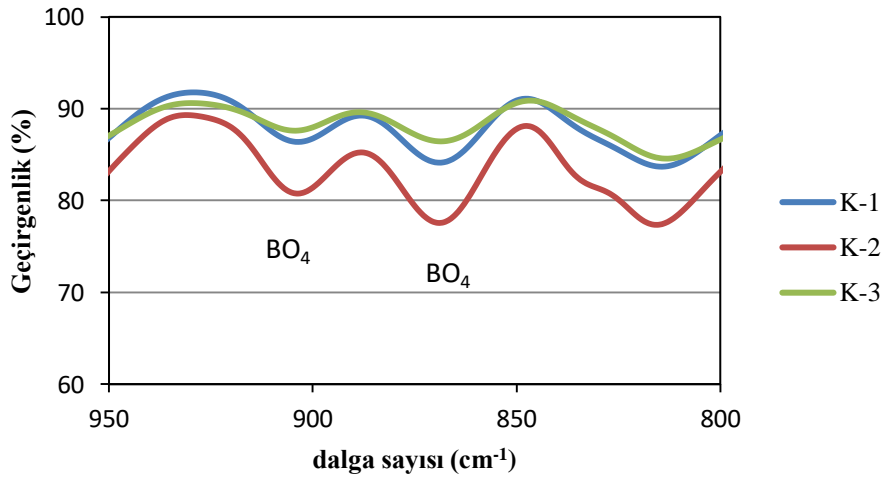
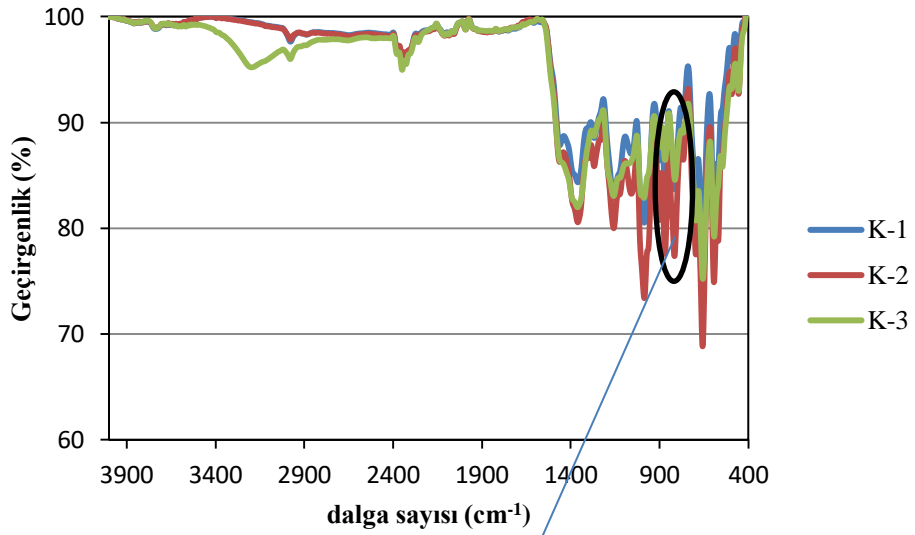
Şekil 6.31. K-4 numunesinin FTIR spektrumu



Şekil 6.32. K-5 numunesinin FTIR spektrumu

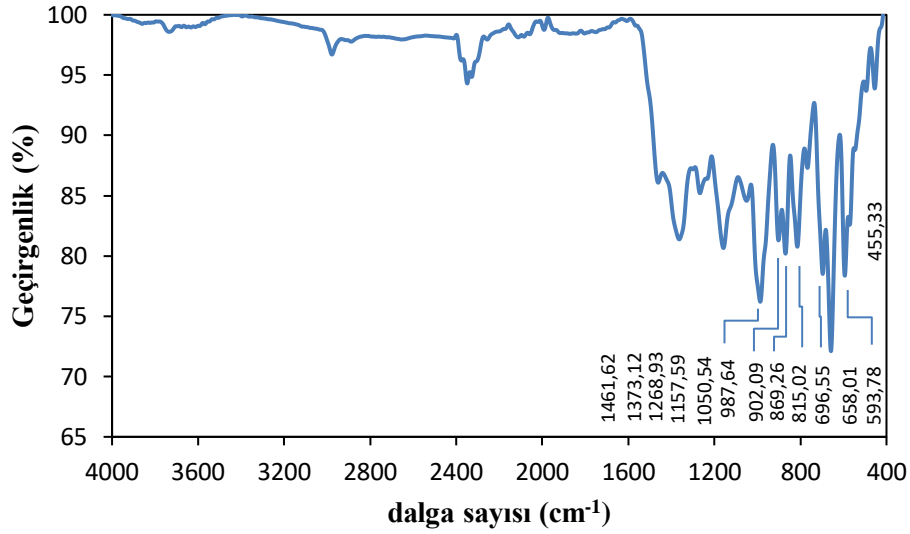


Şekil 6.33. K-6 numunesinin FTIR spektrumu

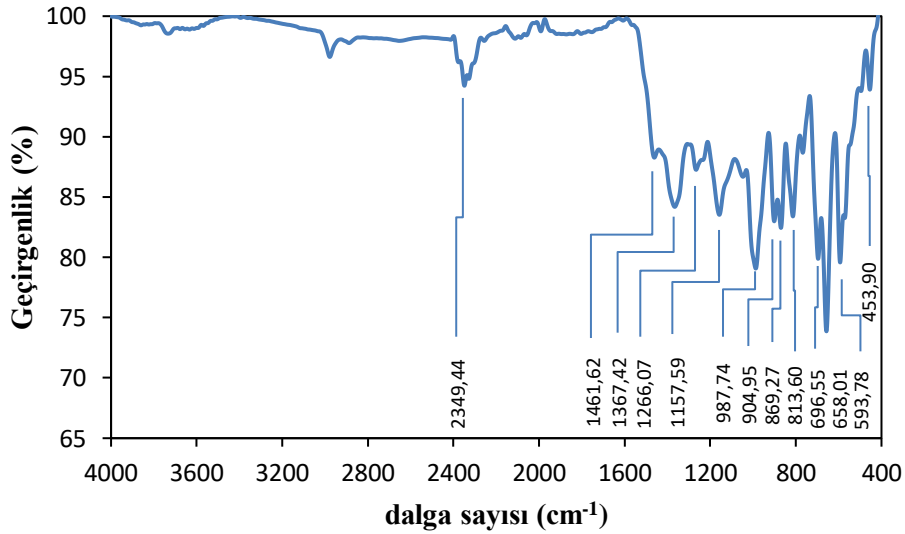


Şekil 6.34. İki faz içeren numunelerin karşılaştırmalı FTIR spektrumu

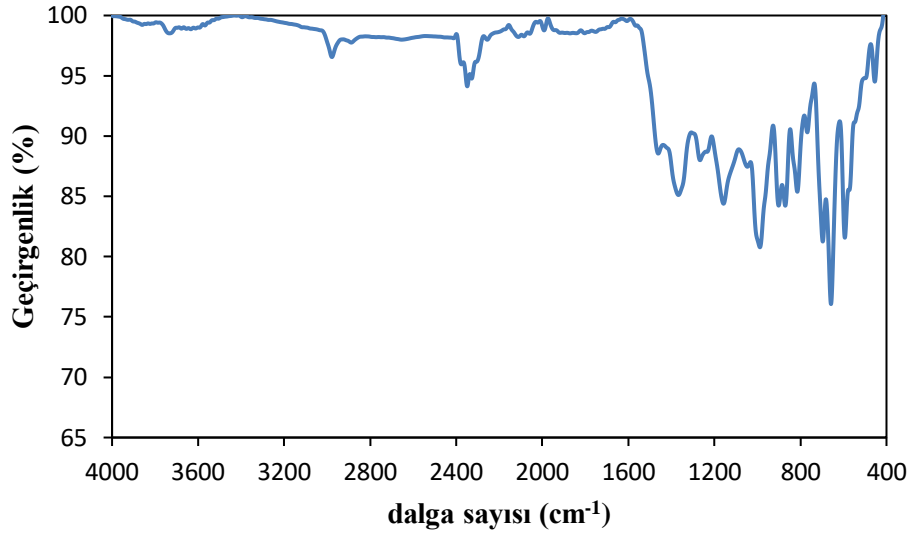
Kobalt klorür hegzahidrat kullanılarak, 1:4 Co:B oranında farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen K-8 (35°C), K-9 (40°C) ve K-10 (45°C) numunelerinin alınan FTIR spektrumları Şekil 6.35, Şekil 6.36 ve Şekil 6.37'dedir. Bu spektrumlarda, BO₄ ve BO₃ gruplarının ve Co-O bağlarının titreşim pikleri görülmüştür. Bu sonuç numunelerin iki kobalt borat fazından oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 6.35. K-8 numunesinin (35°C reaksiyon sıcaklığı) FTIR spektrumu

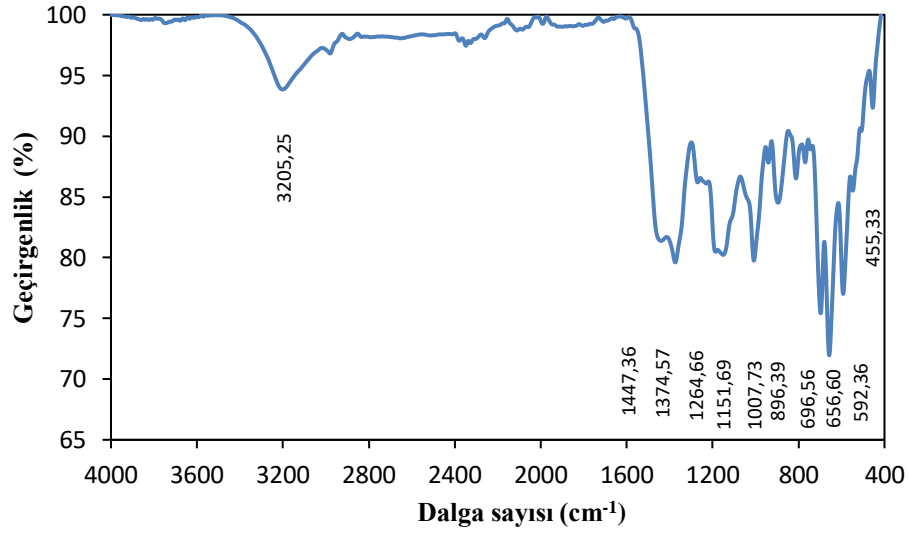


Şekil 6.36. K-9 numunesinin (40°C reaksiyon sıcaklığı) FTIR spektrumu

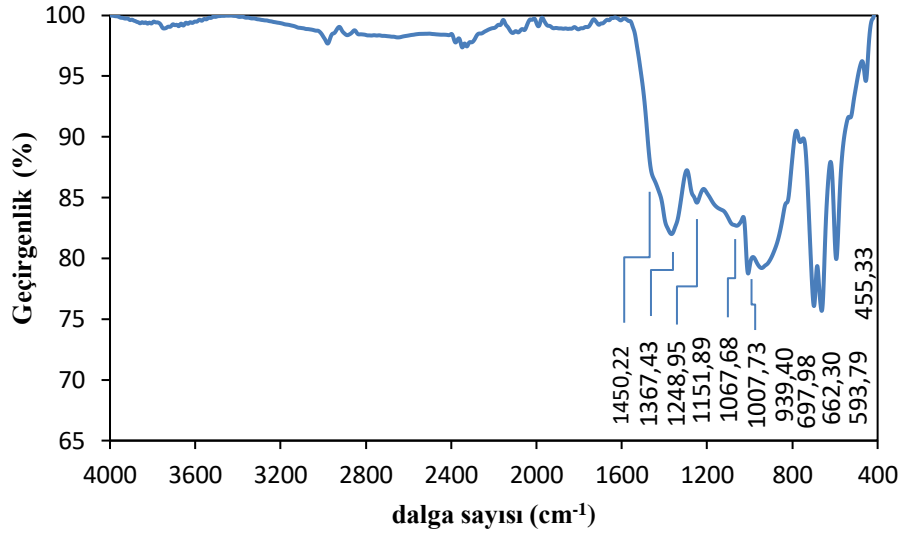


Şekil 6.37. K-10 numunesinin (45°C reaksiyon sıcaklığı) FTIR spektrumu

Kobalt klorür heksahidrat bileşiğiyle, Co:B oranının 1:5 ve 1:7 olduğu, 45°C reaksiyon sıcaklığında yapılan numunelerin FTIR spektrumları Şekil 6.38-6.39'dadır. Paternlerde BO₄ grubuna ait piklerin şiddetlerinin azalan Co:B oranıyla birlikte küçüldüğü görülmektedir.



Şekil 6.38. K-11 numunesinin FTIR spektrumu



Şekil 6.39. K-12 numunesinin FTIR spektrumu

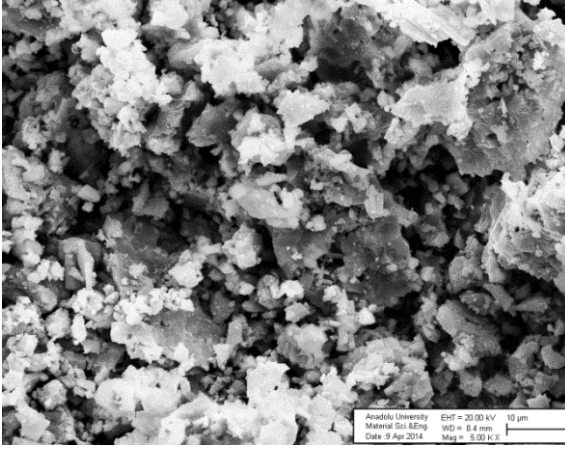
6.4.3. Mikro yapı analizi sonuçları

25°C'de reaksiyona tabi tutulan numunelerin mikro yapıları incelendiğinde (Şekil 6.40), iki tane farklı fazın olduğu net bir şekilde ayırt edilememektedir. Levha ve çubuğumsu morfolojiden oluşmuş bir mikro yapı birlikte görülmektedir. Tek fazlı yapının elde edildiği K-5 numunesinde ise farklı büyüklüklerde levha şeklinde oluşmuş yapının meydana geldiği belirlenebilmektedir. Kobalt piroborat mikro yapısının levhalardan oluştuğu ifade edilmektedir (Shi, Liu ve Yuan, 2011).

Aynı Co:B oranına sahip (1:4) numunelerin reaksiyon sıcaklığı artırıldığında mikroyapılarında önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Sadece levha kalınlıklarının biraz daha arttığı söylenebilir. Reaksiyon sıcaklığı 35°C (K-8) Şekil 6.41, 40°C (K-9) Şekil 6.42 ve 45°C (K-10) Şekil 6.43'de numunelerin mikro yapıları görülmektedir.

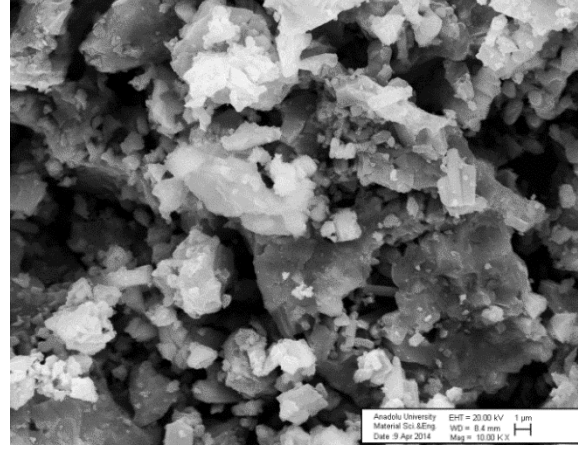
Reaksiyon sıcaklığı 45°C olan Co:B=1:5 olan numunenin mikroyapısı Şekil 6.44'dedir. Rietveld faz analizine göre %93,23 piroborat fazından oluştuğu hesaplanmıştır. Levha ve çubuğumsu morfolojiden oluşmuş bir mikro yapı birlikte görülmektedir. Aynı reaksiyon sıcaklığında Co:B oranı 1:7 olduğunda Rietveld analizi sonucunda piroborat oranı %97,28 bulunmuştur. Şekil 6.45'de mikroyapının piroborat levhalarından oluştuğu ve az miktarda tetraboratın yapıda yer aldığı belirlenebilmektedir. Kobalt piroborat fazının daha yüksek olan numunelerde çubuksu formların azaldığı/kaybolduğu görülmektedir.

Büyütme: 5kx

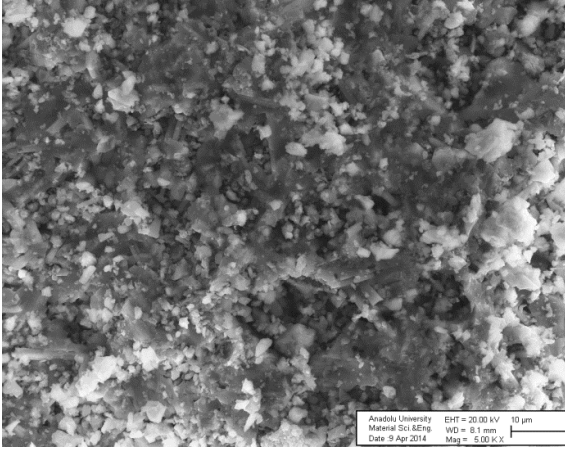


a)

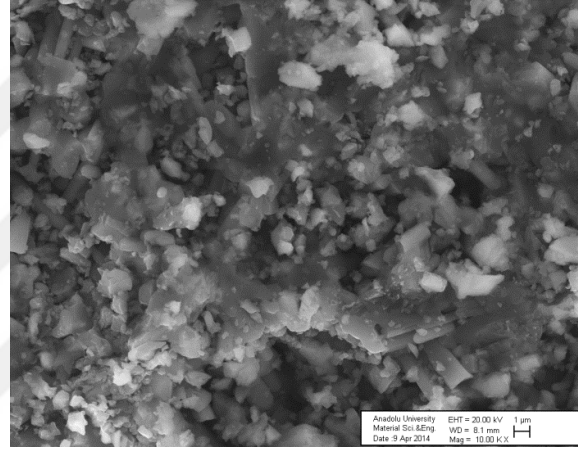
Büyütme: 10 kx



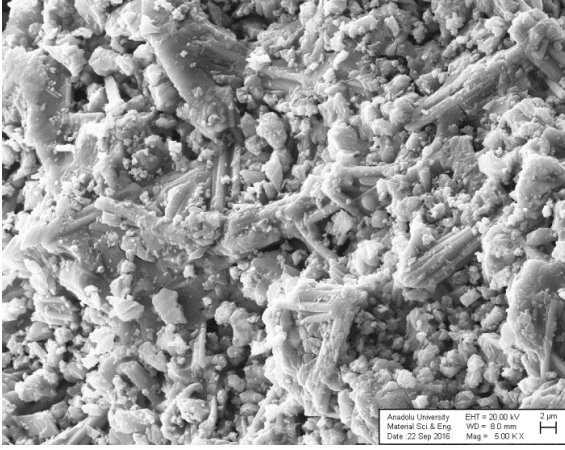
b)



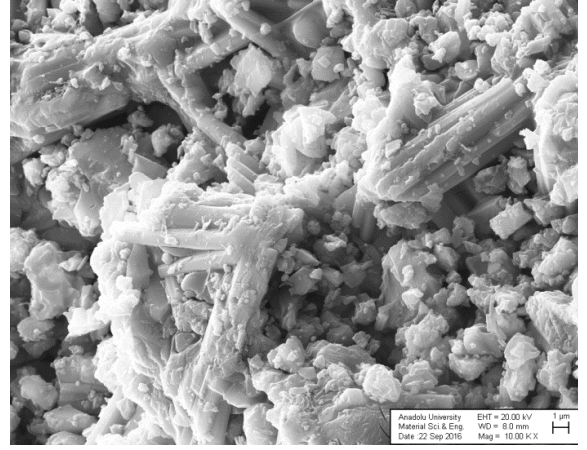
c)



d)

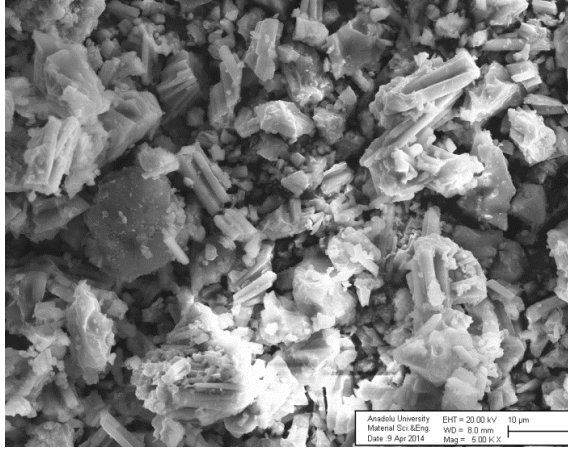


e)

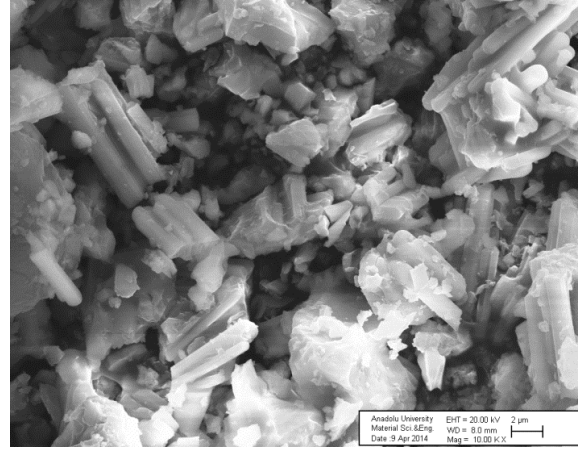


f)

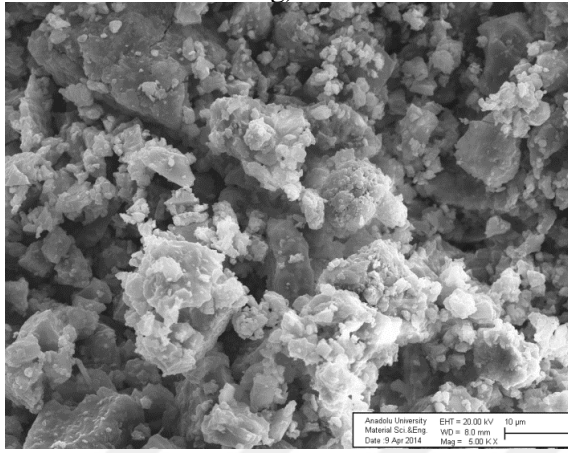
Şekil 6.40. a, b)K-1, c, d)K-2, e, f)K-3numunelerine ait SEM görüntüleri



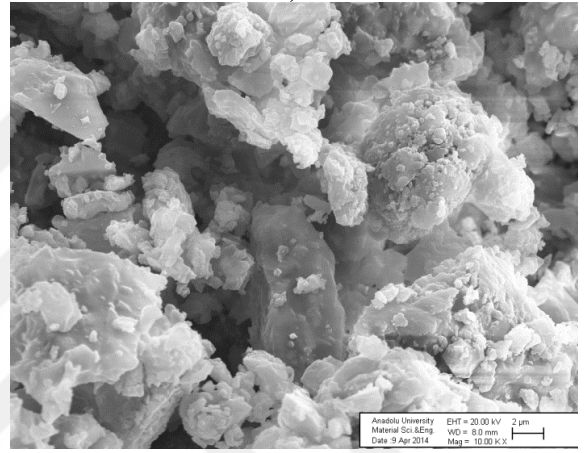
g)



h)

