

**Co/B ORANININ KOBALT BORAT ELDESİNDE ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Melike EKİZ GÜNAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nuran AY**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mart, 2019**

Bu Tez Çalışması A.Ü. BAP Komisyonunca kabul edilen 1402F051 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Melike EKİZ GÜNAY'ın "Co/B Oranının Kobalt Borat Eldesinde Etkisinin Araştırılması" başlıklı tezi 04/03/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, İleri Teknolojiler Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Nuran AY	
Üye	: Prof. Dr. Bekir KARASU	
Üye	: Prof. Dr. Münevver ÇAKI	

Prof. Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Co/B ORANININ KOBALT BORAT ELDESİNDE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Melike EKİZ GÜNAY

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Nanoteknoloji Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart, 2019

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY

Bu çalışmada, boraks pentahidrat ve kobalt klorür hammaddeleri kullanılarak sulu çözelti ortamında kobalt borat bileşiği eldesinde Co:B oranının etkisi araştırılmıştır. Başlangıç çözeltilerindeki Co:B oranı 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:8, 1:10, 1:12 olan kobalt klorür ve boraks pentahidrat çözeltileri hazırlanarak, diğer parametreler değiştirilmeksizin tepkimeler tekrar edilmiştir. Sulu çözeltiler, 420 dev/dak karıştırma hızında ve 30 °C’de karıştırılmıştır. Tepkime sonrası ortaya çıkan asıltı filtre edilmiş; katı halde pembe-mor renkli bir çökelek elde edilmiştir. Numuneler kurutulmuş ve 850 °C’de 7 saat ısıtılma tabii tutulmuştur. Kobalt borat numuneleri XRD, FTIR ve TG – DTA analizleri ile karakterize edilmiştir.

Co:B oranı 1:2 olarak sentezlenen numunenin incelenmesinde, $Co_2B_2O_5$ fazının yanı sıra sodyum ve kobalt içeren oksitli bileşiklerin oluşumu da gözlemlenmiştir. 1:2 ile 1:10 arasında değişen oranlarda gerçekleşen tepkimeler sonucunda genellikle $Co_2B_2O_5$ ve CoB_4O_7 fazlarına birlikte rastlanmıştır. Co:B oranı 1:10 olarak yapılan deney sonucunda ise $Co_2B_2O_5$ tek fazının elde edildiği tespit edilmiştir. Başlangıç çözeltilerindeki bor oranının daha fazla artırılması durumunda $Co_2B_2O_5$ fazının yanında $Co_3B_2O_6$ bileşiği meydana gelmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kobalt borat, Borat, Co/B oran, XRD.

ABSTRACT

INVESTIGATION THE EFFECTS OF Co/B RATE ON COBALT BORATE SYNTHESIS

Melike EKİZ GÜNAY

Department of Advanced Technologies
Programme in Nanotechnology

Eskisehir Technical University, Graduate School of Sciences, March, 2019

Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY

In this study, that the effect of Co:B rates on synthesis of cobalt borate compound in aqueous solution medium by using borax pentahydrate and cobalt chloride as raw material was investigated. Cobalt chloride and borax pentahydrate precursor solutions were prepared with Co:B rates 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:8, 1:10, 1:12; reactions were repeated without changing any other parameter. Aqueous solutions mixed together at 420 rpm stirring rate and 30 °C. Suspension arised after reaction was filtrated; in solid state, purple coloured precipitate was obtained. Samples were dried in drying and heat-treated at 850 °C for 7 hours. Cobalt borate samples were characterized with XRD, FTIR and TG-DTA analysis.

In investigation of sample synthesized as Co:B rate 1:2, beside $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ phase, sodium and cobalt containing oxide compounds formation was observed. Generally, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ and CoB_4O_7 phases were attained together after reactions occurred in varying rates between 1:2 and 1:10. As a result of experiment performed with Co:B rate as 1:10, it was determined that only $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ phase was obtained. In case of boron rate in precursor solution was increased further, $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ phase was arised beside $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ phase.

Keywords: Cobalt borate, Borate, Co/B rate, XRD.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, hiç bir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Nuran Ay'a, en derin şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın yapılmasındaki katkılarından dolayı, Kurum'un malzeme ve laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürü'ne ve Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'ndeki yöneticilerime teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yönlendirilmesinde ve değerlendirilmesinde, değerli görüşleriyle bana yol gösteren Dr. Yapıncak Göncü'ye, desteklerini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşlarım Merve Geçgin ve Elif Ertürk'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Benim bugünlere gelmemi sağlayan, hayatımın her aşamasında beni yüreklendiren, arkamda maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim, bana her zaman inanan ve güvenen canım annem ve babama, yüksek lisans eğitimim süresince manevi desteğini fazlasıyla hissettiğim kız kardeşim Ece Demiroğlu ve sevgili eşim Cenk Günay'a gösterdikleri sabır, sevgi ve anlayış için teşekkür ediyorum. Onlar olmadan bu noktaya gelmem mümkün olamazdı.

Son olarak dünyaya geldiği günden itibaren umutsuzluğa kapıldığım her anda devam etme gücünü kendisinde bulduğum biricik kızım Ada Günay'ın varlığına sonsuz teşekkürler.

Melike Ekiz GÜNAY

Mart 2019

13/03/2019

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 çalışmamın 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.

Melike EKİZ GÜNAY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
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
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. BOR ELEMENTİ VE BORATLAR.....	3
2.1. Bor Elementi.....	3
2.2. Boratlar.....	6
2.2.1.Doğal borat mineralleri.....	8
2.2.1.1.Kristal suyu içeren boratlar.....	9
2.2.1.2.Bileşik boratlar.....	14
2.2.1.3.Doğal borik asit.....	15
2.2.1.4.Susuz boratlar.....	15
2.2.1.5.Borosilikatlar.....	15
2.2.2.Yapay borat bileşikleri.....	16
2.2.2.1.Çinko boratlar.....	16
2.2.2.2.Magnezyum boratlar.....	18
2.2.2.3.Alüminyum boratlar.....	19
2.2.2.4.Demir boratlar.....	19
2.2.2.5.Kurşun boratlar.....	20
2.2.2.6.Diğer endüstriyel boratlar.....	20
2.2.3.Boratların kullanım alanları.....	21
2.2.3.1.Cam endüstrisi.....	21
2.2.3.2.Deterjan endüstrisi.....	24

2.2.3.3.Sır ve emaye endüstrisi.....	25
2.2.3.4.Alev geciktiriciler.....	26
2.2.3.5.Tarım.....	27
2.2.3.6.Metalurji.....	28
2.2.3.7.Atık temizleme.....	29
2.2.3.8.Çimento.....	29
2.2.3.9.Hidrojen enerjisi (yakıt pilleri).....	30
3. KOBALT BORAT BİLEŞİĞİ, KULLANIM ALANLARI VE ELDESİ.....	32
3.1. Kobalt Borat ve Kullanım Alanları.....	32
3.2. Kobalt Borat Eldesi.....	33
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
4.1. Kullanılan Malzemeler.....	38
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	40
4.3. Yapılan Deneyler.....	40
4.3.1.Numunelerin hazırlanması.....	40
4.3.2.Numunelerin analiz ve karakterizasyonları.....	44
4.3.2.1.[B ₄ O ₅ (OH) ₄ ⁻²] miktarının titrimetrik tayini.....	44
4.3.2.2.Faz analizi.....	45
4.3.2.3.FTIR spektropisi ile karakterizasyonu.....	46
4.3.2.4.Isıl analiz.....	48
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR.....	49
5.1. [B ₄ O ₅ (OH) ₄ ⁻²] Miktarının Tayini Sonuçları.....	49
5.2. Faz Analiz Sonuçları.....	51
5.3. FTIR Sonuçları.....	57
5.4. Isıl Analiz Sonuçları.....	63
6. GENEL SONUÇLAR.....	67
KAYNAKÇA.....	68
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.3. Bilinen borat anyonları ve yapıları.....	7
Çizelge 2.4. Kristal suyu içeren başlıca boratlar.....	10
Çizelge 2.5. Başlıca bileşik boratlar.....	14
Çizelge 2.6. Başlıca susuz boratlar.....	15
Çizelge 2.7. Başlıca borosilikat mineralleri.....	16
Çizelge 2.8. Seramik sanayiinde kullanılan bor miktarının ürün gruplarına dağılımı...	25
Çizelge 4.1: Numuneler ve Co/B oranları.....	44
Çizelge 5.1. $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ miktarının titrimetrik tayini deneysel sonuçları.....	50
Çizelge 5.2. $Co_2B_2O_5$ ve CoB_4O_7 bileşiklerinin 100 göreceli şiddetli piklerinin kobalt borat numunelerindeki şiddetleri.....	52
Çizelge 5.3. TGA analizi sonucunda elde edilen % kütle kaybı.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Bazı borat anyonlarının yapısal gösterimi.....	8
Şekil 2.2. Boraks minerali.....	10
Şekil 2.3. Kernit minerali.....	11
Şekil 2.4. Üleksit minerali.....	12
Şekil 2.5. Kolemanit minerali.....	12
Şekil 2.6. Probertit minerali.....	13
Şekil 2.7. Pandemit minerali.....	13
Şekil 2.8. Hidroborasit minerali.....	14
Şekil 2.9. Çinko borat üretim süreci.....	17
Şekil 2.10. Sodyum borhidrürün yakıt pillerinde kullanımının şematik gösterimi.....	31
Şekil 3.1. CoO –B ₂ O ₃ sistemi faz diyagramı.....	33
Şekil 3.2. Çok mesnetli yüksek sıcaklık ve basınç aparatının detaylı görüntüsü.....	36
Şekil 4.1. Boraks pentahidrat (Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O) XRD örüntüsü.....	38
Şekil 4.2. Boraks pentahidrat (Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O) TG-DTA grafiği.....	39
Şekil 4.3. Kobalt II klorür heksahidrat (CoCl ₂ .6H ₂ O) XRD örüntüsü.....	39
Şekil 4.4. Kobalt borat sentez sürecinin şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.5. Kobalt borat sentez deney görüntüleri – Çözelti Hazırlama aşaması.....	42
Şekil 4.6. Kobalt borat sentez deney görüntüleri - Tepkime aşaması.....	42

Şekil 4.7. Kobalt borat sentez deney görüntüleri - Filtrasyon aşaması.....	43
Şekil 4.8. Kobalt borat sentez deney görüntüleri - Kurutma aşaması.....	43
Şekil 4.9. Rigaku RINT 2200 (Japan) X-ışını difraktometresi.....	46
Şekil 4.10. Bruker Tensor 27 Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	47
Şekil 4.11. Netzsch STA 449F3 Isıl analizör cihazı.....	48
Şekil 5.1. Farklı numunelere ait filtrasyon sonunda elde edilen süzüntü çözeltilerinin görünüşü.....	49
Şekil 5.2. Tepkimeye giren borat miktarlarının değişimi.....	51
Şekil 5.3. CoB 1 numunesine ait XRD örüntüsü.....	53
Şekil 5.4. CoB 2, CoB 3, CoB 4, CoB 5, CoB 6 numunelerine ait XRD örüntüleri....	54
Şekil 5.5. CoB 7 numunesine ait XRD örüntüsü.....	55
Şekil 5.6. CoB 8 numunesine ait XRD örüntüsü.....	56
Şekil 5.7. CoB 1 ve CoB 2 nolu numunelerin FTIR spektrumları.....	58
Şekil 5.8. CoB 3 nolu numunenin FTIR spektrumu.....	59
Şekil 5.9. CoB 4 nolu numunenin FTIR spektrumu.....	60
Şekil 5.10. CoB 5 nolu numunenin FTIR spektrumu.....	60
Şekil 5.11. CoB 6 nolu numunenin FTIR spektrumu.....	61
Şekil 5.12. CoB 7 nolu numunenin FTIR spektrumu.....	62
Şekil 5.13. CoB 8 nolu numunenin FTIR spektrumu.....	62
Şekil 5.14. CoB 1 nolu numunenin DTA analizi.....	64
Şekil 5.15. CoB 2 nolu numunenin DTA analizi.....	64

Şekil 5.16. CoB 3 nolu numunenin DTA analizi.....	64
Şekil 5.17. CoB 4 nolu numunenin DTA analizi.....	64
Şekil 5.18. CoB 5 nolu numunenin DTA analizi.....	65
Şekil 5.19. CoB 6 nolu numunenin DTA analizi.....	65
Şekil 5.20. CoB 7 nolu numunenin DTA analizi.....	65
Şekil 5.21. CoB 8 nolu numunenin DTA analizi.....	65



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ATR	Azaltılmış toplam yansıma
CTP	Cam takviyeli plastik
DTA	Diferansiyel ısı analiz
EPDM	Etilen propilen dien monomer
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre
Ppm	Milyonda bir
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinil klorür
TAED	Tetra asetil etilen diamin
TG	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışınları kırınımı
α	Alfa
β	Beta
Å	Angström

1. GİRİŞ

Bor minerallerinin insanlık tarihinin farklı dönemlerinde değişen amaçlar için kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde ise gelişen teknoloji sayesinde bor mineralleri; tarım sanayi, enerji depolama, sağlık, nükleer ve savunma sanayi vb. daha birçok alanda kullanılmaktadır. Bu açıdan değerlendirildiğinde, bor mineralleri pek çok sektör ve teknolojinin hammadde olarak kullanılmaktadır. Ülkemizin bor rezervi açısından zenginliği göz önünde bulundurulduğunda, bor minerallerinin ve bor kimyasallarının son derece önemli ve stratejik bir kaynak olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

Ticari açıdan önem taşıyan boratlar, bu boratların kimyasal ve fiziksel özellikleri son yıllarda pek çok akademik çalışmanın ilgi odağı olmuştur. Boratlar üzerine yapılan araştırmaların temel hedefi, başka hiçbir tür ile elde edilemeyen ayırt edici fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin bulunmasına ve tanımlanmasına olanak sağlamaktır.

Metal borat bileşikleri yapısal çeşitliliklerine bağlı olarak değişik elektronik, manyetik, optik ve elektrokimyasal özellikler sergilemektedirler. Bu çeşitlenen özellikleri, metal borat bileşiklerini NaBH_4 hidrolizi yoluyla hidrojen üretiminde katalizör olarak, lityum iyon pillerde anot malzemesi ve seramik pigment olarak kullanımına elverişli hale getirmektedir. Ayrıca, düşük toksisite ve üretim maliyeti gibi özellikleri metal boratları pek çok bilimsel çalışmanın ilgi odağı haline getirmiştir [1]. Metal boratların bahsi geçen alanlarda kullanılabilirliğini ve uygulamaların etkinliğini araştırmak üzere pek çok bilimsel araştırma bulunmakla birlikte, borat sentezinde kullanılan metaller çeşitlilik göstermektedir.

Kobalt metalinin, pigment uygulamalarındaki renk çeşitliliği, kimyasal ve ısı kararlılığı; NaBH_4 hidrolizinde ise diğer katalizörlere göre ucuz elde edilebilir ve bir o kadar katalitik aktif olması, kobalt borat bileşiklerinin sentez koşullarının ve özelliklerinin araştırılmasını cazip hale getirmiştir.

Özellikle NaBH_4 'ün hidrolizi için katalitik sistemler geliştirmek üzere pek çok çaba harcanmaktadır. Soy metaller (Pt, Rh, Ru) içeren katalizörler bu süreçteki en iyi performansı göstermişlerdir. Fakat yüksek maliyetleri daha geniş uygulamalar için bu katalizörlerin kullanımını sınırlamıştır [2-4]. Kobalt nanotaneçileri [5-7], metalik kobalt [8-9], kobalt tuzları [7-10], kobalt oksitleri [7, 11-13], Co-B oyuk küreleri [14] ve destekli Co katalizörlerini [15-19] içeren kobalt bazlı katalizörler, son zamanlarda NaBH_4 hidrolizinde soy metallerin yerini alabilecek özellikler vaad etmektedir. Bununla

birlikte, çalışmalar kobalt borür (Co_xB) ve kobalt borata ($\text{Co}_x\text{B}_y\text{O}_z$) yönelmektedir [17, 20-23].

Bu çalışmada öncelikle NaBH_4 hidrolizinde katalizör işlevli kullanılacak “kobalt borat bileşiği”nin, bor kaynağı olarak rafine bir bor kimyasalı olan “boraks pentahidrat” ile eldesi ve tepkimeye giren Co/B oranının sürece etkisi araştırılmıştır. Kobalt borat üretimini etkileyen pekçok koşuldan biri olan hammadde miktarının optimum değerlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.



2.BOR ELEMENTİ VE BORATLAR

2.1.Bor Elementi

Bor, yeryüzünde toprak ve suda yaygın bulunan bir elementtir. Toprakta ortalama 10-20, deniz suyunda 0,5-9,6, tatlı sularda ise 0,01–1,5 ppm arasında bor bulunmaktadır. Yüksek oranda bor içeren ve ekonomik açıdan önemli bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikler olarak, çoğunlukla Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidroisil aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [24].

Bor, periyodik çizelgede B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom kütlesi 10,8 g/mol, yoğunluğu 2,84 g/cm³, ergime noktası 2200 °C ve kaynama noktası 3660 °C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir element olup, periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Kütle numaraları 8, 10, 11, 12 ve 13 olan izotopları bulunmaktadır ve en kararlı izotopları ¹⁰B ve ¹¹B'dir. Bu iki izotopun doğada bulunma oranları sırasıyla % 19,1-20,3 ve % 79,7-80,9'dur. ¹⁰B izotopu, çok yüksek ısıl nötron tutma özelliğine sahiptir. Dolayısıyla, nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Türkiye'de ¹⁰B izotop oranı bakımında yüksek bor cevher yatakları mevcuttur [24].

Bor, 3A grubun tek ametal elementi olup, metaller ve ametaller arasında özelliklere sahiptir. Grubun diğer üyelerinden farklı olarak, bileşiklerinde hiçbir zaman B³⁺ katyonu olarak görünmez ve daima kovalent bağlar oluşturmaktadır. Neticede, fiziksel ve kimyasal özellikleri aynı grupta bulunan alüminyum ve galyum elementlerinden çok farklıdır [25]. Bor elementinin özel durumu, borun küçük bir atom olmasından kaynaklanır. Bunun için, B³⁺ iyonu suya konduğunda, suyun elektronlarını kendisine doğru kuvvetle çekerek OH⁻ bağlarının kopmasına, dolayısıyla H⁺ iyonunun serbest kalmasına yol açar. Böylece, B(OH)₃ ve B₂O₃ bileşikler asidik özellik gösterir. Küçük boyutlu bir atom olması, alaşım tipi metal borürlerin hazırlanmasına da olanak sağlamaktadır [26].

Bor, kristalografik açıdan incelendiğinde allotropi gösteren bir elementtir. Bilinen 5 modifikasyonundan biri amorf (camsı) diğerleri ise kristal şeklindedir:

- Amorf bor (siyah-kahverengi)
- α- Rombohedral bor (kırmızı-şeffaf)
- β- Rombohedral bor (siyah-gri parlak)

- α - Tetragonal bor (siyah)
- β - Tetragonal bor (kırmızı)

Alfa ve beta rombohedral formlar, üzerinde en çok çalışılan kristal polimorflarıdır. α - rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozunur; 1500 °C'de β -rombohedral form oluşur. Amorf form ise yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde β -rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde β - rombohedral forma dönüşmüş olur.

α - tetragonal olarak adlandırılan modifikasyon genellikle saf halde değildir. Uzun yıllar borun gerçek bir modifikasyonu şeklinde değerlendirilmiş, fakat, yürütülen ayrıntılı çalışmaların sonucunda, yapısında düşük miktarda başka elementlerin (örneğin azot veya karbon) bulunduğu, bu sayede kararlı hale geldiği belirlenmiştir [25].

Bor elementinin atomik özelliklerine kısaca Çizelge 2.1.'de yer verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bor elementinin atomik özellikleri [24,27]

Atom Çapı	1.17 Å	İyonik Çapı	0.23 Å
Atom Hacmi	4.6 cm ³ /mol	Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Kristal Yapısı	Rombohedral	Nötron sayısı/Proton sayısı	6 / 5
Elektron Konfigürasyonu	1s ² 2s ² p ¹	Valans elektronları	2s ² p ¹

Bor elementi, periyodik çizelgede metal olan berilyum ve ametal olan karbonun aralarında bulunmaktadır; buna bağlı olarak yarı metal (semi metal, metaloid) olarak nitelendirilmektedir. Bor elementi de yarı metallerin çoğu gibi yarı iletken özellik göstermektedir [25].

Katı halde bor çok sert ve kırılımandır. Borun sertliği, Mohs cetveline göre 11'dir ve karbonun elmas modifikasyonundan sonra ikinci en sert metal olarak dikkat çekmektedir. Yoğunluğu düşük, ergime ve kaynama noktası yüksektir. 20 °C'de elektrik iletkenliği düşük olup sıcaklık arttıkça iletkenliği de hızla artar. Bu, yarı iletkenlerde görülen tipik bir davranıştır. Borun yarı iletken uygulamaları ile ilgili bir takım elektrik özellikleri incelenmiş; termo-elektrik gücü, foto-iletkenliği, hall sabiti ve paramagnetik duyarlılığı gibi özellikleri bir çok çalışmaya konu olmuştur [25]. Bor elementinin fiziksel özelliklerine Çizelge 2.2.'de yer verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bor elementinin fiziksel özellikleri [25]

Atom Kütleli	10,811
Erime Noktası (°C)	2190 ± 20
Kaynama Noktası (°C)	3666
Süblimleştirme Noktası (°C)	2550
Sertlik	Mohs: 11 / Vickers:5000 MN m ⁻²
Yoğunluk (gr/cm ³), (20 °C'de)	2,46 (α- Rombohedral)
	2,35 (β- Rombohedral)
	2,3 (Amorf)
Elektrik Direnci (Ωcm), (300K'de)	750 (Amorf)
	7 x 10 ⁵ (β- Rombohedral –tek kristal)
	10 ⁶ - 10 ⁷ (β- Rombohedral –polikristal)
Isı Kapasitesi C _p (J/K.mol), (300K'de)	12,054 (Amorf)
	11,166 (β- Rombohedral)
Entropi S (J/K.mol), (298K'de)	6,548 (Amorf)
	5,875 (β- Rombohedral)
İyonizasyon enerjileri (kJ/mol)	1.İ.E. : 801
	2.İ.E. : 2422
	3.İ.E.: 3657

Bor kimyasal olarak, aynı grupta yer aldığı elementlerden ziyade, karbon ve silisyuma yakın özellik göstermektedir. Karbon ve silisyum gibi kovalent bağlı bileşikler oluşturmaya eğilimlidir. Borun tepkimeye girme kabiliyeti, saflığına, kristal yapısına, tane boyutuna ve sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığında, borun tüm modifikasyonları az reaktif olup sadece flor gazıyla tepkimeye girer ve yüzeysel olarak da oksijen tarafından etkilenir, diğer durumlarda inert bir madde olduğu söylenebilir [25-26]. Yüksek sıcaklıklarda ise asal gazlar ve He, Ge, Te dışındaki bütün ametallerle tepkimeye girer. Bor kendi alt gurubundaki metaller hariç, hemen hemen bütün metallerle, sıcaklığı yüksek olan ortamlarda tepkimeye girebilir [26].

Bazık ortamlarda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat oluşturmak üzere kimyasal etkileşime girer. Oksijene yüksek ilgisi, oxo komplekslerin ve boratların oluşmasını sağlayan belirgin bir özelliğidir [26].

Bor, tabiiatta serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali bulunduğu bilinmekte olup, ekonomik anlamda bu mineraller kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidratlı bileşikler halindedir. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, ticari öneme sahip olanları çok azdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal (boraks), kolemanit, üleksit, probertit, pandermite, hidroborasit ve kernit'tir. Bor bileşikleri içinde ticari olarak en fazla önem taşıyanlar "borat"lardır [25-27].

2.2.Boratlar

Bor oksijen ile bağ yapmaya yatkınlığı sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşiği oluşturmaktadır. Bu bor-oksijen bileşiklerinin geneline BORAT adı verilir. Çoğunlukla, "radikal B_2O_3 grubu ihtiva eden bileşikler" veya "borik asit tuzları veya esterleri" olarak tanımlanır [28]. Doğada, borat olmayan bir bor bileşiği bulunmamaktadır. Elementel bor, bor halidler, boran, borür ve organobor bileşikleri, ancak inert ortamda kararlı olan, aksi takdirde daha kararlı boratlara dönüşmek üzere nem varlığında hidrolize olan veya oksijen ortamında oksidasyona uğrayan yapay malzemelerdir [28]. Kaynağına ve oluştuğu jeolojik çevreye bağlı olarak tabiiatta kendiliğinden meydana gelen 200'den fazla çeşit borat minerali bulunmaktadır. Ayrıca, mineral olmayan, endüstriyel ölçekte üretilen boratların sayısı da oldukça fazladır [25]. Artan analitik cihaz kabiliyetleri, bilgisayar kullanımı ve kristalografik tanımlama yöntemleri ile yapılan çalışmalar da gelecekte daha birçok borat bileşiğinin bulunacağını vaad etmektedir.

Temelde borat, bor içeren oksianyonların genel adıdır. En basit borat anyonu BO_3^- , üç köşeli düzlemsel yapıya sahiptir ve karbonat (CO_3^{2-}) anyonuna benzemektedir. Borat anyonları (BO_3^-), silikat mineralindeki SiO_4^{4-} anyonları gibi polimerleşerek $B_2O_5^{4-}$, $B_3O_6^{3-}$, $B_2O_4^{2-}$ anyonlarını oluşturabilir.

Daha büyük boratlar, üç köşeli düzlemsel BO_3 veya dört yüzlü BO_4 'lerin oksijen atomlarını paylaşarak biraraya gelmesi ile ortaya çıkan lineer veya halkalı yapılardan oluşur [29]. Borat anyonları, sadece düzlemsel üçgen BO_3^- veya dört yüzlü BO_4^{4-} anyonlarından meydana gelebileceği gibi, hem BO_3^- hem de BO_4^- gruplarını birlikte de içerebilir. İzole (BO_3^-) veya (BO_4^{4-}) gruplarından oluşan monomer yapısındaki borat bileşiklerine ortoborat adı verilir. Bir oksijen atomunu paylaşan (BO_3^-) veya (BO_4^{4-})

gruplarından oluşan dimer yapısındaki borat bileşiklerine piroborat, iki oksijen atomunu paylaşan (BO_3^{-3}) veya (BO_3^{-3} ve BO_4^{-4}) gruplarının oluşturduğu halkalı ve zincir yapılı borat bileşikleri metaborat şeklinde adlandırılır. Metaboratlar $\text{M}_x(\text{BO}_2)_y$ bileşimindeki susuz bileşiklerdir. H_2O molekülü içeren sulu metaboratlar genellikle $\text{B}(\text{OH})_4^-$ iyonu içerir [30-31].