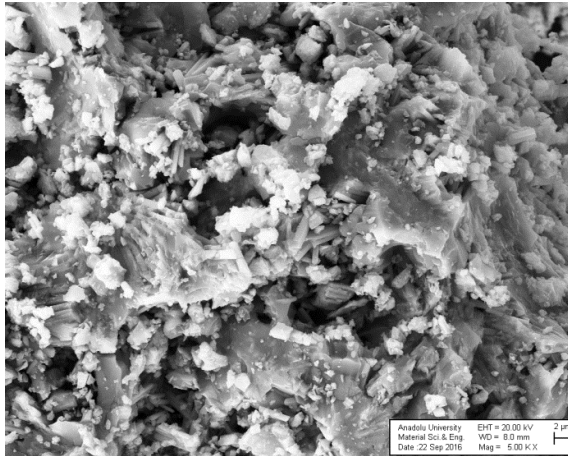


i)

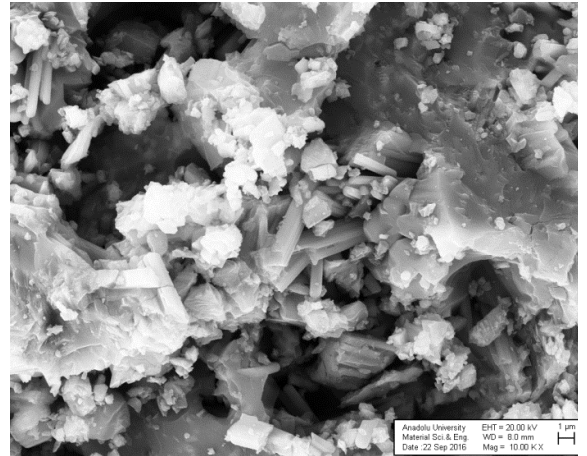


j)

Şekil 6.40. (devam) g, h) K-4, i, j) K-5 numunelerine ait SEM görüntüleri

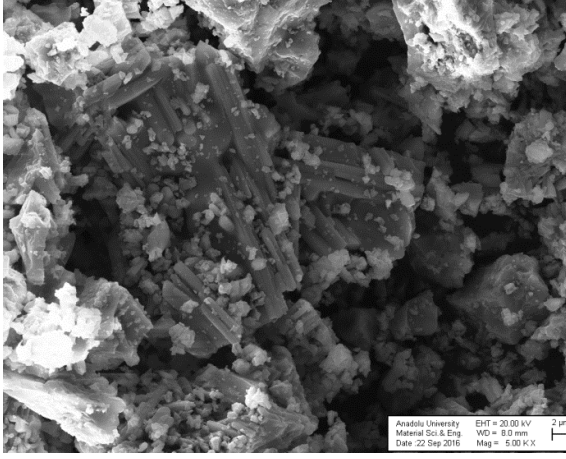


Büyütme: 5kx

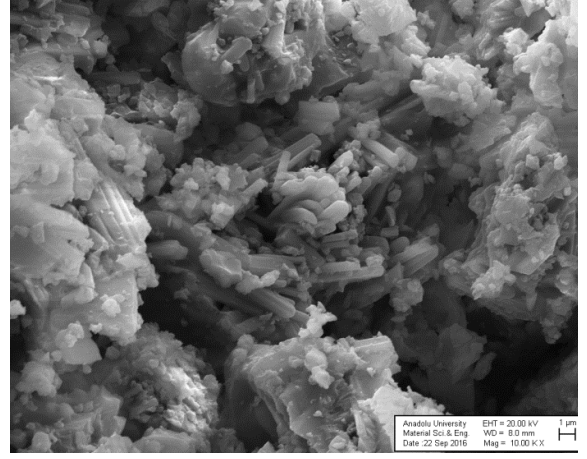


Büyütme: 10 kx

Şekil 6.41. K-8 numunesine ait SEM görüntüleri

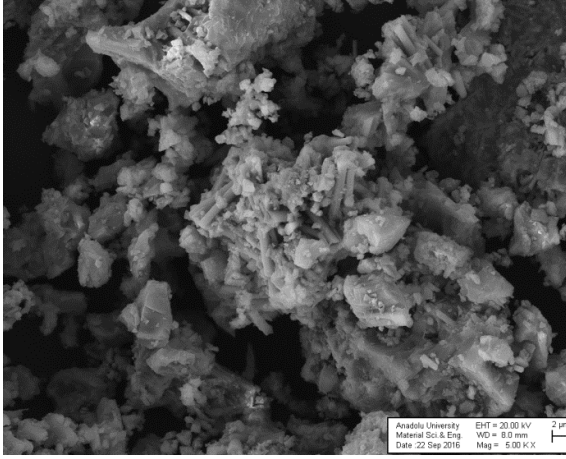


Büyütme: 5kx

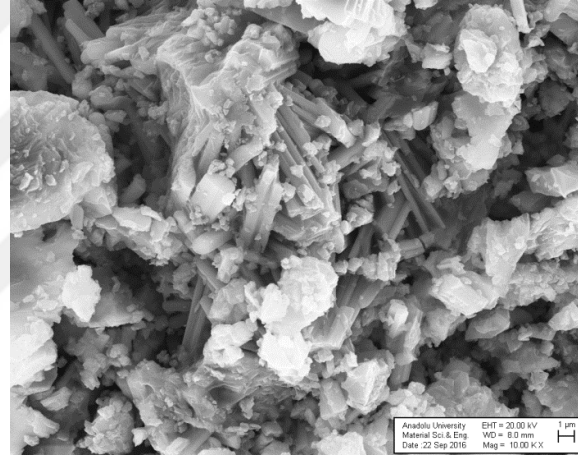


Büyütme: 10kx

Şekil 6.42. K-9 numunesine ait SEM görüntüleri

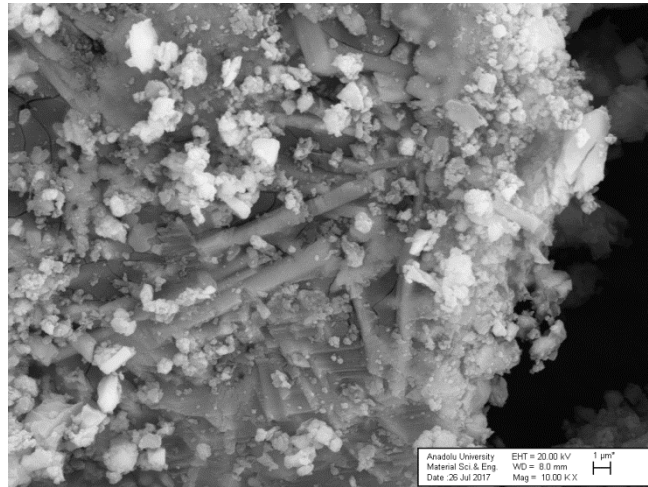


Büyütme: 5kx

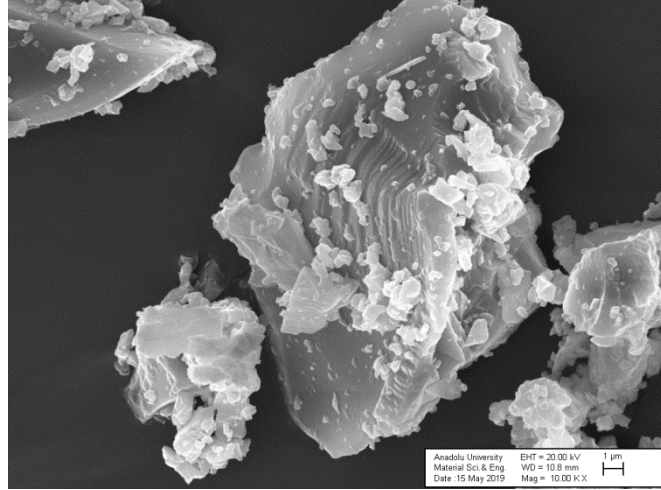


Büyütme: 10 kx

Şekil 6.43. K-10 numunesine ait SEM görüntüleri



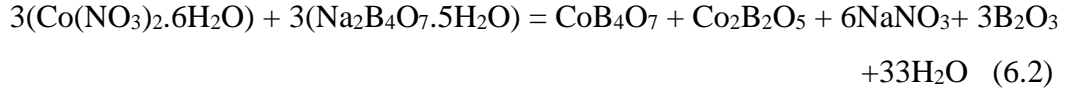
Şekil 6.44. K-11 numunesine ait SEM görüntüsü (Büyütme: 10 kx)



Şekil 6.45. K-12 numunesine ait SEM görüntüsü (Büyütme: 10 kx)

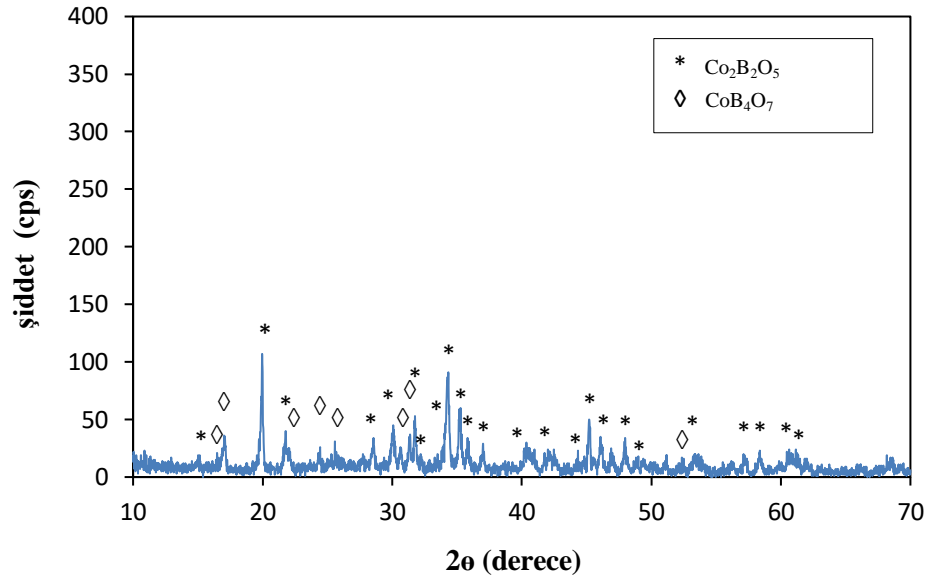
6.5. Kobalt Nitrat Hekzahidrat ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

Kobalt nitrat hekzahidrat ile boraks pentahidratın çözeltilerinin reaksiyonu sonucu kobalt borat bileşiklerinin oluşumuna ait teorik reaksiyon Eşitlik 6.2'dedir. Hangi kobalt borat bileşiğinin ne miktarda oluşacağı reaksiyonda bulunan bileşiklerin miktarlarına bağlı olarak değişmektedir.

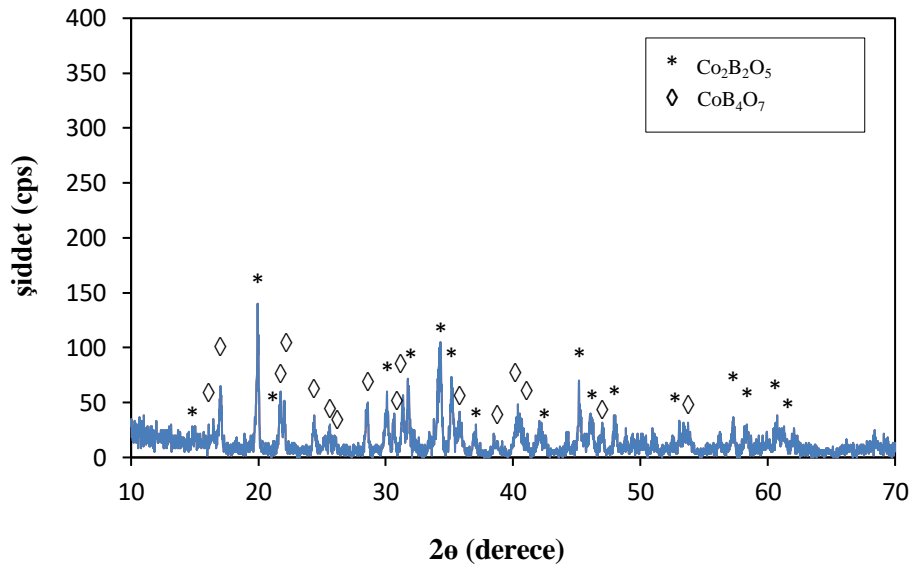


6.5.1. Minerolojik analiz sonuçları

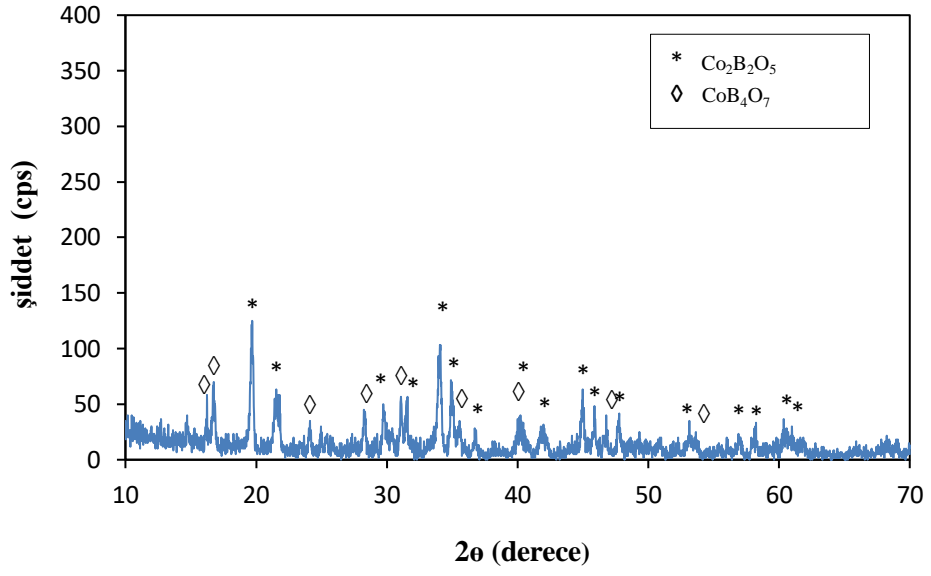
Kobalt nitrat hekzahidrat ile yapılan deneylerde Yöntem 1, reaksiyon sıcaklığı 25°C, 35°C, 40°C ve 45°C, Co:B 1:2'den 1:10'a kadar deneyler yapılarak numunelerin XRD paternleri alınarak içerdiği fazlar tespit edilmiştir. Co:B oranının 1:2-1:4 arasında olduğu deneylerin XRD paternlerinde mevcut fazlar, JCPDS kart no: 01-072-6704 kobalt piroborat ve JCPDS kart no: 01-072-6702 kobalt tetraborat fazlarıdır (Şekil 6.46-6.51). Co:B oranının 1:5 ve daha düşük değerlerinde (N-4, N-5, N-6 numunelerinde) kobalt tetraborata ait piklerin tespit edilemediği belirlenmiştir. Rietveld analiz sonuçlarına göre kobalt piroborat miktarı %100 civarındadır (Çizelge 6.5).



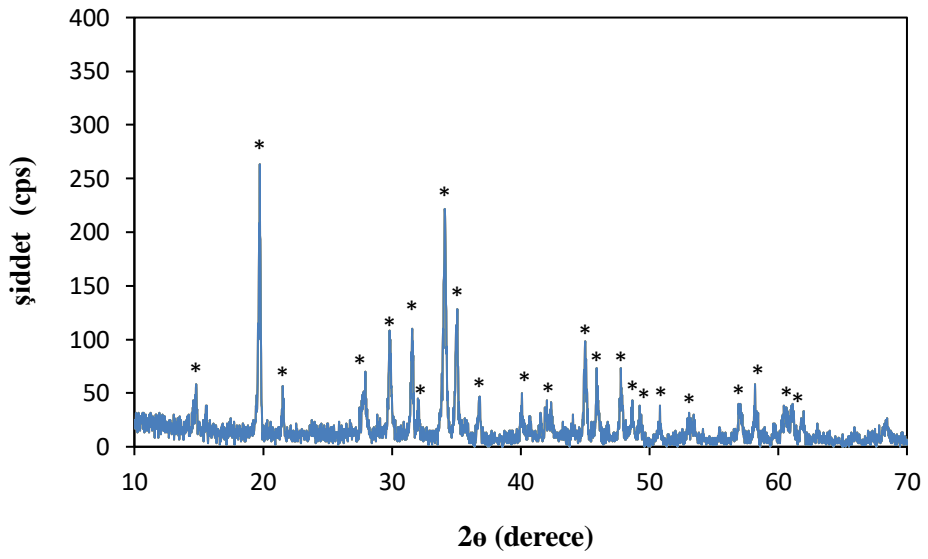
Şekil 6.46. N-1 numunesinin XRD paterni



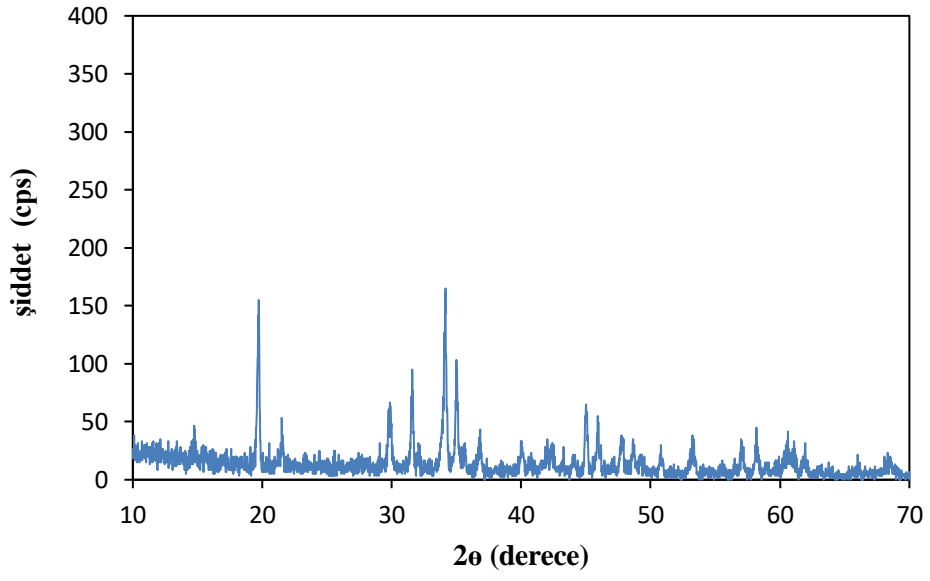
Şekil 6.47. N-2 numunesinin XRD paterni



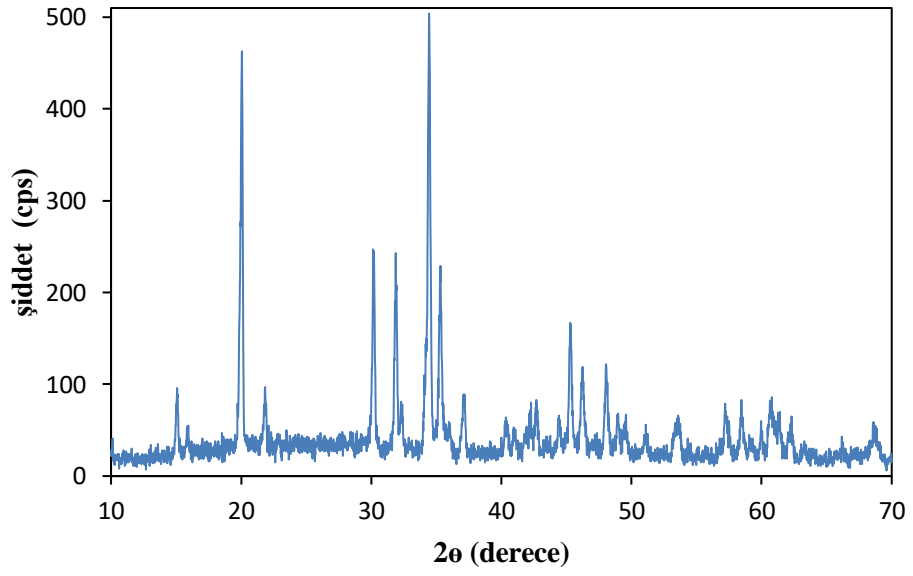
Şekil 6.48. N-3 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.49. N-4 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.50. N-5 numunesinin XRD paterni

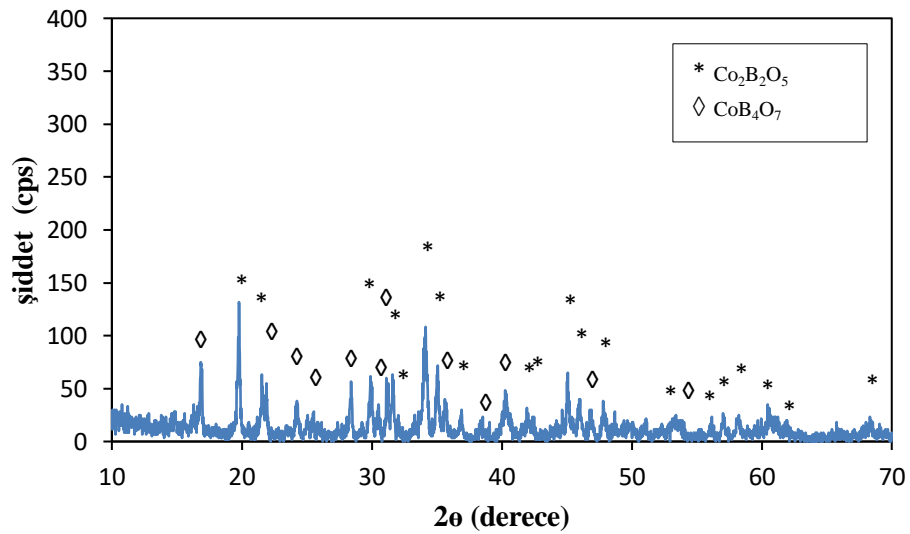


Şekil 6.51. N-6 numunesinin XRD paterni

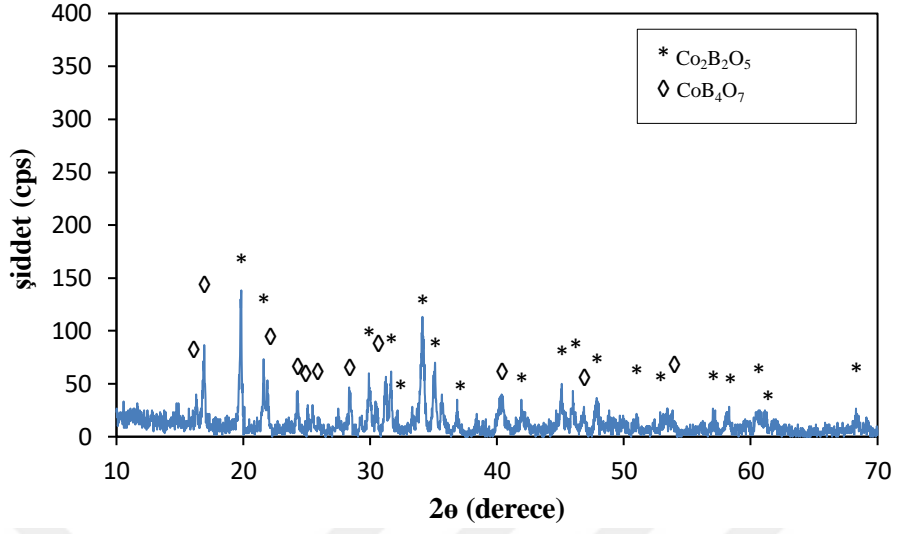
Çizelge 6.5. $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ öncülü kullanılarak elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları

Numune Adı	Co:B Oranı	Sigma Değeri	CoB_4O_7 (%)	$Co_2B_2O_5$ (%)
N-1	1:2	1,182	39,43	60,57
N-2	1:3	1,472	46,29	53,71
N-3	1:4	1,436	41,96	58,04
N-4	1:5	1,522	0	100
N-5	1:7	1,393	0	100
N-6	1:10	2,118	1,77	98,23

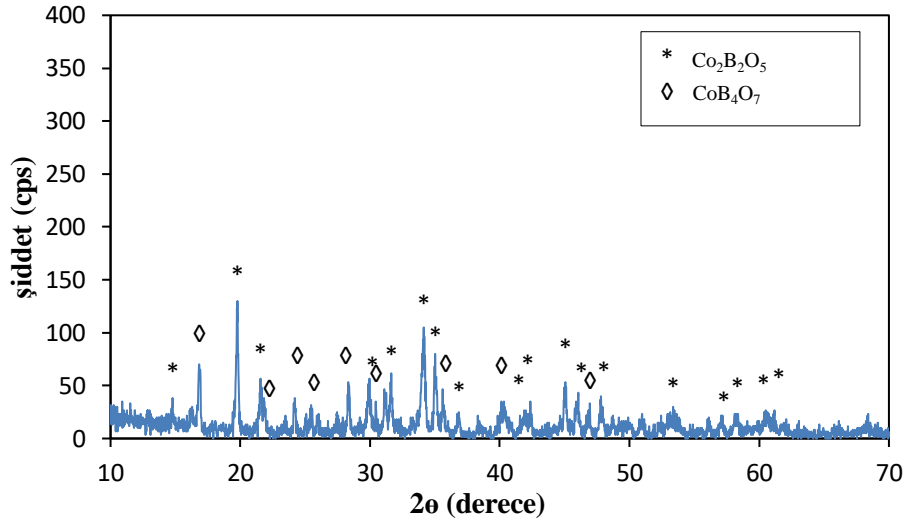
Deneylerin gerçekleştirildiği sıcaklığın elde edilen numunelere etkisinin incelenmesi amacıyla, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ için Co:B=1:4 oranında, 35°C, 40°C ve 45°C sıcaklıkta yapılan deneyler, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılarak yinelenmiştir. Elde edilen numunelerin XRD paternleri Şekil 6.52, Şekil 6.53 ve Şekil 6.54'dedir. Seçilen sıcaklıklarda elde edilen numunelerin XRD paternlerinde kobalt piroborat ve kobalt tetraborat fazlarının piklerini içerdiği görülmüştür. Elde edilen numunelerde varlığı tespit edilen fazların numunelerde bulunma oranlarını hesaplamak için yapılan Rietveld analizi sonuçları Çizelge 6.6'da verilmiştir. Numunelerden en yüksek kobalt piroborat oranına sahip olan numune, 45°C'de yapılan deneyden elde edilen numunedir.



Şekil 6.52. N-7 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı:35°C) XRD paterni



Şekil 6.53. N-8 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı:40°C) XRD paterni

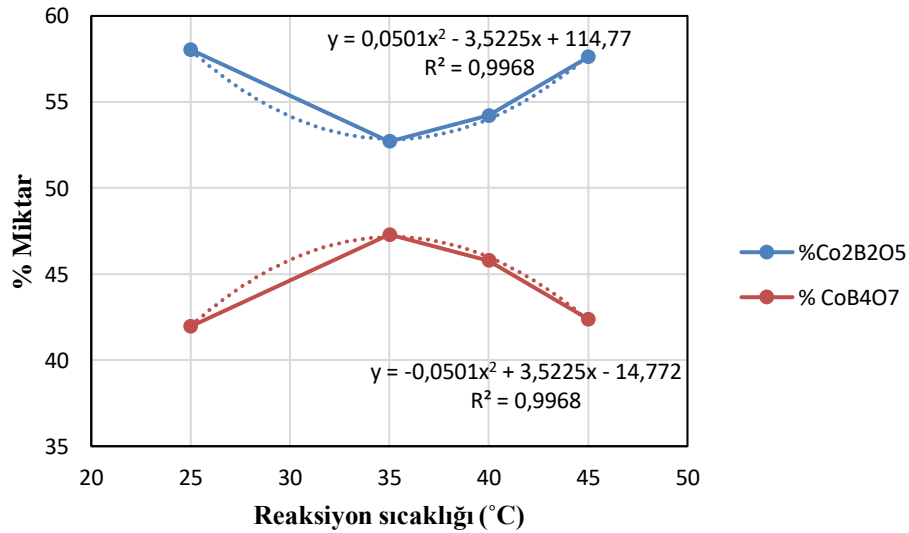


Şekil 6.54. N-9 numunesinin (reaksiyon sıcaklığı:45°C) XRD paterni

Çizelge 6.6. Farklı deney sıcaklıklarında, Co:B=1:4 oranı, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile yapılan numunelerin Rietveld analizi sonuçları

Numune Adı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Sigma Değeri	CoB_4O_7 (%)	$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (%)
N-7	35	1,383	47,30	52,70
N-8	40	1,419	45,79	54,21
N-9	45	1,440	42,38	57,62

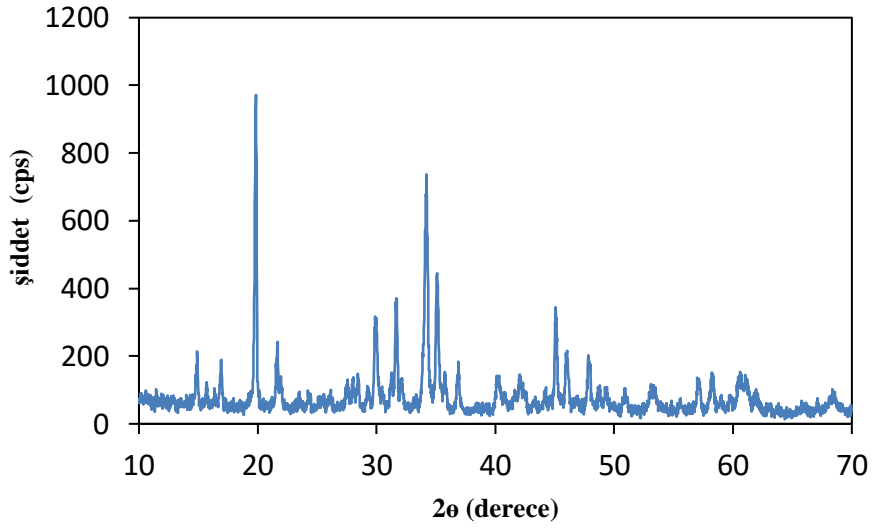
Reaksiyon sıcaklıkları, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığında $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'dakine benzer şekilde kobalt borat bileşiklerinin miktarlarının değişmesine sebep olmuştur. İki fazın olduğu numunelerde, CoB_4O_7 miktarı reaksiyon sıcaklığının 35°C'ye yükselmesiyle artmakta, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ miktarı ise reaksiyon sıcaklığının 35°C'ye yükselmesiyle azalmaktadır (Şekil 6.55). Reaksiyon sıcaklığı 45°C olduğunda en yüksek $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ miktarına (%57,62) ulaşılmaktadır.



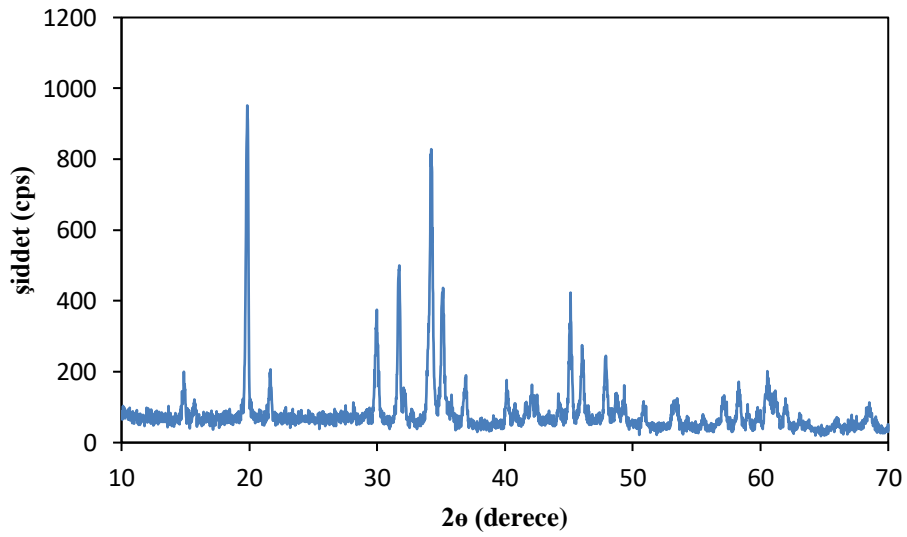
Şekil 6.55. Co:B=1:4 oranında N-3 (25°C), N-7 (35°C), N-8 (40°C) ve N-9 (45°C) borat fazlarının sıcaklığa bağlı değişimi

Kobalt nitrat heksahidrat kullanılarak 45°C reaksiyon sıcaklığında, 1:5 ve 1:7 Co:B oranlarında yapılan deneylerden elde edilen numunelerin XRD paternlerinde sadece JCPDS kart nolu 01-072-6704 kobalt piroborat fazının pikleri görülmüştür (Şekil

6.56, Şekil 6.57). Numunelerinin Rietveld analiz sonuçlarına (Çizelge 6.7) göre hesaplanan kobalt piroborat miktarsal oranı (%99,74) en yüksek olan numune 1:7 Co:B oranında elde edilen numuneye aittir.



Şekil 6.56. N-10 numunesinin XRD paterni



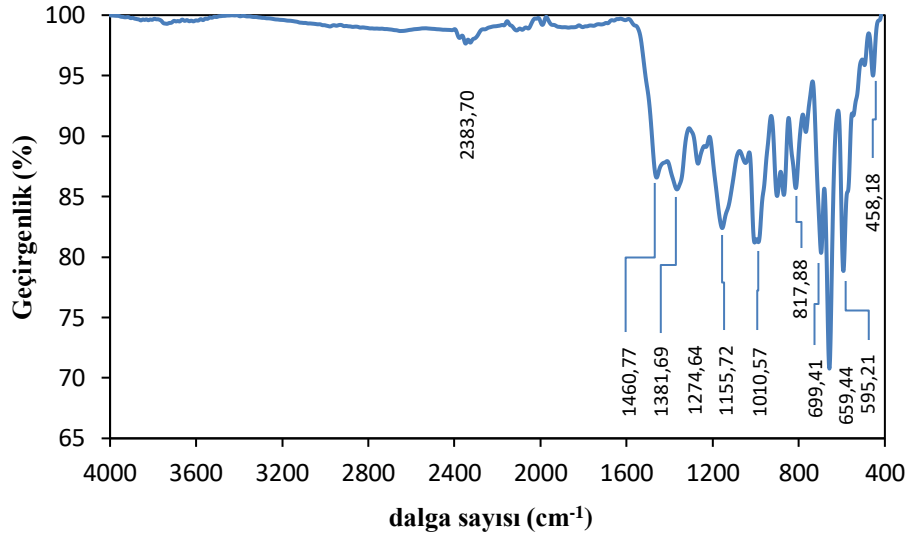
Şekil 6.57. N-11 numunesinin XRD paterni

Çizelge 6.7. 45°C’de farklı Co:B oranlarında $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ile yapılan numunelerin Rietveld analizi sonuçları

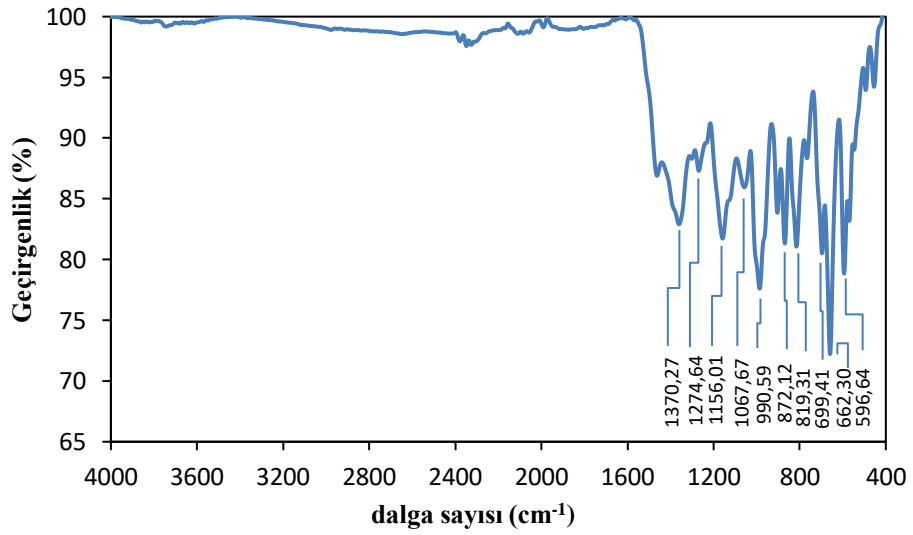
Numune Adı	Co:B oranı	Sigma Değeri	CoB ₄ O ₇ (%)	Co ₂ B ₂ O ₅ (%)
N-9	1:4	1,440	42,38	57,62
N-10	1:5	1,708	17,38	82,62
N-11	1:7	1,713	0,26	99,74

6.5.2. Yapı analizi sonuçları

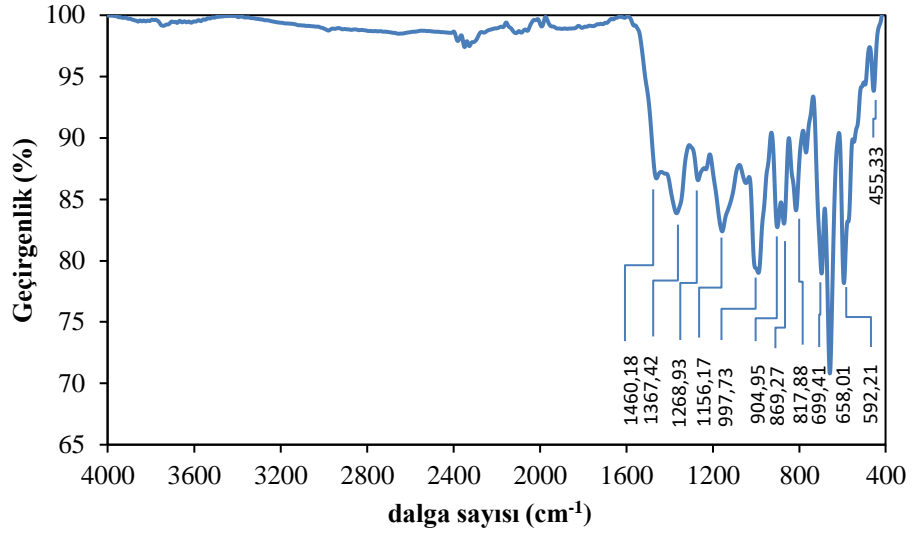
Kobalt nitrat heksahidrat kullanılarak 1:2’den 1:7’e kadar Co:B oranlarında yapılan deneylerden elde edilen numunelerin FTIR spektrumları Şekil 6.58-6.62’de verilmiştir. Kobalt piroborat (Co₂B₂O₅) bileşiği BO₃ gruplarından, kobalt tetraborat fazı BO₃ ve BO₄ gruplarından oluşabilir (Kynrim, 2008). Dolayısıyla BO₄ grubunun varlığı numunede kobalt tetraborat (CoB₄O₇) fazının bulunduğu işaret etmektedir. N-1 (Co:B=1:2), N-2 (Co:B=1:3) ve N-3 (Co:B=1:4) numunelerin FTIR spektrumlarında (Şekil 6.58-6.60) BO₄ ve BO₃ gruplarına ait titreşim pikleriyle birlikte, Co-O bağı titreşimlerine ait pikler görülmüştür. 1:5 Co:B oranıyla birlikte spektrumların sadeleştiği, önceki numunelerdeki BO₄ grubuna ait titreşimlerin pik şiddetlerinin azaldığı/oluşmadığı görülmüştür. Her iki B-O grubunu (BO₃ ve BO₄) içeren numunelerin (N-1, N-2, N-3) kobalt tetraborat ve kobalt piroborat bileşiklerinden oluştuğunu, BO₄ grubunu içermeyen numunelerin (N-4, N-5) sadece kobalt piroborat fazından oluştuğunu söylemek mümkündür (Şekil 6.61, Şekil 6.62). Bu spektrumlarda piklerin görüldüğü dalga sayıları literatürde kobalt piroborata ait olduğu belirtilen spektrumda görülen piklerle uyusmaktadır (Weir ve Schroeder, 1964).



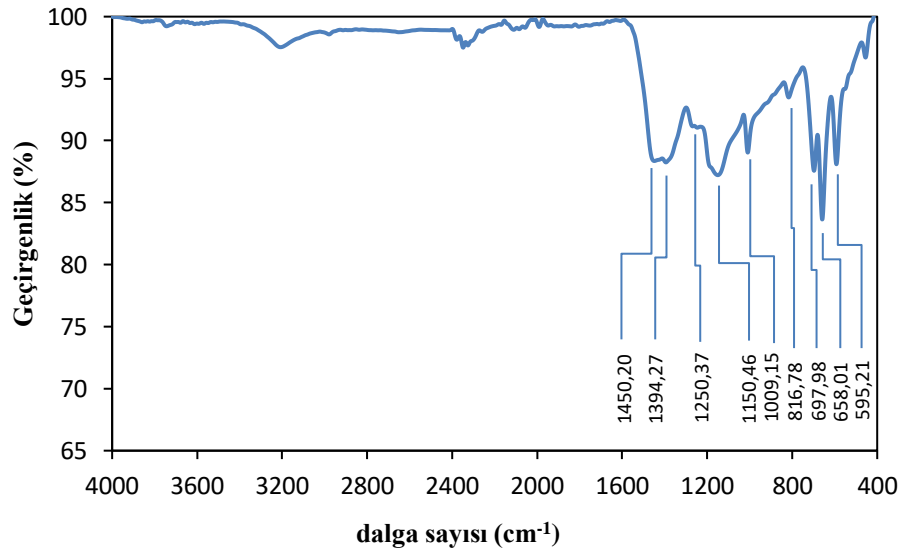
Şekil 6.58. N-1 numunesinin FTIR spektrumu



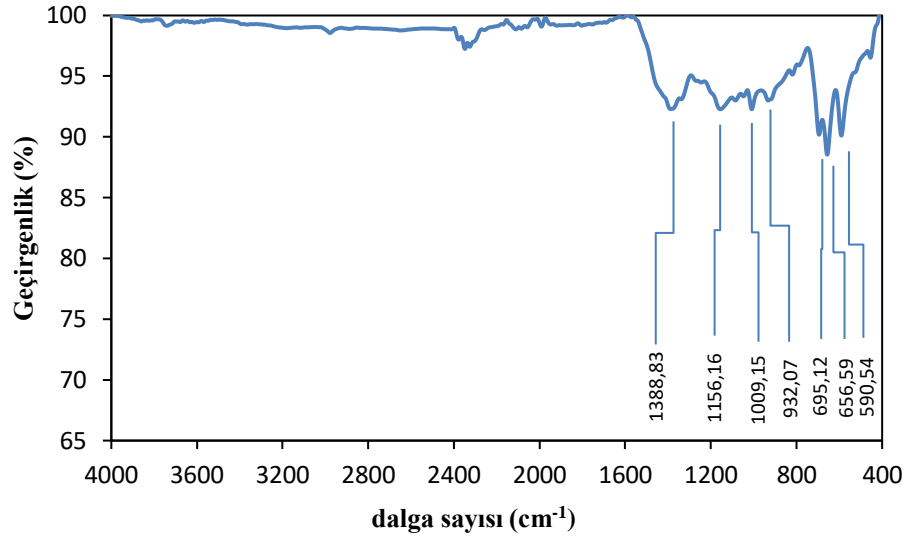
Şekil 6.59. N-2 numunesinin FTIR spektrumu



Şekil 6.60. N-3 numunesinin FTIR spektrumu

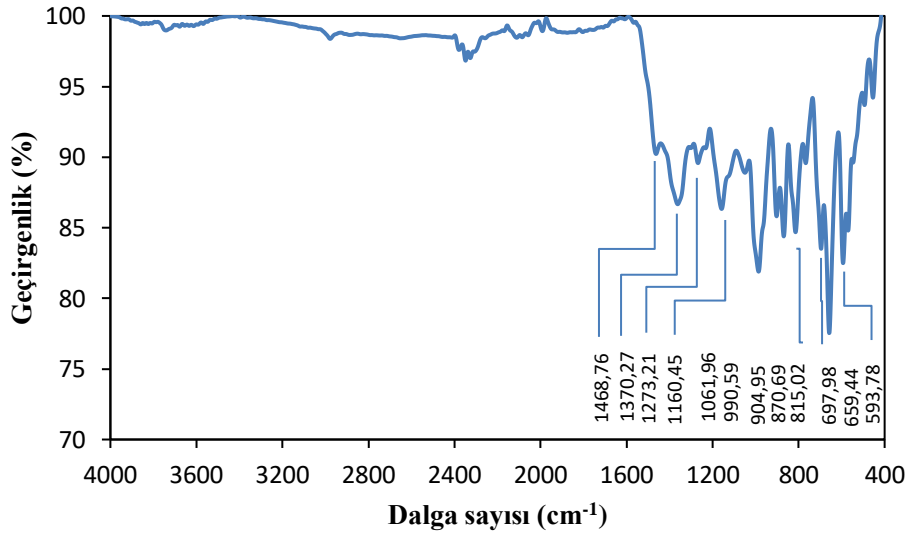


Şekil 6.61. N-4 numunesinin FTIR spektrumu

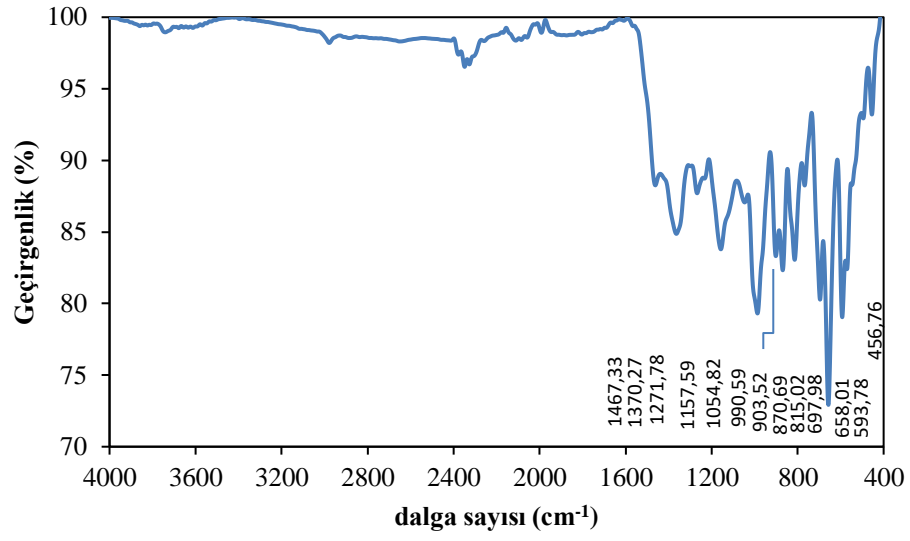


Şekil 6.62. N-5 numunesinin FTIR spektrumu

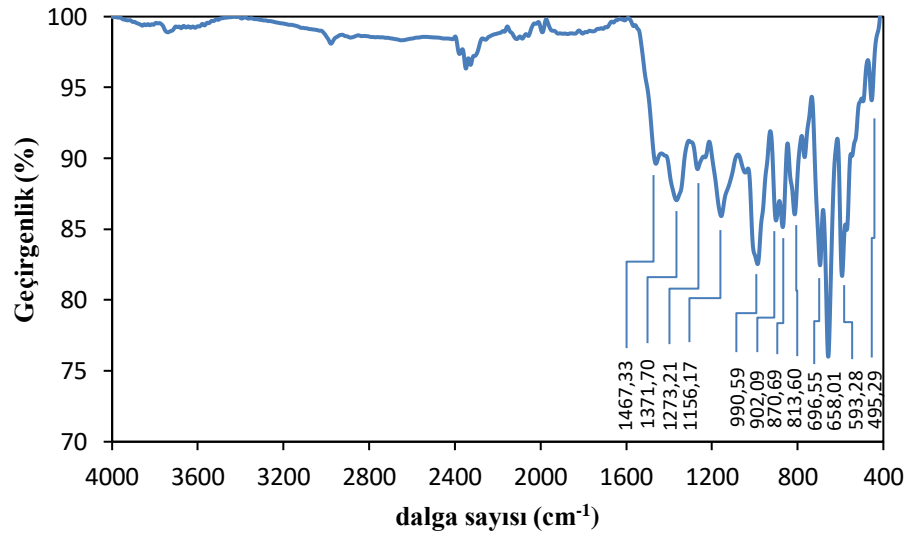
Kobalt nitrat hekzahidrat kullanılarak farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen numunelerin N-7 (35°C), N-8 (40°C) ve N-9 (45°C) alınan FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 6.63, Şekil 6.64 ve Şekil 6.65’de verilmiştir. Bu spektrumlarda, BO₄ ve BO₃ gruplarına ait titreşim pikleri ve Co-O bağlarına ait titreşim pikleri görülmüştür. Bu sonuç numunelerin kobalt piroborat ve kobalt tetraborat fazından oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 6.63. N-7 numunesinin FTIR spektrumu