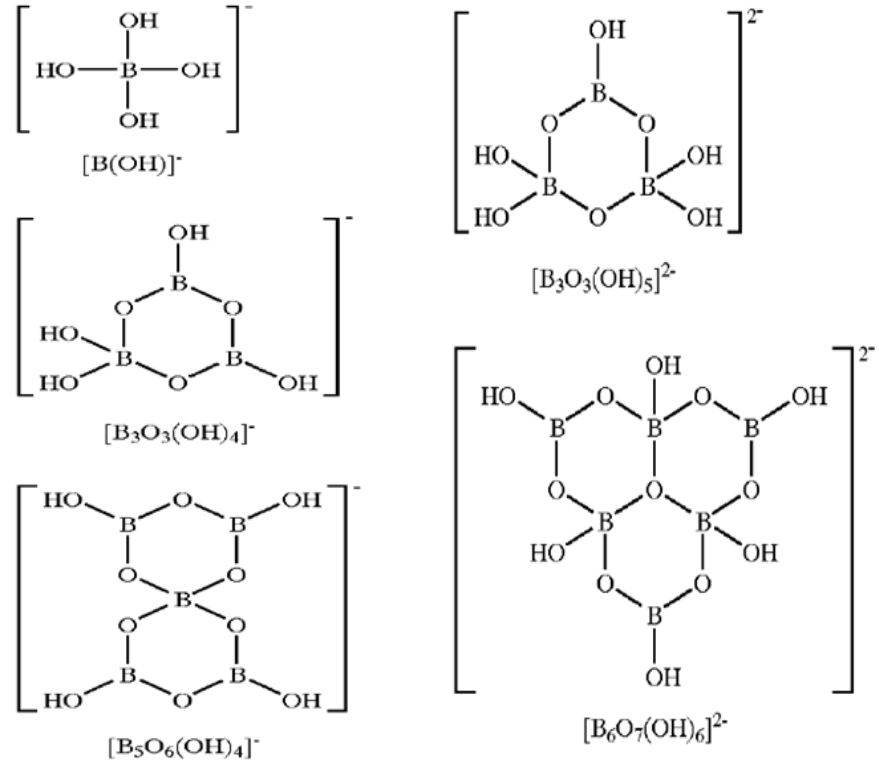
Borat bileşikleri, metaborat anyonu $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ gibi bir bor oksianyon içeren, sodyum, kalsiyum vb. katyonik gruplar ile kombine, iyonik karakterli bileşiklerdir. Örneğin, sodyum metaborat $\text{Na}^+[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ve $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olarak bilinen, kararlı oksit formülü $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ şeklinde yazılan bir bileşiktir [32].

Çizelge 2.3.' de tek değerlikli katyonlar ile kombine olan bileşikler için kararlı oksit ve yapısal formüllerini içeren bilinen borat anyonlarının listesi verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bilinen borat anyonları ve yapıları [32]

Bor Oksianyonu	Genel Adı	M^+ Katyonu ile Kombine Olmuş Yapısal Formül	Kararlı Oksit Formül
$[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	Metaborat	$\text{M}[\text{B}(\text{OH})_4]^-$	$\text{M}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	Tetraborat	$\text{M}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	Pentaborat	$\text{M}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$	$\text{M}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	Triborat	$\text{M}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]^-$	$\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$	Triborat	$\text{M}_2[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$	$2\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
$[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$	Hekzaborat	$\text{M}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$	$\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bu oksianyonların kimyasal yapıları birbirinden farklıdır. Örneğin, tetraborat anyonu sekiz üyeli B-O halkasına köprülü iken metaborat anyonu dörtüzlü yapıda, triborat anyonu altı üyeli B-O halkasını (boroksil iyonu da denir), pentaborat anyonu (genel bor atomu ve üç oksijen bir borat anyonunun paylaştığı) üç B-O halkasını içeren hekzaborat anyonunun paylaştığı iki tane altı üyeli B-O halkası içermektedir [32]. Bazı borat anyonlarının yapıları Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Bazı borat anyonlarının yapısal gösterimi [32]

Borat bileşiklerinin oluşumunda, bor anyonları, ya izole halde bulunur ya da alternatif olarak bor-oksijen bağlarındaki sonsuz zincirler, yapraklar, üç boyutlu ağ yapılar halinde bağlanır. Genelde, bor mineralleri ya da sentetik bor bileşikleri birden altıya kadar değişen atom sayıları içeren izole bor oksianyonlarından meydana gelir [32].

Borat bileşikleri 2 temel grupta incelenebilir. Bunlar:

- 1- Doğal borat mineralleri
- 2- Yapay borat bileşikleri

2.2.1. Doğal borat mineralleri

Borun, oksijen ile bağ yapmaya eğilimli olması sebebiyle pek çok borat bileşiği doğada kendiliğinden oluşmuştur. Bor maden yatağının bulunduğu bölgedeki volkanik buharlaşmalar sonucu ortaya çıkan sodyum, magnezyum vb.'nin fay çatlaklarından geçerek göl sularına karışması veya akarsuların B, Ca, Na gibi bazı iyonları taşıması

sonucu değişen fiziko-kimyasal koşullar (su, sıcaklık, basınç, B₂O₃ aktivitesi) altında farklı bileşimlerde borat mineralleri ortaya çıkmıştır.

Doğal borat mineralleri kendi içinde 5 gruba ayrılmaktadır. Bunlar:

- 1- Kristal Suyu İçeren Boratlar
- 2- Bileşik Boratlar (Hidroksit ve/veya Diğer Tuzlar)
- 3- Doğal Borik Asit
- 4- Susuz Boratlar
- 5- Borosilikatlar

2.2.1.1. Kristal suyu içeren boratlar

Boratlar, hidratlı ve hidratsız olmak üzere genellenerek iki şekilde sınıflandırılabilir. Hidratlı boratlar, yapısında B-OH gruplarını ve H₂O kristal su birimlerini bulundurlar. Bu nedenle tamamen hidratlı formdaki temel borat birimleri B(OH)₃ ve [B(OH)₄]⁻dir. Sistemdeki metal katyonu ise H₂O molekülleri ve OH grupları ile koordine [33]. Ticari bağlamda en büyük ilgi, mineral ve sentetik boratların hidratlı formları üzerinedir.

Sulu boratların kristal yapısı hakkında dört kuraldan bahsedilebilir:

- Bor, ya üç oksijen ile üçlü ya da dört oksijen ile dörtlü oluşturmaktadır,
- Polinükleer anyonlar, bor-oksijen üçlü ve dörtlülerin sadece köşelerini, düşük veya orta derecelerde yoğun negatif şarj yüklü ayrılmış bir grup oluşturacak şekilde ortaklaşa paylaşmaktadır,
- Sulu boratların poliiyonlarındaki iki bor tarafından paylaşılamayan oksijenler bünyelerine her zaman proton bağlayarak hidroksil grupları şeklinde gözlenmektedir,
- Ayrılmış gruplar parçalanıp dışarı su atarak çeşitli şekillerde polimerize olmaktadır.

Dördüncü kuralın bir sonucu olarak deneyimler çok yüklü grupların ya çapraz ya da çift bağlanmış şekilde sonsuz zincirler oluşturarak polimerize olabileceğini fakat bu iki sınır arasındaki derecede polimerize olmayacağını göstermektedir [34].

Kristal suyu içeren başlıca borat mineralleri Çizelge 2.3.'te verilmiştir. Borat minerallerinin değerleri, içerdikleri B₂O₃ miktarı ile doğru orantılıdır.

Çizelge 2.4. Kristal suyu içeren başlıca boratlar [35]

Kernit (razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tercit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Ginorit	$\text{Ca}_2\text{B}_{14}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Sborgit	$\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Pinnoit	$\text{MgB}_5\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Eakwrit	$\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Kaliborit	$\text{HKMg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Kurnakavit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	İnderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Nobleit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Predorazhenskit	$\text{Mg}_3\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Gowerit	$\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Florovit	$\text{CaB}_7\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Larderellit	$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ammonioborit	$(\text{NH}_4)_3\text{B}_{15}\text{O}_{20} \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Meyerhofferit	$\text{Ca}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Veatcit	$\text{Sr}_4\text{B}_{22}\text{O}_{37} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
İnyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Inderborit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Boraks - Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): Tuzlu göl sularının buharlaşması ile oluşan, beyaz kristal yapılı bir mineraldir (Şekil 2.2.). İçerdiği bazı maddeler nedeniyle zaman zaman pembe, sarımsı, gri renklerde de görülebilir. Sertliği 2 - 2,5 Mohs, yoğunluğu $1,7 \text{ g/cm}^3$, B_2O_3 içeriği % 36,5'dir. İçeriğindeki 5 mol suyu kaybederek doğal yollarla tinkalkonite dönüşebilir. Doğada kille arakatlı olarak, tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından çıkarılmaktadır [25-26, 35-37].



Şekil 2.2. Boraks minerali [36]

Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına iğne şeklinde, Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi küme kristaller halinde bulunur. Monoklinik sistemde

kristallenir; tek kristallerinin uzunluğu 10 cm'e ulaşabilir. Sertliği 3 Mohs, yoğunluğu 1,95 g/cm³'dir. Soğuk suda yavaş, sıcak su ve asitlerde hızlı çözüner. Fiziksel özellikleri tinkal ve tinkalkonite benzemekle birlikte dehidrasyon ile tinkalkonit'e kolayca dönüşebilir. Kimyasal içeriği % 22,66 Na₂O , % 51,02 B₂O₃, % 26,32 H₂O şeklindedir. Kırka'da sodyum borat kütesinin derin kısımlarında rastlanır. Dünya'da ise çoğunlukla Arjantin ve ABD.'de bulunur. Kernit ismini de ilk numunelerinin 1926 yılında keşfedildiği yer olan, Kern (Kaliforniya, ABD) ilçesinden almıştır [25-26, 35-37].



Şekil 2.3. Kernit minerali [36]

Üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O): Genellikle iğnemsî kristalli, ışınal ve pamuk yumağı şekillidir (Şekil 2.4.). Alman kimyager Georg L. Ulex tarafından keşfedilmiş ve adını ondan almıştır. Saf formu beyaz olmakla birlikte doğada gri tonlarda da bulunabilir, ipek parlaklığındaki de nadiren görülür. Kolemanit, hidroborasit ve probertit ile birlikte bulunur. Triklirik sistemde kristallenir ve kimyasal içeriği % 7,65 Na₂O, % 18,85 CaO, % 42,95 B₂O₃, % 35,55 H₂O şeklindedir. Sertliği 2,5 Mohs ve yoğunluğu 1,955 g/cm³ olup suda çözünürlüğu düşüktür. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kırka borat yataklarında yaygın halde bulunur. Bigadiç yatağında ikincil cevher olarak, Emet yataklarında üç farklı düzeyde kolemanit ve hidroborasit ile birlikte rastlanır. Kırka'da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile, kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve nderit ile birlikte bulunur. Dünyada Arjantin'de çokça bulunmaktadır [25-26, 35-37].



Şekil 2.4. Üleksit minerali [36]

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Genellikle renksiz, bazen sarımsı/gri renk gösteren bir mineraldir. Sertliği 4 - 4,5 Mohs, yoğunluğu $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'dir. Kimyasal içeriği % 27,28 CaO , % 50,81 B_2O_3 , % 21,91 H_2O 'dir. Suda çözünürlüğü oldukça düşüktür; HCl'de hızlı çözünür. Monoklinik sistemde kristallenir. Bor mineralleri içinde doğada en yaygın bulunanıdır. Mineralin doğadan elde edildiği hali Şekil 2.5.'de gösterilmiştir. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında ve Dünya'da ABD'de bulunur [25-26, 35-37].



Şekil 2.5. Kolemanit minerali [36]

Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Doğada kirli beyaz, açık sarımsı renklere var olup, Şekil 2.6.'da verildiği gibi ışınal ve lifsi kristaller halinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir, B_2O_3 içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksitin yanında ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te üniform tabakalı birincil olarak, Doğanlar-İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak bulunur [26, 35-37].



Şekil 2.6. Probertit minerali [36]

Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): Doğada beyaz renkte ve yekpare olarak bulunmaktadır (Şekil 2.7.). Kimyasal içeriği % 32,11 CaO , % 49,84 B_2O_3 , % 18,05 H_2O 'dur. Suda çözünmez, asitlerde kolayca çözünür. Triklirik sistemde kristallenir. Kolemanit ve kalsite dönüşebilmektedir. Pandermit minerali doğada saf halde bulunmamakta, genellikle bir miktar hovlit minerali safsızlığını içermektedir. Türkiye'de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka borat yataklarında rastlanır. Pandermit, bu bölgelerde nodüler ve bir tona yaklaşan kitleler halinde kil ve jips yataklarının altında görülür. Kırka'da kalsiyum borat bölgesi üstünde, killi seviye içinde yumrular ve masif kitleler halindedir [26, 35-37].



Şekil 2.7. Pandermit minerali [36]

Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeleri halinde, Şekil 2.8.'de yer verildiği gibi görünmektedir. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50,5'dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı veya kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) ve kolemanit, üleksit, probertit, tunelit mineralleri ile birlikte bulunur. Türkiye'de en çok Emet-Doğanlar-İğdeköy sahasında ve Kestelek'te rastlanır [26, 35-37].



Şekil 2.8. Hidroborasit minerali [36]

2.2.1.2. Bileşik boratlar

Tabiatta hidroksil grupları ve diğer tuzlar (Ca, Na, Mg, vb. dışında) ile bileşik yapmış halde bulunan boratları içeren gruptur. Doğadaki başlıca bileşik boratlar Çizelge 2.5.'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Başlıca bileşik boratlar [35]

Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$	Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
Bandilit	$\text{CuB} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$	Roveit	$\text{Ca}_2\text{Mn}_{22}^+((\text{OH})_4(\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH})_2))$
Hilgardit	$\text{Ca}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$	Seamanit	$\text{Mn}_{32}^+(\text{OH})(\text{B}(\text{OH})_4(\text{PO}_4))$
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	Viserit	$\text{Mn}_4\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH}, \text{Cl})_4$
Fluoborit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)$	Luneburgit	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Hambergit	$\text{Be}_2(\text{OH}, \text{F})\text{BO}_3$	Kahnit	Ca_2BAs
Suseksit	MnBO_3H	Sulfoborit	$\text{Mg}_3\text{SO}_4\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.2.1.3. Doğal borik asit

“Sassolit” olarak da adlandırılan, $B(OH)_3$ moleküler formüllü mineraldir. B_2O_3 içeriği % 56,3, yoğunluğu $3,4 \text{ g/cm}^3$ olup; beyaz, gri, kahverenginde görülmektedir. İtalya'nın Sasso ve Tucson bölgelerinde rastlanır [24].

2.2.1.4. Susuz boratlar

Doğada bünyesine su molekülü almaksızın oluşan borat mineralleridir. Doğadaki başlıca susuz boratlar Çizelge 2.6.'da sunulmuştur.

Çizelge 2.6. Başlıca susuz boratlar [35]

Jenemejevit	$Al_6BO_{15} \cdot (OH)_3$	Ludvigit	$(Mg, Fe^{2+})_2 Fe_2^+ BO_5$
Kotoit	$Mg_3B_2O_8$	Paygeit	$(Fe^{2+}, Mg)_2 Fe_3^+ BO_5$
Nordenskioldine	$CaSnB_2O_6$	Pinakiolit	$Mg_3Mn^{2+}Mn^{23+}B_2O_{10}$
Rodozoit	$CsB_{12}Be_4Al_4O_{28}$	Hulsit	$(Fe^{2+}Mg^{2+}, Fe_3^+, Sn_4^+)_3 BO_3O_2$
Varvikit	$(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$		

2.2.1.5. Borosilikatlar

Silikat mineralleri, bilinen tüm minerallerin % 25'ini ve doğada en çok bulunanların % 40'ını oluşturmaları nedeniyle çok önemli bir gruptur. Tüm silikat minerallerinin temel yapısını silikat iyonu oluşturur. Silikat (Si^{+4}) iyonu ile onu çevreleyen ve elektronlarını paylaşan dört oksijen iyonundan (O^{-2}) oluşan silikat iyonu $(SiO_4)^{-4}$ formülü ile gösterilir. Bu konfigürasyon tetrahedron adı verilen üçgen yüzeyli bir piramit oluşturur. Silikat iyonu -4 değerliklidir ve elektriksel olarak nötr bir mineral oluşturması için ya sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, bor vb. bir katyonla birleşir ya da oksijenlerini diğer bir tetrahedronla paylaşır [38].

Boraks, kolemanit ve üleksit gibi borat mineralleri kara içlerindeki evaporitik havzalarda oluşurken; aksinit ve grandidierit gibi borosilikat minerallerine soğuyan bir mağma odasını çevreleyen kayaların alterasyonu ile ortaya çıkan çökeltilerde rastlanır.

Günümüzde borosilikat minerallerin önem taşıyan kullanım alanı yoktur ve kimyasal bileşimleri sabit değildir [25]. Bilinen başlıca borosilikat mineralleri Çizelge 2.7.'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Başlıca borosilikat mineralleri [35]

Akzinit grubu	$(Ca, Mn, Fe, Mg)_3 Al_2 B Si_4 O_{15} (OH)$
Bakerit	$Ca_4 B_4 (BO_4) (SiO_4)_3 (OH)_3 H_2 O$
Kapelenit	$(Ba, Ca, Ce, Na)_3 (V, Ce, La)_6 (BO_3)_6 Si_3 O_9$
Danburit	$Ca B_2 Si_2 O_8$
Datolit	$Ca B Si_4 O_4 OH$
Dumortiyerit	$Al_7 O_3 (BO_3) (SiO_4)_3$
Grandidiyerit	$(Mg, Fe) Al_3 B Si O_9$
Homilit	$(Ca, Fe)_3 B_2 Si_2 O_{10}$
Hovlit	$Ca_2 B_5 Si O_9 (OH)_5$
Hyalotekit	$(Pb, Ca, Ba)_4 B Si_6 O_{17} (OH, F)$
Kornerupin	$Mg_3 Al_6 (Sr, Al, B)_5 O_{21} (OH)$
Manondonit	$Li Al_4 (Al B Si_2 O_{10}) (OH)_8$
Melanoserit	$Ce_4 Ca B Si O_{12} (OH)$
Safirin	$Mg_3, 5 Al_9 Si, 5 O_2$
Searlesit	$Na B Si_2 O_6 H_2 O$
Serendibit	$Ca_4 (Mg, Fe, Al)_6 (Al, Fe)_9 (Si, Al)_6 3 O_4$

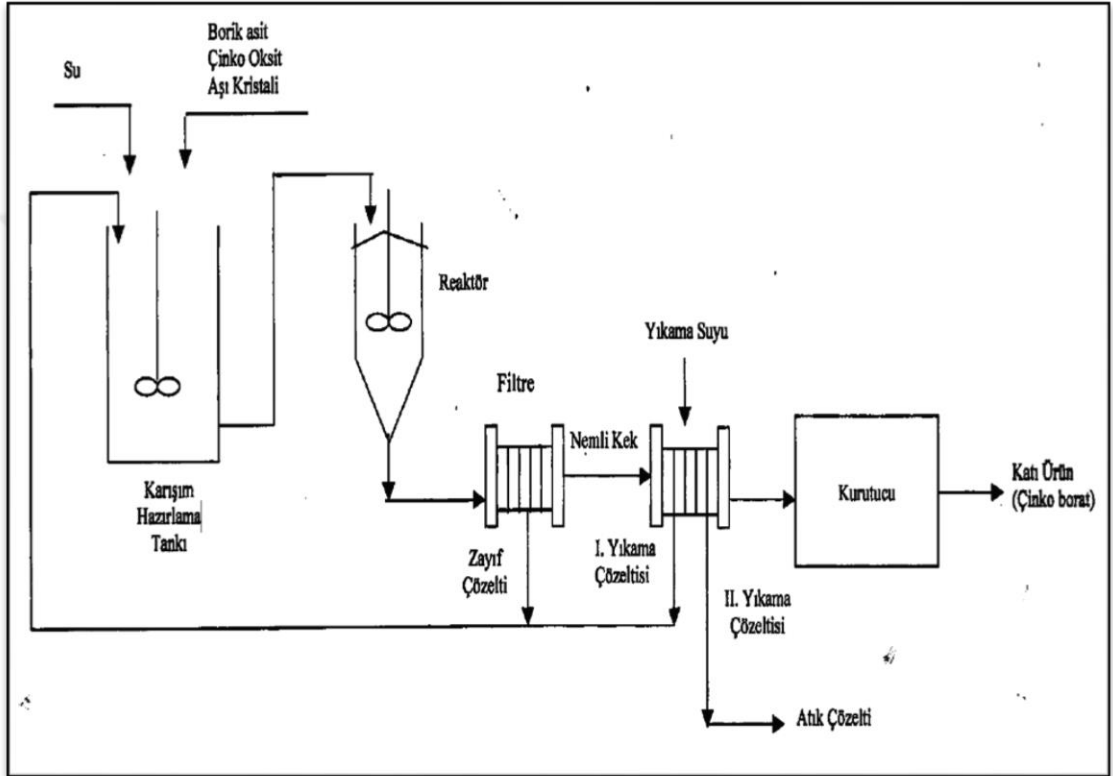
2.2.2. Yapay borat bileşikleri

2.2.2.1. Çinko boratlar

Çinko borat, sodyum ve kalsiyum boratlardan sonra ticari açıdan en fazla önem taşıyan borat çeşididir. Çinko oksit ile borik asidin veya çinko tuzları ile borat tuzlarının değişen stokiometrik oranlarda, farklı şartlar altında tepkimeye girmesi sonucu değişen bileşimlerde üretilebilmektedir [25,39]. En yaygın kullanılan çinko borat $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ olmakla birlikte [39], bilinen çinko boratlar $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$, $3ZnO \cdot 5B_2O_3 \cdot 14H_2O$, $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$, $ZnO \cdot 5B_2O_3 \cdot 4,5H_2O$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$ ve $6ZnO \cdot 5B_2O_3 \cdot 3H_2O$ halinde sıralanabilir [40].

$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ bileşimine sahip çinko boratın kristal yoğunluğu $2,69 \text{ g/cm}^3$, dehidrasyon ısıl kararlılığı $290-300 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığındadır. Bu ürün, genelde sulu borik asit çözeltisi ve toz haldeki çinko oksit hammaddeleri kullanılarak, çinko borat aşısı kristali varlığında, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerinde bir sıcaklıkta ve çözelti ortamında gerçekleşen tepkime sonucu elde edilir [41,42]. Oluşan karışım, tepkime süresi boyunca bir reaktörde belli

karıştırma hızı ile karıştırılmakta ve elde edilen katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı-sıvı ayırma sürecine tabi tutulmaktadır. Katı haldeki çinko borat yüzeyinde absorbe olan borik asit içeriği, sırası ile sıcak ve soğuk yıkanma sonucu yüzeyden uzaklaştırılır ve yıkanmış nemli çinko borat tanecikleri bir kurutucu yardımıyla kurutulur [42].



Şekil 2.9. Çinko borat üretim süreci [42]

Ticari olarak kullanılan çinko borat beyaz, ağdalı ve nem çekmez özellikte bir toz üründür. En önemli iki özelliği sudaki düşük çözünürlüğü ve yüksek dehidrasyon sıcaklığıdır. Polimer ve kaplamalarda alev geciktirici, korozyon geciktirici ve duman bastırıcı şeklinde kullanılmaktadır. Kablolar, yanmaya dayanıklı boyalar, elektrik-elektronik parçalar, otomobil uçak iç aksamaları, kumaş, halı, tekstil ve kâğıt endüstrisinde geniş kullanım alanına sahiptir. Alev geciktirici özelliğinin dışında, ahşap malzemelerin korunmasında mantar-böcek öldürücü ve seramik sanayinde ergime noktasını düşürücü olarak kullanımı söz konusudur [42].

2.2.2.2. Magnezyum boratlar

Endüstriyel boyutta ve laboratuvar ortamında üretilen başlıca magnezyum boratlar $MgO.B_2O_3.nH_2O$, $MgO.3B_2O_3.nH_2O$, $2MgO.B_2O_3.nH_2O$, $2MgO.3B_2O_3.nH_2O$ gibi çok çeşitli bileşimlerde sentezlenebilmekte olup, her biri değişen özelliklerine bağlı olarak farklı kullanım alanına sahiptir [43].

Magnezyum borat bileşiklerinin sentezi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak ısı yöntem, çift tuz faz dönüşümü, kısmi çöktürme, hidroisil sentez ve faz etkileşimi gibi pek çok sulu ve susuz ortam teknikleri gösterilebilir [44].

Magnezyum borat bileşik ve mineralleri hem bor hem de magnezyum kaynağı olarak, diğer rafine boratlar ve metal boratların yerine de olmak üzere pek çok alanda kullanılır. Magnezyum ve bor içeriğinden dolayı toprağın pestisitlerden korunmasında [45], süper iletken magnezyum diborür üretiminde [46], sürtünme ve aşınmayı düşürmeye yönelik yağ katkılamada [47-48], metal yüzeyler için yalıtkan kaplama üretiminde [49], ısıya duyarlı renk geliştiren mürekkep yapımında [50], korozyon önleyici katkı maddesi olarak boyalarda [51], kontak lens solüsyonlarında [52], deterjan bileşimlerinde ve alev geciktiricilerde kullanılmaktadır.

Ayrıca, magnezyum boratlar, termolüminesans özelliğinden yararlanmak üzere dozimetrelerde de kullanılır [43]. $Mg_3B_2O_6$, $Mg_2B_2O_5$ ve MgB_2O_4 bileşikleri hidrokarbon çevrimlerinde katalizör, floresans boşalım lambalarında lüminesans malzeme, katot ışın tüplerinde ve X-ışını ekranlarında floresans malzeme, plastik üretiminde elektro-indirgen veya destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında belirtilen alanlarda pek çok potansiyel uygulama söz konusudur [44].

Nükleer reaktörlerde açığa çıkan borik asit içeren sıvı haldeki radyoaktif atıkların ortadan kaldırılmasında da magnezyum borat varlığından faydalanılmaktadır. Geçmiş yıllarda bu uygulama için sadece çimento kullanılmıştır. Güncel uygulamalarda çimento yerini magnezyum borat bileşiklerine bırakmıştır. Atık çözeltilere MgO veya $Mg(OH)_2$ bileşikleri eklenerek bileşimi tam olarak bilinmeyen jelimsi bir magnezyum borat bileşiği oluşmakta ve bu jel malzemeye sırası ile çimento, CaO veya $Ca(OH)_2$ eklenerek ürünün katılaşması sağlanmaktadır. Çözelti haldeki radyoaktif atıkların miktarı azalmakta ve katı halde olduğu için atığın depolama bölgesine taşınması kolaylaşmaktadır [43].

2.2.2.3. Alüminyum boratlar

Alüminyum boratlar üstün mekanik özelliklere, yüksek ergime sıcaklığının yanında düşük yoğunluğa, düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olup kimyasal açıdan kararlı bileşikleridir. Bu özellikleri sayesinde yüksek sıcaklık kompozitlerinde, oksijene dirençli kompozitlerde ve kırılğan seramik kompozit malzemeleri güçlendirmek için kullanılırlar [53, 54].