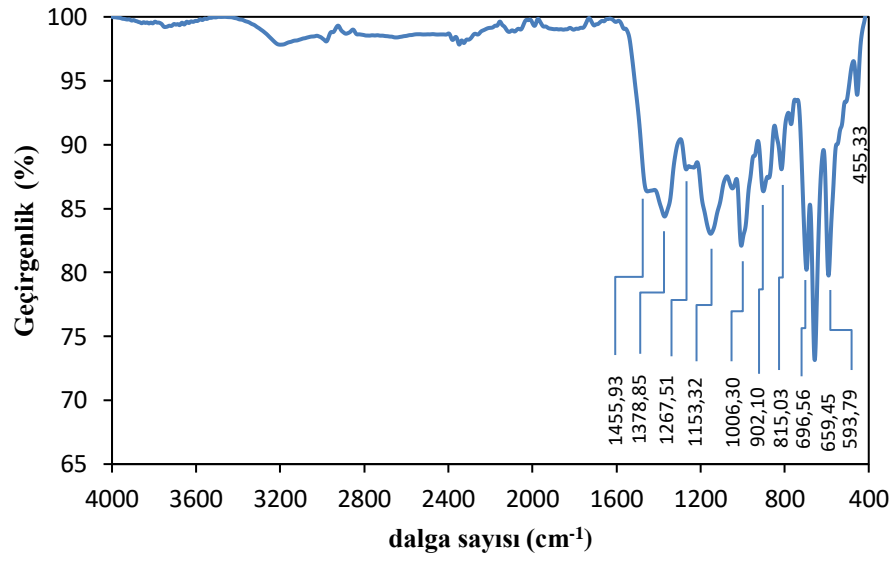


Şekil 6.64. N-8 numunesinin FTIR spektrumu

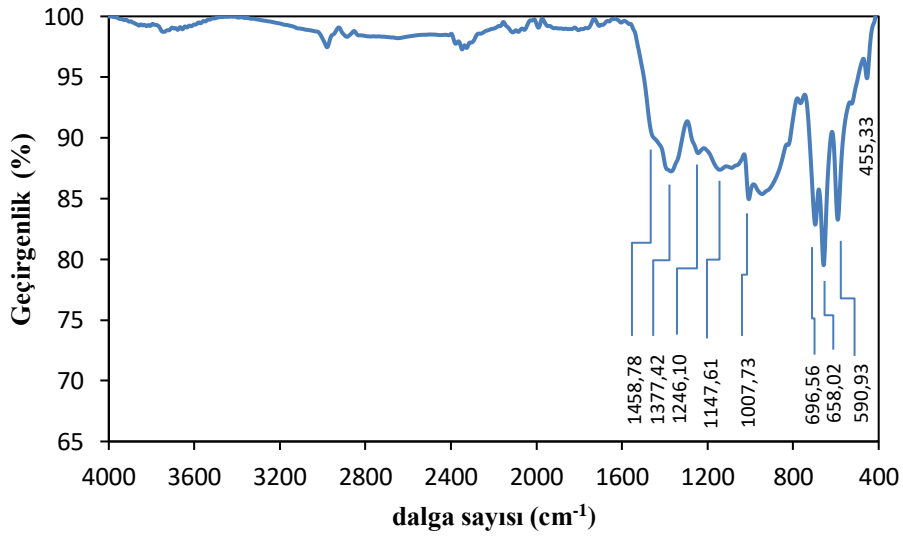


Şekil 6.65. N-9 numunesinin FTIR spektrumu

45°C reaksiyon sıcaklığında 1:5 ve 1:7 Co: B oranlarında kobalt nitrat hekzahidrat kullanılarak yapılan numunelerin FTIR spektrumları Şekil 6.66 ve Şekil 6.67'de verilmiştir. Spektrumlarda BO_4 ve BO_3 gruplarının ve Co-O bağlarının titreşim pikleri görülmüştür. Co:B=1:7 oranında elde edilen ürünün spektrumunda BO_4 pikleri oldukça küçülmüş olduğu gözlenmiştir (Şekil 6.67). Spektrumlarda piklerin belirlediği dalga sayıları, kobalt piroborat fazının literatürde paylaşılan dalga sayılarıyla örtüşmektedir (Staak, 1980; Weir ve Schroeder, 1964).



Şekil 6.66. N-10 numunesinin FTIR spektrumu



Şekil 6.67. N-11 numunesinin FTIR spektrumu

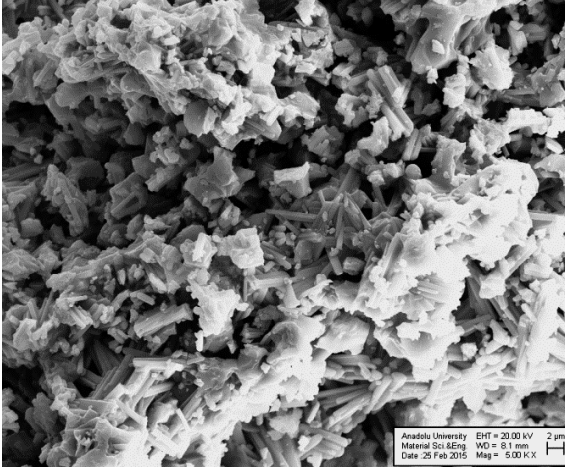
6.5.3. Mikro yapı analizi sonuçları

25°C'de reaksiyona tabi tutulan numunelerin mikro yapıları incelendiğinde (Şekil 6.68), iki tane farklı fazın olduğu net bir şekilde ayırt edilememektedir. Levha ve çubuğumsu morfolojiden oluşmuş bir mikro yapı birlikte görülmektedir. Rietveld analizine göre, tek fazlı yapının elde edildiği N-4 numunesinde ise farklı büyüklüklerde levha şeklinde oluşmuş yapının meydana geldiği görülmektedir (Şekil 6.68 g,h). Co:B=1:7 olan N-5 numunesinin mikroyapısında tamamen levhalardan oluşmuş bir mikroyapı görülmektedir (Şekil 6.69). Kobalt piroborat mikro yapısının levhalardan oluştuğu ifade edilmektedir (Shi, Liu ve Yuan, 2011).

Co:B=1:4 oranıyla elde edilen numunelerde, reaksiyon sıcaklığı artırıldığında numunelerin mikroyapılarında önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Reaksiyon sıcaklığı 35°C (N-7) 40°C (N-8) ve 45°C (N-9) olan numunelerin mikro yapıları sırasıyla Şekil 6.70, Şekil 6.71 ve Şekil 6.72'de verilmiştir. Numuneler levha ve çubuk formlardan oluşmaktadır. Numunelerdeki çubuksu formların kobalt klorür kullanılarak aynı koşullarda elde edilen numunelerdekinden daha düzgün formlarda oluştuğu gözlenmiştir. N-9 numunesinde biraz daha kalınlaşmış çubuklar ve levhalar mevcuttur.

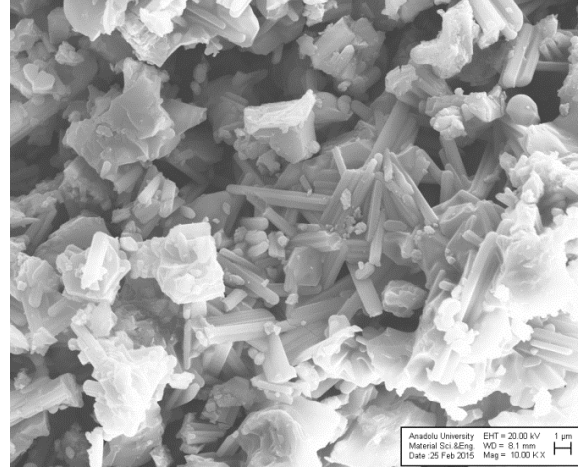
Reaksiyon sıcaklığı 45°C olan Co:B=1:5 (N-10) olan numunenin mikroyapısı Şekil 6.73'dedir. Rietveld faz analizine göre %82,62 piroborat fazından oluştuğu hesaplanmıştır. Mikroyapı incelendiğinde numunenin levhalar ve üzerlerinde küçük gelişmemiş levhaların hakim olduğu, iç kısımlarında bir miktar çubuksu formlardan oluştuğu görülmektedir. Aynı reaksiyon sıcaklığında Co:B oranı 1:7 olduğunda Rietveld analizi sonucunda piroborat oranı %99,74 bulunmuştur. Şekil 6.74'de mikroyapının tamamen piroborat levhalarından oluştuğu aşıkardır.

Büyütme: 5 kx

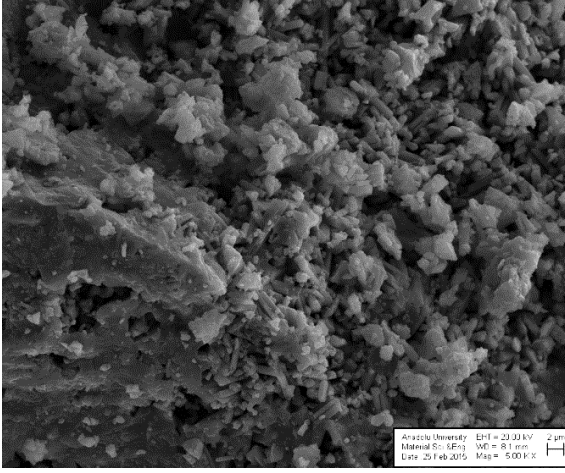


a)

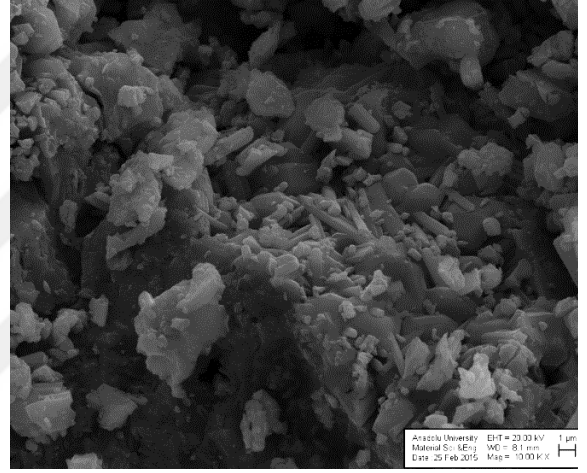
Büyütme: 10 kx



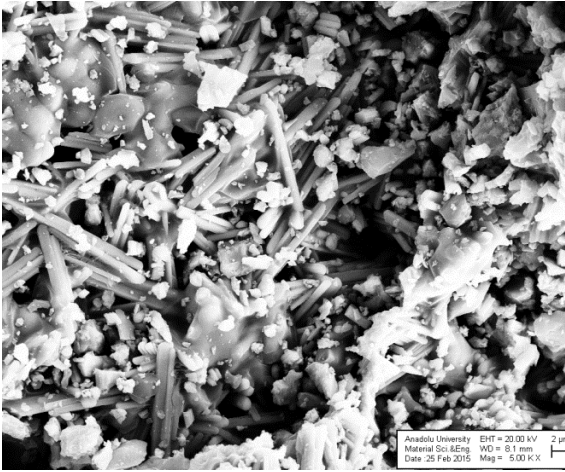
b)



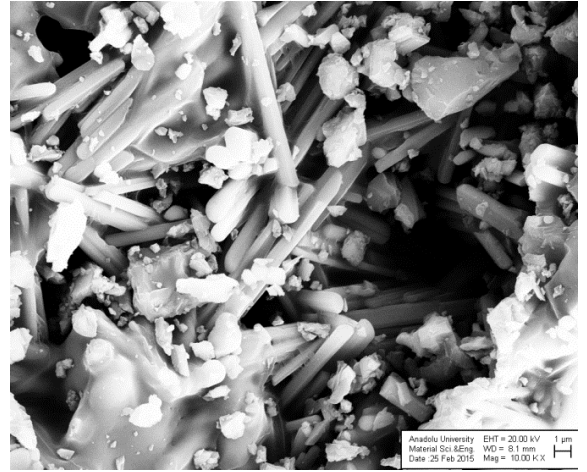
c)



d)

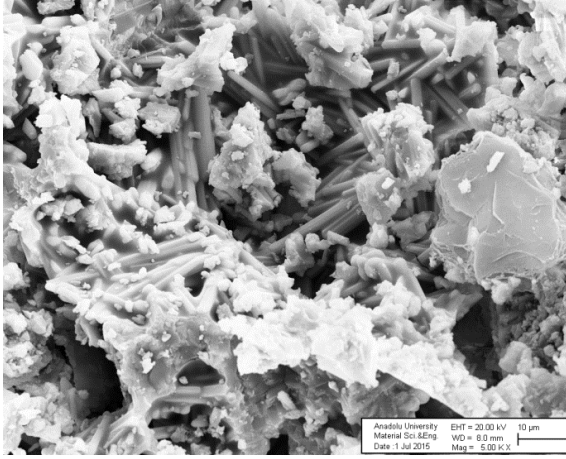


e)

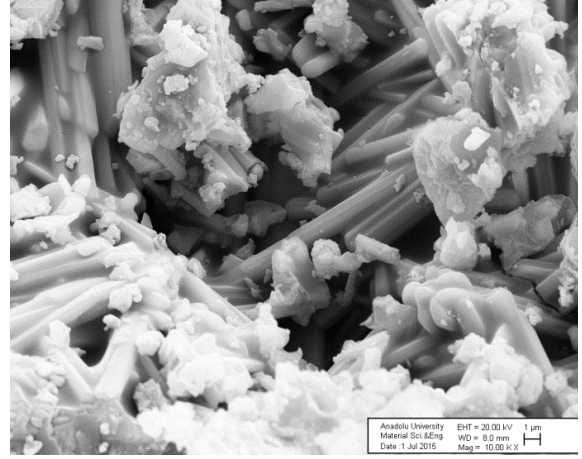


f)

Şekil 6.68. a, b) N-1, c, d) N-2, e, f) N-3 numunelerine ait SEM görüntüleri

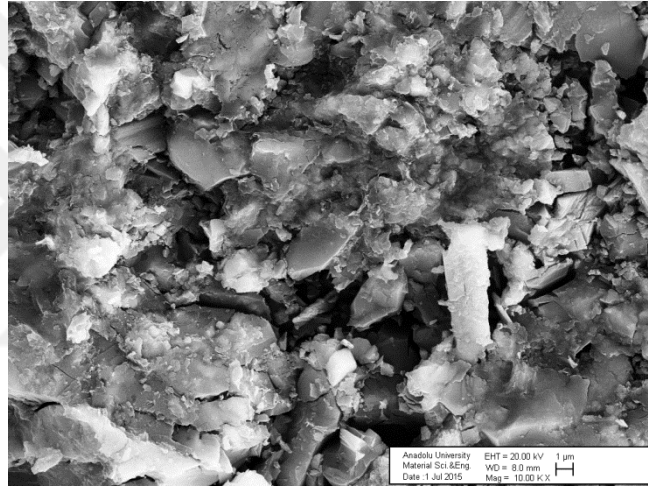


g)

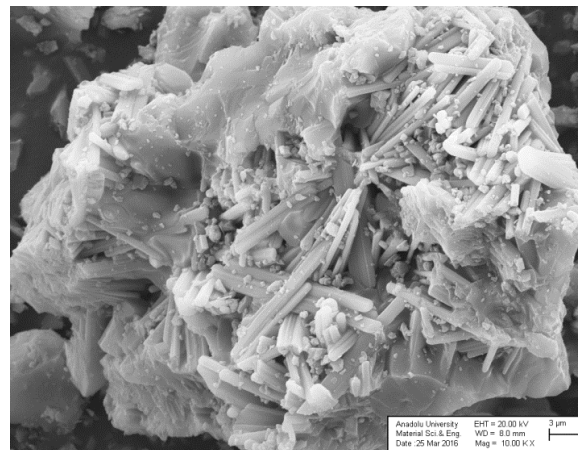
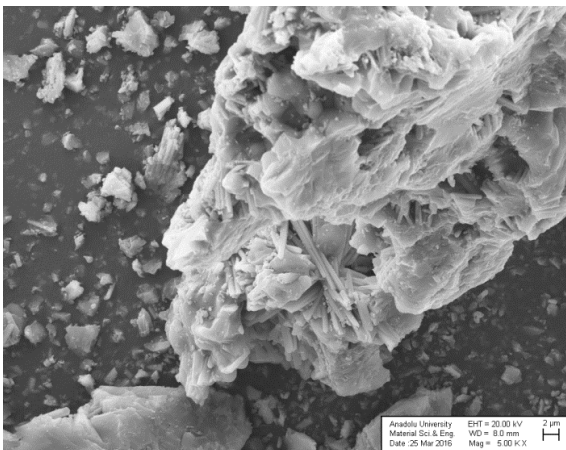


h)

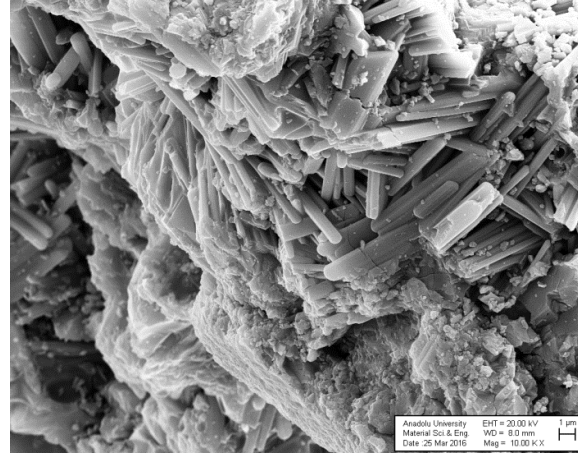
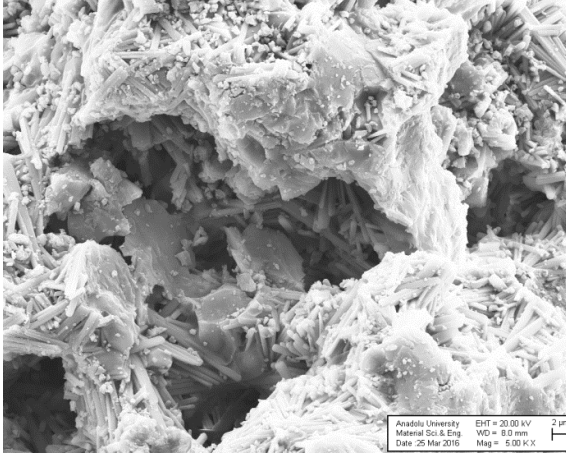
Şekil 6.68. (devam) g,h) N-4 numunesine ait SEM görüntüleri



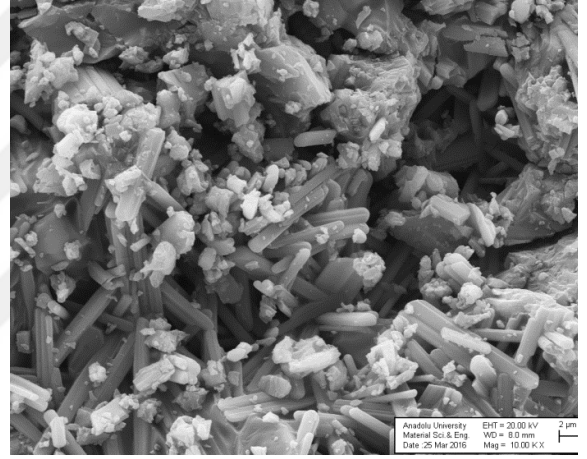
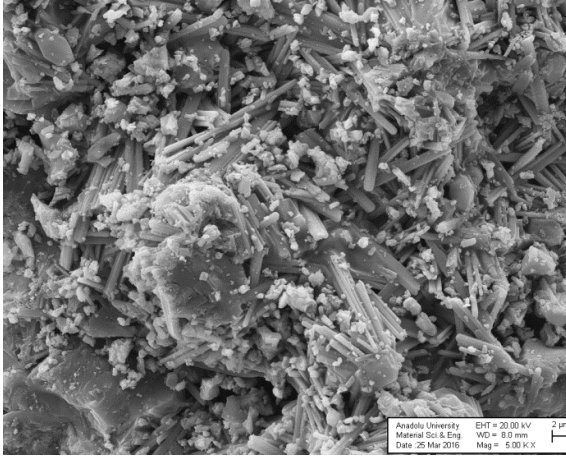
Şekil 6.69. N-5 numunesine ait SEM görüntüsü



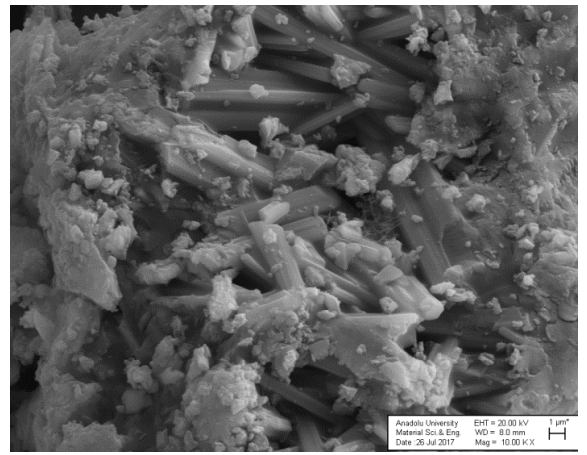
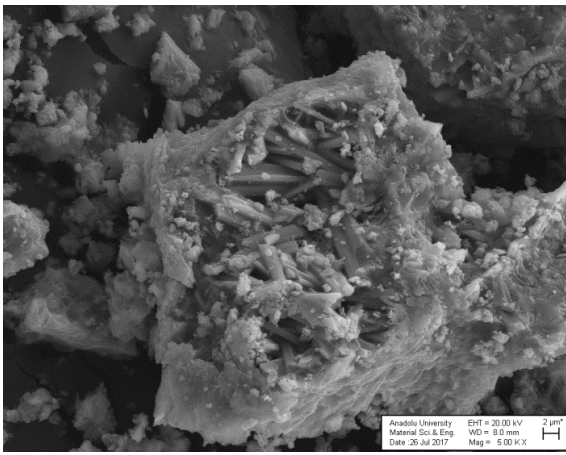
Şekil 6.70. N-7 numunesine ait SEM görüntüleri



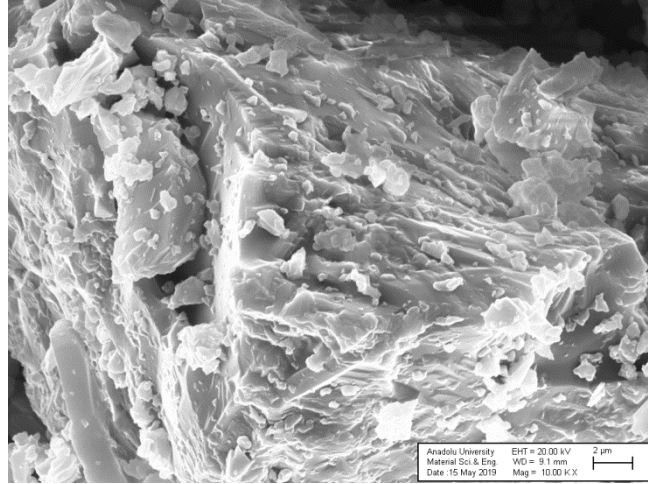
Şekil 6.71. N-8 numunesine ait SEM görüntüleri



Şekil 6.72. N-9 numunesine ait SEM görüntüleri



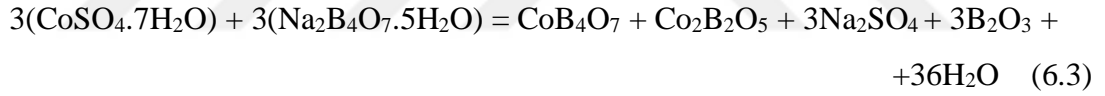
Şekil 6.73. N-10 numunesine ait SEM görüntüleri



Şekil 6.74. N-11 numunesine ait SEM görüntüsü

6.6. Kobalt Sülfat Heptahidrat ile Yapılan Deneylerin Sonuçları

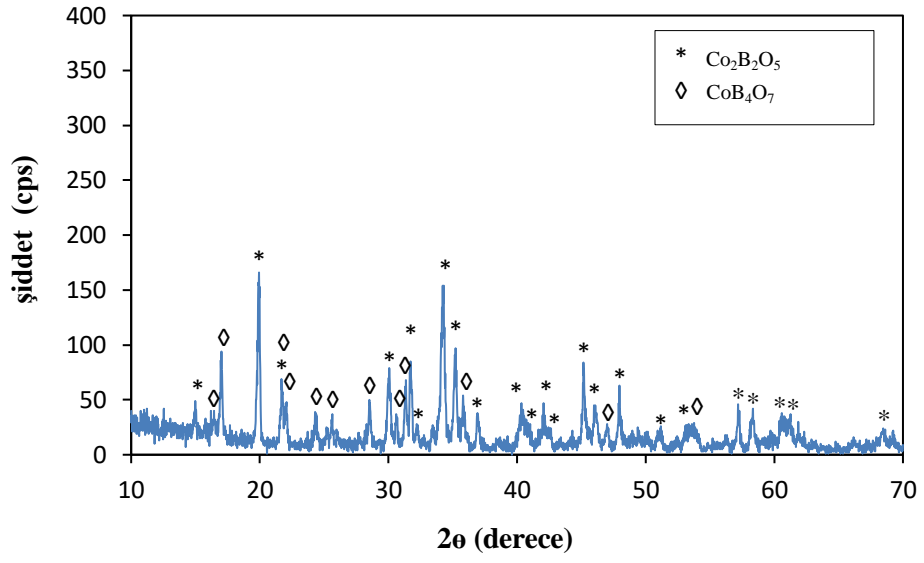
Kobalt sülfat heptahidrat ile boraks pentahidratın çözeltilerinin reaksiyonu sonucu kobalt borat bileşiklerinin oluşumuna ait teorik reaksiyon Eşitlik 6.3'dedir. Hangi kobalt borat bileşiğinin ne miktarda oluşacağı reaksiyonda bulunan bileşiklerin miktarlarına bağlı olarak değişmektedir.