Alüminyum borat bileşikleri birçok değişen bileşimlerde üretilebilmektedir. Çoğunlukla $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ veya $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ şeklinde iki farklı bileşimdedir. Bunlardan, $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ yüksek sıcaklık fazıdır ve diğer bileşimine göre daha kararlıdır [55,56].

Alüminyum borat bileşikleri genellikle bir çöktürme tepkimesi sonucu elde edilir [57]. Değişen kristalografik yapılarda alüminyum borat sentezlendiği bilinmektedir. Plastik, seramik vb. sektörlerde kompozitlerin güçlendirilmesi için kullanımını daha avantajlı hale gelebilmesi için lif ve visker (whisker) yapıda alüminyum borat üretimi pek çok bilimsel çalışmanın konusu haline gelmiştir. Alüminyum borat lifleri ve viskerleri sol-jel [56], elektro-eğirme [56], buhar faz tepkimesi [58], katı-hal kimyasal yakma tepkimesi [58] vb. yöntemlerle üretilebilmektedir.

Alüminyum borat ($Al_{18}B_4O_{33}$) bileşiği, 1960 °C civarındaki ergime noktası ve oksitleyici ortamlardaki kararlılığı ile motor parçalarında kullanılmak üzere otomotiv sektörünün de ilgi odağı haline gelmiştir [59]. Yüksek ergime noktası, düşük ısıl genleşme katsayısı ve asitlere karşı yüksek direncine bağlı olarak, kompozitlerde ısıl bozunum sürecini düzenlemenin yanında epoksinin cam geçiş sıcaklığını da iyileştirmektedir [60].

2.2.2.4. Demir boratlar

Demir boratlar, sahip oldukları olağan üstü manyeto-optik özelliklerden dolayı hem pratik hem de teorik açıdan büyük ilgi görmektedir. Son yıllarda, gelecek nesil ikincil lityum pillerinde anot malzemesi olarak kullanımına yönelik pek çok araştırmanın konusunu oluşturmaktadır. Üretimi diğer boratlara göre gayet zordur. 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda değişken özellikler göstermektedir; buna bağlı olarak yayılım oranı düşüktür ve ısıl işlemden sonra tekrar homojen bir karışım sağlanarak sentezlenmesi en az birkaç gün alır [61].

Ortam basıncında, Fe-B-O üçlü sistemi olarak 5 farklı bileşimde demir borat bileşiği sentezlenebilmektedir. Bunlar; $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{BO}_4)\text{O}_2$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BO}_3)\text{O}$, FeB_4O_7 , FeBO_3 'dür. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{BO}_3)\text{O}$ ve FeBO_3 fazları üçgen düzlemlili BO_3 grubundan oluşmaktadır; $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{BO}_4)\text{O}_2$ fazı sadece izole BO_4 grubu içermekte; FeB_4O_7 bileşiğinde ise BO_3 grubu ve BO_4 dörtyüzlülerinin her ikisi de bulunmaktadır [62]. Katı-hal kimyasal tepkimesi, çözelti-eriyik kristalizasyonu [63], jelleştirme [61] vb. yöntemlerle üretilen Fe_3BO_6 bileşiği ise manyetik ve dielektrik özellikleri tek bir malzeme olarak bünyesinde topladığı için medikal araçlar, gaz sensörleri ve elektrodlar gibi birçok uygulama için ideal bir bileşiktir [64].

2.2.2.5. Kurşun boratlar

İnorganik boratların $\text{BB}\beta\text{O}$ ($-\text{BaB}_2\text{O}_4$), LBO (LiB_3O_5), vb. gibi mevcut birçok yapısal türü, özellikle morötesi bölgede mükemmel doğrusal olmayan optik malzemelerdir (NLO). Borat bileşiminde olan ve ultraviyole bölgede doğrusal olmayan optik özellik gösteren malzemeler son zamanlarda birçok akademik çalışmanın ilgi odağı durumundadır. Yakın geçmişte bulunan PbB_4O_7 (PBO) ve SrB_4O_7 (SBO) bileşikleri bu grubun içerisinde yer almaktadır [65]. Doğrusal olmayan optik malzemeler, lazerlerin frekans dönüşümünde kullanımı açısından önem taşımaktadır [66].

2.2.2.6. Diğer endüstriyel boratlar

Yaygın kullanılan boratlara ek olarak borik asitten yola çıkılarak çeşitli anorganik boratlar üretilmekte ve kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları kullanım alanlarıyla birlikte şöyle sıralanabilir:

Amonyum pentaborat, bor kimyasalları üretiminde ara ürün, elektrolitik kapasitörlerde elektrolit olarak ve kağıt kaplamada;

Amonyum biborat, üre formaldehit reçinelerde iyonsızlaştırma amacı ile;

Baryum metaborat, yağlı boya, plastik, tekstil, kağıt sanayilerinde;

Bakır metaborat, CuB_2O_4 , yağ pigmentlerinde kaydırıcı özelliğinden dolayı,

Disodyum oktaborat, selülozik maddelerde yanmaya karşı koruyucu ve gübre olarak;

Lityum tetraborat, cam üretiminde, XRF analizlerinde;

Mangan tetraborat, adsorban ve matbaa mürekkep kurutucusu olarak;
Potasyum pentaborat, paslanmaz çelik ve demir dışı metaller için kaynak ve lehim akışkanlaştırıcısı;
Potasyum tetraborat, lehim ve özel kaynak akışkanlaştırıcısı, kazein çözücü;
Sodyum metaborat, fotoğraf kimyasalı, yapıştırıcı, tekstil işleme, deterjan, tarım ilaçlarında;
Sodyum pentaborat, tarımda ve yanmayı geciktirici olarak;
Floroborik asit, alüminyumun elektrolitik parlatılması, metallerin temizlenmesinde;
Amonyum floroborat, alüminyum ve magnezyum kalıp dökümünde akışkanlaştırıcı olarak;
Lityum floroborat, teknolojik araştırmalar ve pil elektrolitlerinde;
Nikel heksaminfloroborat, teknolojik araştırmalar ve katalizör maddesi;
Potasyum floroborat, indirgen, akışkanlaştırıcı, öğütme çarkları, köpürtücü, kimyasal temizleyici;
Sodyum floroborat, indirgen, flaks, köpürtücü ve kimyasal temizleyici;
Çinko floroborat, boya, kaplama çözeltileri ve tekstil endüstrisi;
Kalsiyum diborat, antifriz bileşiklerinde, metalurjik uygulamalarda ve porselen üretiminde kullanılır [67].

2.2.3.Boratların kullanım alanları

Boratların endüstride kullanımını iki temel özelliğe dayanır. Birincisi malzemenin güvenilir olması, sağlık açısından zararlı etkisinin bulunmaması; ikincisi çok amaçlı kullanılabilir olması ve bazı uygulamalarda boratların yerini tutabilecek malzemenin henüz mevcut olmamasıdır.

2.2.3.1.Cam endüstrisi

Boratların ana kullanım yeri cam endüstrisidir. 2013 verilerine göre, dünyada bor kullanımının % 60'ı cam endüstrisindedir [68]. Bor, ergimiş haldeki cam ara ürününe katıldığında cam üretimi esnasında ağırlığı düşürerek üretimi kolaylaştırır; nihai ürünün ise ısıl genişlemesini düşürür; buna bağlı olarak yüzey sertliğini, ısıl ve mekanik açıdan direncini, kimyasallara karşı dayanıklılığını artırır [68]. Bor; bor oksit, susuz

boraks, borik asit gibi bor bileşikleri halinde veya boraks ya da kolemanit gibi mineraller şeklinde cam harmanına katılır. B_2O_3 , çok kuvvetli bir cam yapıcıdır; camı yapıdan kristalli yapıya dönüşümü önler; ısıl genleşmeyi düşürdüğü için ısıl şoklara dayanımı artırır [25, 69].

Boratların cam endüstrisinde kullanım alanlarını dört ana grupta toplayabiliriz. Bunlar, izolasyon tipi cam elyafı, borosilikat camlar, tekstil tipi cam lifi ve optik cam lifidir.

Dünya üzerinde üretilen bor oksidin büyük bir bölümü izolasyon tipi cam elyafı üretimi için kullanılmaktadır. ABD'de kullanılan bor oksidin % 40'ı, Batı Avrupa'da ise % 14'ü izolasyon tipi cam lifi sektöründe harcanmaktadır. Ergimiş cama, içeriğinde ortalama % 7 oranında bor oksit bulunmasını sağlayacak şekilde boraks pentahidrat, üleksit veya probertit formunda borat bileşiği katılmaktadır. Maliyete bağlı olarak bu bileşiklerin sulu veya susuz tiplerinin kullanıldığı, zaman zaman borik asitten de yararlanıldığı görülmüştür [26]. İzolasyon tipi cam elyaf üretiminde cam harmanı, fırında yaklaşık 1450 °C'de eriyik haline getirilir ve paslanmaz çelik bükme makinesinden geçirilerek nihai ürün elde edilir.

İzolasyon tipi cam lifi ise, inşaat sektöründe, bina yalıtımında rulo halinde duvara veya tavana uygulanarak kullanılır. Ayrıca, boru, kazan ve tankların kaplanmasında, izolasyon panellerinde, otomobillerde kullanılmakta olup ses yalıtımı gerektiren uygulamalarda da kullanıldığı görülmüştür [69].

Gelişen teknolojiler cam endüstrisinde borosilikat kullanımının hızla artmasını sağlamıştır. Özel tasarlanmış camlar, cam laboratuvar malzemeleri, elektronik ürünlerde kullanılan teknolojik camlar borosilikat içerik sayesinde daha kaliteli hale gelmektedir. Borosilikat camlar, cam harmanına borik asit, boraks, kolemanit veya bu bileşiklerin değişen kombinasyonlarda birlikte eklenmesiyle üretilir. Borat bileşikleri camın ısıl genleşme katsayısını düşürür. Buna bağlı olarak ısıl direnç artar, camın kristalli yapıya geçişi önlenir. Borat bileşikleri, camı çizilmeye karşı korur, parlaklık kazandırır, yansıtma özelliğini ve kimyasallara karşı direncini artırır [69]. Borosilikat camlarda B_2O_3 içeriği % 5 ile % 30 arasında değişiklik gösterir [68]. Örneğin; Corning firmasının patentli ürünü "Pyrex" camda % 13,5 oranında B_2O_3 kullanıldığı bilinmektedir [69].

Borosilikat camlar, ısıya dayanıklı mutfak ürünlerinden uzay araçlarının ısıl koruma gerektiren döşemelerine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir [68].

Cam sanayiindeki bir diğ er önemli kullanım alanı ise tekstil tipi cam lifi üretimidir. Tekstil teriminin kullanılması, lif formundaki camların tekstil ürünleri gibi çekilebilir, eğrilip bükülebilir, makaralara sarılabilir olmalarından kaynaklanmaktadır. Önde gelen uygulama alanı plastik malzemelerin güçlendirilmesi; yani, cam lif takviyeli plastiklerin (CTP) elde edilmesidir. Tekstil cam lifinin önem taşıyan fiziksel özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Yüksek çekme mukavemeti: çekme /ağırlık oranı yüksektir.
- Yüksek elastikiyet: lineer elastik maddesi olarak davranır; üzerindeki kuvvet uzaklaştığında eski formuna geri dönebilir.
- Üstün ısıl özellikler: 500 °C’de mekanik kuvvetinin % 25’ine sahiptir; güç tutuşur malzemelerdir.
- Nemli ortamlara karşı direnci yüksektir.
- Boyutsal kararlılık: normal şartlar altında büzülme – kısalma olmaz.
- Yenim direnci: organik çözücülere ve asit bazlara direçlidir.
- Üstün elektrik özellikler: yüksek dielektrik kuvveti, düşük dielektrik sabitine sahiptir.
- Diğ er lif malzemelere göre düşük üretim maliyeti ile elde edilebilirler [25].

Bu özellikleri tekstil tipi cam lifinin, plastik ve kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılmasını sağlamıştır ve gün geçtikçe bu alanlarda artan miktarda kullanımı söz konusudur.

Tekstil tipi cam elyaf üretiminde çok farklı bileşime sahip camlar kullanılabilir. En yaygın olanları A, C, D, E, R, S ve AR şeklinde adlandırılmış olup; bunlardan, C, D ve E camları borat bileşiklerini içermektedir. Dünyada çapında üretilen tekstil tipi cam lifinin % 90’ından fazlası düşük alkali içeriğine (% 1’in altında) sahip E-camı olarak üretilmektedir. Bunun sebebi, E-camı kullanılması durumunda üretim esnasında cam elyafların kırılma olasılığının azalmasıdır. Borat bileşikleri E-camına çoğunlukla borik asit veya kolemanit halinde ilave edilir. Kolemanit minerali alkali içermediğ inden düşük alkali borosilikat cam (E-cam) üretiminde özellikle tercih edilmektedir. Kolemanit minerali harmana CaO olarak da katkıda bulunduğ undan kireç katkı maddesine daha az gereksinim duyulur. E-camında kullanılan B₂O₃ miktarı ağırlıkça % 7-10 aralığındadır [25, 27, 69].

E-cam takviyeli plastikler fiziksel özellikleri bakımından çelik içeren malzemelerle rekabet edebilmektedir. İnşaat sektöründe ise betonun cam lif takviyeli plastik çubuklar ile güçlendirilmesine yönelik pek çok araştırma mevcuttur [25]. Geniş

kullanım alanına sahip cam lif takviyeli plastikler, hafiflik, hava ortamına dayanıklılık, boyutsal kararlılık, esnek tasarım ve kolay kalıplanabilme gibi özelliklerin hepsini birlikte taşımaktadır. Cam lif takviyeli plastiklerin başlıca kullanım alanları, kamyon-otobüs karoseri parçaları, otomobil kapı ve gövde panelleri, tekne, helikopter ve uçak gövdeleri vb. parçaları üreten sektörlerdir [70]. Tekstil tipi cam lifi düşük dielektrik özelliğe sahip olduğu için radar tarafından algılanmaz; bu özelliği ile askeri uygulamalar için de değerli bir malzeme olarak görülmektedir [69].

Boratların cam sanayiindeki dördüncü kullanım alanı ise fiber optik sistemlerde kullanılan optik cam lifidir. Fiber optik iletişim sistemleri, verinin ışık olarak çok ince lif optikler üzerinde uzağa iletilmesi prensibi ile çalışır. Fiber optik ise çekirdekte bulunan yüksek kırınım indisine sahip camın etrafına düşük kırınımlı ince bir camın kaplanması ile oluşur. Çekirdekte bulunan cam erimiş silikadan yapılmıştır ve üzerine optik cam lifi kaplanır. Fiber optikler çoğunlukla % 22 B₂O₃, % 61 SiO₂, % 3 Al₂O₃, % 14 Na₂O+K₂O içeriğine sahiptir [69].

2.2.3.2.Deterjan endüstrisi

Sabun ve deterjan uygulama alanlarında boratların büyük bir kısmı katkı maddesi halinde kullanılmaktadır. Boraks dekahidrat mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisiyle % 10 oranında; beyazlığı artırmak için ise %10-20 oranında perborat kullanıldığı bilinmektedir. Perboratlar arasında endüstriyel uygulama ve satış miktarı açısından en çok önem taşıyanlar sodyum perborat tetrahidrat ve sodyum perborat monohidrattır. Sodyum perborat (NaBO₂H₂O₂.nH₂O) aktif oksijen kaynağı olduğu için lekelerin oksidasyon yolu ile bozunmasına sebebiyet vermektedir; etkili bir ağartıcıdır [71].

Perboratların ağartma performansını etkileyen en önemli faktör yıkama sıcaklığıdır. Çevreyi korumak ve enerji tüketimini azaltmak için dünyada düşük sıcaklıklı su ile yıkama yapmaya yönelik bir eğilim bulunmaktadır. Bu konuda, sodyum perborat monohidrat tetrahidrata göre daha avantajlıdır. Tetrahidrat ≈ 60 °C'de çözünüp, ≈ 80 °C'de etkin hale geçmektedir. Monohidrat ise daha düşük sıcaklıklarda (≈ 60 °C) aktif olup, daha yüksek oranda aktif oksijen oluşturabilir. Buna rağmen, her ikisinin kullanımında da ağartma aktivatörü olarak TAED vb. kimyasalların kullanılması gerekmektedir. Aktivatör eşliğinde perboratlar, 40-60 °C aralığında etkinlik göstermektedir [25].

Boratlar, deterjan dışında başka temizleme ürünlerinde de kullanılmaktadır. Endüstriyel temizleme maddelerinde pH değerini ayarlamak için, yağların emülsiyonlaştırılmasında, suyun yumuşatılmasında ve ağdalık kontrolünde önemli rol oynar [25].

2.2.3.3.Sır ve emaye endüstrisi

Sır; yüksek ısıda işlenmiş seramik malzemelerin hem fiziksel ve kimyasal etkilerden korunması, hem de dış görünüşlerinin güzelleştirilmesi amacıyla kullanılan, seramik cisimlerin üzerine eriyik halde uygulanarak onları kaplayan camsı maddedir. Metal yüzeylerin üzerine uygulanan sır malzemesine ise emaye adı verilir.

Borat bileşikleri, seramik sırların ana bileşiminde bağlayıcı özellikleri sayesinde dikkat çekmektedir. Ergime noktaları silikadan düşük olduğu için düşük sıcaklıkta cam yapabilir; böylece, kaplamalarda ergime ve yapışma olayı nispeten daha düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Boratlar, camsı yapının ağdalığını ve yüzey gerilimini düşürerek, düzgün ve pürüzsüz yüzey oluşumuna katkı sağlar. Ayrıca, bor ürünleri, mekanik ve kimyasal mukavemeti artırarak, seramik ürünlerin fiziksel darbeler karşı kırılma ve çizilme direncini iyileştirir, kimyasal ortamlarda dayanımı güçlendirir [25, 27]. İlâveten, sır malzemesi seramik yüzeylere uygulandıktan sonra çatlakların oluşmaması için sır ve seramik malzemelerin ısıl genişleme katsayısı birbirine yakın olması gerekmektedir. Boratlar sır malzemenin ısıl genişleme katsayısını düşürerek uygulama esnasında çatlak oluşumunu önleyici etki yaratmaktadır [72].

Günümüz seramik sanayiinde kullanılan bor miktarının ürün gruplarına göre dağılımı Çizelge 2.8.'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Seramik sanayiinde kullanılan bor miktarının ürün gruplarına dağılımı [73]

Ürün Grubu	Sektörde Kullanılan Bor Dağılımı (%)
Sağlık gereçleri, banyo ürünleri, sıhhi tesisat	43,9
Yer ve duvar karo fayansları	32,9
Sofra yemek takımı	10,9
Sanat eşyaları	9,5
Elektrik porselenleri (elektronik cihaz parçalarında)	2,8

Borat bileşiklerinin bu sektördeki bir diğer uygulaması da “firit”lerdir. Sırlarda kullanılması gerekli olan suda çözünen malzemeleri suda çözünmez ve PbO gibi toksik malzemeleri zararsız hale getirmek amacıyla, sır bileşiminin tamamının veya bir kısmının cam eritme fırınlarında eritilerek, su içinde şoklanması işlemine firitleme, elde edilen ürüne firit adı verilmektedir. Firit ya tek başına ya da suda çözünmeyen başka yardımcı maddeler (yüzdürücü, renklendirici, vb.) ile birlikte kullanılır. Sır ve firit bileşimi uygulama koşullarına göre değişkenlik gösterir. Sanayide kullanılan 80.000'in üzerinde farklı bileşimde firit olduğu bilinmektedir. Firit içeriğine de operasyon kolaylığı sağlanması ve enerji maliyetlerinin düşürülmesi amacı ile ergime sıcaklığını düşüren birtakım kimyasalların eklenmesine gereksinim duyulur. Bu bileşikler Li_2O , K_2O , CaO , ZnO , Na_2O ve B_2O_3 olarak sıralanabilir. [27]. Modern fritler % 30 varan B_2O_3 içeriğine sahiptir [25].

Sır ve emaye sanayiinde en sık kullanılan borat, boraks pentahidrattır. Susuz boraks, yüksek B_2O_3 içeriği nedeniyle kullanılabilir; fakat, yüksek fiyatı seramik sanayiinde kullanımını kısıtlamaktadır. Kolemanit ve pandemit mineralleri hem B_2O_3 hem de CaO kaynağı olarak kullanılır. Bu minerallerin suda çözünürlüğü düşük olduğu için frit halinde kullanılması gerekmemektedir. Bunların dışında, borik asit, datolit ve çeşitli magnezyum boratlar da sır üretiminde kullanılmaktadır [25].

2.2.3.4. Alev geciktiriciler

Yangın önleyici-alev geciktirici malzemeler alev, duman ve sıcaklığın oluşmasını ve yayılmasını önlemek için kullanılan kimyasal maddelerdir. Bu maddeler, halojen içeren ürünler, fosfor içeren ürünler, metal hidroksit ve oksitler, azot ve bor içeren ürünler olmak üzere dört ana grupta sınıflandırılmıştır.

Çinko borat, baryum meta borat, borik asit ve boraks alev geciktirici ve duman bastırıcı olarak kullanılmaktadır. Borik asit ve boraks en eski alev geciktiricilerdendir. Günümüzde en çok kullanılan alev geciktiriciler alüminyum ve halojen bazlı olanlardır. Boratlar, selülozik malzemelere (kağıt, ahşap, tekstil vb.) ve sentetik polimerlere (PVC, EPDM, nylon, poliolefin, epoksi vb.) katkı maddesi olarak uygulanmaktadır. Bu yolla elde edilen malzemeler selülozik yalıtım ve kablo izolasyonu gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

Selülozik yalıtım ve tekstil (güç tutuşur kumaşlar vb.) sektöründe alev geciktirici olarak boraks pentahidrat ve borik asit; plastik sanayiinde çoğunlukla çinko borat kullanılmaktadır. Çinko borat alev geciktirici özelliğinin yanında, PVC yanarken ortaya çıkan HCl gazı ile tepkimeye girerek zararlı gazların açığa çıkmasına da engel olmaktadır. Boraks ve borik asit ise tekstil alanında sıklıkla kullanılan alev geciktiriciler olmakla birlikte, suda çözünebilir olmaları sebebiyle temizleme, yıkama vb. operasyonlarda uygulama sorunu yaşanmaktadır. Alev geciktirici bor bileşimine sodyum tungsten, diamonyum fosfat gibi bileşikler eklenerek bu sorun giderilmektedir. Güç tutuşur kumaşlarda ağırlıkça % 10 civarında borat bileşiği bulunur [71].

Yanma önleme ve geciktirme açısından boratlar üç konuda etkinlik göstermektedir. Bunlar;

- Koruyucu tabaka oluşturma: Yanma sırasında ortaya çıkan yüksek sıcaklık etkisi ile ergime derecesi nispeten düşük boratlar ergiyerek yanan cismin yüzeyini kaplar ve yanan yüzeyin oksijen ile temasını keser.
- Alev seyreltici etkisi: Bazı boratlar ile halojenürlü polimerler yanma esnasında tepkimeye girerek bor triklorür, çinko klorür gibi tutuşabilirliği düşük halojenürler ortaya çıkar ve malzemenin yanabilirliği azalır.
- Soğutma etkisi: Bazı borat ve borik asit kombinasyonları sıcaklık etkisi altında su çıkararak alevin soğumasına veya sönmesine neden olabilir [25].

2.2.3.5. Tarım

Bor, bitkilerin beslenme için ihtiyaç duyduğu başlıca elementlerden biridir. Gübrelerde kütleli kullanımının yanında, mikro besin olarak da kullanımı söz konusudur. Mikro besinler, dökme haldeki gübreler ile veya sıvı gübreler ile birlikte toprağa karıştırılarak ya da yapraklara sprey halinde sıkılarak bitkiye uygulanır. Bitkilerin kök ve yapraklarının gelişmesine, polen üretimine, filizin gelişmesine, çiçek açmasına, tohum ve meyve vermesine destek olur [71].

Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat, tarımda gübre olarak en çok kullanılan kimyasallardır. Bunları sodyum pentaborat ve disodyum oktaborat tetrahidrat takip etmektedir. Sodyum boratlar toprağa doğrudan verilebilir; suda kolay çözünür maddeler olduğu için püskürtülerek de uygulanabilirler.

Toprağa verilecek borat miktarı; bitkinin cinsine, gübrenin verilme şekline, bölgedeki yağış miktarına ve toprağın organik madde içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Çoğunlukla, ağırlıkça % 0,02 oranında bor olacak şekilde verilmekle birlikte; mikrobesein olarak kullanımda bu oran ortalama 0,06–0,32 g/m² arasında değişmektedir [71].

Borun az bir miktarı bitkiler için gerekli olmasının yanında yüksek miktarı zehirlidir. Bu toksik özelliği nedeniyle boratlar bitki öldürücü olarak da kullanılabilir. Ancak, bu ürün selektif olmadığından tarımda kullanımı sınırlıdır. Genellikle, boraks ve borik asit bileşikleri sodyum klorat veya diğer kimyasal bitki öldürücülerle kombine edilerek yabancı otların önlenmesinde kullanılmaktadır [69].

2.2.3.6.Metalurji

Boratlar, yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve çapaksız sıvı oluşturma özellikleriyle demir dışı metal sanayinde koruyucu cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır [27]. Alaşımlarda, çeliğin sertlik ve mukavemetini artırmak için kullanılır ve 50 ppm düzeyine kadar bor ilavesi yapılabilir. Borlu çeliklerin sertleşebilme kabiliyetleri daha yüksektir [24].

Borik asit ve alkali metal boratlar, çok çeşitli metalleri çözüdürebilirler; bu nedenle boratların akışkanlaştırıcı olarak kullanımı metalürjik uygulama alanının büyük bir kısmını oluşturur. Çelik yapımında, kolemanit ve az miktarda üleksit, florite alternatif bir akışkanlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Kolemanitin düşük asidik içeriğine bağlı olarak refraktörlerin kullanım ömrünü uzatması ve yüksek karbonlu çeliklerden kükürt ve fosforun uzaklaştırılmasına yardımcı olması nedeniyle önemli bir malzemedir. Potasyum pentaborat çeliğin lehim kaynağı yapılmasında, trimetil borat gaz lehimlemede, potasyum floroborat ise çoğunlukla gümüş pirinç uygulamalarında akışkanlaştırıcı olarak kullanılır. Ayrıca bakır alaşımlarının ergitilmesinde, altın analizlerinde ve rafinasyonunda da çeşitli boratlar kullanılmaktadır [71].

Boratların kullanıldığı diğer bir uygulama ise borlamadır. Borlama ile çelik yüzeylerinin sertliği artırılmaktadır. Borlanmış çelikler yenim ve aşınmaya karşı yüksek dirence sahip olup çoğunlukla hidrolik ekipmanların ve bazı petrol-kuyusu delme matkaplarının yüzeylerinin kaplanması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, otomotiv sanayiinde sürtünme katsayısını düşürerek hareketli parçaları korumak için de

bazı aksamalara borlama işlemi uygulanmaktadır. Borlama işlemi, farklı bor kimyasalları ve farklı yöntemler kullanılarak yapılabilir. Bu uygulama için en çok tercih edilen bor kaynakları bor florid, bor klorit, ferro bor, bor karbür veya sıvı haldeki metaborat ve borik asit gibi bor ürünleridir[71].

Boratlar, ayrıca elektro-kaplama uygulamalarında temizleyici ve tampon olarak kullanılır. Borik asit ve flouroborat, yatakların gözenek ve çukurunu azaltmak için az miktarda kullanılır, flouroborik asit ise kalay-kaplama tellerinin temizlenmesi (pickling) işleminde yaklaşık % 10 oranında kullanılmaktadır. Flouroboratların, galvanizlemede metan sulfonik asit yerine kullanımını gün geçtikçe artmaktadır [24].

2.2.3.7. Atık suların temizlenmesi

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş vb. ağır metallerin sulardan uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır [74].

2.2.3.8. Çimento

Bir bor minerali olan kolemanit, çimento üretiminde karışıma yaklaşık % 8 oranında katılarak klinker pişirme sıcaklığını düşürmekte ve çimentonun özelliklerini iyileştirmektedir. Kolemanit çimento üretimi için gerekli kalsiyum iyonlarını ve kalsiyum oksiti içerdiği için kalsiyum oksit üretimi için herhangi bir işlem gerekmemektedir. Eğer kireç taşı kullanılacak olursa, öncelikle kalsiyum oksit üretimi için yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi uygulanmalıdır. Borlu çimento ve bundan yapılan beton ürünlerinin Portland çimentosuna göre avantaj sağlayan özellikleri ve bor sanayiine katkısı şöyle sıralanabilir:

- Klinker üretimi için ihtiyaç duyulan enerji % 10'a varan oranlarda azalır.
- Daha az kireç taşı kullanımına bağlı olarak çevreye salınan karbondioksit gazı miktarı % 30 civarında azalır.
- Düşük hidrasyon sıcaklığı daha kararlı çimento ve beton ürünlerinin oluşumunu sağlar.
- Bor içeren çimento ürünleri nötron tutma özelliğine sahip olur.
- Atık kolemanit kullanılarak bor atıklarının verimli şekilde değerlendirilmesi sağlanabilir [25].

2.2.3.9.Hidrojen enerjisi (yakıt pilleri)

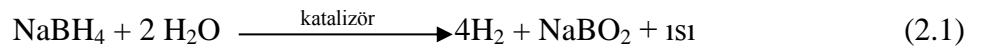
Hidrojen sahip olduğu özellikler ve çevre dostu olması niteliği ile gelecek yüzyılların yakıtı olarak görülmektedir. Hidrojen enerjisi uygulamaları dünyanın çeşitli ülkelerinde başlamış olup, hidrojen üretimi, depolanması, taşınması ile ilgili araştırma-geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir.

Bu kapsamda, hidrojenin elektro-kimyasal olarak elektrik enerjisine dönüştürüldüğü yakıt pilleri geleceğin enerji üretim kaynakları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Yakıt pilleri, başta mobil elektronik cihazlar, taşıtlar ve elektrik/ısı üretim tesisleri olmak üzere askeri ve sivil kurumlarda geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Hidrojen üretimi için bilinen yöntemler suyun elektrolizi, su buharı hidrokarbon reformingi, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, kömür gazlaştırma ve bazı bor hidrürlerin hidrolizidir. Ağırlıkça % 10,6 olan hidrojen içeriği ile NaBH₄ çoğu hidrojen depolayan alaşımların sahip olduğu değerden çok daha fazla hidrojen içerir. Ayrıca, alkali çözeltilerdeki kararlılığı, yanmaz ve zehirsiz oluşu, çevre güvenliği ve yüksek teorik oksijen içeriğinden dolayı 1990'lardan beri ilgilerin odağı durumundadır [75].

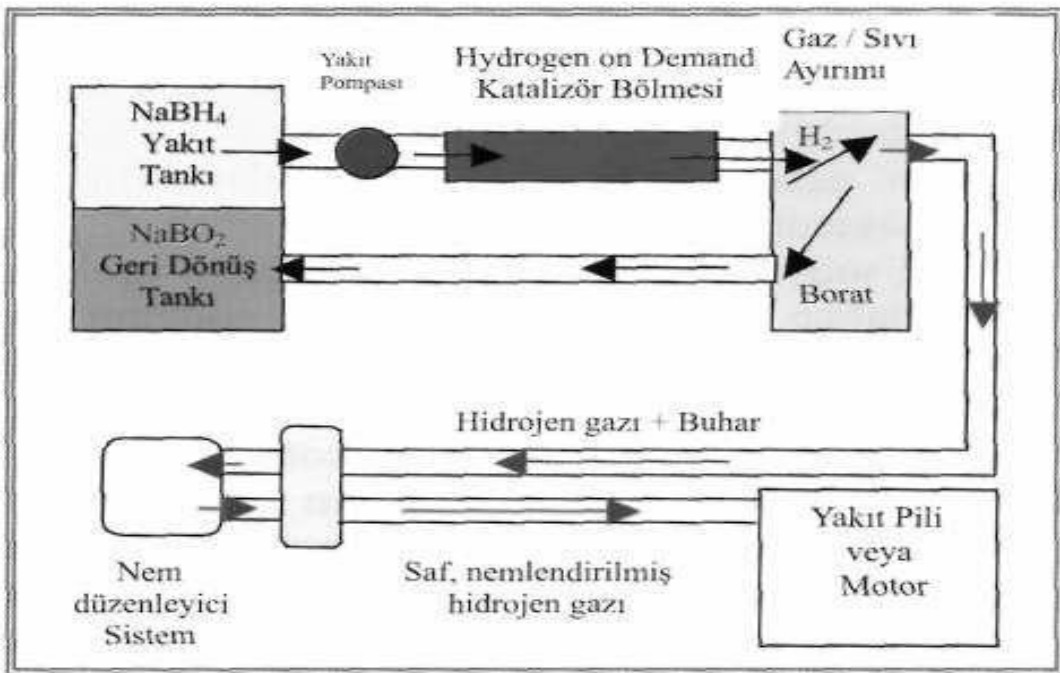
NaBH₄ ticari olarak en ucuz metal hidrür ve taşınabilir cihazlarda kullanıma en uygun olanıdır. Oda sıcaklığında NaBH₄ hidrolizi ancak uygun katalizör varlığında mümkündür. Bu amaca uygun katalitik sistem geliştirmek üzere pek çok çalışma bulunmaktadır. Soy metal içeren katalizörler (Pt, Rh, Ru) iyi performans göstermiş fakat yüksek fiyatları geniş uygulamalarda kullanımını önlemiştir [75].

Sodyum bor hidrürün hidroliz tepkimesi Eş.2.1' dendir.



NaBH₄ sulu çözeltisi katalizörlü (genellikle rutenyum metalinden yapılmış) bir ortamdan geçirilirse hidrojen gazı ve metaborata dönüşür. Tepkime ekzotermiktir, dolayısıyla hidrojen gazı üretimi için dışarıdan ısı vermeye gerek yoktur. Tepkime çıktısı olan ısı, suyun buharlaşmasını sağlar. Böylece % 100 bağıl nemli hidrojen elde edilir. Hidrojen gazının nemli olması kendiliğinden tutuşmayı azaltır. Tepkime inorganik olduğu için çevresel açıdan ortama herhangi bir zararlı kimyasal salınımı olmaz. Hidrojen sadece sıvı yakıtın metal katalizör ile etkileşimi sonucu üretildiği için hidrojen gazı depolama problemi yaşanmaz. Bor hidrür katalizör ile temas etmez ise çözelti inert olduğu için hidrojen de üretilmeyecektir. İhtiyaç anında, yakıt metal

katalizörden geçirilerek istenildiği kadar hidrojen gazı elde edilir. Hidrojen gazının yarısı bor hidrürden diğer yarısı sudan temin edilmektedir. Sodyum bor hidrürden hidroliz yolu ile üretilen teorik hidrojen kapasitesi ağırlıkça % 10,8'dir. Tepkime sonunda, bir gaz/sıvı ayırıcı ile ayrılan hidrojen gazı ısı değiştiriciden geçirilerek motora gönderilebilir. Sodyum borhidrürün yakıt pillerinde kullanım biçimi Şekil 2.10.'da şematik olarak gösterilmiştir. Bu sistem ile 150 psi üzerindeki bir basınçta dakikada 800-1000 litre saf hidrojen gazının üretilebilmesi mümkündür [69].



Şekil 2.10. Sodyum borhidrürün yakıt pillerinde kullanımının şematik gösterimi [76]

Tepkime sonucu ortaya çıkan sodyum metaborat ise atık olarak depolanır ve yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilir. Yapılan araştırmalar, NaBH_4 geri dönüşümünün MgH_2 kullanarak [77], dinamik hidrürleme/dehidrürleme süreci ile [78], veya Mg_2Si kullanılarak [79] gerçekleştirilebileceğini göstermiştir.

3.KOBALT BORAT BİLEŞİĞİ, KULLANIM ALANLARI VE ELDESİ

3.1.Kobalt Borat Bileşiğı ve Kullanım Alanları

Kobalt borat, organik hidroperoksitlerin bozunumunda ve NaBH_4 'den hidrojen eldesinde katalizör olarak, seramik bünyelerde renklendirici, lityum iyon pillerinde anot malzemesi ve manyetik özellikleri ile çeşitli kullanım alanlarına sahip önemli bir sentetik borattır.

Lityum iyon piller, tüketici elektroniğı ürünlerinde ve elektrikli ve hibrid araçlar için güç kaynağı olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Lityum-iyon piller için farklı elektrot malzemeleri icat etmek üzere epey çaba harcanmaktadır. Metal boratlar, yapısal çeşitlilik bakımından zenginlik göstermekte ve bunun sonucu olarak çok çeşitli elektronik, manyetik, elektro-kimyasal ve optik özellikleri ortaya çıkmaktadır. Son dönemlerde, lityum iyon piller için boratlardan elektrot malzemesi şeklinde yararlanılması, düşük toksisite ve maliyetinden dolayı büyük ilgi çekmektedir [1]

Kobalt borat bileşiklerinin bir diğeri potansiyel kullanım alanı da seramik pigment endüstrisidir. Pigmentlerin en önemli özellikleri, dalga boyu, tane boyutu, tanecik şekli ve kırınım indisine bağılı ışık absorplama ve saçma özellikleridir. Boratlar, silikatlar, alüminatlar gibi geçiş metali katkılı oksit malzemeler, bu fiziksel ve optik gereklilikleri karşılamaktadır. Kobalt ise kimyasal, ısıl ve indirgeyici ortamlardaki kararlılığı, renk çeşitliliğı vb. özelliklerinden dolayı seramik endüstrisi için önemli bir geçiş metalidir [80].

Sanderson ve arkadaşları [81], çalışmasında, kobalt borat katalizörünü 50-250 °C aralığında organik hidroperoksitlerin tamamlayıcı alkollerine bozunumu için kullanmıştır.

Günümüzde en önemli araştırma alanlarından bir diğeri de, en etkili hidrojen depolama malzemesinin tanımlanması çabalarıdır. Bazı kompleks hidrürler, yüksek hidrojen depolama kapasitelerinden dolayı uygun potansiyeldedir [82-83]. NaBH_4 , alkali çözeltilerdeki kararlılığı, yanmaz ve zehirsiz oluşu, çevre güvenliğı ve yüksek teorik oksijen içeriğı sayesinde 1990'lardan beri ilgi odağıdır. Ticari bağlamda en ucuz metal hidrür ve taşınabilir cihazlarda kullanımı en iyi olandır [84-86].

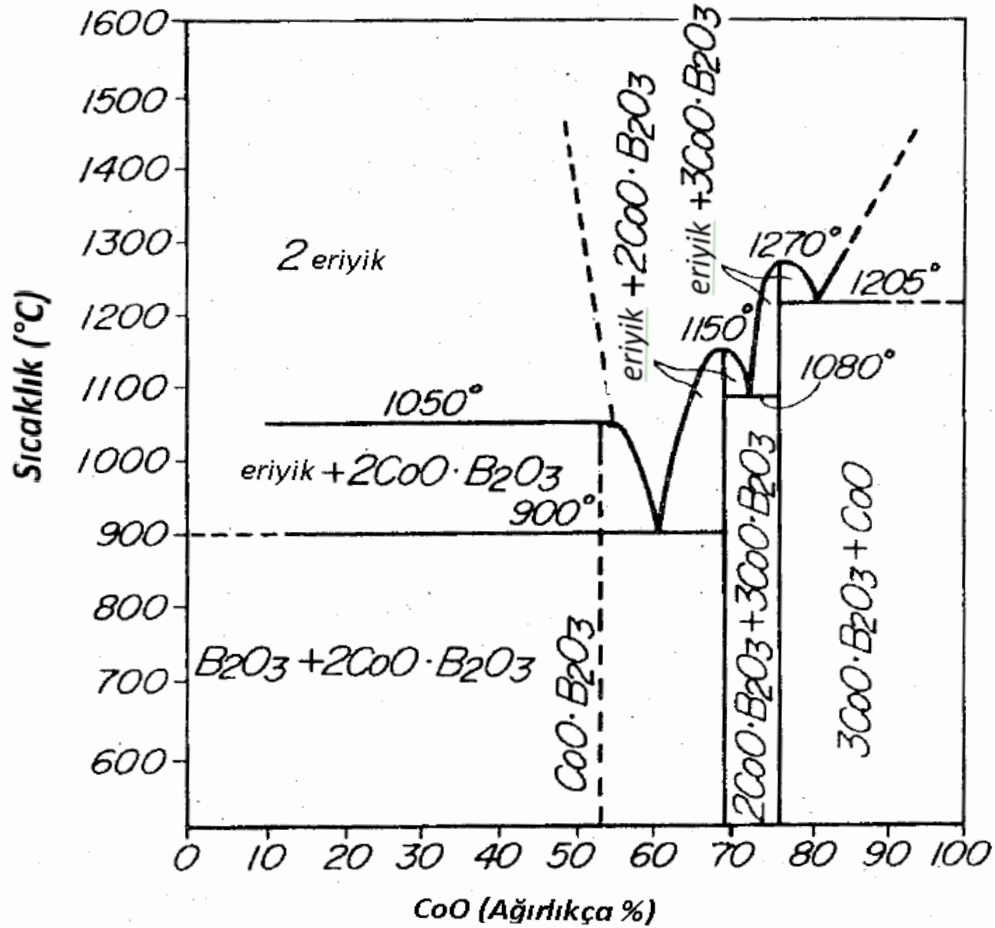
NaBH_4 hidrolizi için katalitik sistem geliştirmek üzere pek çok çalışma yapılmaktadır. Soy metaller içeren katalizörler bu süreçte en iyi sonuçları vermiş fakat

yüksek fiyatları geniş uygulamalarda kullanımına engel olmuştur [2]. Kobalt esaslı katalizörler, NaBH_4 hidrolizinde soy metallerin yerini alma potansiyeline sahip olup; bu alandaki çalışmaların çoğu Co-B-O sistemlerini işaret etmektedir [9].

3.2.Kobalt Borat Eldesi

Kobalt borat bileşikleri, değişen kullanım alanları için farklı metotlar kullanılarak, pek çok farklı bileşimlerde elde edilebilmektedir.

Sentez koşullarının belirlenmesinde; basınç ve sıcaklık değişimlerinde bir madde veya karışımın bileşiminin değişimini ifade eden faz diyagramlarından yararlanılmıştır. Şekil 3.1.'de CoO- B_2O_3 sistemi faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.1. CoO - B_2O_3 sistemi faz diyagramı [87]

CoO-B₂O₃ faz diyagramını incelendiğinde, ortamda ağırlıkça % 10–75 CoO bulunması durumunda 600-1000 °C aralığında genelde 2CoO.B₂O₃ (Co₂B₂O₅) oluşumunun söz konusu olduğu; ortamdaki CoO miktarının ağırlıkça % 68-75 oranları arasında olması durumunda ise 2CoO.B₂O₃ (Co₂B₂O₅) ile birlikte 3CoO.B₂O₃ (Co₃B₂O₆) oluşacağı ifade edilmektedir. CoO oranı ağırlıkça % 75'in üzerine çıktığında ise kobalt oksit ile birlikte 3CoO.B₂O₃ (Co₃B₂O₆) oluşmaktadır. Bu bilgiler pek çok çalışma için sentez ve karakterizasyon aşamalarında yol gösterici olmuştur.

Shi ve ark. [1], kobalt boratı reolojik faz metodu ile sentezleyip, elde ettikleri ürünü bilyeli değirmende öğütmüşler; oksijen atmosferinde kalsine ederek Co₂B₂O₅ üretmiş ve elektro-kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Başlangıç maddesi olarak Co₂O₃ ve H₃BO₃ kullanılmış; 1:3 mol oranlı karışımlar öğütülmüş ve reolojik yapının oluşması için az miktarda deiyonize su eklenmiştir. 80 °C'de 2 saat bekletilmiş; daha sonra bilyeli değirmende 6 saat öğütülmüştür. Alümina tüpe alınan numune, 850 °C'de 4 saat sinterlenmiş ve oda sıcaklığına kendiliğinden soğuması sağlanmıştır. Elde edilen numunenin toz XRD kırınımı incelenerek Co₂B₂O₅ fazının oluştuğu belirtilmiştir. Ürünün elektro-kimyasal özelliklerini inceleyerek, Co₂B₂O₅'in lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı için potansiyel sergilediği sonucuna varmışlardır.

Gleeve ve ark. [88] ise, Co₃(BO₃)₂ fazını, borhidrür indirgenme tepkimesi ile elde etmiş ve bu tepkimedeki katalitik aktivitesini incelemişlerdir. 1000 mL balona uygun miktarda katı NaBH₄ ile yüklenmiş, 200 mL 0,01M CoCl₂.6H₂O eklenmiştir. Balon, vakum sistemine bağlanmış ve hazırlanan 2 ayrı 100'er mL'lik Co⁺ çözeltisi balona yavaş eklenmiştir. İlk 100 mL'lik Co⁺ çözeltisi eklendiğinde, dikkat çekici gaz çıkışı ile birlikte siyah bir süspansiyon oluşumu gözlemiştir. İkinci 100 mL'lik Co⁺ çözeltisi eklendiğinde ise az miktarda gaz çıkışı ile yumuşak mavimsi yeşil renkli katı gözlemlenmiştir. Katı ürün filtrelenmiş, yıkanmış, kurutulmuş ve 500 °C'de 2 saat ısıtılma maruz bırakılmıştır. Numunenin XRD analizleri sonucu Co₃(BO₃)₂ ve CoO tespit edilmiştir.

Jeong ve arkadaşlarının [89] çalışmasında; Ru, Ni, Mn, Fe, Co ve Cu katalizörlerinin karşılaştırmasının bir sonucu olarak alkali bir sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretimi için Co–B katalizörü sentezlenmiştir. Bu çalışmada Co–B katalizörleri CoCl₂ ve CoSO₄ gibi farklı katalizör öncülleriyle indirgenme metodu kullanılarak hazırlanmıştır. Optimum katalizör hazırlama şartlarını incelemek için, Co–

B katalizörü farklı NaBH_4 konsantrasyonları, kalsinasyon sıcaklıkları ve kobalt öncülleriyle hazırlamışlardır. H_2 üretiminin en yüksek değeri (2400 mL /dk.g) CoCl_2 'ün öncül olarak kullanıldığı, $\text{NaBH}_4/\text{Co}^+$ mol oranının 1,5 ve kalsinasyon sıcaklığının 250 °C olduğu koşullarda elde edilmiştir.

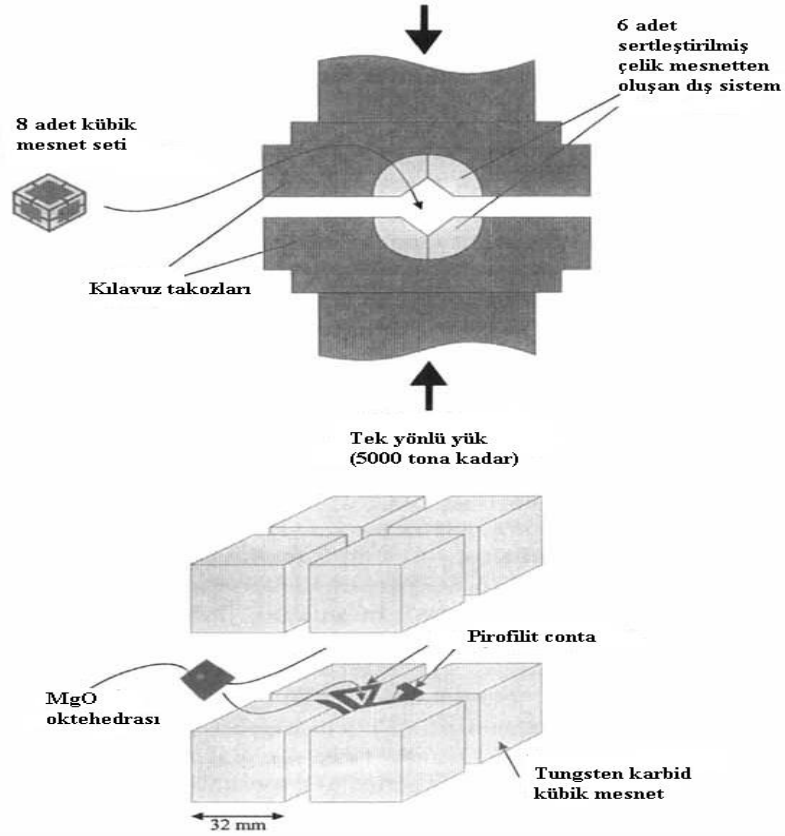
Liu ve Li [90] Co-B katalizörlerini, bor hidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi için CoCl_2 'ün NaBH_4 ile indirgenme tepkimesi sonucu elde etmiştir. Co-B katalizörleri 2 farklı yöntemle üretilmiştir. Birinci yöntemde, ayrı ayrı CoCl_2 ve NaBH_4 çözeltileri hazırlanmış; bu çözeltilere değişen miktarlarda NaOH eklenmiş ve manuel bir karıştırma eşliğinde CoCl_2 çözeltisi NaBH_4 çözeltisine eklenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleşen tepkime sonucunda elde edilen siyah çökelti süzülerek deiyonize su ile yıkanmıştır. İkinci yöntemde ilk yöntemden farklı olarak, katı haldeki CoCl_2 bileşiği NaBH_4 çözeltisine direkt eklenmiş ve yine değişen miktarlarda NaOH katılarak karıştırılmıştır. Sonuçta, Co-B katalizörünün yapısının ve katalitik aktivitesinin NaBH_4 çözeltisinin pH'ı, öncül bileşiklerin karıştırılma hızları vb. gibi hazırlama koşullarına bağlı olarak değiştiği ifade edilmektedir. Daha yüksek NaOH konsantrasyonlarının genelde daha büyük Co-B partiküllerinin oluşumuna yol açmakla birlikte katalitik aktiviteyi düşürdüğü belirtilmektedir.

Ozerova ve ark. [75], kobalt borat eldesi için, sodyum borat ile kobalt klorür sulu çözeltilerinin etkileşimini temel alan bir süreç geliştirmiş ve NaBH_4 hidrolizindeki katalitik aktivitesini incelemiştir. 0,305 M 200 mL $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözelti; NaBH_4 hidrolizinin ürünü olan NaBO_2 çözeltisine oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla eklemiş ve pembe bir süspansiyon oluşumu gözlenmiştir. Katı Co-B-O ürünü filtrelenmiş, saf su ile yıkanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Numune 700 °C'de ısıtılarak maruz bırakılmış ve nihai ürünün XRD analizi sonucuna göre $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının oluştuğu beyan edilmiştir.

Kawano ve ark. [91] ise $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiğini katı fazda sentezlemiş ve manyetik özelliklerini incelemişlerdir. Stokiyometrik mol oranı Co:B= 1:1 olan Co_3O_4 ve H_3BO_3 tozları agat havanda öğütülmüş; karışım 850-900 °C'de havada 24 saat ısıtılarak $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ elde edildiği XRD analizi ile incelenerek bulunmuştur.

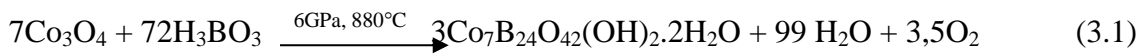
Neumair ve ark.'nın [92] çok mesnetli yüksek sıcaklık ve basınç aparatı ile kobalt borat sentezine yönelik çalışması da katı faz sentezine bir diğer örnektir. Detaylı görüntüsü Şekil 3.2'de verilen multianvil aparat, 1-12 mm³ hacimdeki numunelere 26

GPa ve 3100 K gibi yüksek basınç ve sıcaklık üretebilmek için kullanılmaktadır. Genellikle, yüksek sıcaklık ve basınçta faz dengesini, kinetiği, yayılım, elektrik empedansını ve elastik özellikleri incelemek için kullanılır [93].



Şekil 3.2. Çok mesnetli yüksek sıcaklık ve basınç aparatının detaylı görüntüsü [93]

$\text{Co}_7\text{B}_{24}\text{O}_{42}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği yüksek basınç ve yüksek sıcaklık koşulları altında Eş. 3.1'ye göre sentezlenmiştir.



Bu çalışmada, Co_3O_4 ve H_3BO_3 'ün stokiyometrik oranlarda karışımı öğütülmüş ve bor nitrür krozeyle doldurulmuştur. Kroze 8 adet tungsten karbid küp tarafından preslenen bir aparat içerisine yerleştirilmiş ve ısıtılmıştır. Numune 3 saatte 6 GPa basınca kadar preslenmiş, daha sonra 10 dakikada 880°C 'ye ısıtılmış, bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, numune 15 dakikada 400°C 'ye soğutulmuş ve ısıtıcı kapatılarak oda sıcaklığına soğuması sağlanmıştır. 9 saatlik dekompresyon periyodundan sonra, numune krozeden ayrılmıştır. Violet-mor renkli, hava ve suya

dirençli kristal yapıda $3\text{Co}_7\text{B}_{24}\text{O}_{42}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ile tanımlanamayan bir faz elde edilmiştir [92].

T.Mimani ve S. Ghosh [80], mor renkli kobalt piroborat ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$) pigment eldesi için 5 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1g H_3BO_3 ve 2g $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ içeren sulu çözelti hızla $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtmış; mor pembe renkli ürünü vermek üzere çözeltiyi alevsiz yakmıştır. (Tutuşma sıcaklığı $\approx 1000^\circ\text{C}$ 'dir) % 24 yanma verimi ile 1,8 g kobalt borat elde edilmiştir. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ sentez tepkimesi Eş.3.2'deki gibi gerçekleşmiştir.



Nazar ve ark. [94] çalışmalarında ise, farklı kobalt ve bor öncüllerini Co:B oranı 5:1 ve 1:10 kadar farklı oranlarda alarak KBr ile yüksek basınçta pelet haline getirilmiştir. Peletler 12 saatten birkaç güne kadar $600\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ arasında farklı sıcaklıklarda bir fırında ısıtılarak, bu yöntemle 4 farklı kobalt borat fazının sentezlenebileceği ifade edilmiştir. Bunlar CoB_4O_7 , Co_3BO_5 , $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ve $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 'tür.