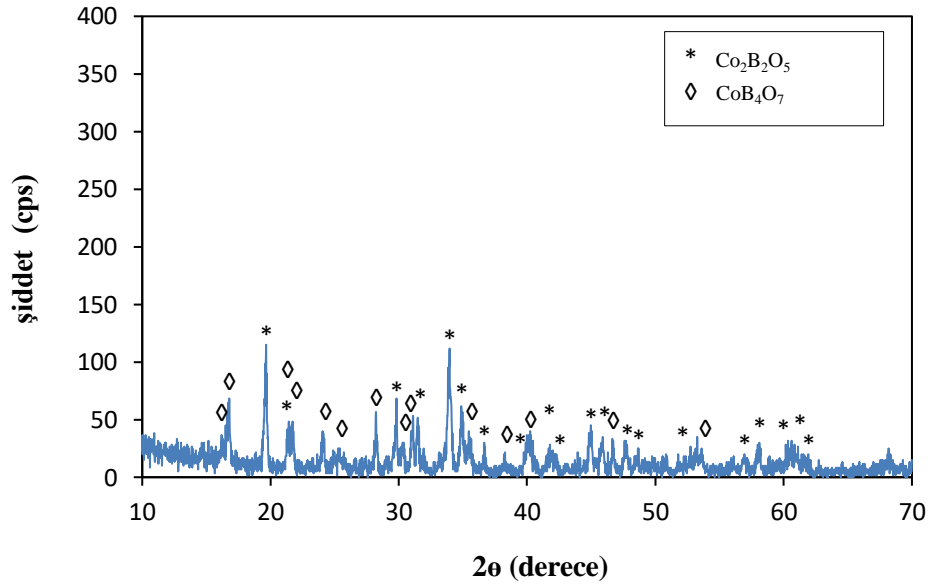
6.6.1. Minerolojik analiz sonuçları

Kobalt sülfat heptahidrat ile yapılan deneylerde elde edilen numunelerin XRD paternlerinde (Şekil 6.75, Şekil 6.76 ve Şekil 6.77) iki adet kobalt borat fazının pikleri ortaya çıkmıştır. Bu paternlerdeki pikler, JCPDS kart nolu 01-072-6704 kobalt piroborat ve JCPDS kart nolu 01-072-6702 kobalt tetraborat fazlarına aittir.

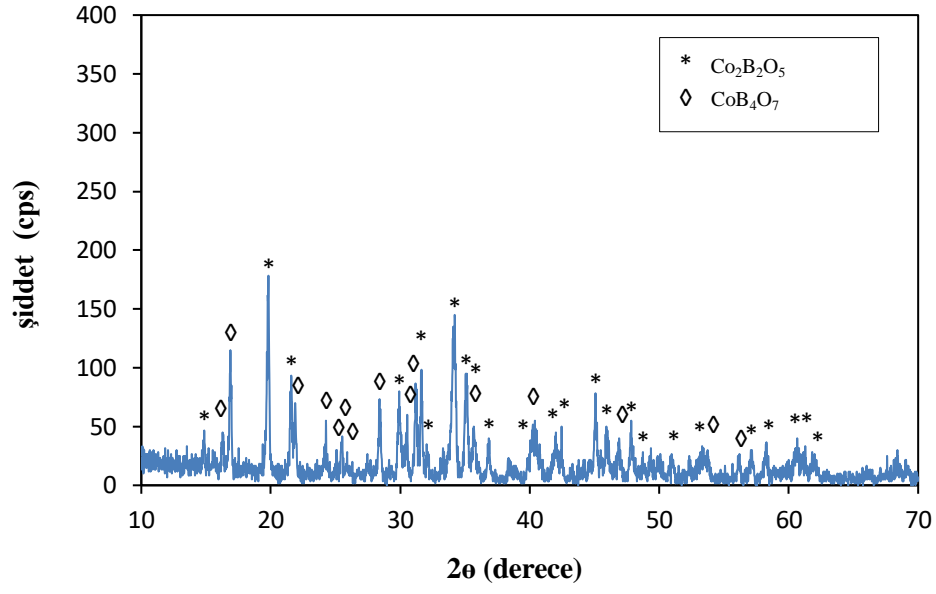
Co:B oranının 1:5 azaltılmasıyla elde edilen numunenin XRD paterninde (Şekil 6.78) kobalt tetraborat fazının pikleri kaybolmuştur. Co:B oranının 1:5 ve 1:7 olduğu numunelerin XRD desenlerinde (Şekil 6.78 ve Şekil 6.79) sadece JCPDS kart nolu 01-072-6704 kobalt piroborat fazının varlığı tespit edilmiştir. Numunelerin elde edildiği Co:B oranının azaltılmasıyla pik şiddetlerinin arttığı bu şekillerden tespit edilmiştir.



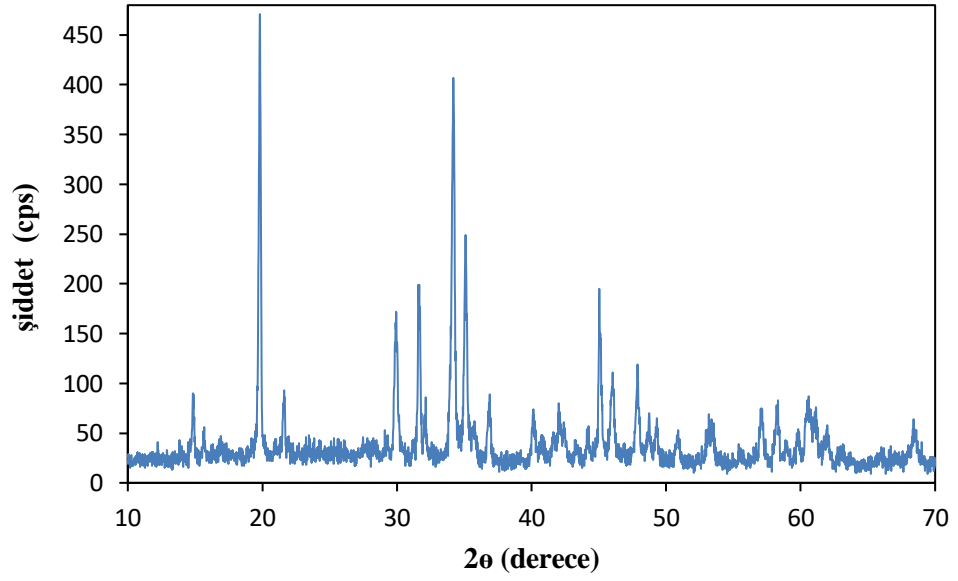
Şekil 6.75. S-1 numunesinin XRD paterni



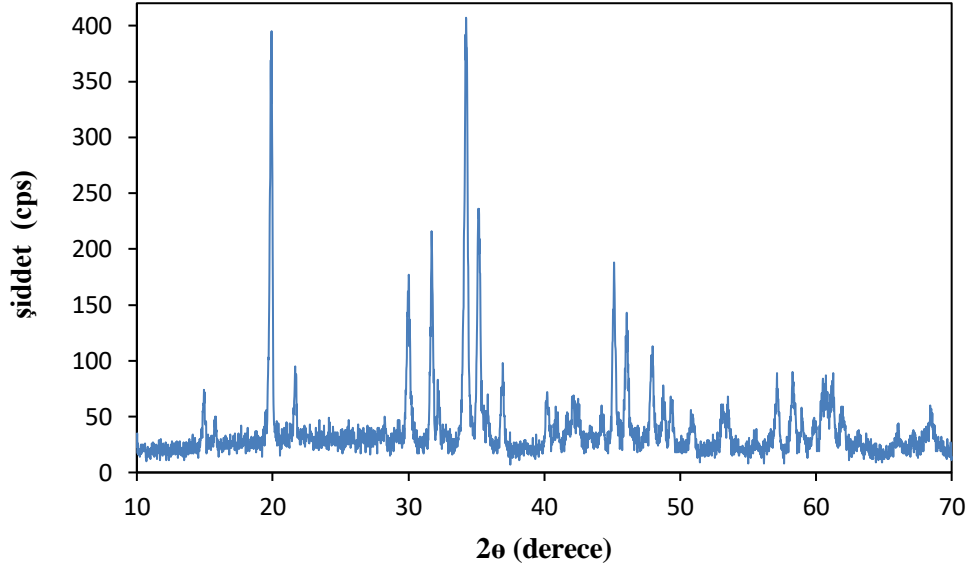
Şekil 6.76. S-2 numunesinin XRD paterni



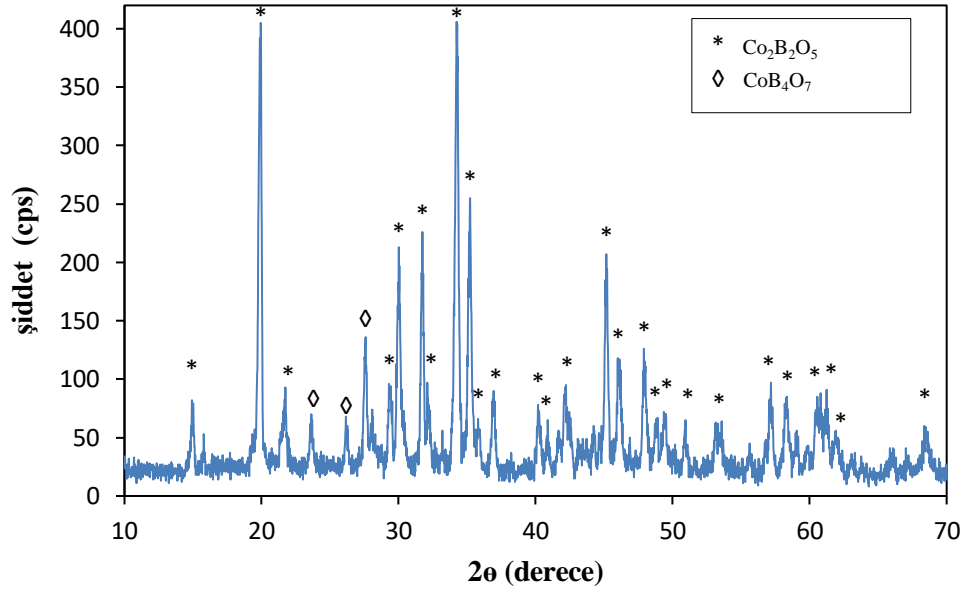
Şekil 6.77. S-3 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.78. S-4 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.79. S-5 numunesinin XRD paterni



Şekil 6.80. S-6 numunesinin XRD paterni

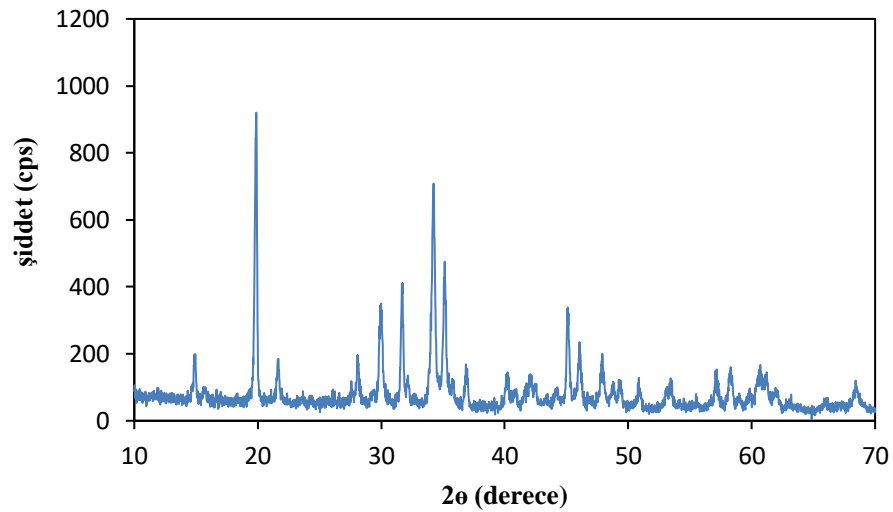
S-1, S-2, S-3, S-4, S-5 ve S-6 numunelerinin Rietveld analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.8'de verilmiştir. Co:B oranı 1:2'den 1:4'e kadar yapılan deneylerden elde edilen numunelerde iki adet kobalt borat fazınının oluştuğu belirlenmiştir. Bu numunelerin $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ içeriği en yüksek olan numune Co:B=1:2

oranıyla elde edilen numunedir. Co:B oranının 1:5'e azaltılmasıyla birlikte numunelerdeki CoB_4O_7 fazının miktarının oldukça azaldığı buna karşılık $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının numunelerdeki miktarının arttığı belirlenmiştir.

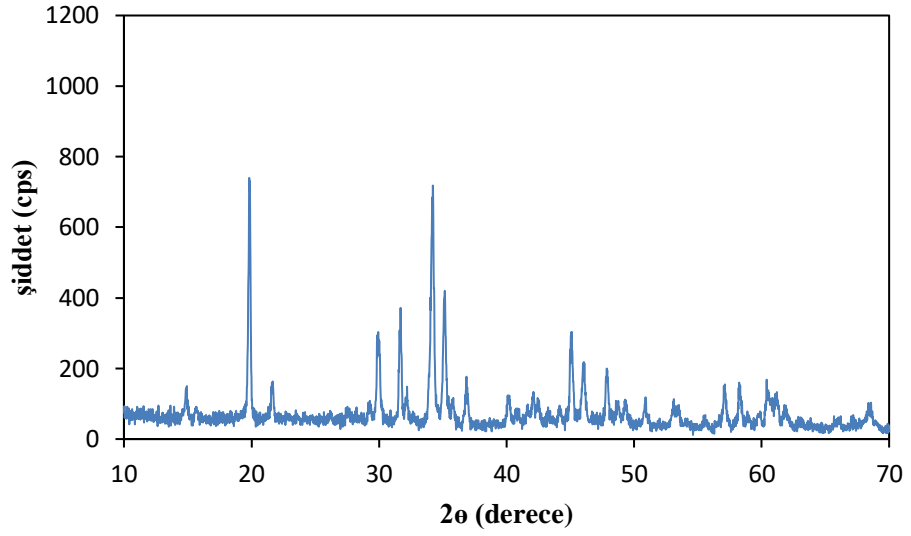
Çizelge 6.8. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak elde edilen numunelerin Rietveld analizi sonuçları

Numune Adı	Co:B Oranı	Sigma Değeri	CoB_4O_7 (%)	$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (%)
S-1	1:2	1,218	39,30	60,70
S-2	1:3	1,500	46,50	53,50
S-3	1:4	1,437	45,90	54,10
S-4	1:5	1,187	5,93	94,07
S-5	1:7	1,472	2,77	97,23
S-6	1:10	1,724	2,01	97,99

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri için 45°C sıcaklıkta yapılan deneyler, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanılarak da yapılmıştır. Bu deneylerin numunelerinin XRD paternleri Şekil 6.81 ve Şekil 6.82 ile verilmiştir. Numunelerin Rietveld analizinde hesaplanan $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ içeriği Co:B=1:5 ve Co:B=1:7 oranı için sırasıyla %98,68 ve %99,34'dür (Çizelge 6.9).



Şekil 6.81. S-7 numunesinin XRD paterni



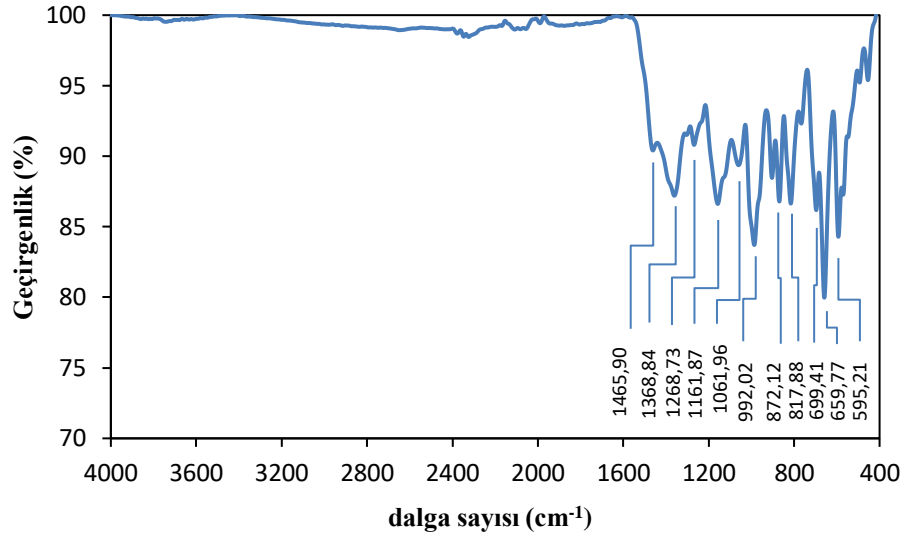
Şekil 6.82. S-8 numunesinin XRD paterni

Çizelge 6.9. 45°C'de farklı Co:B oranlarında $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ile yapılan numunelerin Rietveld analizi sonuçları

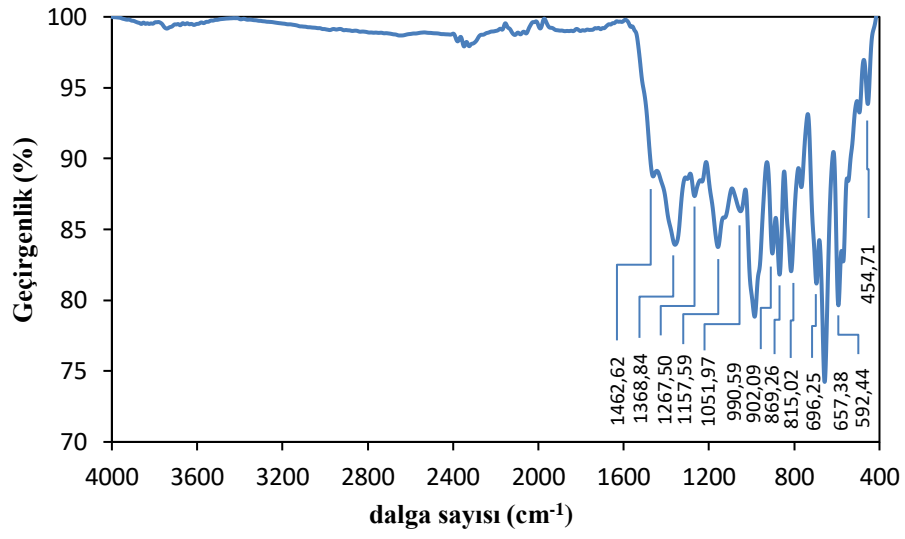
Numune Adı	Co:B oranı	Sigma Değeri	CoB_4O_7 (%)	$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (%)
S-7	1:5	1,756	1,32	98,68
S-8	1:7	1,674	0,66	99,34

6.6.2. Yapı analizi sonuçları

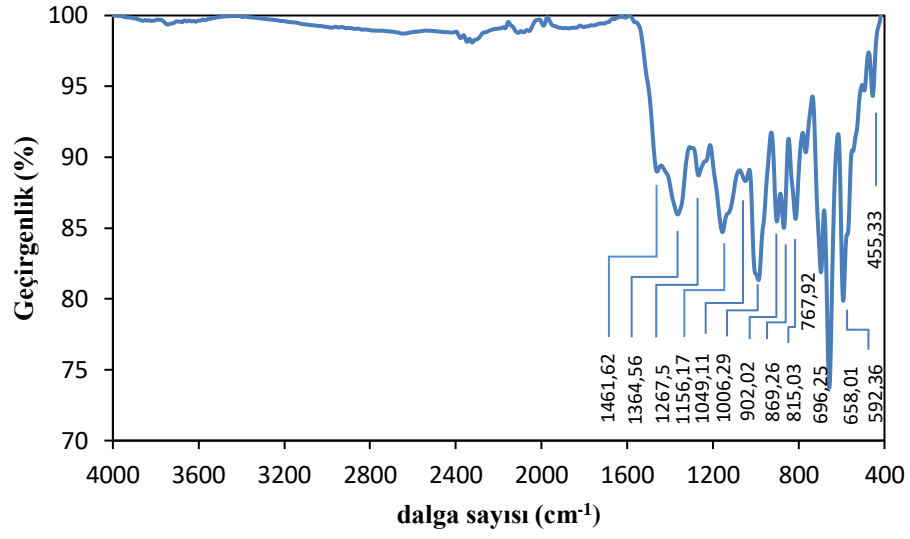
Kobalt sülfat heptahidrat kullanılarak, Co:B=1:2-1:10 oranlarında, 25°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen numunelerin FTIR spektrumları Şekil 6.83-6.88'de verilmiştir. Co:B oranının 1:2, 1:3 ve 1:4 olduğu numunelerin FTIR spektrumlarının (Şekil 6.83-Şekil 6.85), BO_4 , BO_3 ve Co-O bağı titreşimlerinin piklerinden oluştuğu görülmüştür. S-4, S-5 ve S-6 numunelerinin (Co:B=1:5-1:10) FTIR spektrumlarında (Şekil 6.86-6.88), Co:B oranının 1:2, 1:3 ve 1:4 olduğu numunelerin spektrumlarında görülen BO_4 piklerinin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar Rietveld analizi sonuçlarını desteklemektedir.