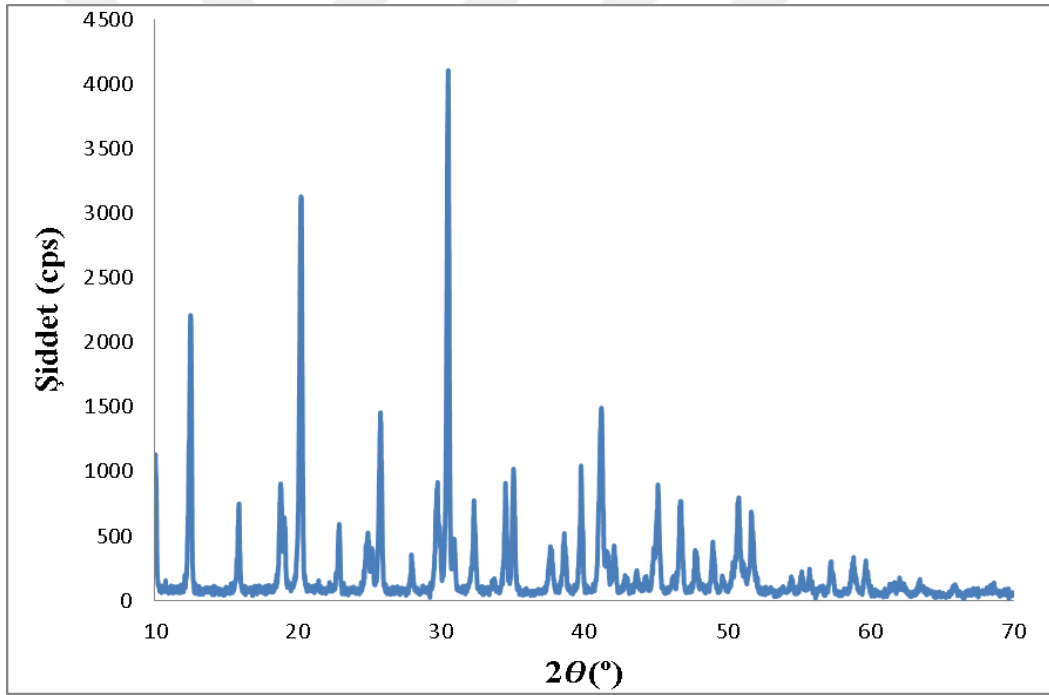
Mevcut çalışmada ise kobalt borat bileşiğinin kobalt klorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) öncülleri kullanılarak sentezlenmesi araştırılmıştır. Ülkemiz için stratejik öneme sahip doğal kaynaklarından elde edilen boraks pentahidrat ürününün daha yüksek katma değerli bir kimyasal maddeye dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Değişen Co/B oranlarda, oda sıcaklığında kobalt klorür çözeltisi ve boraks pentahidrat içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Süzme, kurutma ve ısıl işlemden sonra edilen ürün karakterize edilmiştir.

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

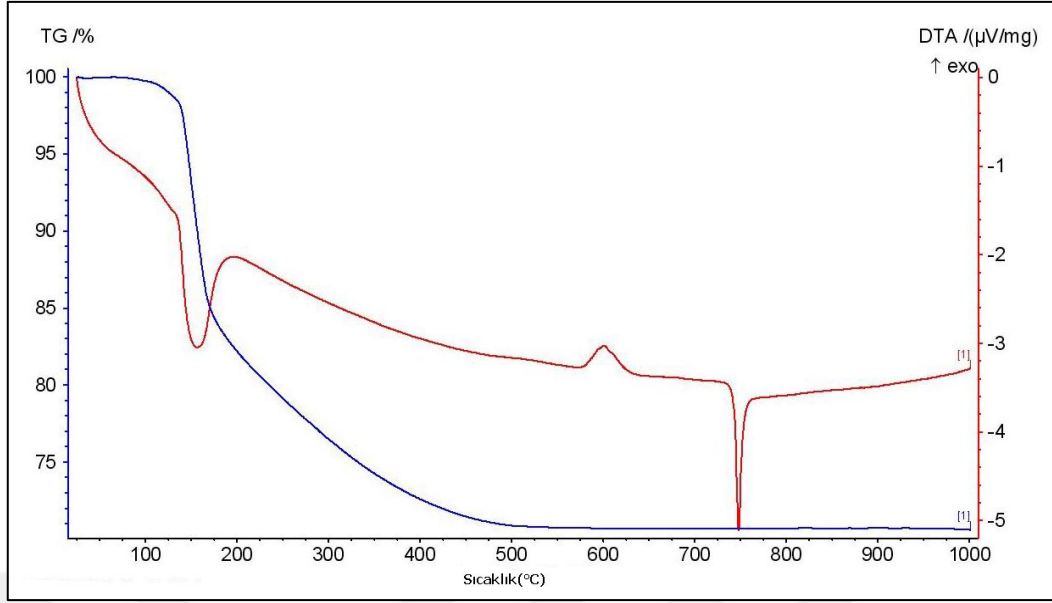
4.1.Kullanılan Malzemeler

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 İşletmeleri'nden temin edilmiştir. Boraks pentahidratın saflığı minimum % 99,90 olup; içerdiği bor oksit (B_2O_3) minimum % 47,76, özgül ağırlığı $1,81 \text{ g/cm}^3$ (20°C 'de), dökme yoğunluğu 1 g/cm^3 , tane boyutu $+0,075 -1,18 \text{ mm}$ aralığındadır. ($+1,18 \text{ mm}$. ürün maksimum ağırlıkça % 4, $-0,075 \text{ mm}$. ürün maksimum % 5'tir.). Erime noktası 741°C , kaynama noktası 1575°C dir. CAS Numarası: 12179-04-3'dür.

Malzemeye ait XRD örüntüsü Şekil 4.1'de ve TG-DTA grafiği Şekil 4.2'de sunulmuştur.

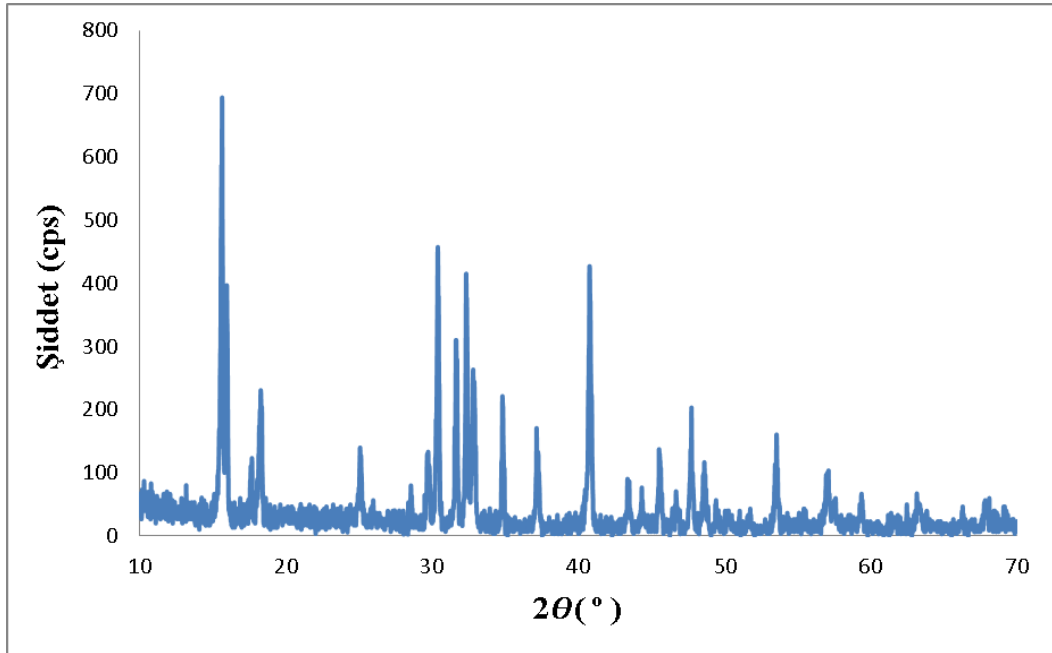


Şekil 4.1. Boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) XRD örüntüsü



Şekil 4.2. Boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) TG-DTA grafiği [27]

Minimum % 98 saflıkta kobalt II klorür heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Kobalt II klorür heksahidrat % 44,9 H_2O içeriğine sahip, özgül ağırlığı $1,924 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de)'dir. Kaynama noktası $87 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. CAS Numarası: 7791-13-1 ve ve XRD örüntüsü Şekil 4.3'de verildiği gibidir.



Şekil 4.3. Kobalt II klorür heksahidrat ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) XRD örüntüsü

Çözeltide borat tayini için, 0,2 M olarak hazırlanmış HCl çözeltisi ve bromtimol mavisi indikatör kullanılmıştır. HCl çözeltisini hazırlamak için Merck marka analitik saflıkta hidroklorik asit kullanılmıştır.

4.2.Kullanılan Cihazlar

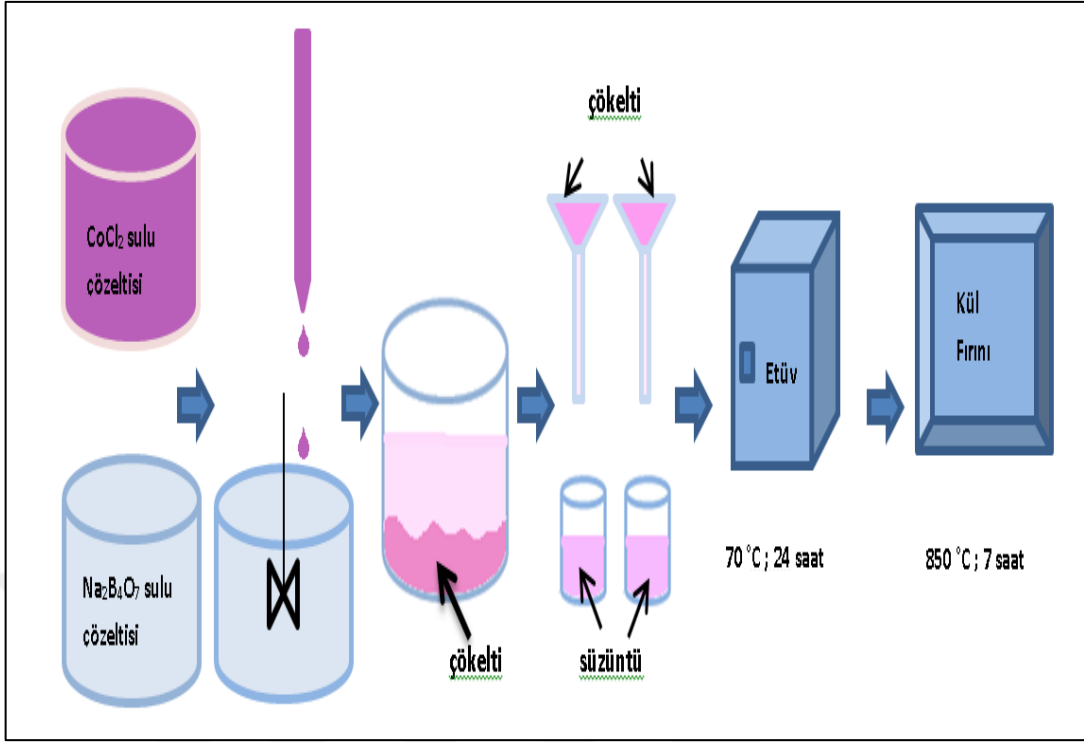
Manyetik tablalı ısıtıcı ve manyetik balık 25 mm, termometre, siyah bant filtre kağıdı (Sartorius marka 388 grade) ve süzme standı, agat havan, kroze (porselen, platin), desikatör, alümina ve PTFE altlık deneylerde kullanılmıştır.

Numune hazırlama aşamasında hassas terazi (Precisa XB 220A (Max:220g e: 0,001g Min: 0,01g d:0,0001g), elde edilen numuneleri kurutmak için etüv (WTC-Binder), ısıtım için kül fırını (Carbolite), ısıtım analiz için TG-DTA (Netzsch STA 449F3), faz analizi için XRD (Rigaku RINT 2200), işlevsel grup analizi için FTIR spektroskopisi ATR (attenuated total reflectance/azaltılmış toplam yansıma) aksesuarı eşliğinde (Bruker IFS 66V/S) cihazlarından faydalanılmıştır.

4.3. Yapılan Deneyler

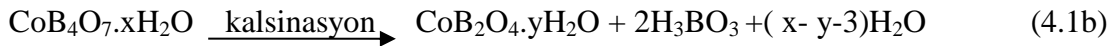
4.3.1. Numunelerin hazırlanması

Değişen Co:B molar oranlarında 100'er mL'lik $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sulu çözeltileri hazırlanmış; sıcaklığı 30 °C'de sabit tutulan boraks pentahidrat çözeltisine $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi damla damla eklenmiştir. Ekleme süresince tepkime ortamının homojenliğini korumak amacı ile 420 dev/dak hızda sabit karıştırma sağlanmıştır. Tepkime sonucunda pembe bir süspansiyon oluşumu gözlemlenmiş ve bu süspansiyon, siyah bant filtre kağıdı (Sartorius marka 388 grade) ile süzülerek, 3 defa 100'er mL'lik saf su ile yıkanmıştır. Filtre yüzeyinde elde edilen katı ürün PTFE altlığa alınarak, 70 °C'deki etüvde 24 saat süre ile kurumaya bırakılmış ve etüv kapatılarak kendiliğinden soğuması sağlanmıştır. Etüvden alınan numune agat havanda öğütüldükten sonra, platin kroze konmuş ve 10 °C/dak hızla 850 °C'ye kadar ısıtılarak, bu sıcaklıkta 7 saat boyunca ısıtım maruz bırakılmıştır. 7 saat sonunda kül fırını kapatılarak numunenin kendiliğinden soğuması sağlanmış ve mor renkli kobalt borat kristalleri elde edilmiştir. Sentez sürecinin şematik gösterimi Şekil 4.4'de verilmiştir.



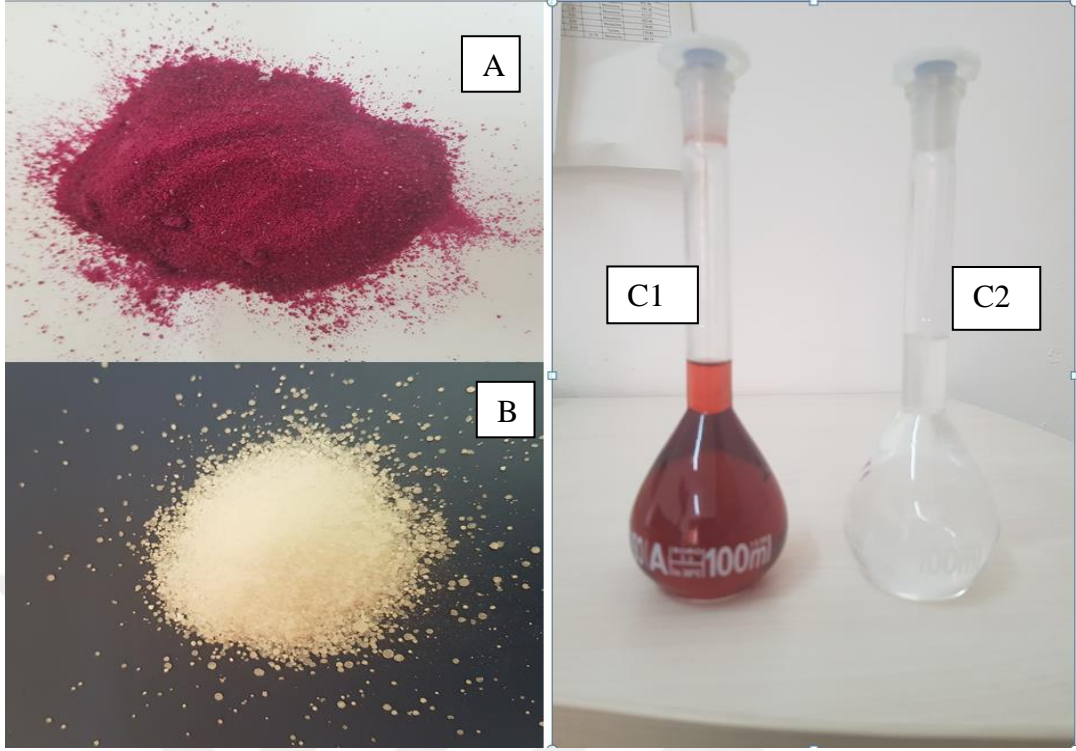
Şekil 4.4. Kobalt borat sentez sürecinin şematik gösterimi

Belirlenen koşullarda kobalt borat sentez tepkimesinin Eş. 4.1a ve Eş. 4.1b’de verildiği gibi gerçekleşmesi beklenmektedir.

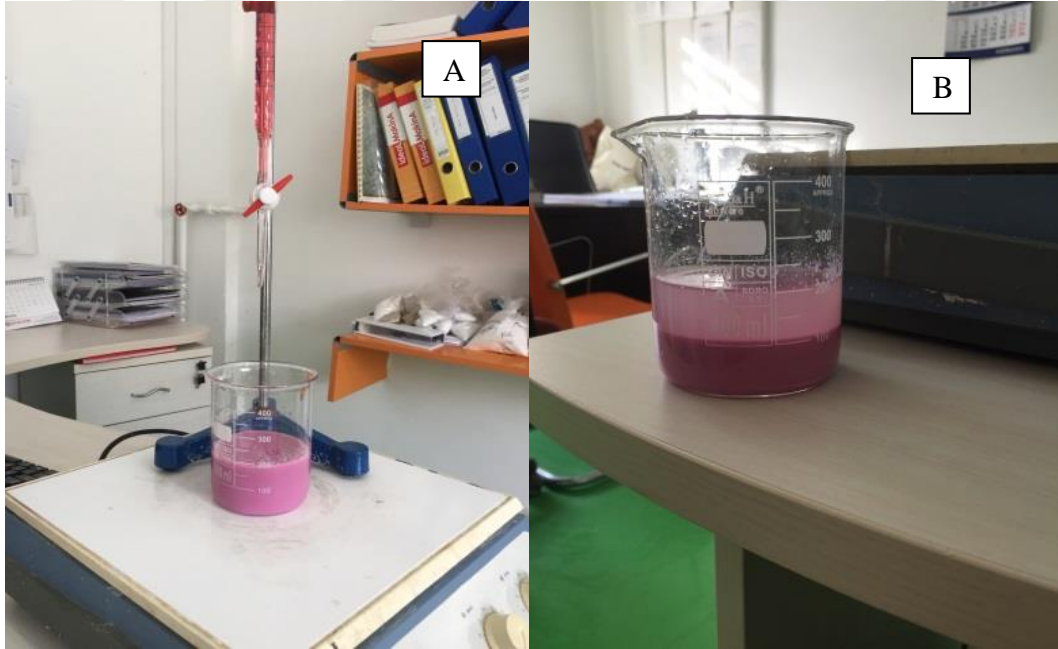


Filtrasyon işlemi sırasında yapılan yıkama, oluşan NaCl’nin gideriminin, süzünüye geçmesinin sağlanması için yapılmaktadır. Süzme işleminden elde edilen çözelti, titrimetrik metodlar ile analiz edilerek tepkimeye girmeyen B miktarı ve dolaylı olarak tepkimeye giren bor miktarları tayin edilmiştir. Elde edilen katı ürünün karakterizasyonu için toz XRD verileri, FTIR spektrumları ve TG/DTA grafikleri incelenmiştir.

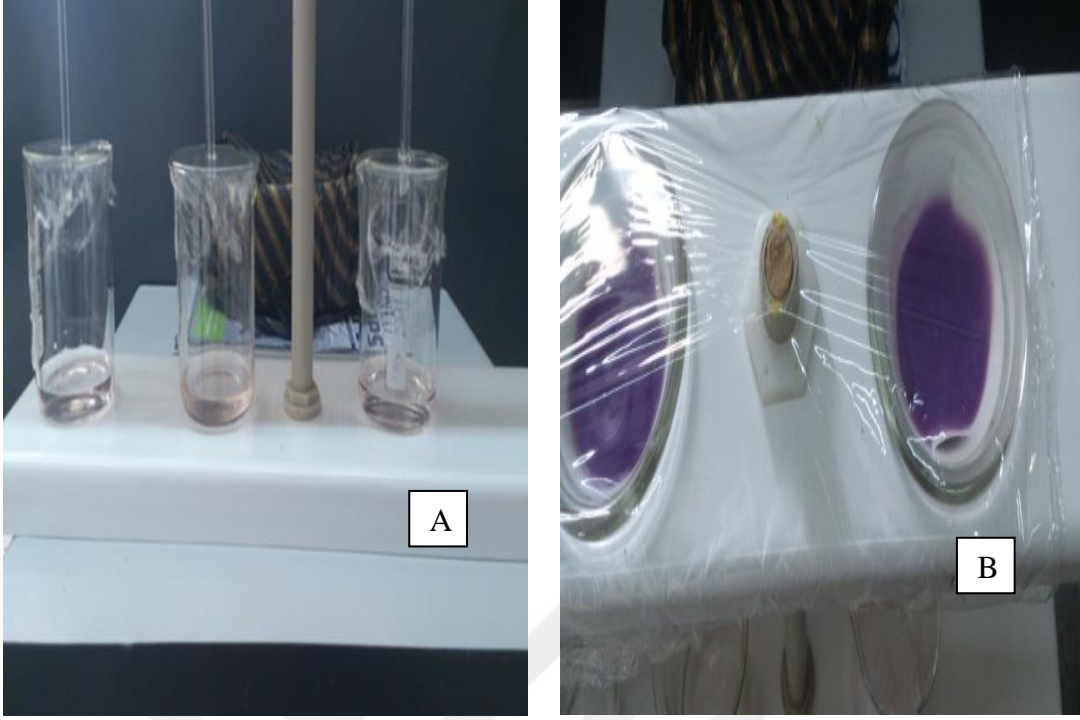
Kobalt borat sentez süreci genel olarak çözelti hazırlama, tepkime, filtrasyon, kurutma ve ısıl işlem aşamalarından oluşmaktadır. Bu aşamalarla ilgili çalışma sırasında çekilen fotoğraflar sırası ile Şekil 4.5 - 4.8 ’de verilmiştir.



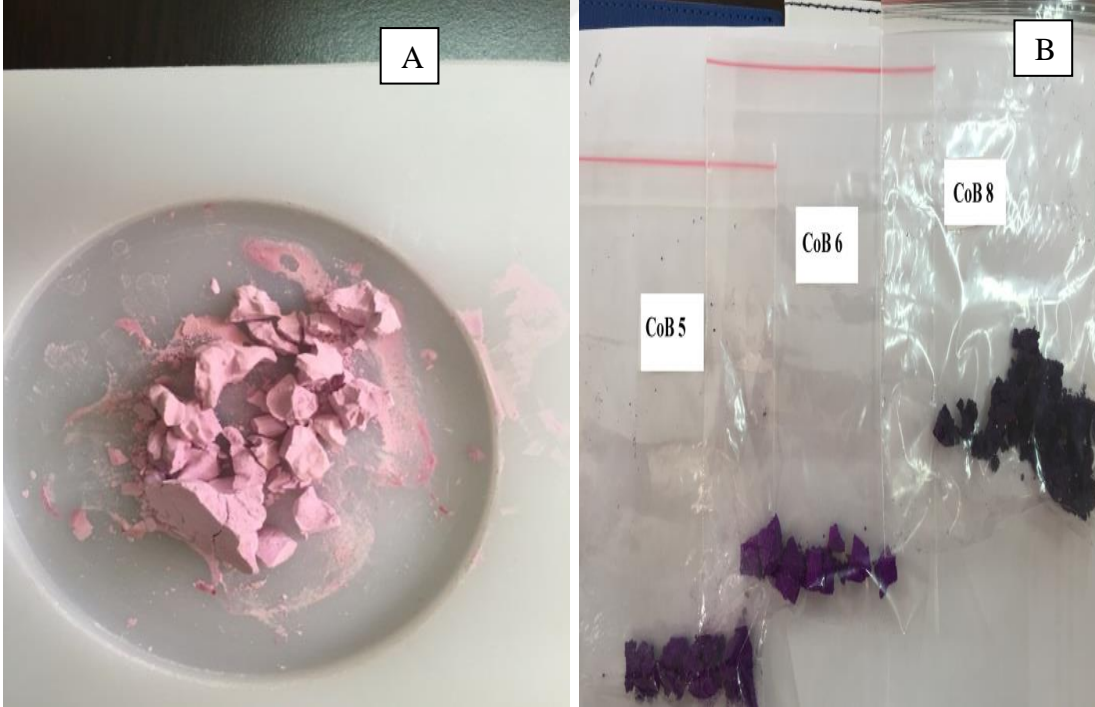
Şekil 4.5. Kobalt borat sentez deney görüntüleri – Çözelti hazırlama aşaması
(A: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, B: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, C1: CoCl_2 çözeltisi, C2: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ çözeltisi)



Şekil 4.6. Kobalt borat sentez deney görüntüleri - Tepkime aşaması
(A: tepkime aşaması çözelti renk değişimi, B: tepkime sonrası çökelek oluşumu)



Şekil 4.7. Kobalt borat sentez deney görüntüleri – Filtrasyon aşaması
(A: yıkama sonrası filtrat görüntüsü, B: süzüntü görüntüsü)



Şekil 4.8. Kobalt borat sentez deney görüntüleri - Kurutma aşaması
(A: etüvde kurutma sonrası, B: ısıl işlem sonrası)

Co:B molar oranları 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:7, 1:8, 1:10 ve 1:12 olarak değiştirilip sıcaklık 30 °C, karıştırma hızı 420 dev/dak ve tepkime süresi ortalama 55 dakikada sabit tutularak deneyler ikişer kez tekrarlanmıştır.

Başlangıç çözeltilerindeki Co:B oranınının değişiminin kobalt borat sentez sürecine, oluşan kobalt borat bileşiğinin bileşimine ve sentez tepkimesinin verimine etkisi araştırılmıştır. Co/B oranlarına göre numunelerin adlandırması Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Numune adları ve Co/B oranları

Numune Adı	Co/B Oranı (mol/mol)
CoB1	1/2
CoB2	1/3
CoB3	1/4
CoB4	1/5
CoB5	1/7
CoB6	1/8
CoB7	1/10
CoB8	1/12

4.3.2. Numunelerin analiz ve karakterizasyonları

4.3.2.1. $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ miktarının titrimetrik tayini

Kobalt borat sentez tepkimesi sonucunda, tepkimeye girmeyen, süzme işlemi sonrasında süzüntüde kalan, borat miktarının tayini için titrimetrik tayin yöntemi uygulanmıştır. Boratların tayini için kullanımı yaygınlaşmış 2 farklı titrimetrik yöntem bulunmaktadır.