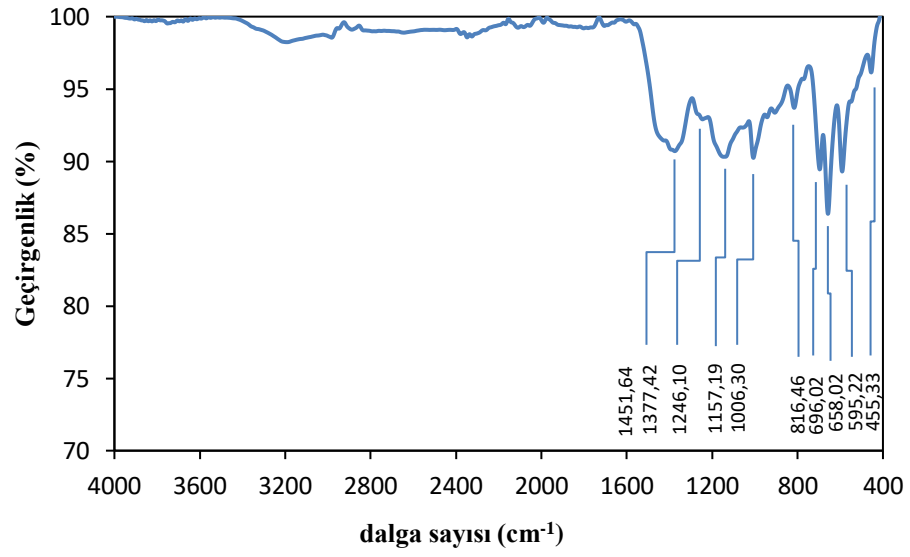
Şekil 6.83. S-1 numunesinin FTIR spektrumu



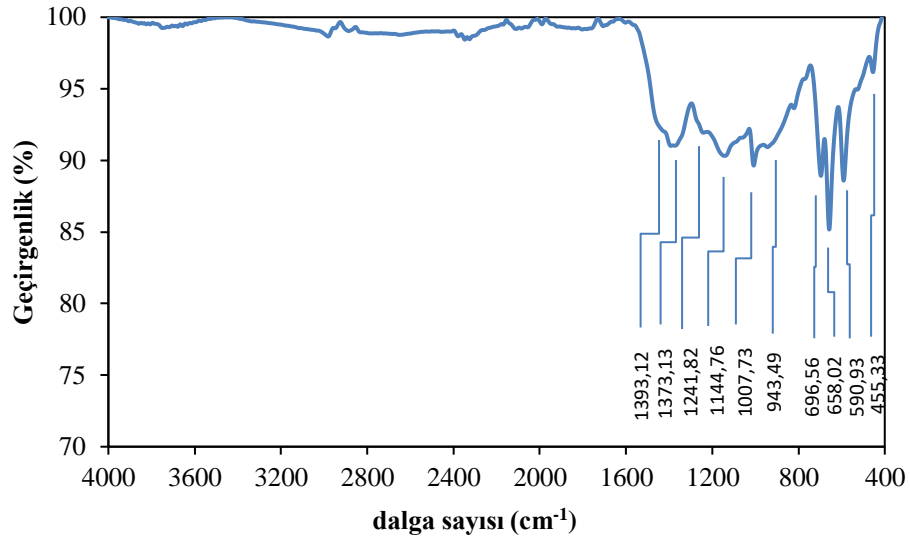
Şekil 6.84. S-2 numunesinin FTIR spektrumu



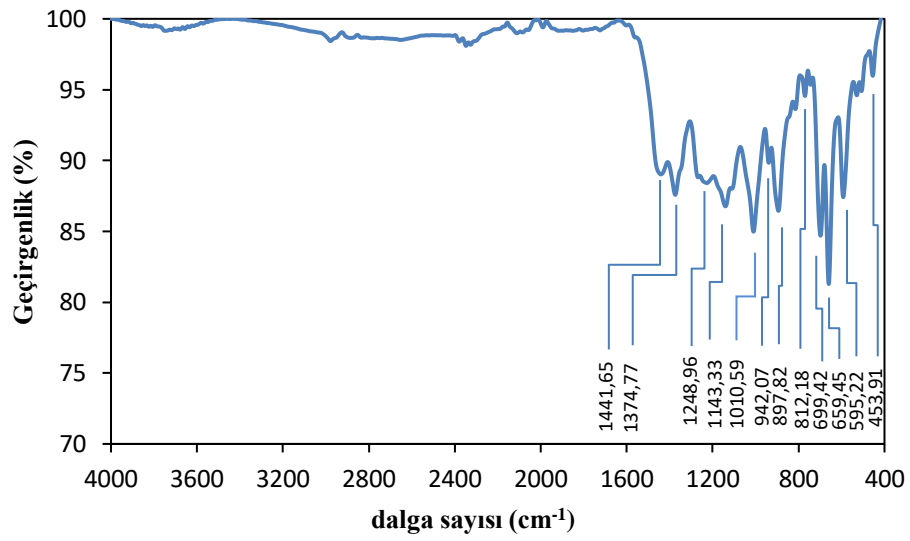
Şekil 6.85. S-3 numunesinin FTIR spektrumu



Şekil 6.86. S-4 numunesinin FTIR spektrumu

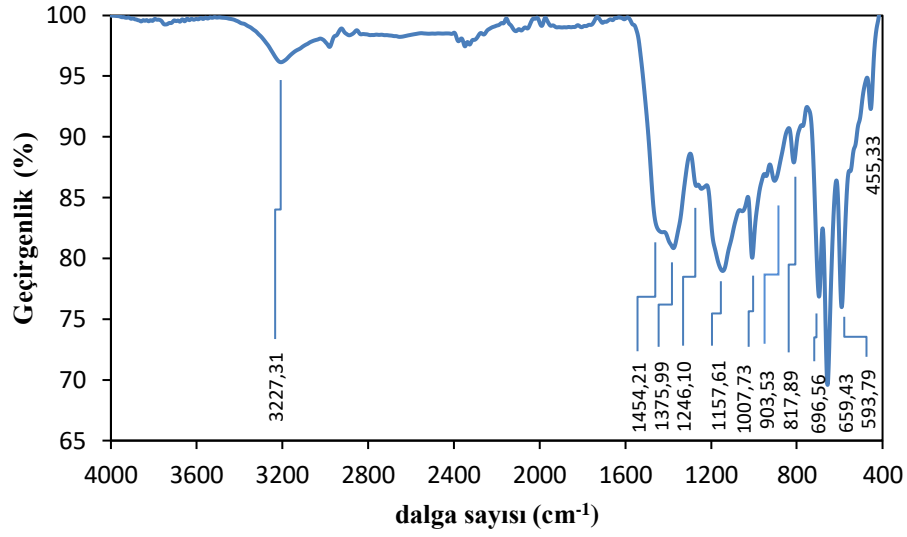


Şekil 6.87. S-5 numunesinin FTIR spektrumu

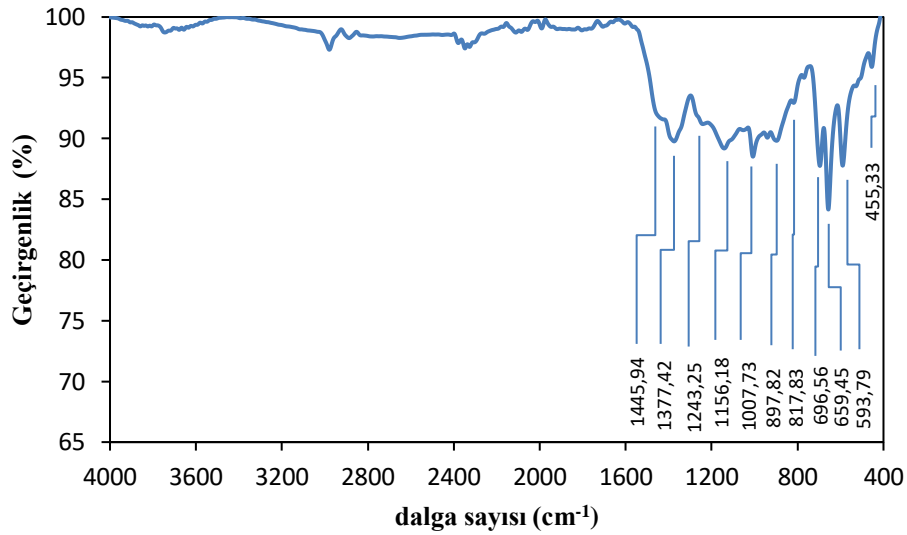


Şekil 6.88. S-6 numunesinin FTIR spektrumu

45°C reaksiyon sıcaklığında 1:5 ve 1:7 Co:B oranlarında elde edilen numunelerin FTIR spektrumlarında (Şekil 6.89, Şekil 6.90) elde edilen pikler BO_4 , BO_3 ve Co-O titreşimlerine aittir. BO_4 grubunun pik şiddetleri oldukça düşüktür. Numunelerin paternlerinde görülen pikler kobalt piroborat için literatürde belirtilen piklerle örtüşmektedir (Weir ve Schroeder, 1964; Staak, 1980).



Şekil 6.89. S-7 numunesinin FTIR spektrumu

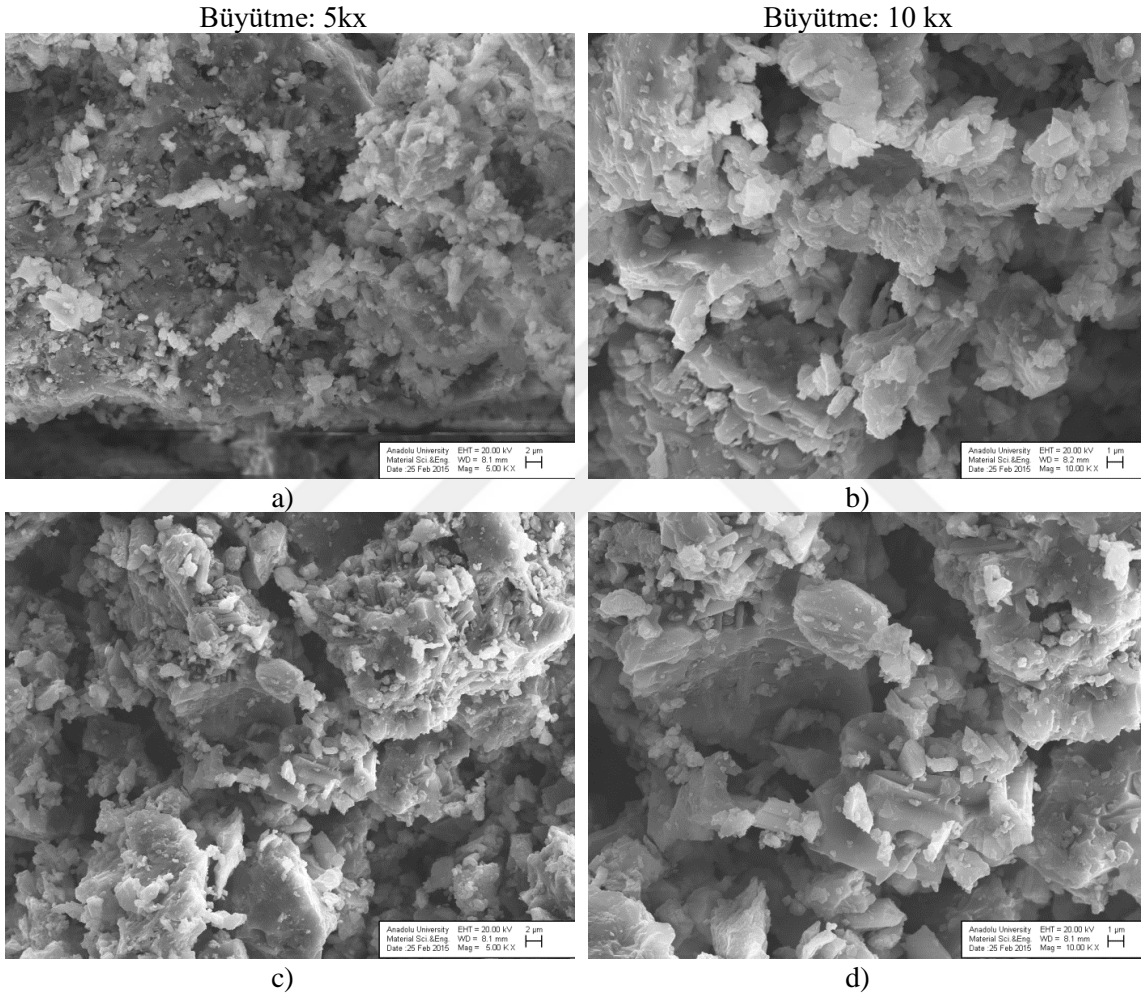


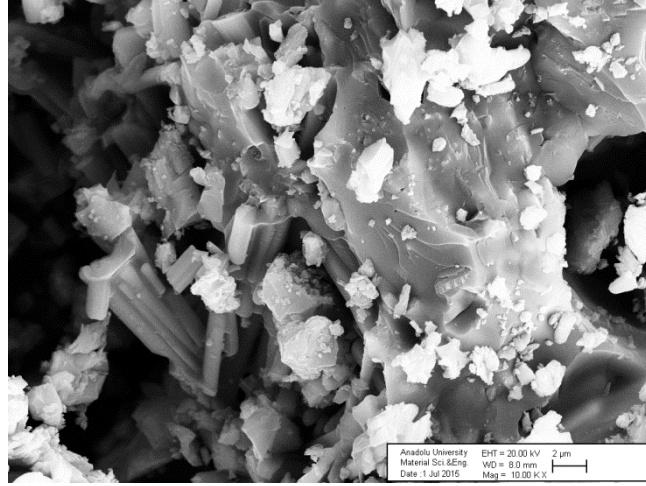
Şekil 6.90. S-8 numunesinin FTIR spektrumu

6.6.3. Mikro yapı analizi sonuçları

25°C'de reaksiyona tabi tutulan numunelerin mikro yapıları incelendiğinde (Şekil 6.91), iki tane farklı fazın olduğu net bir şekilde ayırt edilememektedir. Levha ve çubuğumsu morfolojiden oluşmuş bir mikro yapı birlikte görülmektedir. Rietveld analizine göre, tek fazlı yapının elde edildiği S-4, S-5 ve S-6 numunelerinde, farklı büyüklüklerde levha ve daha yuvarlak hatlara sahip çubuk formlarından oluşmuş yapının meydana geldiği belirlenebilmektedir (Şekil 6.93). Kobalt piroborat mikro yapısının levhalardan oluştuğu ifade edilmektedir (Shi, Liu ve Yuan, 2011).

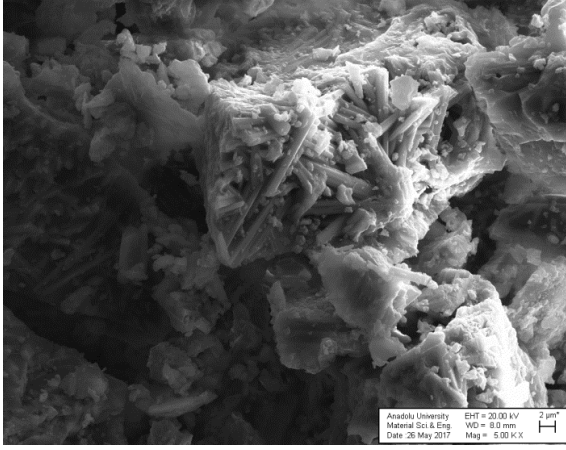
Reaksiyon sıcaklığı 45°C olan Co:B=1:5 olan numunenin Rietveld faz analizine göre %98,68 piroborat fazından oluştuğu hesaplanmıştır ve mikroyapısı Şekil 6.94.a, b ile gösterilmiştir. Aynı reaksiyon sıcaklığında Co:B oranı 1:7 olduğunda elde edilen numunenin Rietveld analizi sonucunda içerdiği piroborat oranını %99,34 olarak bulunmuştur. Levhalardan oluşan piroborat fazının levhalarının kenarlarında erimeye başlamış bir yapının oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.94. c,d).





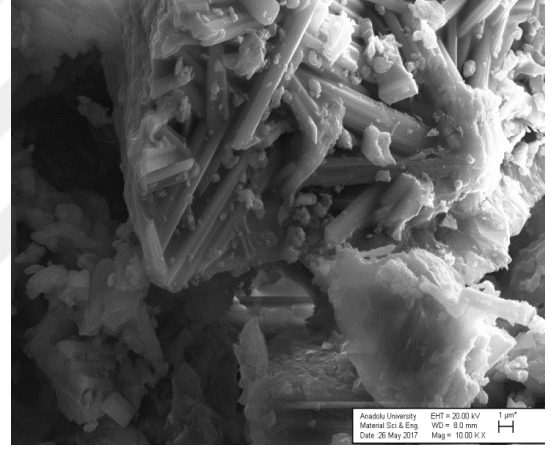
Şekil 6.92. S-3 numunesine ait SEM görüntüsü

Büyütme: 5kx

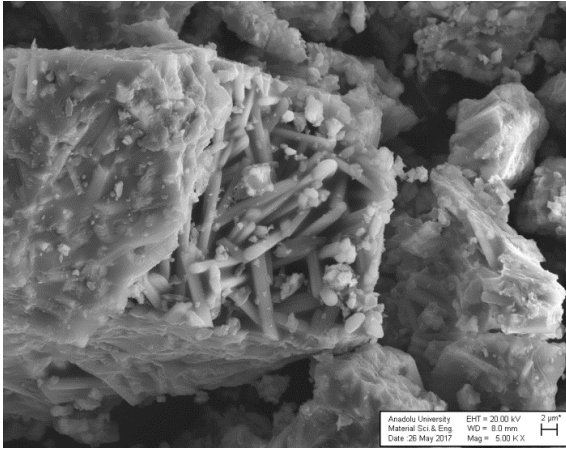


a)

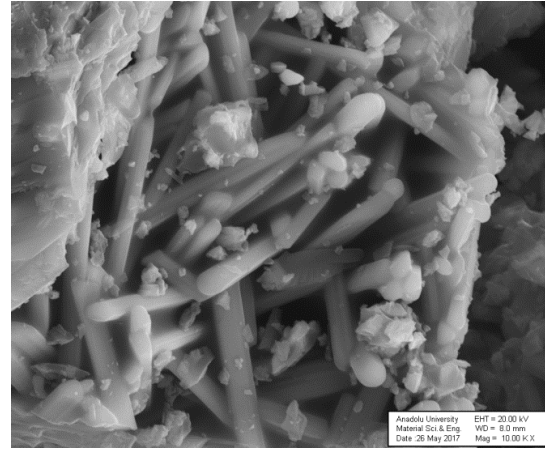
Büyütme: 10kx



b)

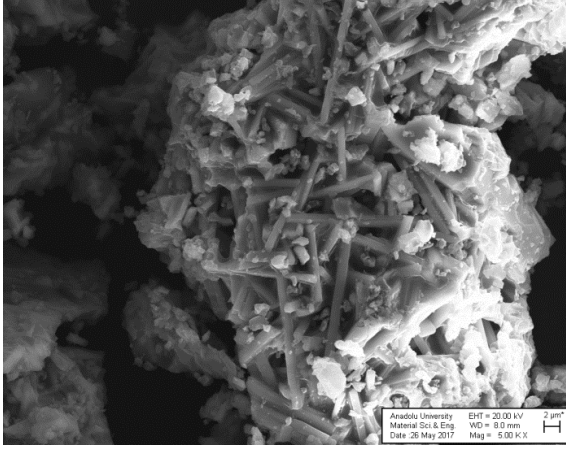


c)

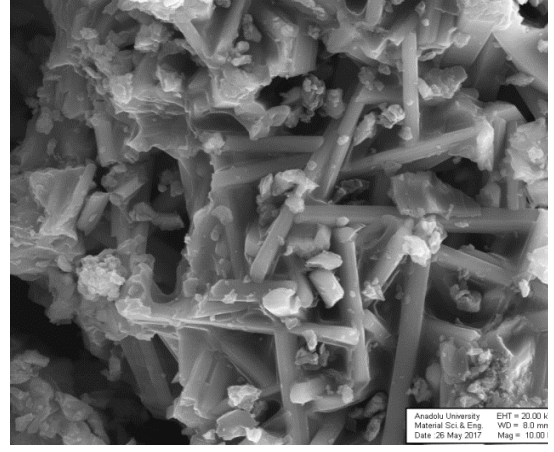


d)

Şekil 6.93. a, b) S-4, c, d) S-5 numunelerine ait SEM görüntüleri



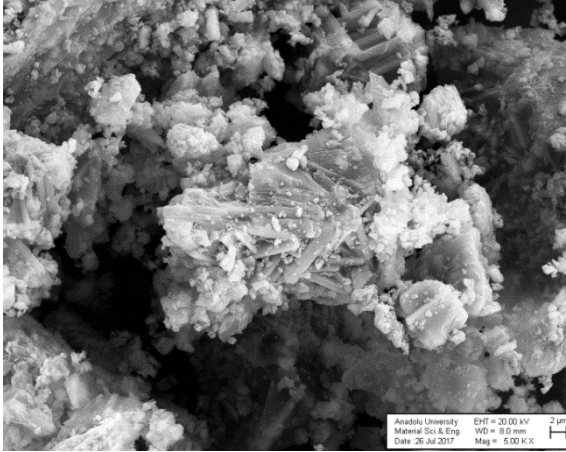
e)



f)

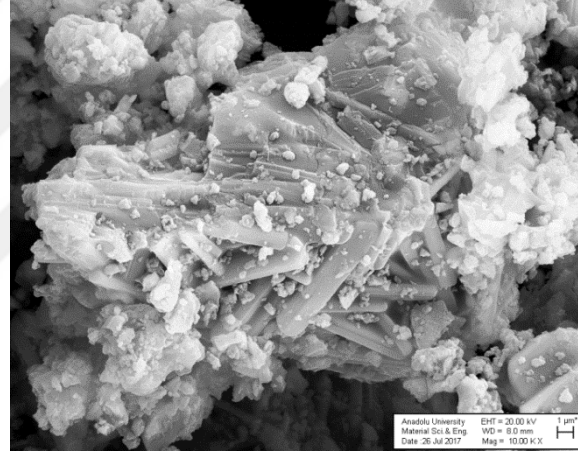
Şekil 6.93.(devam) e, f)S-6numunesine ait SEM görüntüleri

Büyütme: 5kx

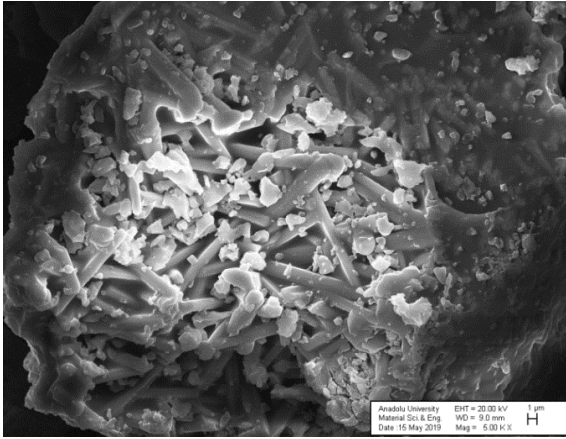


a)