Bunlardan ilkinde HCl ortamında çözünmüş deney numunesi mannitol veya gliserin ortamında NaOH çözeltisi ile titre edilerek B_2O_3 içeriği tespit edilir. Öncelikle numuneye 50 mL kaynamış su ve HCl eklenir ve oda sıcaklığına soğuması beklenir. Birkaç damla metil kırmızısı damlatılır ve 6 N NaOH çözeltisi ile nötrleştirilir. Bu aşamada çözelti sarı renklidir. Daha sonra 0,5 N HCl çözeltisi birkaç damla damlatılarak çözeltinin asidik olması sağlanır. ≈ 15 g manniton veya (gliserin çözeltisi) ve ≈ 10 damla lenolftalein eklenerek 0,5 N NaOH çözeltisi ile açık pembe renk elde

edilinceye dek titre edilir. NaOH sarfiyatı not edilir ve Eş.4.2 kullanılarak % B₂O₃ miktarı tespit edilir [95].

$$\%B_2O_3 = \frac{F \times S \times 0,017405 \times 100}{T} \quad (4.2)$$

F: 0.5 N NaOH faktörü

S: 0.5 N NaOH sarfiyatı (mi)

T: Numune tartımı (g)

İkinci yöntemde ise 10 mL örnek alınıp, üzerine 20 mL saf su eklenir. Ardından 3 damla bromtimol mavisi indikatör damlatılarak, 0,2 M HCl çözeltisi ile titre edilir. Asit – baz titrasyon tepkimesi Eş. 4.3'deki gibi gerçekleşmektedir.



Tepkime dengeye ulaştığında çözelti yeşil-sarı renge dönmektedir ve bu noktada tüketilen HCl çözeltisi miktarından yola çıkılarak çözelti içerisindeki kütlece [B₄O₅(OH)₄⁻²] miktarı tayin edilebilmektedir [96].

Kobalt borat sentez tepkimesinin süzüntü çözeltileri pembe-beyaz renkte olduğu için ilk yöntemde elde edilmesi gereken açık pembe renkli dönüm noktası elde edilememiştir. Birinci yöntemin uygulanma imkanı olmadığı için borat tayininde ikinci olarak anlatılan yöntem kullanılmıştır.

4.3.2.2.Faz analizi

X-ışını toz kırınımı, rastgele yerleşmiş toz haldeki numunelerden saçılan monokromatik x-ışınının kırınım açısı ve şiddetini ölçerek malzemelerin kristal yapısını belirlemede yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu kırınım sırasında, kristal yapıyı oluşturan atomların elektronları, gelen x-ışını ile titreşir ve x-ışını esnek saçılmaya uğrar. X-ışını toz kırınım örüntüsü, malzemelerin kristal yapısı, uzay grubu simetrisi, birim hücre parametreleri ile ilgili bilgi vermektedir. Bu yüzden, x-ışını toz kırınımı ile kalitatif ve kantitatif faz analizi yapılması mümkündür. Ayrıca, x-ışınları kırınımı, malzemenin içerdiği tüm fazları tanımlamak, tanecik boyutunu belirlemek, kristalografik yapıdaki örgü sabitlerini tespit etmek için de sıklıkla kullanılır [97].

Çizelge 4.1.'de isimleri sıralanmış olan, 850 °C de 7 saat ısıtma işlemi uygulanmış örneklerin x-ışını toz kırınımı (XRD) analizi, Şekil 4.9.'da görülen Rigaku RINT 2200 (Japan) x-ışını difraktometresiyle yapılmıştır. Analizler için CuK α ışınımı ($\lambda=1,54046$

Å) kullanılmış, çekimler x-ışını tüpüne 30 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri uygulanarak yarık genişliği 0-3 mm ve tarama hızı 2°/dakika olarak 10-70 ° arasında belirlenmiştir. Elde edilen x-ışını örüntüleri JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) veri dosyasında yer alan standart örüntüler ile karşılaştırılarak faz yapıları tespit edilmiştir.



Şekil 4.9. Rigaku RINT 2200 (Japan) X-ışını difraktometresi

4.3.2.3. FTIR analizi

Kızıl ötesi (IR) ışın bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarmaktadır. Kızıl ötesi (infrared) ışımının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya ve elektronik uyarmaya yeterli değildir; fakat, atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini arttırmaktadır.

FTIR spektroskopisi ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti haldeki organik bileşiklerin yapısındaki işlevsel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Bir Fourier dönüşümü (matematiksel metot) uygulanarak da veri zaman alanından frekans alanına aktarılır ve değişik frekanslarda oluşan absorpsiyonlar grafiğe dökülür. Moleküldeki işlevsel gruplar ise daha önceden

bu gruplara ait kızıl ötesi bantlarının hangi dalga boyu aralıklarında gözlenebileceği gösteren ve korelasyon çizelgesi adı verilen çizelgeler incelenerek veya kataloglara başvurularak belirlenmektedir.

FTIR Spektroskopi cihazının ATR aksesuarı ise, soğurma bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirerek, daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı fazla olabilen maddelerin spektrum analizlerine de olanak sağlamaktadır.

Sentezlenen kobalt borat bileşiklerinin karakterizasyonunda Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Bu analizlerde Harrick marka ATR (attenuated total reflectance/azaltılmış toplam yansıma) aksesuarı eşliğinde Bruker marka Tensor 27 model cihazından yararlanılmış; cihazın görüntüsü Şekil 4.10.'da verilmiştir. Deneyler, DTGS (Deuterated triglycine sulfate/döteryumlanmış triglisin sülfat) dedektör ve Ge (Germanyum) kristal kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. FTIR analizi yapılan örnekler, 850 °C'de 7 saat ısıl işlem uygulanmış kobalt borat numuneleridir.

Sentezlenen numunelerin 4000-600 cm^{-1} aralığında ve 32 tarama sayısında IR spektrumları alınmıştır. IR analizleri sonunda, sentezlenen ürünlere karakteristik özellik kazandıran grup ya da yapılar tespit edilip incelenmiştir. Kobalt borat yapısındaki karakteristik bor-oksijen, kobalt-oksijen, bor-oksijen-hidrojen bağları ve kristalize suya ait O-H bağı ile birlikte H-O-H bağları tespit edilerek yorumlanmıştır.



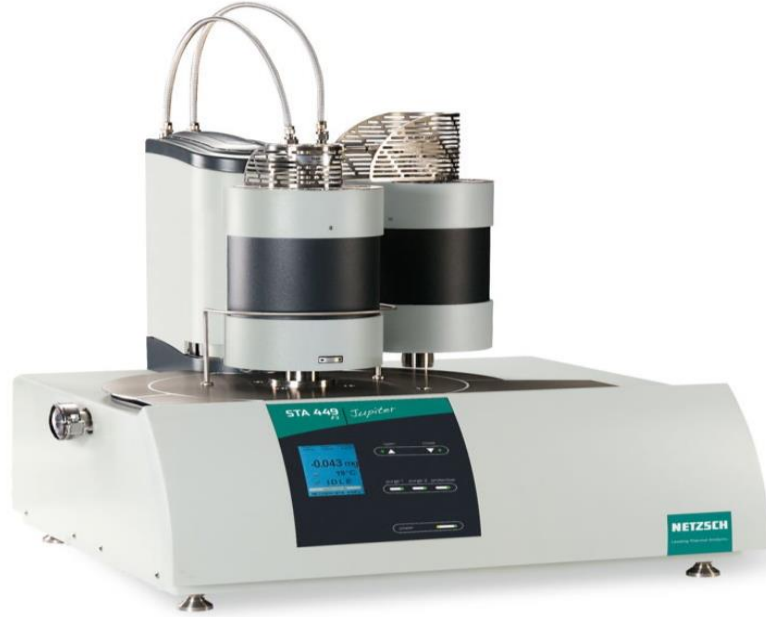
Şekil 4.10. Bruker Tensor 27 Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

4.3.2.4. Isıl analiz

TG yönteminde analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda oluşan kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasından ileri gelmektedir.

DTA ise referans ve örnek maddeler arasındaki sıcaklık farkının (ΔT) ölçülmesi tekniğine dayanmaktadır. Ölçülen sıcaklık farkı (ΔT), zamanın veya (ısıtma lineer ise) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenmektedir [98].

850 °C'de 7 saat ısıl işlem uygulanmış kobalt borat numunelerinin ısıl analizleri Şekil 4.11'de gösterilen NETZSCH STA 449F3 Isıl analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler hava atmosferinde ve 10 °C/dak ısıtma hızı ile 1000 °C'ye ısıtılarak, alümina hücre içinde yapılmıştır. İncelenen termogramlar sonucunda kristal örgüdeki su moleküllerinin yapıdan ayrıldığı sıcaklık ve kristal yapıda değişimin meydana geldiği sıcaklıklar tespit edilmiştir.



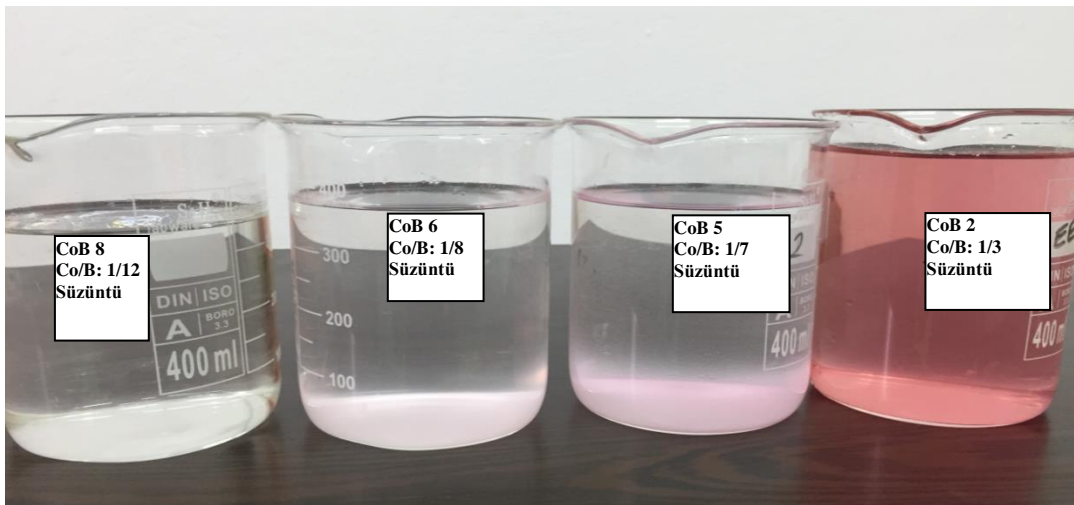
Şekil 4.11. Netzsch STA 449F3 Isıl analizör cihazı

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

Numunelerin hazırlanma aşamasında oluşan süzüntüdeki $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ miktarının tayini volumetrik metod ile yapılarak tepkimeye girmeyen borat miktarının da belirlenmesi sağlanmıştır. Deneyle sonuçunda elde edilen pembe-mor renkli ve toz haldeki 850 °C’de ısıtılmış işlem uygulanmış olan numuneleri karakterize etmek üzere XRD ile faz analizi, FTIR ile yapı ve bağların analizi, TG ve DTA yöntemleri ile ısıtılma analizi yapılmıştır.

5.1. $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ Miktarının Titrimetrik Tayini Sonuçları

Volumetrik analiz (Titrimetrik tayin), bir çözeltideki madde miktarının konsantrasyonu, ağırlığı veya hacmi bilinen ve ölçümü yapılacak madde ile belirli bir kantitatif tepkime verebilen bir başka çözelti (standart çözelti, titrasyon çözeltisi) yardımıyla tayini esasına dayanan bir analiz yöntemidir. Bu çalışmada, kobalt ve bor miktarlarının, bu miktarların birbirine göre değişiminin ve etkileşiminin, sentez sürecine, elde edilen madde kompozisyonuna ve miktarına etkisi araştırılmıştır. Bu nedenle tepkime girdi ve çıktılarındaki madde miktarının tespiti önemlidir. Tepkimenin ürün olarak değerlendirilen çıktısı katı faz olmasına rağmen; tepkimenin atığı olan sıvı fazda da etkin bir madde tayininin yapılabilmesi sonuca ulaşmayı kolaylaştıracaktır. Şekil 5.1.’de tepkime ve filtrasyon işlemleri sonunda ortaya çıkan süzüntü çözeltilerinin görüntüsüne yer verilmiştir.



Şekil 5.1. Farklı numunelere ait filtrasyon sonunda elde edilen süzüntü çözeltilerinin görüntüsü

Şekil 5.1.'de görülen süzüntü çözeltisinin renginin pembeden beyaza dönüşümüne bağlı olarak başlangıçta bor oranı arttıkça tepkimeye giren (ürüne dönüşen) kobalt oranının arttığı açıkça görülmektedir. Çünkü, Şekil 5.1.'de verilen çözeltilerdeki pembe-kırmızı rengin kobalt klorür içeriğinden geldiği Şekil 4.3. de verilen başlangıç çözelti görüntülerinden de anlaşılmaktadır.

Süzüntüde olması muhtemel bir diğer önemli element bor dur. Çözeltilerde bor genellikle yaş yöntem ile, oksitli formlarında, yani, B_2O_3 veya $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ olarak tespit edilebilmektedir. Detayları daha önce verilmiş olan titrimetrik yöntem ile $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ anyonunun varlığı ve miktarı tespit edilmiş; deneysel sonuçlar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Elde edilen kobalt borat bileşiminin $Co_2B_2O_5$ olduğu varsayımına dayanarak hesaplanan tepkimeye giren ve süzüntüde kalan Co miktarlarına da Çizelge 5.1'de ayrıca yer verilmiştir.

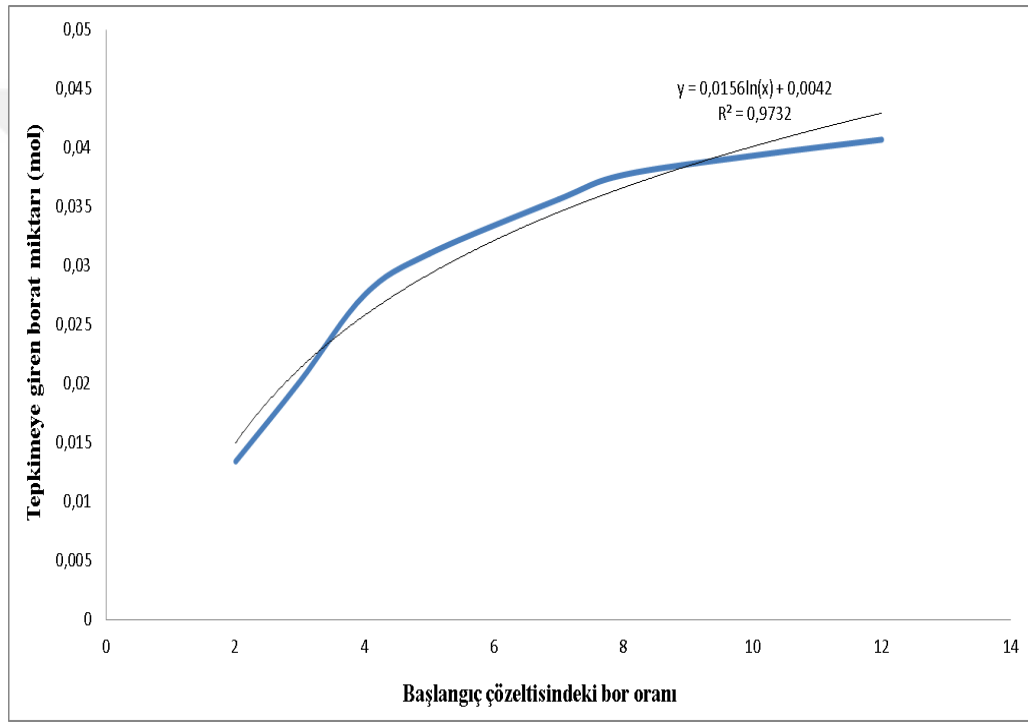
Çizelge 5.1. $[B_4O_5(OH)_4]^{-2}$ miktarının titrimetrik tayini deneysel sonuçları

Numune Adı	Başlangıçta Kullanılan Borat Miktarı	Süzüntüde Tespit Edilen Borat Miktarı	Tepkimeye Giren Borat Miktarı	Tepkimeye Giren Co Miktarı	Süzüntüde Kalan Co Miktarı (mol)
CoB 1	0,01525	0,00183	0,01342	0,00671	0,02379
CoB 2	0,02288	0,00264	0,02024	0,01012	0,02038
CoB 3	0,0305	0,00294	0,02756	0,01378	0,01672
CoB 4	0,03813	0,0071	0,03103	0,01552	0,01499
CoB 5	0,05338	0,01775	0,03563	0,01782	0,01269
CoB 6	0,061	0,02331	0,03769	0,01885	0,01166
CoB 7	0,07625	0,03693	0,03932	0,01966	0,01084
CoB 8	0,0915	0,05082	0,04068	0,02034	0,01016

Çizelge 5.1.'de verilen sonuçlara göre başlangıç çözeltisindeki borat miktarı arttıkça tepkimeye giren borat miktarının da yaklaşık oranlarda arttığı görülmektedir. Fakat, bu artış oranının CoB 6, CoB 7 ve CoB 8 numunelerinde, yani Co/B oranının 1/8, 1/10 ve 1/12 olduğu durumlarda, diğer numunelere göre giderek azaldığı tespit edilmiştir. Tepkimeye giren borat miktarından hesaplanan, süzüntüde kalan Co

miktarları incelendiğinde ise, Şekil 5.1.'de belirgin olarak gözlemlenen süzüntülerin Co içeriğindeki azalmanın sayısal boyutu Çizelge 5.1.'de ortaya konmuştur.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, ortamda tepkimeye girecek kobalt miktarı oransal olarak oldukça az olduğu için başlangıç çözeltisindeki borat iyonun çoğu süzüntüye geçmeye başlamıştır. Daha yüksek bor oranlarında çalışılması durumunda ise tepkimeye giren borat miktarının sabit bir düzeyde kaldığı Şekil 5.2.'de daha net olarak ifade edilmektedir.



Şekil 5.2. Tepkimeye giren borat miktarlarının değişimi

5.2.Faz Analiz Sonuçları

Değişen Co:B molar oranlar ile sentezlenen kobalt borat toz numunelerine ait toz XRD analiz sonuçları Şekil 5.3, Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

Şekil 5.3'de verilen, en düşük B içeriği ile sentezlenen CoB1 numunesinin sonuçları incelendiğinde, farklı kobalt borat bileşiklerinin varlığının yanında sodyum ve kobalt içeren oksitli başka bir bileşiğin oluşumu da gözlemlenmiştir. Kobalt borat bileşiği olarak $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (Dikobalt diborat, JCPDS Kart No: 01-072-6704) ve CoB_4O_7 (Kobalt tetraborat, JCPDS Kart No: 01-072-6702) fazları tespit edilmiştir. Bunların

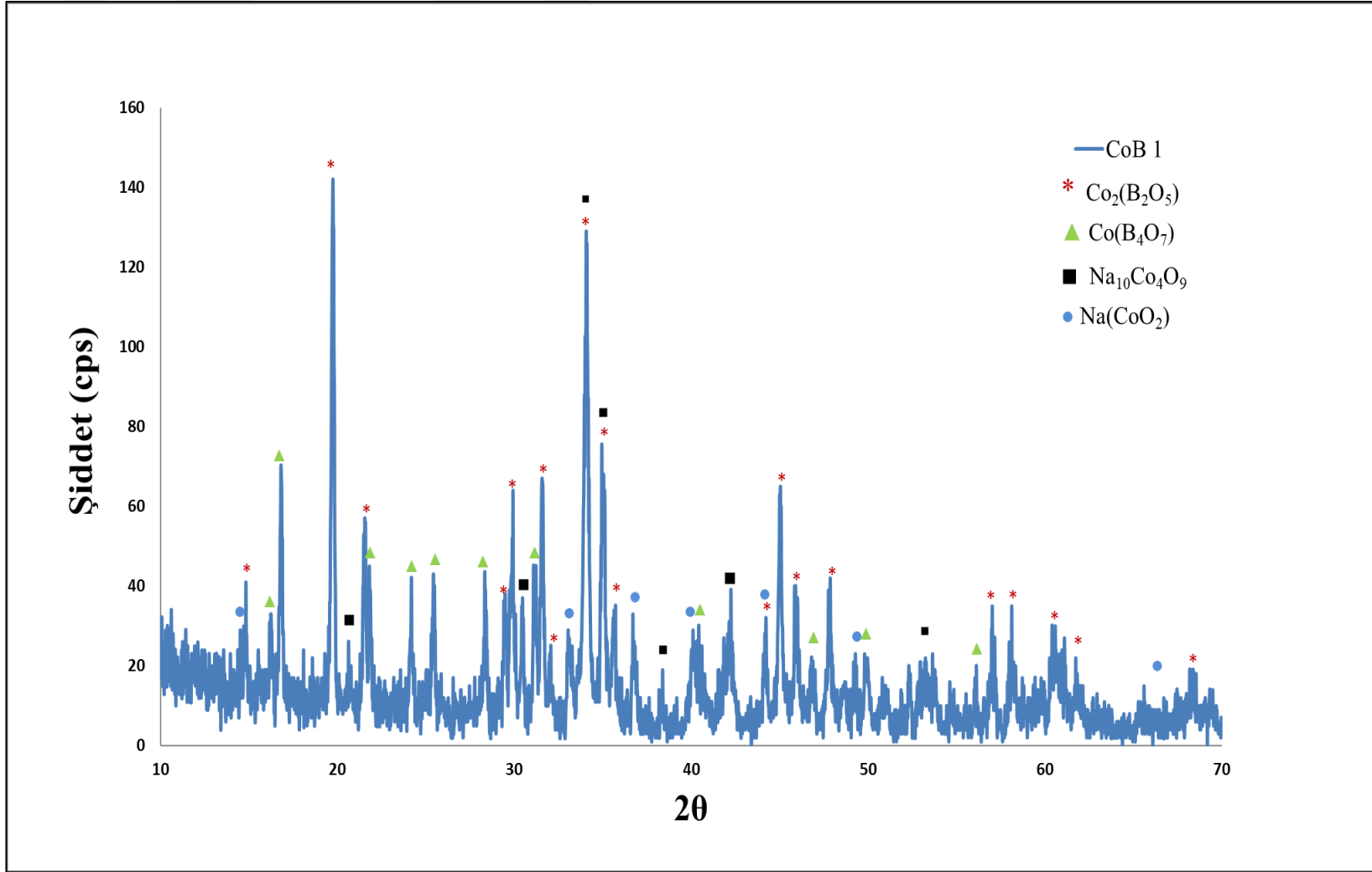
yanında, $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_9$ (Sodyum nonaoksotetrakobaltate, JCPDS Kart No: 01-071-1351) ve NaCoO_2 (Sodyum kobalt(III) oksit, JCPDS Kart No: 01-078-6505) fazlarının varlığı gözlemlenmiştir.

CoB_2 'den CoB_6 'ya kadar olan numunelerde ise sadece $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoB_4O_7 fazları vardır. Bu numunelere ait XRD örüntüleri, toplu olarak Şekil 5.4'dedir. Şekilde de görüldüğü gibi, CoB_2 numunesinde oluşmamış bazı düşük şiddetli $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ pikleri, B oranı arttıkça CoB_6 'ya doğru ilerleyen numunelerde ortaya çıkmaya başlamıştır. Ayrıca, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoB_4O_7 bileşiklerinin JCPDS kartlarından 100 göreceli şiddete sahip pikleri karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, $19,79^\circ$ 'deki pikin şiddetinin, CoB_2 den CoB_6 numunesine doğru arttığı görülmektedir. Özellikle CoB_5 (Co/B:1/7) ve CoB_6 (Co/B:1/8) numunelerinde bu artışın belirgin oranda olduğu görülmüştür. $19,79^\circ$ 'deki bu pik $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiğinin maksimum şiddetli pikidir. CoB_4O_7 bileşiğinin maksimum şiddetli $16,89^\circ$ 'deki piki incelendiğinde ise, CoB_5 ve CoB_6 numunelerinde şiddetin arttığı gözlemlenmekle birlikte, bu artışın $19,79^\circ$ 'deki pikin şiddetindeki artışa oranla oldukça düşük miktarda olduğu tespit edilmiştir. Bu piklere ait şiddetler Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

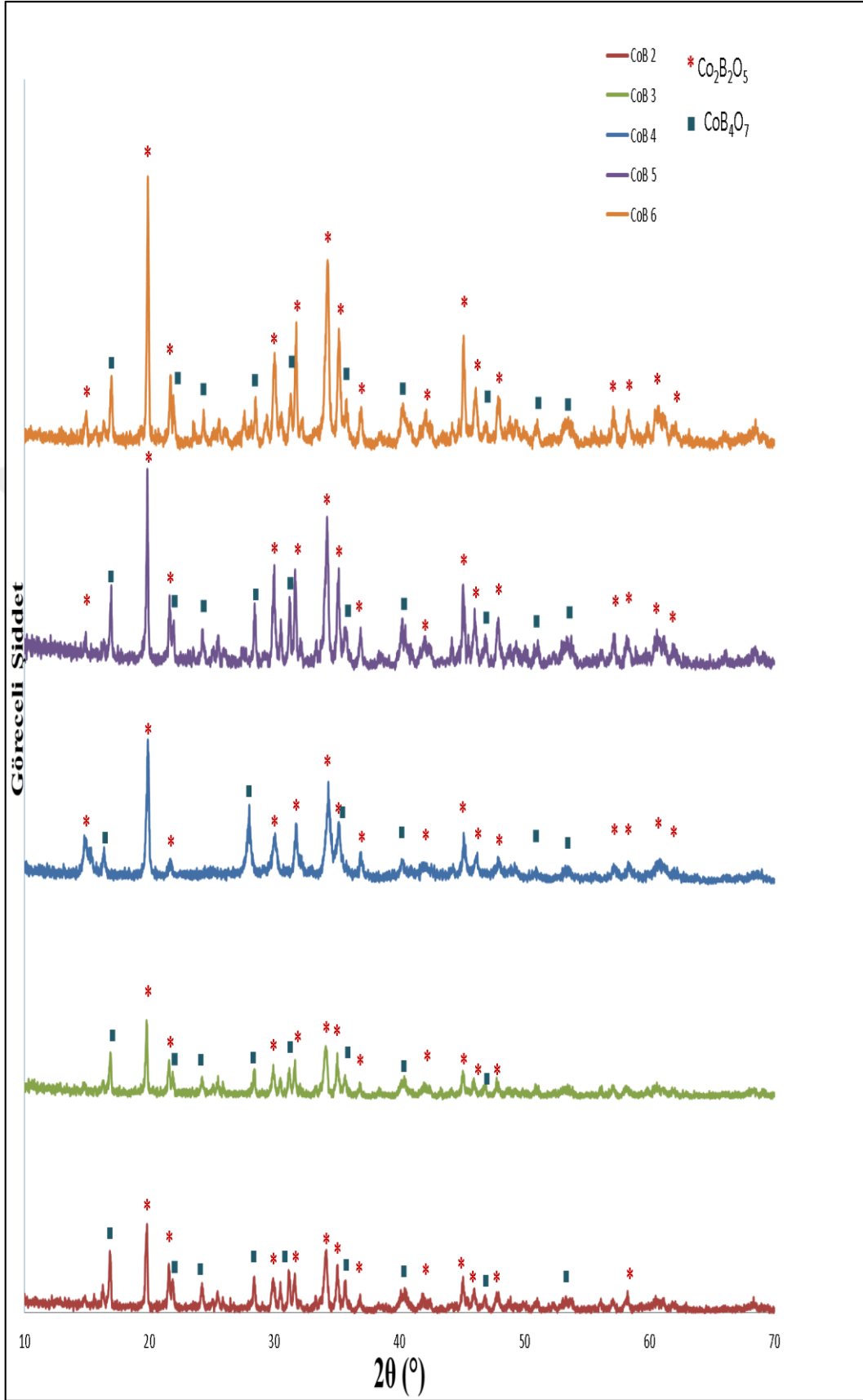
Çizelge 5.2. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoB_4O_7 bileşiklerinin 100 göreceli şiddetli piklerinin kobalt borat numunerindeki şiddetleri

	16,89°'deki CoB_4O_7 pikinin numunelerdeki şiddeti (cps)	19,79°'deki $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ pikinin numunelerdeki şiddeti (cps)
CoB2	114	145
CoB3	84	144
CoB4	67	166
CoB5	123	205
CoB6	146	306

Çizelge 5.2.'de verilen pik şiddetleri incelendiğinde, CoB_2 numunesinden CoB_6 numunesine doğru B miktarının artması sonucu kobalt borat fazları, özellikle $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının arttığı görülmektedir.

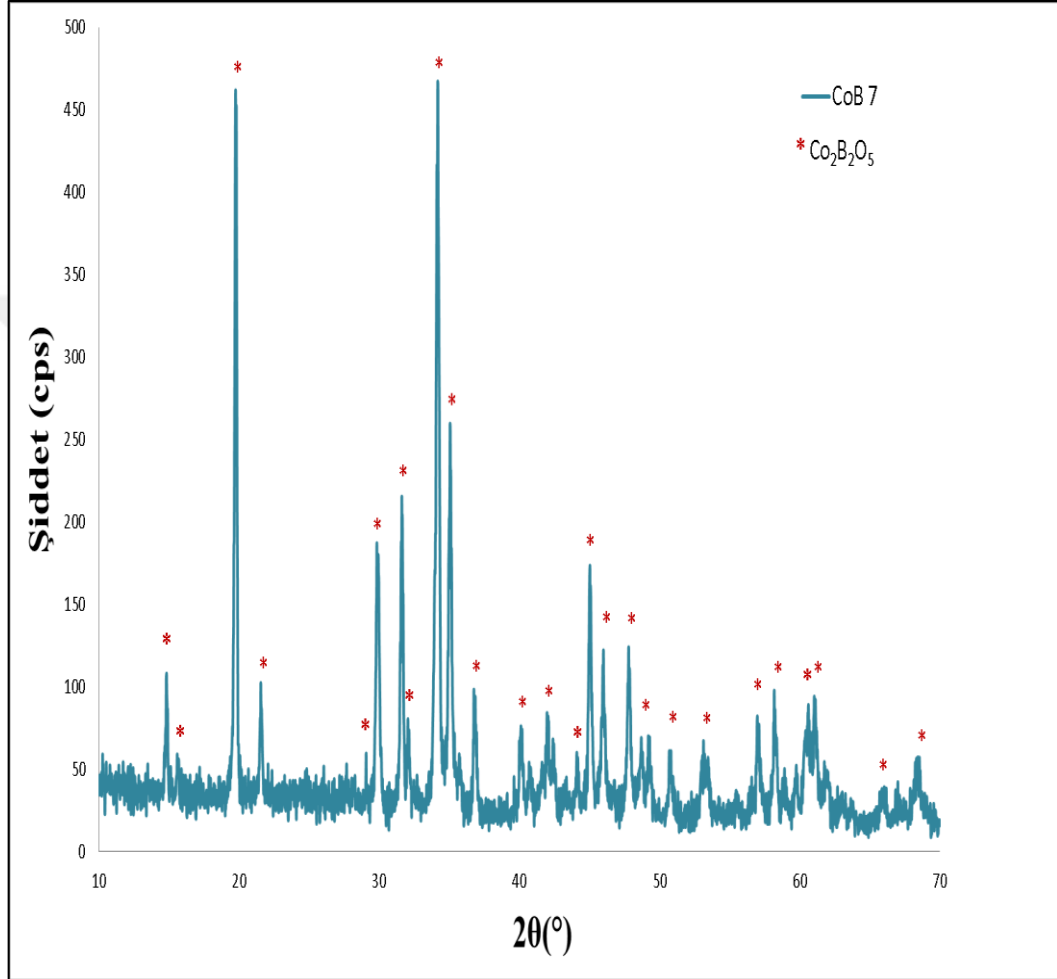


Şekil 5.3. CoB 1 numunesine ait XRD örüntüsü



Şekil 5.4. CoB 2, CoB 3, CoB 4, CoB 5, CoB 6 numunelerine ait XRD örüntüleri

Şekil 5.5’de Co/B oranı 1/10 olan CoB7 numaralı numunenin kırınım deseni incelendiğinde, sadece $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının oluştuğu ve yapıda başka bir fazın bulunmadığı belirlenmiştir. $34,23^\circ$ deki şiddetli pik, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının göreceli şiddeti 97,9 olan 2. en şiddetli pikidir.

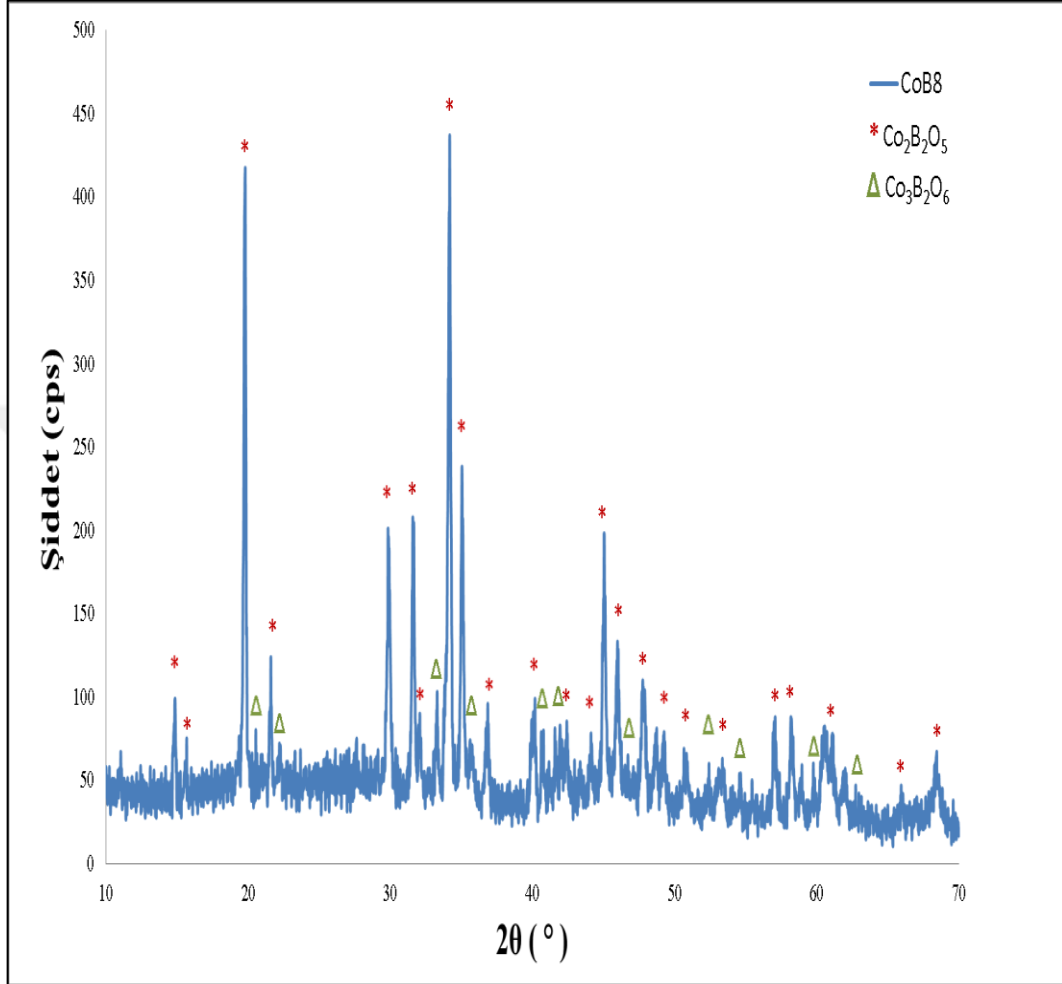


Şekil 5.5. CoB 7 numunesine ait XRD örüntüsü

CoB1’den CoB6’ya kadar olan numunelerde, $19,79^\circ$ ve $34,23^\circ$ lerdeki pikleri detaylı incelendiğinde, $34,23^\circ$ deki pikin $19,79^\circ$ deki pike göre daha düşük şiddetlerde ortaya çıktığı görülmüştür. Bunun nedeninin, $19,79^\circ$ deki $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ piki ile birleşen CoB_4O_7 fazının $19,80^\circ$ de bulunan düşük şiddetli piki olduğu düşünülmektedir.

Co:B oranı 1/12 olarak sentezlenen CoB8 numunesinin XRD sonuçlarında (Şekil 5.6) ise $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının yanında $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (Kobalt borat, JCPDS Kart No: 00-025-0102) fazı da oluşmuştur. CoB 8 numunesinde Çizelge 1’den de görüleceği gibi tepkimeye giren borat miktarı en büyük değerdedir. Şekil 3.1. de bu sonucu

desteklemektedir. Denge diyagramında Co/B oranının artması ile $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazı oluşmuştur.



Şekil 5.6. CoB 8 numunesine ait XRD örüntüsü

Tüm numunelerin XRD örüntüleri incelendiğinde, CoB7 numunesinin sentez koşullarının optimum koşullar olduğu görülmektedir. Yani, Co:B molar oranını 1:10 olarak sentezlenen kobalt borat bileşiğinin triklinik kristal yapılı $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiminde ve tek fazlı olarak elde edildiği görülmüştür.

Bu bilgilerin yanında, T. Mimani ve S. Ghosh [80] ise, farklı bir yöntemle kobalt piroborat ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$) pigment eldesi için yaptıkları çalışmada, araştırmaları sonucunda $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve $\text{Co}_x\text{Mg}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_7$ bileşiklerinin toz XRD örüntülerinin triklinik $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ bileşiğine çok benzer olduğu bilgisine ulaşmışlardır. Nazar ve ark.'da [94], $\text{Co}(\text{B}_4\text{O}_7)$ bileşiğinin kristalografik yapısının $\text{Mg}(\text{B}_4\text{O}_7)$ ile eşleşmekte olduğu ifade etmektedirler.

5.3.FTIR Sonuçları

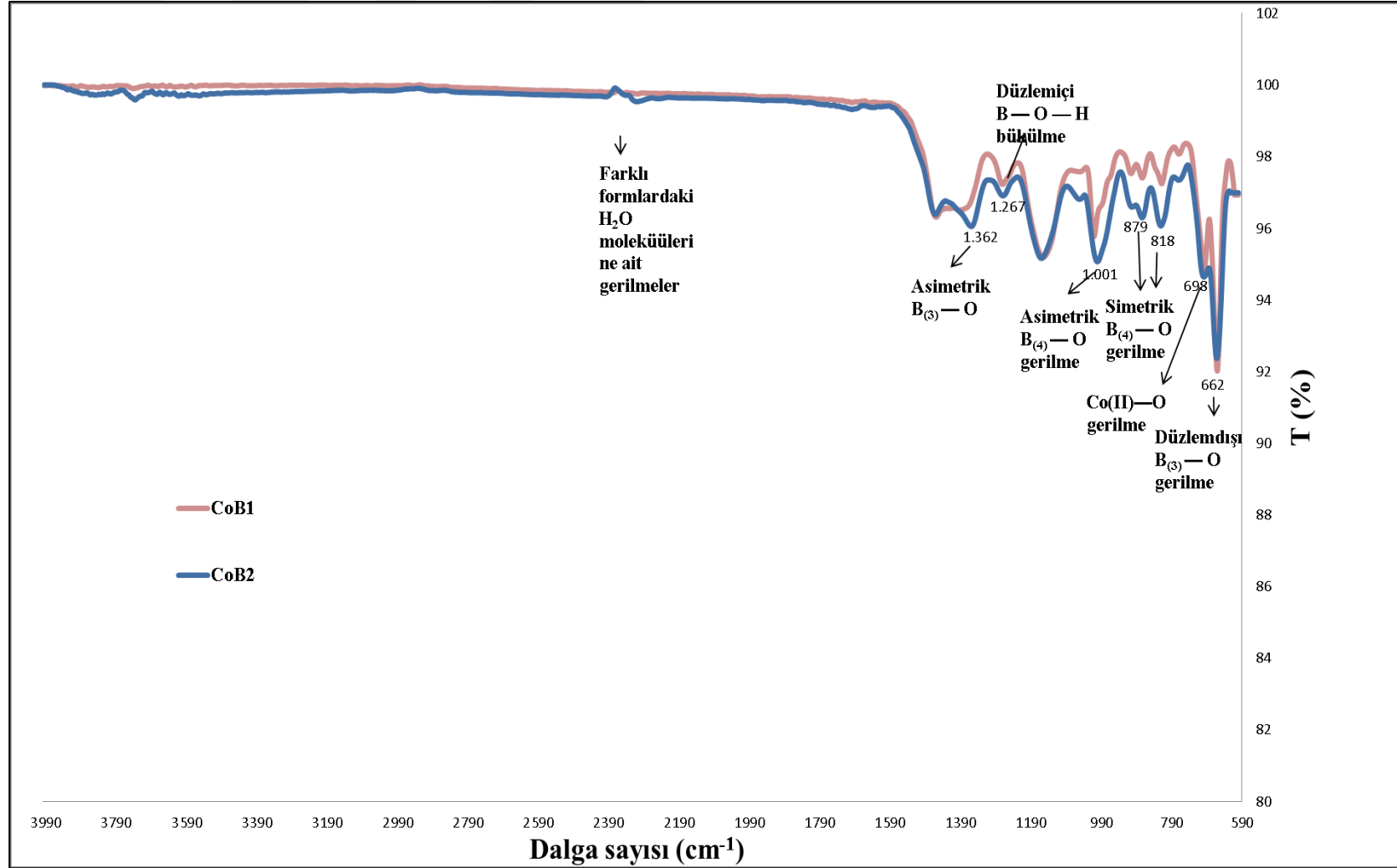
Sentezlenen numunelerinin karakterizasyonu, işlevsel grupların tespiti için Kızılötesi ışın spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. FTIR analizleri için, ATR (attenuated total reflectance/azaltılmış toplam yansıma) aksesuarı eşliğinde Bruker marka Tensor 27 model IR cihazından yararlanılmıştır.

Şekil 5.7.'de Co:B oranı 1/2 ve 1/3 olarak sentezlenen numunelerin FTIR spektrumları birlikte verilmiştir. Bu spektrumlarda, (1390–1370) cm^{-1} bandının asimetrik $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ gerilmelerinin, (1090–859) cm^{-1} ve (870–730) cm^{-1} bandlarının sırası ile asimetrik ve simetrik $\text{B}_{(4)}\text{-O}$ gerilmelerini, 655-694 cm^{-1} bandı düzlem dışı $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ gerilmelerini göstermektedir [99-100]. Ozerova ve ark. [75] çalışmalarında 1359 cm^{-1} bölgesindeki pikin asimetrik $\text{B}_{(3)}\text{-O}$ gerilmelerini ifade ettiği bilgisine yer vermiştir. Şekil 5.7.'de aynı özellikteki pik 1361 cm^{-1} dalga boyunda görülmektedir.

Demirci ve ark. ise 3000-3600 cm^{-1} arasındaki geniş banddaki piklerin yüzeyde $\text{Co}(\text{OH})_2$ varlığına işaret olduğunu ve bu bandın adsorplanmış H_2O ve hidratlanmış poliboratlara temsil edeceğini ifade etmişlerdir [101]. Bu bilgiye dayanarak, 3205 cm^{-1} 'de görülen pikin adsorplanmış H_2O veya yüzeyi kaplayan $\text{Co}(\text{OH})_2$ olduğu tespit edilmiştir.

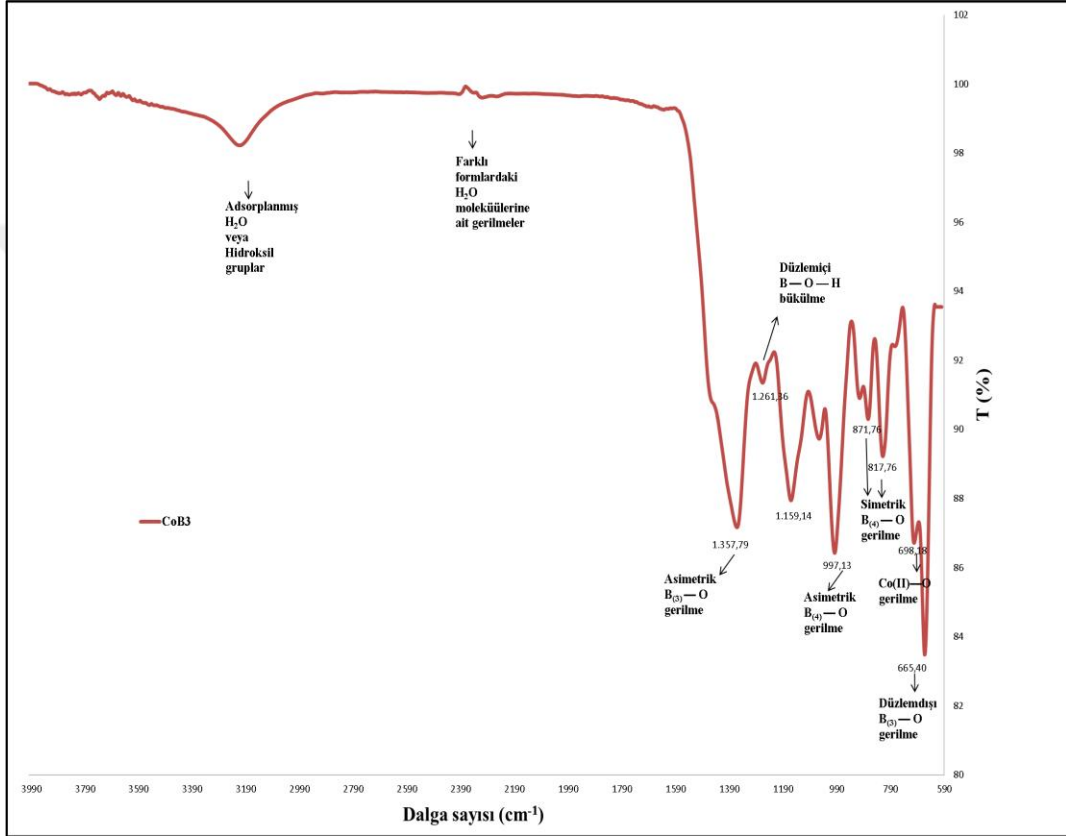
Liu ve ark. da çalışmalarında (1268-1250) cm^{-1} bandının B-O-H düzlem içi bükülmeleri gösteriyor olabileceği ve 3470 cm^{-1} 'deki bandların O-H bağ titreşimlerini ifade ettiği bilgisine yer vermiştir [99]. Farklı formlardaki su bileşiğine ait titreşimler 3200-2030 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir [102]. Bunun yanında, Habibi ve ark. [103], çalışmalarında 685 cm^{-1} deki pikin bir oktahedral grup kompleksinde yer alan $\text{Co}(\text{II})\text{-O}_2$ metal oksit bağının gerilme titreşimini gösterdiğini ifade etmişlerdir. Bu bilgi ışığında, 698 cm^{-1} 'deki pikin de $\text{Co}(\text{II})\text{-O}_2$ bağının gerilme titreşimini gösterdiği söylenebilir.

CoB1 numunesinin XRD spektrumunda sodyum içerikli faza da rastlanmıştır. Numunenin, 4000-600 cm^{-1} dalga sayısı arasında yapılan FTIR spektroskopisinde sodyum oksijen veya sodyum kobalt bağları ile ilgili herhangi bir pike rastlanmamıştır. Çünkü, Na-O bağlarının varlığını temsil eden karakteristik halka titreşimlerinin genellikle 270 cm^{-1} dalga sayısında görüldüğü bilinmektedir [104]. FTIR analizlerinin yapıldığı BRUCKER Tensor 27 model cihaz 600 cm^{-1} 'in altındaki dalga sayılarında sağlıklı ölçüm sonucu elde edememektedir. Bu nedenle, FTIR analizinde Na bağları ile ilgili herhangi bir bilgiye ulaşılamamıştır.

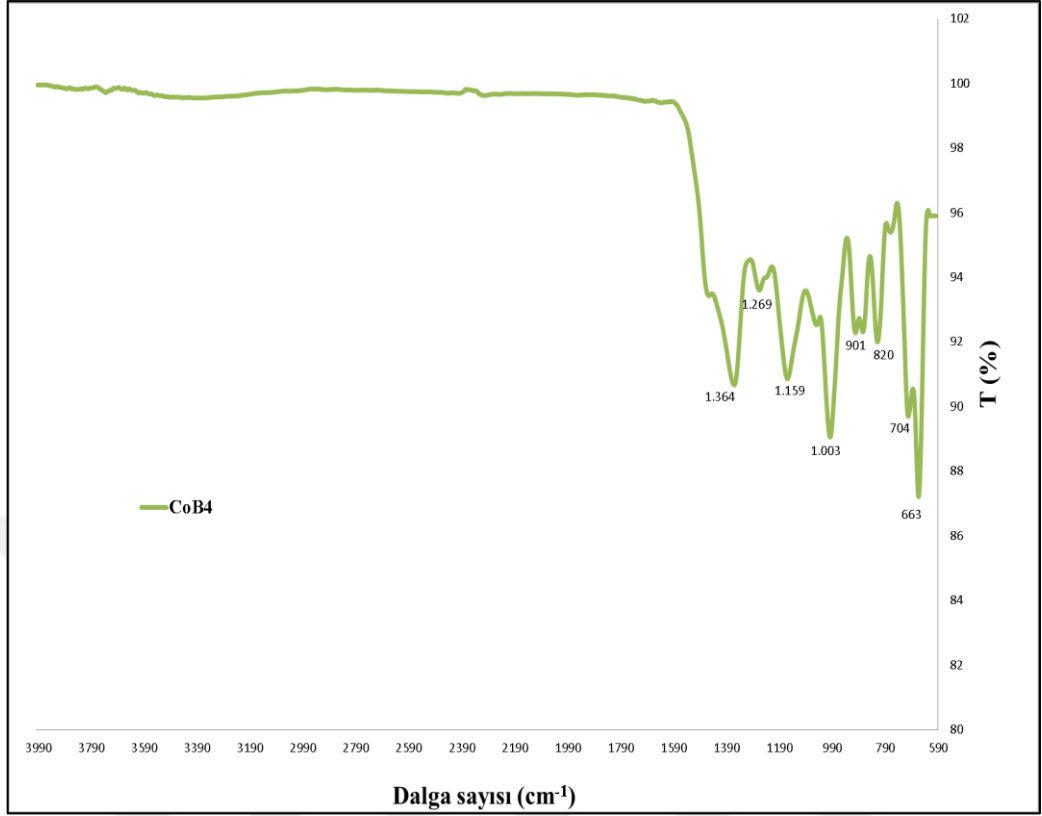


Şekil 5.7. CoB 1 ve CoB 2 nolu numunelerin FTIR spektrumları

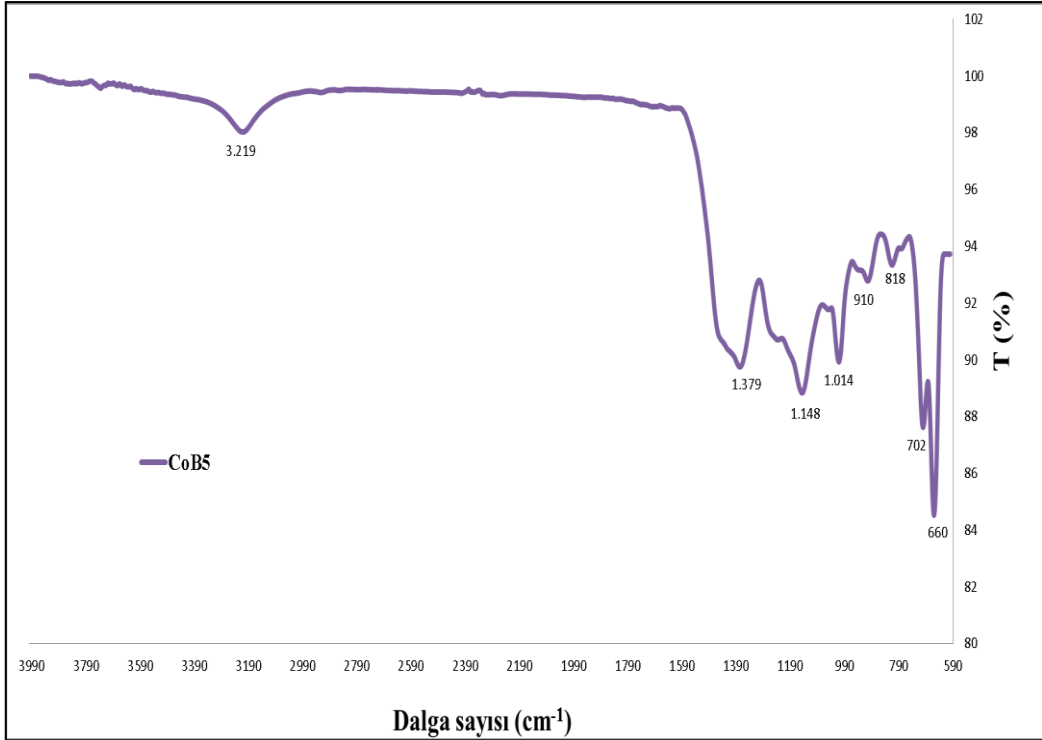
Şekil 5.8-5.11’de CoB3’den CoB6’ya kadar olan numunelerin FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Bu numunelerin de FTIR spektrumları incelendiğinde, CoB1 ve CoB2 numuneleri ile aynı özellikler gösterdiği; aynı piklerin farklı transmittans değerleri ile ortaya çıktığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen kobalt borat bileşiği içinde BO_3 ve BO_4 işlevsel gruplarının birlikte yer aldığı görülmektedir.