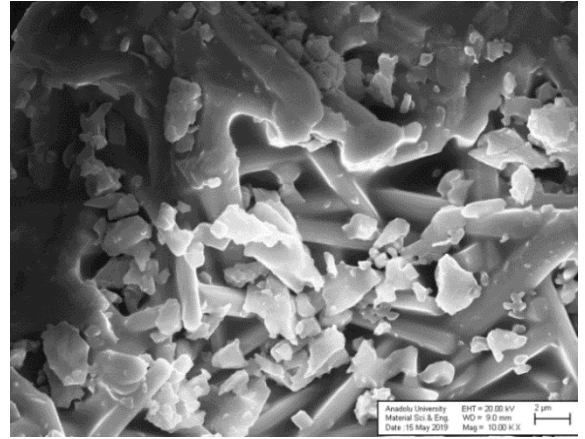
Büyütme: 10 kx



b)



c)

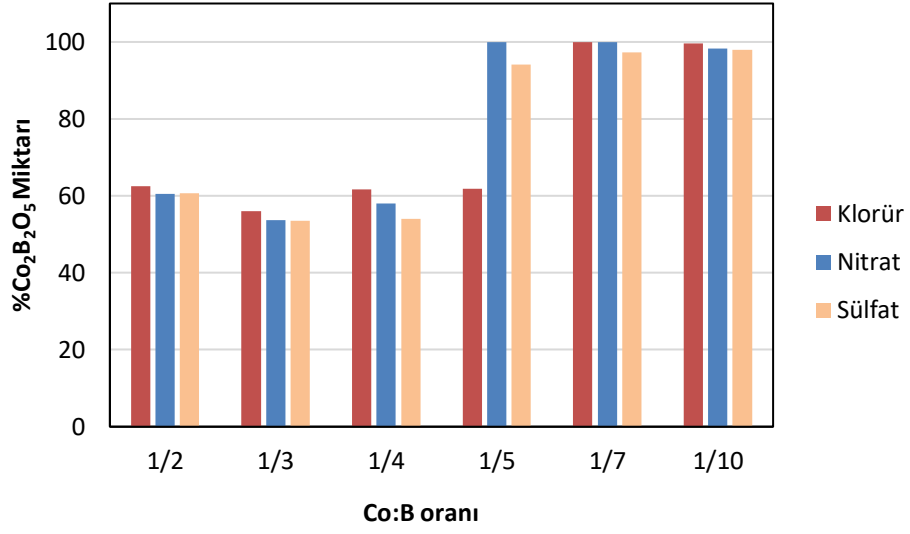


d)

Şekil 6.94. a, b) S-7, c, d)S-8 numunelerine ait SEM görüntüleri

6.7. Kobalt Bileşiklerinin Sonuçlarının Tartışılması

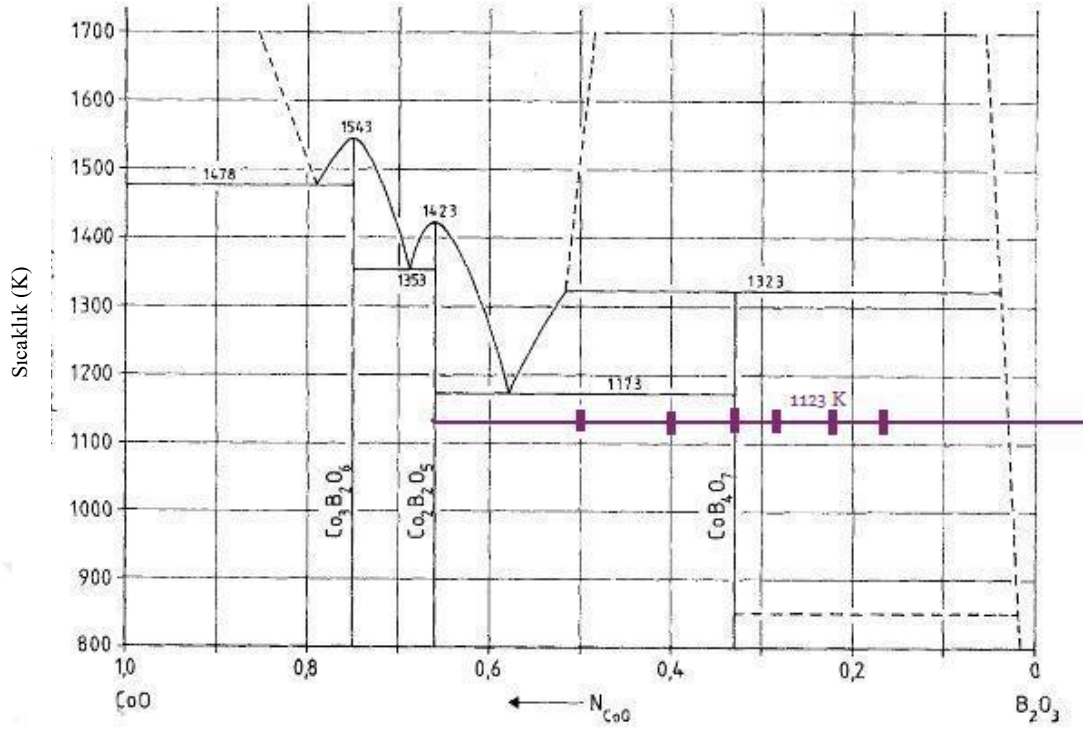
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri kullanılarak elde edilen kobalt borat bileşiklerince incelendiğinde iki fazın mevcut olduğu bulunmuştur. Co:B oranları 1:5'e kadar $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoB_4O_7 'den oluşan iki faz bulunurken, Co:B oranının 1:5'in üzerinde olduğunda $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ tek fazının varlığı tespit edilmiştir (Şekil 6.95). Co:B oranlarına göre N_{CoO} hesaplanarak (Çizelge 6.10) CoO-B₂O₃ denge diyagramında işaretlendiğinde (Şekil 6.96) iki numunenin $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ - CoB_4O_7 faz alanında, bir numunenin CoB_4O_7 fazının üzerinde, üç numunenin ise CoB_4O_7 -boroksit (B_2O_3) faz alanında olduğu görülmektedir. Bu durum elde edilen sonuçlarla farklılık arz etmektedir. Co:B oranı 1:5 ve daha fazla olan numuneler için 600-890°C aralığında CoB_4O_7 fazının oluştuğunu, bu fazın ısıl kararlılığının düşük olması nedeniyle $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve ergimiş B_2O_3 'e dönüştüğü bildirilmektedir (Rowell, Taylor ve Nazar, 2003). CoO-B₂O₃ sisteminde 700-1200°K aralığında oluşan kobalt borat bileşiklerin termodinamik verileri Çizelge 6.11'de verilmiştir (Hauck ve Müller, 1980). Yapılan deneylerde $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazına hiç rastlanmamıştır. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ $\Delta G = -16,2 \pm 0,3$ kJ/mol, CoB_4O_7 'nin ise $\Delta G = -35,5 \pm 0,3$ kJ/mol'dür. Bu fazların oluşumları N_{CoO} 'e bağlı olarak değişmekle birlikte ilk kobalt tetraborat oluşmakta daha sonra kobalt piroborat meydana gelmektedir. Boroksitin fazla olduğu ortamlarda kararsız olan kobalt tetraborat bozularak kobalt piroborata dönüşmektedir. Şayet bozunmadan kalan kobalt tetraborat var ise bor oksit eriyiğinin içerisine hapsolmaktadır. Reaksiyon sonunda üç kez yıkanan numunelerde erimiş bor oksit uzaklaşırken içinde hapsolmuş kobalt tetraborat da uzaklaşmış olmalıdır. Deneysel çalışmada Co:B 1:4 oranında numune hazırlandığında sonuçta kobalt tetraborat fazı beklenmekteydi. Ancak karakterizasyon sonuçları iki fazdan oluştuğunu teyit etmektedir. Literatürde CoB_4O_7 fazının yüksek basınçlarda (örn. 6,5 GPa) üretilebildiği belirtilmektedir. Normal şartlar altında elde edilen sonuçlara göre CoO-B₂O₃ denge diyagramında tek fazlı olan bu durum yeniden incelenmeli, denge diyagramı gözden geçirilmelidir.



Şekil 6.95. Co:B oranına bağlı olarak oluşan $Co_2B_2O_5$ yüzdesi

Çizelge 6.10. Co:B oranlarına göre hesaplanan N_{CoO} değerleri

Co:B oranı	N_{CoO}
1:2	0,500
1:3	0,400
1:4	0,333
1:5	0,286
1:7	0,222
1:10	0,167



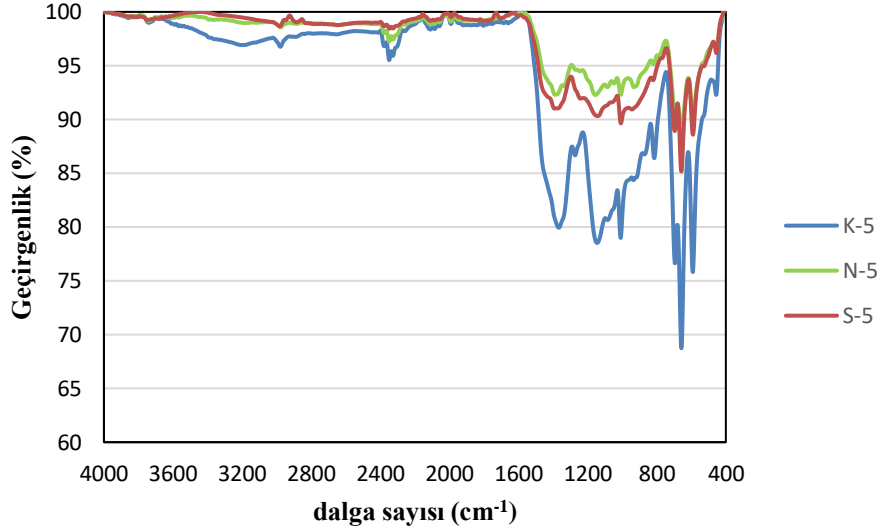
Şekil 6.96. CoO-B₂O₃ denge diyagramı (Hauck ve Müller, 1980) üzerinde deneysel çalışmada kullanılan N_{CoO} değerleri işaretlenmiştir

Çizelge 6.11. Kobalt borat fazlarının termodinamik verileri (Hauck ve Müller, 1980)

	$\Delta G^\circ(973K)$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ(973K)$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ(973K)$ (J/Kmol)
$3CoO + B_2O_3(s) = Co_3B_2O_6$	-47,8±0,7	-81,4±1,6	-34,5±1,8
$2CoO + B_2O_3(s) = Co_2B_2O_5$	-42,0±0,4	-64,7±1,3	-23,3±1,4
$CoO + 2B_2O_3(s) = CoB_4O_7$	-35,5±0,3	-20,7±1,5	15,2±1,5

Farklı kobalt kaynakları kullanılarak aynı Co:B oranında tek faz elde edilmiş olmasına rağmen FTIR spektrumlarındaki pik şiddetlerinde farklılıklar oluşmuştur. Örneğin, K-5, N-5, S-5 numunelerinde Co₂B₂O₅ oranı birbirine çok yakın olmasına rağmen K-5 numunesinin pik şiddeti farklıdır (Şekil 6.97). Numunenin tane boyutu ile pik şiddetinin değişebileceği literatürde de belirtilmektedir. Yang ve Fateley (1986), 43-30, 30-20, 20-10, 10-5, 5-3,5 ve 3,5-0 µm çaplarındaki silika örneklerinin FTIR analizlerini yaparak, analiz ile tane boyutu arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Araştırmalarının sonucunda tane boyutu küçülürken pik şiddetlerinin arttığını ifade

etmişlerdir. Şekil 6.97’de K-5 numunesinin piklerinin şiddetlerinin büyük olması diğerlerine göre daha ince tane boyutuna sahip olmasıyla beraber analizlerin farklı zamanda yapılmasından da kaynaklanmış olabilir.



Şekil 6.97. Kobalt piroborat fazından oluşan numunelerin FTIR spektrumları kıyaslaması

DeneySEL çalışma sonucunda elde edilen numunelerden tek faz olarak kobalt piroborat içerdiği tespit edilen, kobalt piroborat ve kobalt tetraborat olmak üzere iki adet kobalt borat fazı içerdiği belirlenen numunelerden bazılarında ICP-OES cihazı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. %Co miktarları 23,08-34,84, %B miktarları 9,68-14,76 arasında değişmektedir. Kobalt piroborat elde edilen çalışmada, ise %Co miktarı 37,00 olduğu belirtilmiştir (Ozerova vd., 2012). Teorik olarak kobalt tetraborat içerisinde %27,51 Co, %20,19 B ve kobalt piroborat içerisinde %53,69 Co, %9,85 B bulunmaktadır. Numunelerin elementel analiz sonucunda %100 piroborat bulunan yapılarda bile bu değere teorik değere ulaşamamıştır. Bu durumun, ICP-OES numunesi hazırlarken yapılan çözündürme işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Coşkuner, Figen ve Pişkin (2014), kobalt sülfat ile B_2O_3 ve H_3BO_3 kullanarak $Co(BO_3)_2$, Co_3B ve $Co_2B_2O_5$ fazlarını içeren numuneler ürettikleri çalışmalarında elde ettikleri numunelerin yüzey alanları ve kimyasal bileşimlerini incelemişler. Kobalt sülfat kalan numunelerin $0,3982 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olduğunu, kalıntı kobalt sülfat yoksa yüzey alanının $10,63 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a kadar değiştiğini belirlemişlerdir. Diğer bir çalışmada ise kobalt klorür ve borik asit kullanarak elde ettikleri Co_3B ve $Co_3(BO_3)_2$ fazlarını içeren numunelerin yüzey alanlarını $3,35-1,98 \text{ m}^2/\text{g}$ ölçmüşlerdir (Coşkuner,

Figen ve Pişkin, 2014). 25°C’de reaksiyonla üretilen N-2 ve S-2 numunelerinde kobalt tetraborat ve kobalt piroborat fazlarının bulunduğu belirlenmiştir. N-2, S-2 numunelerinin spesifik yüzey alanları 1 m²/g değerinin altındadır. Tek faz içeren K-6, N-4 ve N-11 numuneleri ise yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir (Çizelge 6.12). Kobalt borat numunelerinin üretim koşullarının farklı olması yüzey alanını etkilemektedir.

Çizelge 6.12. Çeşitli numunelerin kimyasal bileşim ve yüzey alanı ölçüm sonuçları

Numune Kodu	Co:B oranı	Kobalt İçeriği (%)	Bor İçeriği (%)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)
N-2	1:3	30,43	9,68	0,874
N-4	1:5	30,17	13,04	3,040
S-2	1:3	34,84	13,62	0,437
N-11	1:7	25,54	14,76	6,055
K-6	1:10	23,08	10,89	1,112

7. GENEL SONUÇLAR

Fosil yakıtların kullanılması sonucu atmosferde artan CO₂ miktarı nedeniyle meydana gelen küresel ısınma günümüzün en önemli çevre sorunlarından biridir. Soruna çözüm olarak önerilen yaklaşımlardan biri de yakıt olarak hidrojen kullanımınıdır. Hidrojen sahip olduğu özellikler ve çevre dostu olması niteliği ile gelecek yüzyılların yakıtı olarak görülmektedir. Hidrojen, enerjisi yüksek olan temiz bir yakıttır. Hidrojenin yanması sonucunda sadece su açığa çıkmaktadır. Hidrojen enerjisi uygulamaları başlamış olup, hidrojen üretimi, depolanması, taşınması, yakıt pili geliştirilmesi, kullanılacağı sisteme entegrasyonu ile ilgili araştırma-geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir.

Enerji üretmekte kullanılan katalizörler son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Hidrojen enerjisinin üretilmesinde (NaBH₄ hidrolizi, suyun hidrolizi) kullanılan kobalt borat katalizörleri yenice çalışılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada, CoCl₂.6H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O ve CoSO₄.7H₂O ile Na₂B₄O₇.5H₂O reaksiyona sokularak kobalt borat eldesi incelenmiştir. Öncelikle, kobalt bileşiklerinin ve Na₂B₄O₇.5H₂O çözeltileri hazırlanmıştır. Yöntem 1’de Na₂B₄O₇.5H₂O çözeltisi içerisine kobalt kaynağı çözeltisi ilave edilmiştir. Yöntem 2’de kobalt kaynağı çözeltisinin içerisine Na₂B₄O₇.5H₂O çözeltisi ilave edilmiştir. Çözeltilerde Co:B mol oranları 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7 ve 1:10 olacak şekilde hazırlanmıştır. Numuneleri hazırlarken reaksiyon sıcaklığı 25°C, 35°C, 40°C ve 45°C olarak uygulanmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan katı süzülüp, yıkanarak kurutulmuştur. Numunelere 700, 850, 950 ve 1000°C’de, 1, 2, 3, 7 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Numunelerin karakterizasyonu TG-DTA, XRD, FTIR, SEM ve Rietveld analiziyle gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin TG-DTA analizleri sonucunda amorf kristalin dönüşümlerinin 700°C’nin üzerinde olduğu belirlenmiş ve ısıtım deneyleri 850°C’de 7 saat olarak uygulanmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı 25°C olarak seçildiğinde, XRD ve Rietveld analizleri sonucunda kobalt klorür heksahidrat ile hazırlanan numunelerde Co:B=1:2, 1:3, 1:4 ve 1:5, kobalt nitrat heksahidrat ve kobalt sülfat heptahidrat ile hazırlanan numunelerde Co:B=1:2, 1:3, 1:4 oranlarında kobalt piroborat ve kobalt tetraborattan oluşan iki faz elde edilmiştir. Diğer Co:B oranlarında yapının %90’nın üzerinde Co₂B₂O₅ fazından oluştuğu belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının artırılması $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoB_4O_7 fazlarının miktarlarının değişmesine yol açmıştır. Aynı Co:B oranında reaksiyon sıcaklığı arttırıldığında $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının miktarı artmıştır.

En yüksek reaksiyon sıcaklığı olan 45°C 'de Co:B oranı 1:5 olduğunda, kobalt nitrat heksahidrat kullanıldığında kobalt piroborat %82,62, diğer bileşiklerde ise %90'ın üzerindedir. Co:B=1:7 olduğunda tüm numunelerde kobalt piroborat %97'nin üzerinde bulunmuştur.

FTIR analizlerine göre kobalt piroborat BO_3 bağlarıyla oluşurken, kobalt tetraborat BO_3 ve BO_4 bağlarıyla oluşmaktadır. Numunelerde iki fazlı yapılarda BO_3 ve BO_4 bağları mevcuttur. Tek fazdan oluşan numunelerde ise BO_4 bağlarına ait piklerin şiddetleri çok küçüktür. Bu bulgular XRD ile tespit edilemeyen kobalt tetraborat fazlarının var olabileğini düşündürmektedir. FTIR analizi yapılan numunelerin tane boyutları pik şiddetlerini de etkilemektedir. Aynı reaksiyon sıcaklığında ve Co:B oranında analize hazırlanan örneklerin tane boyutları farklı olabileceği için pik şiddetlerinin değiştiği belirlenmiştir.

Farklı kobalt bileşikleriyle hazırlanan numunelerin mikroyapılarında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır. Numunelerin mikroyapı incelemeleri sonucunda iki farklı fazın oluşumu net bir şekilde ayırt edilememektedir. Çoğunlukla levha ve çubuğumsu morfolojiden oluşmuş bir mikroyapı birlikte görülmektedir. Co:B oranları 1:5'e kadar $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoB_4O_7 'den oluşan iki faz bulunurken, Co:B oranı 1:5'in üzerinde olduğunda $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ tek fazının varlığı tespit edilmiştir. İki faz içeren numunelerin mikroyapılarının çubuk ve levha formlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Üç kobalt öncülü kullanılarak elde edilen numuneler arasında $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile elde edilen numunelerdeki çubuk formlarının daha belirgin şekillerle oluştuğu tespit edilmiştir. Bu numunelerin Rietveld analizi sonucu %100 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazından oluşan numuneler levhalardan oluşmuş bir mikroyapıya sahiptir. Örneğin, kobalt klorür heksahidrat kullanılarak 25°C reaksiyon sıcaklığında Co:B oranı 1:7 olduğunda Rietveld analizi sonucunda piroborat oranı %97,28 bulunmuştur. Mikroyapının piroborat levhalarından oluştuğu ve az miktarda tetraboratın yapıda yer aldığı belirlenebilmektedir.

Teorik olarak kobalt tetraborat içerisinde %27,42 Co, %20,47 B ve kobalt piroborat içerisinde %51,28 Co, %9,57 B bulunmaktadır. Numunelerin elementel analizleri sonucunda %Co miktarları 23,08-34,84, %B miktarları 9,68-14,76 arasında değişmektedir.

25°C’de reaksiyonla üretilen. N-2, S-2 numunelerinin spesifik yüzey alanları 1 m²/g değerinin altındadır. Tek faz içeren K-6, N-4 ve N-11 numuneleri ise yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir. Kobalt borat numunelerinin üretim koşullarının farklı olması yüzey alanına etkilemektedir.



KAYNAKÇA

- A.Earnshaw, N. N. Greenwood. (1997). Chemistry of Elements. 139-142.
- Abdelghany, A., ElBatal, F., ElBatal, H. and EzzElDin, F. (2014). Optical and FTIR structural studies of CoO-doped sodium borate, sodium silicate and sodium phosphate glasses and effects of gamma irradiation-a comparative study. *Journal of Molecular Structure*, 1074, 503-510.
- Akçay, H., Günendi, G., Aslan, N. E., Karabıçak, Tektemur, E., Babacan, V. ve Acar, İ. (2014). Tarihsel süreç içinde Enstrümental Analiz Yöntemlerindeki Gelişmeler. *MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*, (17) 35-39.
- Akdemir, F. (2014). *XRF ve ICP-OES teknikleri ile Van Gölü'nün su ve sedimentinin eser element analizi*. Doktora Tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Akdim, O., Chamoun, R., Demirci, U. B., Zaatar, Y., Khoury, A. and Miele, P. (2012). Corrigendum to “Anchored cobalt film as stable supported catalyst for hydrolysis of sodium borohydride for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9), 7952.
- Alonso, R. and Viramonte, J. (1990). Borate deposits in the Andes *Stratabound ore deposits in the Andes* (pp. 721-732): Springer.
- Andrieux, J., Demirci, U. B. and Miele, P. (2011). Langmuir–Hinshelwood kinetic model to capture the cobalt nanoparticles-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride over a wide temperature range. *Catalysis Today*, 170(1), 13-19.
- Andrieux, J., Swierczynski, D., Laversenne, L., Garron, A., Bennici, S., Goutaudier, C., Miele, P., Auroux, A. and Bonnetot, B. (2009). A multifactor study of catalyzed hydrolysis of solid NaBH₄ on cobalt nanoparticles: Thermodynamics and kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), 938-951.
- Ay, E. (2006). *Bazı Magnezyum Boratlı Bileşiklerin Katı Hal Kimyasal Yöntemlerle Sentezlenmesi ve Karakterizasyon Çalışmaları*. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- (2017) *Bor Sektör Raporu*, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Baltacı, B. (2010). *Synthesis and Characterization of Nano Zinc Borate and Its Usage as a Flame Reterdant for Polymers*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: ODTÜ.

- Bardakçı, M. (2011). *Çeşitli Bor Minerallerinden Hidrofobik Çinko Borat Üretim Yöntemlerinin Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bayazit, M., Işık, İ., İssi, A., Taşkıran, G., Ersan, H., Ö. (2014). *Seramik Arkeometrisinde TG-DTA termal analiz uygulamaları*. Paper presented at the 8. Uluslararası Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu, Eskişehir.
- Becker, P. (2001). A contribution to borate crystal chemistry: Rules for the occurrence of polyborate anion types. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 216 (10), 523-533.
- Belyaev, I. N. (1956). *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 30, 1419.
- Bennici, S., Yu, H., Obeid, E. and Auroux, A. (2011). Highly active heteropolyanions supported Co catalysts for fast hydrogen generation in NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), 7431-7442.
- Berger, S. V. (1950). The crystal structure of cobaltpyroborate. *Acta Chem. Scand*, 4, 1054-1065.
- Chen, C., Wu, B., Jiang, A. and You, G. (1985). τ A New ultra-violet SHG crystal beta-BaB₂O₄, v. *Sci. Sin*, 18, 235.
- Chen, C., Wu, Y., Jiang, A., Wu, B., You, G., Li, R. and Lin, S. (1989). New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅. *Journal of the Optical Society of America B*, 6(4), 616-621.
- Christ, C. and Clark, J. R. (1977). A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates. *Physics and chemistry of minerals*, 2(1-2), 59-87.
- Coşkuner, B., Kantürk Figen, A. and Pişkin, M. B. (2014). The use of boric acid (H₃BO₃) and boron oxide (B₂O₃) for co-precipitation synthesis of cobalt-boron catalysts: Catalytic activity in hydrogen generation. *Kinetics and Catalysis*, 55(6), 809-823.
- Coşkuner, B., Kantürk Figen, A. and Pişkin, S. (2014). Sonochemical approach to synthesis of Co-B catalysts and hydrolysis of alkaline NaBH₄ solutions. *Journal of Chemistry*, 2014.
- Damjanović, L., Bennici, S. and Auroux, A. (2010). A direct measurement of the heat evolved during the sodium and potassium borohydride catalytic hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 195(10), 3284-3292.

- Damjanović, L., Majchrzak, M., Bennici, S. and Auroux, A. (2011). Determination of the heat evolved during sodium borohydride hydrolysis catalyzed by Co_3O_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3), 1991-1997.
- Demirci, U. B. and Miele, P. (2010). Cobalt in NaBH_4 hydrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(44), 14651-14665.
- Demirci, U. B. and Miele, P. (2014). Cobalt-based catalysts for the hydrolysis of NaBH_4 and NH_3BH_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(15), 6872-6885.
- Ding, X.-L., Yuan, X., Jia, C. and Ma, Z.-F. (2010). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt–Copper–Boride (Co–Cu–B) catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20), 11077-11084.
- Effenberger, H. and Pertlik, F. (1984). Verfeinerung der kristallstrukturen der isotypen verbindungen $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$ mit M= Mg, Co und Ni (strukturtyp: kotoit). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 166(1-4), 129-140.
- Eltepe, H. E. (2004). *The Development of Zinc Borate Production Process*. Yüksek Lisans Tezi, İzmir: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- Erdoğan, H. (2008). *Synthesis and Characterization of Magnesium Borates by Solution Combustion Method*. (Yüksek Lisans), Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- Eßmann, V., Barwe, S., Masa, J. and Schuhmann, W. (2016). Bipolar Electrochemistry for Concurrently Evaluating the Stability of Anode and Cathode Electrocatalysts and the Overall Cell Performance during Long-Term Water Electrolysis. *Analytical Chemistry*, 88(17), 8835-8840.
- Farmer, J. B. (1982). Metal borates. *Advances in Inorganic Chemistry*, 25, 187-237.
- Garrett, D. E. (1998). *Borates: handbook of deposits, processing, properties, and use*: Academic Press.
- Garron, A., Świerczyński, D., Bennici, S. and Auroux, A. (2009). New insights into the mechanism of H_2 generation through NaBH_4 hydrolysis on Co-based nanocatalysts studied by differential reaction calorimetry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), 1185-1199.
- George, L. and Saxena, S. K. (2010). Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali- earth elements: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5454-5470.

- Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M. and Hadjapanayis, G. C. (1992). Borohydride reductions of metal ions. A new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates. *Langmuir*, 8(3), 771-773.
- Gönen, M. (2009). *Nanosized zinc borate production*. Thesis of Doctor of Philosophy. İzmir: İzmir Institute of Technology.
- Gumus, O. Y., Unal, H. I., Erol, O. and Sari, B. (2011). Synthesis, characterization, and colloidal properties of polythiophene/borax conducting composite. *Polymer Composites*, 32(3), 418-426.
- Gupta, S., Patel, N., Miotello, A. and Kothari, D. C. (2015). Cobalt-Boride: An efficient and robust electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Power Sources*, 279, 620-625.
- Habibi, M. H. and Parhizkar, H. J. (2014). FTIR and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy studies of the wet chemical (WC) route synthesized nano-structure CoFe_2O_4 from CoCl_2 and FeCl_3 . *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 127, 102-106.
- Hauck, D. and Müller, F. (1980). Thermochemie des Systems $\text{CoO-B}_2\text{O}_3$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 466(1), 163-170.
- Heller, G. (1986). A survey of structural types of borates and polyborates *Structural Chemistry of Boron and Silicon* (pp. 39-98): Springer Berlin Heidelberg.
- Helvacı, C. (2015). Geological features of Neogene basins hosting borate deposits: an overview of deposits and future forecast, Turkey. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 151, 173-219.
- Helvacı, C. and Alonso, R.N. (2000). Borate deposits of Turkey and Argentina; a summary and geological comparison. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 9, 1-27.
- Huppertz, H. and Heymann, G. (2003). Multianvil high-pressure/high-temperature preparation, crystal structure, and properties of the new oxoborate $\beta\text{-ZnB}_4\text{O}_7$. *Solid State Sciences*, 5(2), 281-289.
- İnger, E., Özdemir, Z. Yaşar, İ, Tırıs, M., Bahar, T. ve Boyacısan, F.B. (2006). *Sodyum borhidrür üretimi ve doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili üretimi ve entegrasyonu*. Retrieved from İstanbul.

- Jain, I. P., Jain, P. and Jain, A. (2010). Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2), 303-339.
- Jang, H. T., Jung, E. M., Park, S. H. and Hemalatha, P. (2013). Synthesis and Characterization of CoO-ZnO Catalyst System for Selective CO Oxidation. *International Journal of Control and Automation*, 8(6), 31-40.
- Jeong, S. U., Cho, E. A., Nam, S. W., Oh, I. H., Jung, U. H. and Kim, S. H. (2007). Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from alkali NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1749-1754.
- Jiao-Yu, P., Feng, L., Bo, Y., Li-Ping, W., Roberte, D.E, Ya-Ping, D. and Wu, L. (2016). Synthesis, structure and properties of a magnesium borate in concentrated boron-bearing salt lake brine by dilution method. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 32 (2) 305-312.
- Joya, K. S., Joya, Y. F., Ocakoglu, K. and van de Krol, R. (2013). Water-Splitting Catalysis and Solar Fuel Devices: Artificial Leaves on the Move. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(40), 10426-10437.
- Jun, L., Shuping, X., and Shiyang, G. (1995). FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(4), 519-532.
- Kawano, T., Morito, H. and Yamane, H. (2010). Synthesis and characterization of manganese and cobalt pyroborates: M₂B₂O₅ (M= Mn, Co). *Solid State Sciences*, 12(8), 1419-1421.
- Keçeli, E. (2006). *Ruthenium(III) Acetylacetonate; a homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride*. Thesis of Master of Science. Ankara: Middle East Technical University.
- Keszler, D. A. (1999). Synthesis, crystal chemistry, and optical properties of metal borates. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(2), 155-162.
- Khalilzadeh, N., Saion, E. B., Mirabolghasemi, H., Shaari, A. H. B., Hashim, M. B., Ahmad, M. B. H., Ali, N. M. and Dehzangi, A. (2016). Single step thermal treatment synthesis and characterization of lithium tetraborate nanophosphor. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(1), 37-44.

- Kingsley, J. J., Suresh, K. and Patil, K. C. (1990). Combustion synthesis of fine-particle metal aluminates. *Journal of Materials Science*, 25(2), 1305-1312.
- Kipcak, A. S., Yildirim, M., Aydin Yuksel, S., Moroydor Derun, E. and Piskin, S. (2014). The synthesis and physical properties of magnesium borate mineral of admontite synthesized from sodium borates. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
- Kistler, R. B. and Helvacı, C. (1994). Boron and borates. *Industrial minerals and rocks*, 6, 171-186.
- Kitamura, T., Sakane, K. and Wada, H. (1988). Formation of needle crystals of magnesium pyroborate. *Journal of Materials Science Letters*, 7(5), 467-469.
- Koçak, E. (2009). Effect of stabilizer on the catalytic activity of cobalt (0) nanoclusters catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride. Thesis of Master of Science, Ankara: Middle East Technical University.
- Konovalov, P. (1950). İssledovanie binarnoi sistemy CoO-B₂O₃. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 70(5), 847-850.
- Krishnan, P., Advani, S. G. and Prasad, A. K. (2008). Cobalt oxides as Co₂B catalyst precursors for the hydrolysis of sodium borohydride solutions to generate hydrogen for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(23), 7095-7102.
- Kynrim, J. S. (2008). *Synthetic investigations of main group and transition metal borates at extreme conditions*. Thesis of Doctor of Phylosophy. Ragensburg: Ludwig Maximilians Universitat, der Fakultat für chemie und Pharmazie.
- Larichev, Y. V., Netskina, O.V., Komova, O. V. and Simagina, V. I. (2010). Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6501-6507.
- Li, Y., Zhang, L., Xiang, X., Yan, D. and Li, F. (2014). Engineering of ZnCo-layered double hydroxide nanowalls toward high-efficiency electrochemical water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(33), 13250-13258.
- Li, Z., Zhang R., Wu, Y., Tanga, B. and Zhangc, G. (2015). Controlled growth of large β-BaB₂O₄ crystals based on theoretical guidelines *Journal of Applied Crystallography*, 48, 1665-1671.
- Liu, B. H., Li, Z. P. and Suda, S. (2009). Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(1-2), 493-498.

- Liang, Y., Wang, P. and Dai, H.-B. (2010). Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe–Co–B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 491(1), 359-365.
- Ciceo-Lucacel, R. and Ardelean, I. (2007). FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(18), 2020-2024.
- Ma, H., Ji, W., Zhao, J., Liang, J. and Chen, J. (2009). Preparation, characterization and catalytic NaBH₄ hydrolysis of Co-B hollow spheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1), 584-589.
- Ma, M., Wei, L. and Jin, F. (2019). Porous Co₃O₄ nanoplatelets as efficient catalyst precursor for hydrogen generation from the hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Functional Materials Letters*, 12(01), 1850109.
- Markova-Deneva, I. (2010). Infrared spectroscopy investigation of metallic nanoparticles based on copper, cobalt, and nickel synthesized through borohydride reduction method. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(4), 351-378.
- Masa, J., Weide, P., Peeters, D., Sinev, I., Xia, W., Sun, Z., Somsen, C., Muhler, M. and Schuhmann, W. (2016). Amorphous Cobalt Boride (Co₂B) as a Highly Efficient Nonprecious Catalyst for Electrochemical Water Splitting: Oxygen and Hydrogen Evolution. *Advanced Energy Materials*, 6(6).
- Masjedi, M. (2010). *Homogeneous catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride: synthesis, characterization and catalytic use*. Thesis of Doctor of Philosophy. Ankara: Middle East Technical University.
- Miller, F. A. and Wilkins, C. H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry*, 24(8), 1253-1294.
- Mimani, T. and Ghosh, S. (2000). Combustion synthesis of cobalt pigments: Blue and pink. *Current Science*, 892-896.
- Mwenesongole, E. (2008). *A Raman and XRD study of the crystal chemistry of cobalt blue*. Thesis of Master of Science. South Africa: University of Pretoria.
- Neumair, S. C., Kaindl, R. and Huppertz, H. (2010). Synthesis and Crystal Structure of the High-pressure Cobalt Borate HP-CoB₂O₄. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65(11), 1311-1317.

- Neumair, S. C., Kaindl, R. and Huppertz, H. (2012). The new high-pressure borate $\text{Co}_7\text{B}_{24}\text{O}_{42}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Formation of edge-sharing BO_4 tetrahedra in a hydrated borate. *Journal of Solid State Chemistry*, 185, 1-9.
- Neumair, S.C., Knyrim, J.S., Glaum, R. and Huppertz, H. (2009). High-Pressure Syntheses, Crystal Structures, and Properties of the Transition Metal Borates $\beta\text{-MB}_4\text{O}_7$ (M= Fe, Co). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635(12), 2002-2008.
- Niu, W., Ren, D., Han, Y., Wu, Y. and Gou, X. (2012). Optimizing preparation of carbon supported cobalt catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 543, 159-166.
- Ozerova, A., Simagina, V., Komova, O., Netskina, O., Odegova, G., Bulavchenko, O., and Rudina, N. (2012). Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 513, 266-272.
- Özkar, S. and Zahmakıran, M. (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 728-731.
- Patel, N., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., Patton, B., Zanchetta, C., Mirengi, L. and Rotolo, P. (2007). Thin films of Co–B prepared by pulsed laser deposition as efficient catalysts in hydrogen producing reactions. *Applied Catalysis A: General*, 323, 18-24.
- Pathak, L. and Mishra, S. K. (2005). A review on the synthesis of Y–Ba–Cu-oxide powder. *Superconductor Science and Technology*, 18(9), R67.
- Patil, K. C., Aruna, S. T. and Ekambaram, S. (1997). Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2(2), 158-165.
- Pekpak, E., Yilmaz, A. and Özbayoğlu, G. (2010). *An Overview on Preparation and TL Characterization of Lithium Borates for Dosimetric Use* (Vol. 3).
- Periasamy, A., Muruganand, S., & Palaniswamy, M. (2009). Vibrational studies of Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaHSO_4 and KHSO_4 crystals. *Rasayan J. Chem*, 2(4), 981-989.
- Platunov, M. S., Ivanova, N. y. B., Kazak, N. y. V. e., Bezmaternykh, L. N., Vasil'ev, A. D., Eremin, E. V. and Ovchinnikov, S. G. e. (2011). Crystal structure and magnetism of $\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{B}_2\text{O}_5$ pyroborate. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Математика и физика»*, 4(3), 298-307.

- Qasrawi, A. F., Kayed, T. S., Mergen, A. and Gürü, M. (2005). Synthesis and characterization of $Mg_2B_2O_5$. *Materials Research Bulletin*, 40(4), 583-589.
- Rao, T. R., Reddy, C. V., Krishna, C. R., Thampy, U. S. U., Raju, R. R., Rao, P. S., and Ravikumar, R. V. S. S. N. (2011). Correlation between physical and structural properties of Co^{2+} doped mixed alkali zinc borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(18), 3373-3380.
- Ramaswamy, V., Vimalathithan, R. and Ponnusamy, V. (2010). Synthesis and characterization of $BaSO_4$ nano particles using micro emulsion technique. *Adv. Appl. Sci. Res*, 1(3), 197-204.
- Ravisankar, R., Naseerutheen, A., Rajalakshmi, A., Annamalai, G. and Chandrasekaran, A. (2014). Application of thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) technique to study the ancient potteries from Vellore dist, Tamilnadu, India. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 129C, 201-208.
- Reece, S. Y., Hamel, J. A., Sung, K., Jarvi, T. D., Esswein, A. J., Pijpers, J. J. H. and Nocera, D. G. (2011). Wireless Solar Water Splitting Using Silicon-Based Semiconductors and Earth-Abundant Catalysts. *Science*, 334(6056), 645.
- Rowell, J., Taylor, N. and Nazar, L. (2003). Crystallographic investigation of the Co–B–O system. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(1), 189-197.
- Rakap, M. (2011). *Preparation and characterization of zeolite confined cobalt(o) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane*. Thesis of Doctor of Philosophy. Ankara: Middle East Technical University.
- Sanderson, J. R., Keating, K.P., Marquis, E.T. and Vanderpool, S.H. (1985). Cobalt borate catalyzed decomposition of organic hydroperoxides. U.S. patent, 4547598.
- Schubert, D. M. (2011). Boron: Inorganic Chemistry *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*: John Wiley & Sons, Ltd.
- Schubert, D. M., Alam, F., Visi, M. Z. and Knobler, C. B. (2003). Structural Characterization and Chemistry of the Industrially Important Zinc Borate, $Zn[B_3O_4(OH)_3]$. *Chemistry of Materials*, 15(4), 866-871.

- Scrivener, K.L., Füllmann, T., Galluccia, E., Walenta, G., Bermejo, E. (2004) Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, 34,1541-1547.
- Shen, X., Dai, M., Gao, M., Zhao, B. and Ding, W. (2013). *Solvent effects in the synthesis of CoB catalysts on hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride* (Vol. 34), 979-985.
- Shi, X. X., Liu, X. J. and Yuan, L. J. (2011). *The Electrochemical Property of Cobalt Borate as a Novel Anode Material for Lithium-Ion Battery*. Paper presented at the Advanced Materials Research, 236-238.
- Simagina, V. I., Komova, O. V., Ozerova, A. M., Netskina, O. V., Odegova, G. V., Kellerman, D. G., Bulavchenko, O. A. and Ishchenko, A. V. (2011). Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane. *Applied Catalysis A: General*, 394(1), 86-92.
- Staak, H. P. A. M. v. d. (1980). *Vibrational spectroscopic investigation of various single crystal borates*. Thesis of Doctor of Philosophy. Eindhoven: De Technische Hogeschool Eindhoven.
- Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*: Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ : J. Wiley.
- Sun, H., Meng, J., Jiao, L., Cheng, F. and Chen, J. (2018). A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(4), 760-772.
- Şen, N. (2013). Azit ve nitro grubu içeren organik patlayıcı maddelerin termal analiz yöntemleri ile incelenmesi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak analiz olanaklarının araştırılması. Doktora Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi.
- Şir, E. N. (2014). *Sol-Jel Yöntemiyle Metal Borat Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Takagi, K. and Ishida, T. (1972). Oxidation of cyclohexane. U.S. patent, 3644526.
- Tang, C.-W., Wang, C.-B. and Chien, S.-H. (2008). Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta*, 473(1), 68-73.
- Taşcıoğlu, S. (1992). Bor ve Silisyum Kimyası. *Marmara Üniversitesi*, 515.

- Tekin, B. (2007). *Bazı Metal İçeren Boratlı, Fosfatlı ve Borfosfatlı Bileşiklerin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tugrul, N., Bardakci, M. and Ozturk, E. (2015). Synthesis of hydrophobic nanostructured zinc borate from zinc carbonate, and characterization of the product. *Research on Chemical Intermediates*, 41(7), 4395-4403.
- Tunca, G. (2017). *Mikrodalga parçalama ve ultrasonik nebülizasyon yardımıyla fındıkta borun sorbitol eklenerek ICP-OES ile belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.
- Turhan, E. A., Nune, S. V. K., Ülker, E., Şahin, U., Dede, Y. and Karadas, F. (2018). Water Oxidation Electrocatalysis with a Cobalt-Borate-Based Hybrid System under Neutral Conditions. *Chemistry – A European Journal*, 24(41), 10372-10382.
- Wang, L., Zhong, M., Li, J., Zhao, X., Hao, W. and Guo, Y. (2018). Highly efficient ferromagnetic CoBO catalyst for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(36), 17164-17171.
- Wang, Y., Pan, S., Hou, X., Liu, G., Wang, J. and Jia, D. (2010). Non-centrosymmetric sodium borate: Crystal growth, characterization and properties on $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{12}\text{H}_{10}$. *Solid State Sciences*, 12(10), 1726-1730.
- Wei, L., Cao, X., Ma, M., Lu, Y., Wang, D., Zhang, S. and Wang, Q. (2018). Co_3O_4 nanowires as efficient catalyst precursor for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis. *Functional Materials Letters*, 11(01), 1850018.
- Weir, C. and Schroeder, R. (1964). Infrared spectra of the crystalline inorganic borates. *Journal of Research of the National Bureau of Standards A*, 68, 465-487.
- Wu, Y., Sasaki, T., Nakai, S., Yokotani, A., Tang, H. and Chen, C. (1993). CsB_3O_5 : A new nonlinear optical crystal. *Applied physics letters*, 62(21), 2614-2615.
- Wu, Z. and Ge, S. (2011). Facile synthesis of a Co–B nanoparticle catalyst for efficient hydrogen generation via borohydride hydrolysis. *Catalysis Communications*, 13(1), 40-43.
- Yang, C. Q. and Fateley, W. G. (1986). The effect of particle size on peak intensities of FT-IR photoacoustic spectra. *Journal of Molecular Structure*, 141, 279-284.
- Yang, T., Wang, Y., Yang, D., Li, G. and Lin, J. (2013). Field-induced spin-flop-like metamagnetism in $\alpha\text{-CoB}_4\text{O}_7$. *Solid State Sciences*, 19, 32-35.

- Yang, Y., Wang, M., Zhang, P., Wang, W., Han, H. and Sun, L. (2016). Evident Enhancement of Photoelectrochemical Hydrogen Production by Electroless Deposition of M-B (M = Ni, Co) Catalysts on Silicon Nanowire Arrays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(44), 30143-30151.
- Yıldırım, E. (2018). *Sapanca Gölü ve derelerinde yaşayan balıkların yenebilir kısımlarındaki bazı ağır metallerin ICP-OES ile tayini*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997). *Enstrümental Analiz Yöntemleri* (Vol. A64). Ankara: Hacettepe Üniversitesi.
- Yılmaz, N. (2010). *Ünye bentonitin naproksen ve pyronin y ile etkileşmelerinin XRD, FTIR, UV-GÖR, BET, termik analiz ve floresans teknikleri yardımıyla aydınlatılması*. Yüksek Lisans Tezi. Rize: Rize Üniversitesi.
- Yongzhong, J., Shiyang, G., Yan, J., Yuan, Z. and Shuping, X. (2001). FTIR spectroscopy of magnesium tetraborate solution. *Chem. Pap*, 55(3), 162-166.
- Yuan, G. and Xue, D. (2007). Crystal chemistry of borates: the classification and algebraic description by topological type of fundamental building blocks. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 63(3), 353-362.
- Yünlü, K. (2016). *Bor Bileşikleri Sentez Yöntemleri Özellikleri Uygulamaları*. İstanbul: Değişim Yayınları.
- Zeng, Y., Yang, H., Fu, W., Qiao, L., Chang, L., Chen, J., Zhu, H., Li, M. and Zou, G. (2008). Synthesis of magnesium borate ($Mg_2B_2O_5$) nanowires, growth mechanism and their lubricating properties. *Materials Research Bulletin*, 43(8), 2239-2247.
- Zettlemoyer, A., Lower, G. W. and Gamble, E. (1949). Cobalt feeder drier. *Industrial & Engineering Chemistry*, 41(7), 1501-1504.
- Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G. and Chen, C. (2002). A new sodium samarium borate $Na_3Sm_2(BO_3)_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(1), 145-149.
- Zhang, Y., Chen, X. L., Liang, J. K. and Xu, T. (2002). Synthesis and structural study of new rare earth sodium borates $Na_3Ln(BO_3)_2$ (Ln=Y, Gd). *Journal of Alloys and Compounds*, 333(1), 72-75.
- Zhigadlo, N., Zhang, M. and Salje, E. (2001). An infrared spectroscopic study of $Li_2B_4O_7$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(30), 6551.

Zhu, D., Nai, X., Zhu, C., Guo, F., Bian, S. and Li, W. (2012). Synthesis of Mg₂B₂O₅ whiskers via coprecipitation and sintering process. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(10), 969-972.

http-1: <https://www.britannica.com/science/borate-mineral>

(Eriřim tarihi: 26.10.2017)

http-2: <https://www.britannica.com/technology/artificial-leaf>

(Eriřim tarihi: 04.04.2019)

http-3: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/hizmetler/xrd>

(Eriřim tarihi: 05.01.2019)



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif ERTÜRK
Yabancı Dili : İngilizce
Doğum Yeri/Yılı : Eskişehir /1986
E-posta : eliferoglu1@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2008, Anadolu Üniversitesi, Müh.-Mim. Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- 2010, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD, Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
- 2013-2015, Kalite Kontrol Mühendisi, Eti Maden İşl. Gen. Md., Kırka Bor İşl. Müd.
- 2015 den beri Üretim Mühendisi, Eti Maden İşl. Gen. Md., Kırka Bor İşl. Müd.

Yayınlar:

- Some Transport Properties of Potassium Ferri/Ferro-Cyanide Solutions in a Wide Range of Schmidt Numbers, *J. Chem. Eng. Data* 2011, 56, 8, 3312-3317.