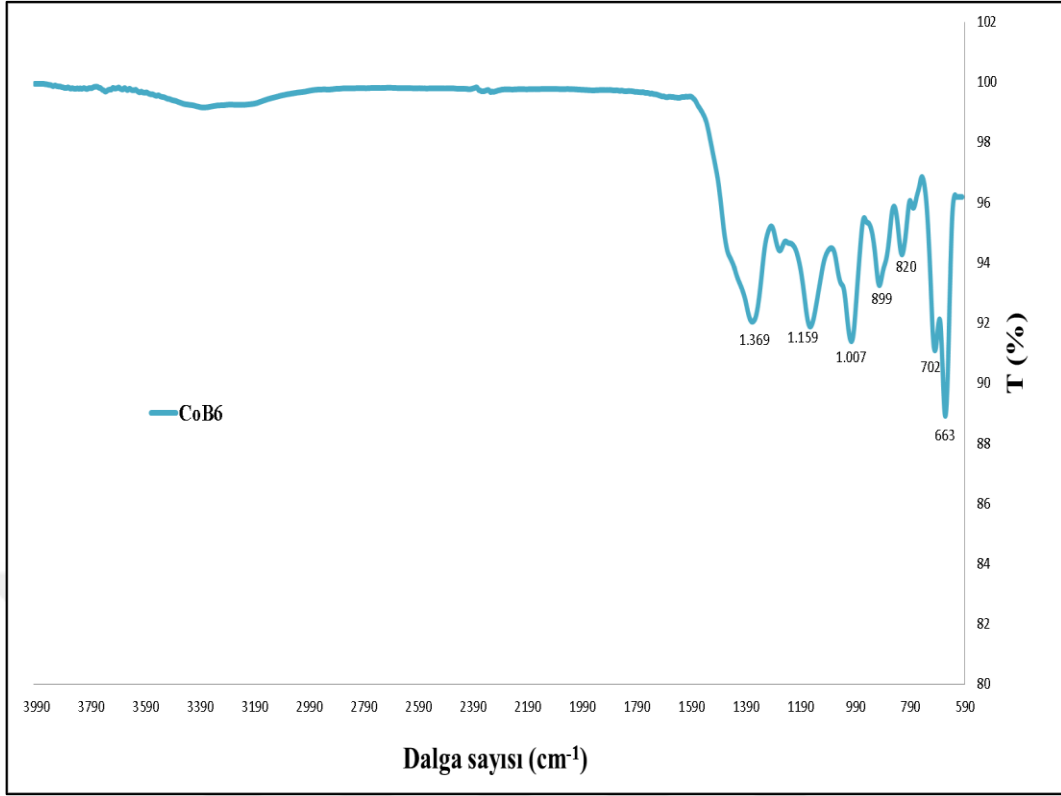
Şekil 5.8. CoB 3 nolu numunenin FTIR spektrumu



Şekil 5.9. CoB 4 nolu numunenin FTIR spektrumu



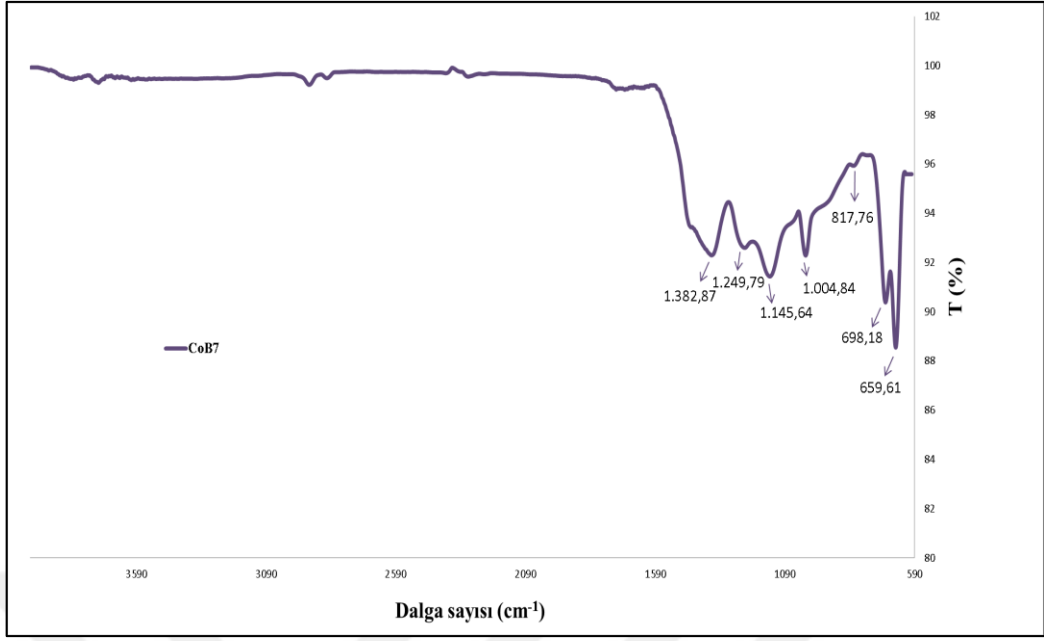
Şekil 5.10. CoB 5 nolu numunenin FTIR spektrumu.



Şekil 5.11. CoB 6 nolu numunenin FTIR spektrumu

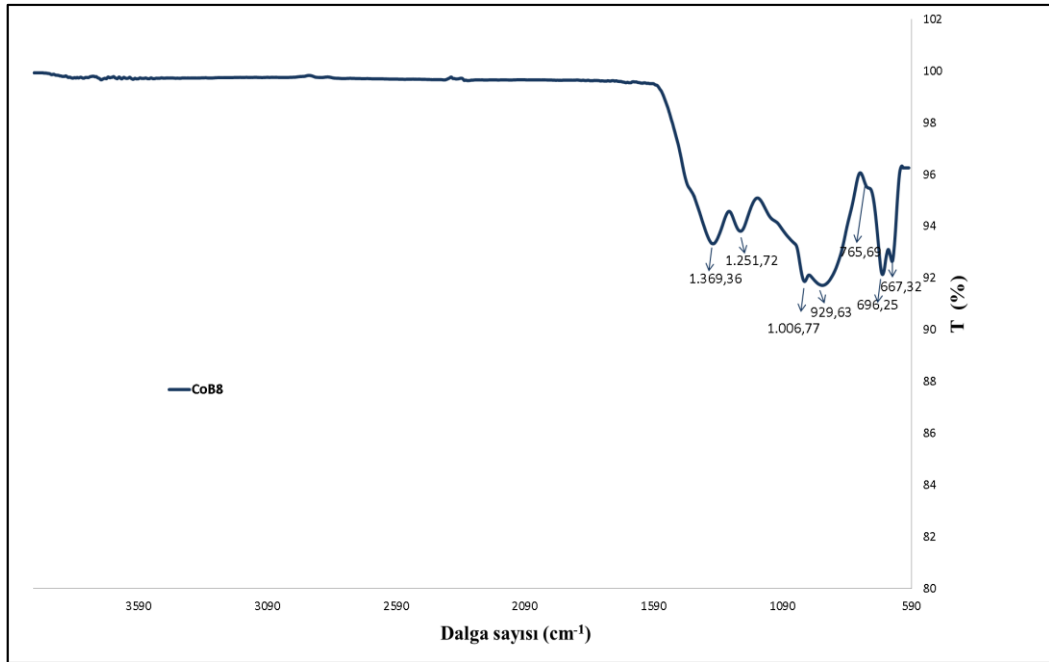
Schroeder ve ark., çalışmalarında birçok inorganik boratın kızılötesi spektrumunu incelemiş ve susuz, kristal yapıda ve inorganik boratların genellikle 2000-300cm⁻¹ aralığında kızılötesi soğurma spektrumu verdiğini görmüşlerdir. Co₂B₂O₅ bileşimindeki kobalt borat bileşiğinin karakteristik FTIR spektrumunda yer alan pikleri çizelge halinde sıralamışlardır. Bu piklerin 1400, 1250, 1150, 1007, 817, 698, 693, 658, 587, 572 ve 449 cm⁻¹ dalga sayılarında görüldüğü ifade edilmiştir [105].

Şekil 5.12.'de verilen CoB7 numaralı numunenin FTIR spektrumunda ise elde edilen pikler sırası ile: 1382, 1249, 1145, 1004, 817, 698 ve 659 cm⁻¹'dedir. XRD spektrumları incelendiğinde, XRD verilerinde Co₂B₂O₅ tek fazının görüldüğü CoB7 numunesinin, FTIR spektrumu da bu bulguyu desteklemektedir.



Şekil 5.12. CoB 7 nolu numunenin FTIR spektrumu

CoB 8 numunesinin FTIR spektrumu Şekli 5.13’de verilmiş olup, genel hatları ile CoB 7 numunesinin spektrumuna benzer özellik göstermektedir. Yalnızca, 1145,64 cm⁻¹ dalga sayısında görülen pikin olmadığı, 929,63 cm⁻¹’de yeni bir pikin oluştuğu görülmüştür.



Şekil 5.13. CoB 8 nolu numunenin FTIR spektrumu

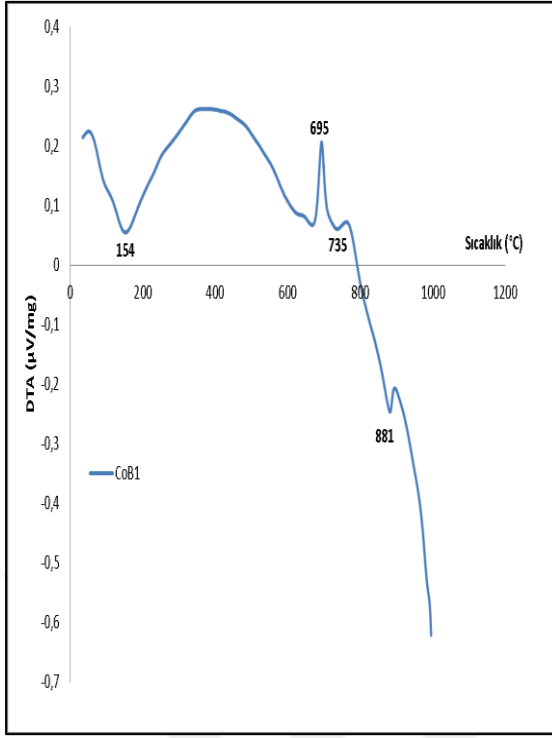
5.4. Isıl Analiz Sonuçları

Numunelerin ısıl analizi NETZSCH STA 449F3 Thermal Analyzer cihazı ile, hava atmosferinde ve 10 °C/dak ısıtma hızı ile 1000 °C'ye ısıtılarak, alümina hücre içinde yapılmıştır. Şekil 5.14 ile Şekil 5.21 aralığında ısıl analiz sonucunda her bir numune için elde edilen DTA grafikleri ve Çizelge 5.3'de numunelere ait ağırlık değişimleri gösterilmektedir.

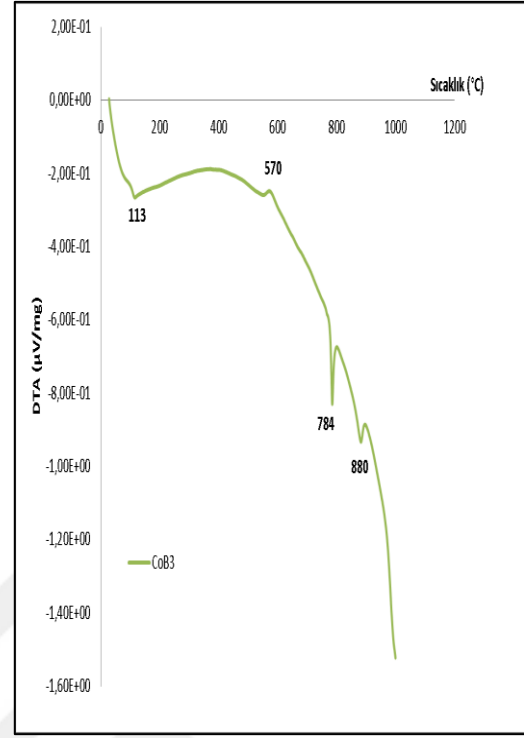
100 °C çevresindeki ısı alan pikler genellikle yüzeylerde absorbe olan su ile bağlantılıdır. 200-600 °C arasındaki ısı alan pikler ise yapısal suyun kaybı ile ilişkilendirilmektedir [10, 106]. Kristalizasyon süreci çoğunlukla ısı veren pikler ile bağlantılı olarak ortaya çıkarken; kristal yapıdaki değişim, indirgenme vb. kimyasal tepkimeye bağlı değişimler 600-1000 °C aralığındaki hem ısı alan hem de ısı veren pikler ile bağlantılı olabilmektedir.

Garron ve ark., elde ettikleri kobalt içerikli katalizörlerin ısıl analizini argon ortamında 5 °C/dak ısıtma hızı ile 800 °C'ye ısıtarak yapmışlardır. DTA grafiğinde, 606 °C'de oluşan ekzotermik pikin $2\text{CoOB}_2\text{O}_3$ 'ün " $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$ "'e dönüşümünü ifade edebileceği görüşüne varmışlardır [10].

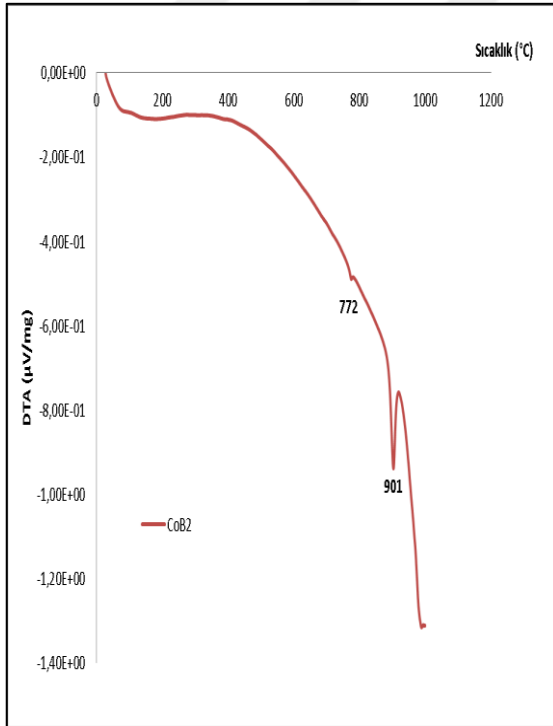
Şekil 5.14 ile Şekil 5.21 arasında verilen DTA grafikleri incelendiğinde, 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 2 adet ısı alan pikin yer alması, 2 farklı fazın varlığını da doğrulamaktadır. XRD verileri ile ilişkilendirildiğinde, tüm kobalt borat numunelerin DTA eğrilerinde görülen 780-787 °C'deki ısı alan pikin $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının kristal yapı değişimi veya bozunması ile; 879-900 °C'deki ısı alan pikin ise CoB_4O_7 bileşiğinin yapısal değişimi veya bozunması ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir.



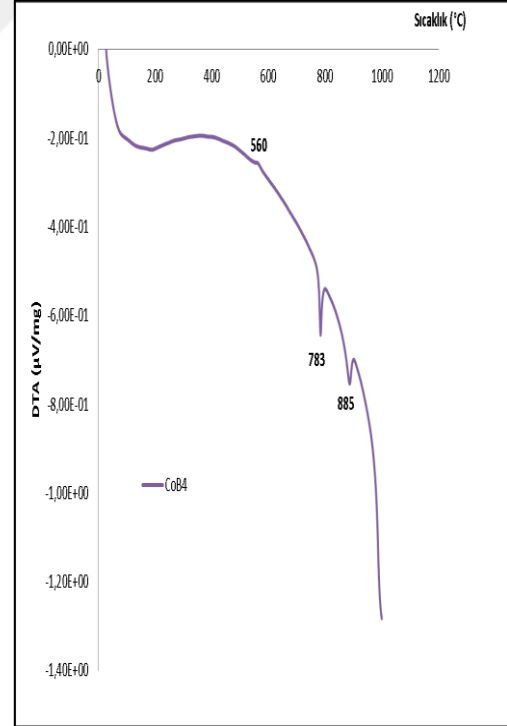
Şekil 5.14. CoB 1 nolu numunenin DTA analizi



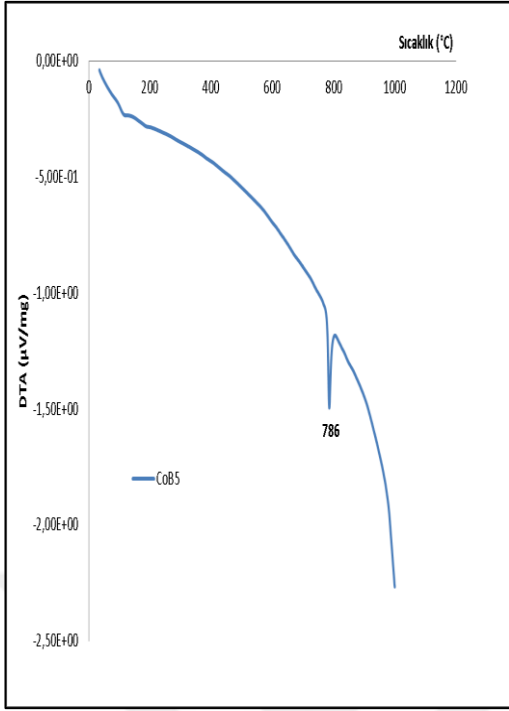
Şekil 5.16. CoB 3 nolu numunenin DTA analizi



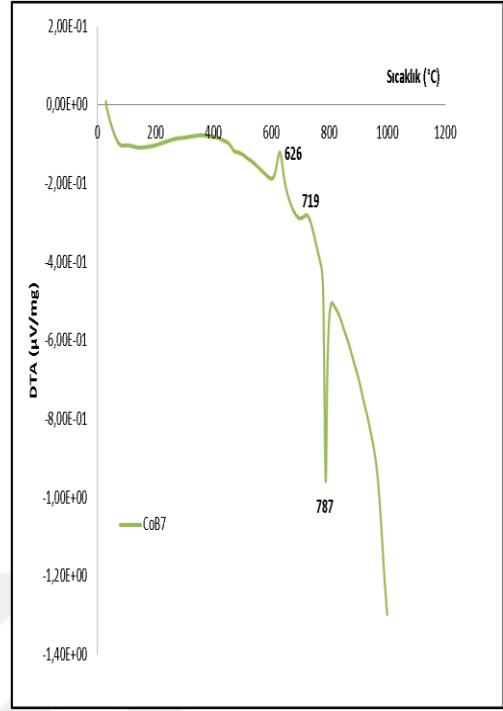
Şekil 5.15. CoB 2 nolu numunenin DTA analizi



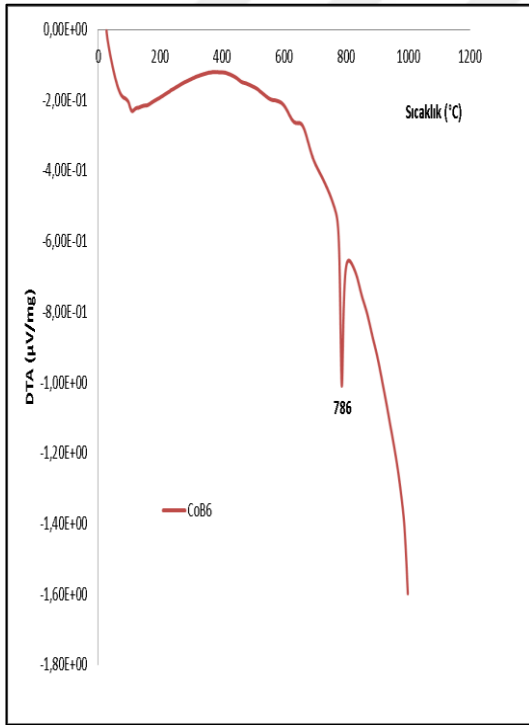
Şekil 5.17. CoB 4 nolu numunenin DTA analizi



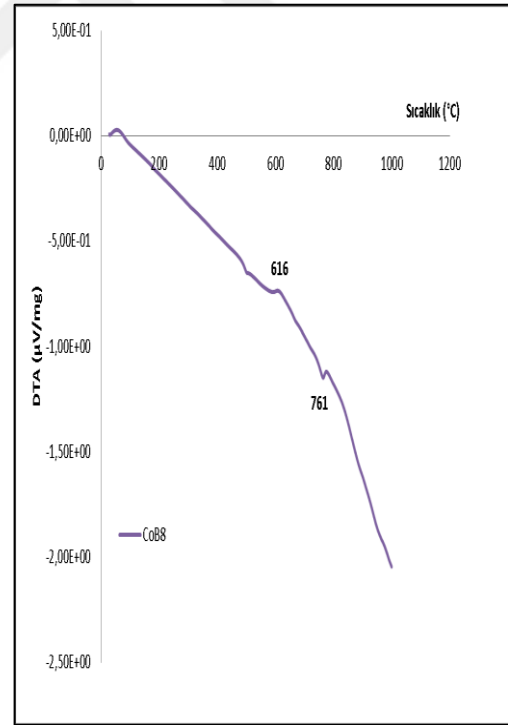
Şekil 5.18. CoB 5 nolu numunenin DTA analizi



Şekil 5.20. CoB 7 nolu numunenin DTA analizi



Şekil 5.19. CoB 6 nolu numunenin DTA analizi



Şekil 5.21. CoB 8 nolu numunenin DTA analizi

TGA analizi ile numunelerdeki sıcaklık ve zamana bağlı kütle değişimleri incelenmiş; 600 °C'ye kadar kütle kaybının devam ettiği gözlemlenmiştir. Numunelerdeki kütle kayıpları Çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. TGA analizi sonucunda elde edilen % kütle kaybı

Numune Adı	Kütle Kaybı (%)
CoB1	24,44
CoB2	3,62
CoB3	2,57
CoB4	1,62
CoB5	2,45
CoB6	1,18
CoB7	0,84
CoB8	0,63

CoB1 numunesinde görülen yüksek miktardaki kütle kaybının, yüzeyde absorbe olan suyun uzaklaşmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

Hidrojen enerjisi üretiminde katalizör maddesi olarak oldukça ilgi çeken kobalt borat bileşiğinin, kobalt klorür ve boraks pentahidrat başlangıç maddeleri kullanılarak üretilmesi incelenmiştir. Bu çalışmada, ilgili alanda yürütülen diğer pek çok çalışmadan farklı olarak, bor kaynağı “boraks pentahidrat”ın kullanılması, rafine bir bor ürünün kullanım alanının genişletilmesi gibi özel bir amaca da hizmet etmektedir.

Deneylerde tepkime sıcaklığı, karıştırma hızı sabit tutulmuş ve Co:B oranının değiştirilerek tamamlanan tepkimeler sonucu, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, CoB_4O_7 ve $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ olmak üzere 3 farklı kobalt borat fazı tespit edilmiştir. Bu fazların yanında işlemlere bağlı olarak sodyum ve kobalt içeren oksitli fazlara da rastlanmıştır. Co/B oranı 1/3, 1/4, 1/5, 1/7, 1/8 olarak sentezlenen numuneler birbirine yakın özellikte olup, $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoB_4O_7 fazlarını birlikte içermektedir. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ tek fazının elde edildiği Co/B numunesinin, Co/B oranı açısından optimum koşulları sağladığı tespit edilmiştir. Daha yüksek bor oranlarında $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ fazının yanında $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fazının oluşumu belirlenmiştir. Co/B oranının 1/12 den daha yüksek olması, boraks pentahidratın sudaki çözünürlüğü açısından uygun değildir.

Numunelerin FTIR analizleri sonucunda, kristal örgü yapılarındaki BO_3 ve BO_4 fonksiyonel grupların varlıkları ve Co-O bağlarına ait gerilmeler tanımlanmıştır. FTIR spektrumlarında $1140\text{-}1160\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan piklerin Co-B bağlarına ait titreşimleri ifade ettiği tahmin edilmektedir.

Isıl analizlerde numunelerin oda sıcaklığı ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ısıl kararlılığa sahip oldukları, $772\text{-}787$ ve $880\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ise yapısal değişime uğradıkları tespit edilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] Shi, X., Liu, X., Yuan, L., “The electrochemical property of cobalt borate as a novel anode material for lithium-ion battery”, *Advanced Material Research*, Vols. 236-238 (2011) 876 – 879.
- [2] Özkar, S., Zahmakıran, M., “Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst”, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406 (2005) 728 – 731.
- [3] Simagina, V.I., Storozhenko, P.A., Netskina, O.V., Komova, O.V., Odegova, G.V., Larichev, Y.V., Ishchenko, A.V., Ozerova, A.M., *Catal. Today*, 138 (2008) 253–259.
- [4] Larichev, Y.V. , Netskina, O.V., Komova, O.V., Simagina, V.I., *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6501–6507.
- [5] Andrieux, J., Swierczynski, D., Lavarsenne, L., Garron, A., Bennici, S., Goutaudier, C., Miele, P., Auroux, A., Bonnetot, B., *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 938–951.
- [6] Andrieux, J., Demirci, U.B., Miele, P., *Catalysis Today*, 170 (2011) 13-19.
- [7] Damjanovic, L., Bennici, S., Auroux, A., *J. Power Sources*, 195 (2010) 3284–3292.
- [8] Liu, B.H., Li, Z.P., Suda, S., *J. Alloys Compd.*, 468 (2009) 493–498
- [9] Liu, B.H., Li, Z.P., Suda, S., “Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride”, *Journal of Alloys and Compounds*, 415 (2006) 288 – 293
- [10] Garron, A., Swierczynski, D., Bennici, S., Auroux, A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1185–1199
- [11] Komova, O.V., Simagina, V.I., Netskina, O.V., Kellerman, D.G., Odegova, G.V., Ishchenko, A.V., Rudina, N.A., *Catal. Today*, 138 (2008) 260–265.
- [12] Damjanovic, L., Majchrzak, M., Bennici, S., Auroux, A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 1991–1997.
- [13] Simagina, V.I., Komova, O.V., Ozerova, A.M., Netskina, O.V., Odegova, G.V., Kellerman, D.G., Bulavchenko, O.A., Ishchenko, A.V., *Appl. Catal., A* 394 (2011) 86–92.
- [14] Ma, H., Ji, W., Zhao, J., Liang, J., Chen, J., *J. Alloys Compd.*, 474 (2009) 584–589

- [15] Akdim, O., Chamoun, R., Demirci, U.B., Zaatari, Y., Khoury, A., Miele, P., *Int. J. Hydrogen Energy*, (2011), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.07.051.
- [16] Bennici, S., Yu, H., Obeid, E., Auroux, A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 7431–7442.
- [17] Patel, N., Fernandes, R., Bazzanella, N., Miotello, A., *Catal. Today*, 170 (2011) 20–26.
- [18] Liang, Y., Wang, P., Dai, H.B., *J. Alloys Compd.*, 491 (2010) 359–365.
- [19] Tian, H., Guo, Q., Xu, D., *J. Power Sources*, 195 (2010) 2136–2142.
- [20] Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A., *J. Catal.*, 271 (2010) 315–324.
- [21] Rakap, M., Kalu, E.E., Ozkar, S., *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 7016–7021.
- [22] Yuan, X., Jia, C., Ding, X.L., Ma, Z.F., *Int. J. Hydrogen Energy*, (2011), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.064.
- [23] Ding, X.L., Yuan, X., Jia, C., Ma, Z.F., *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11077–11084.
- [24] www.boren.gov.tr (16.01.2019)
- [25] Yünlü K., “Bor ve Bor Bileşikleri” BOREN, Kasım 2016
- [26] Demir C., “Bor minerallerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, (2006).
- [27] www.etimaden.gov.tr (10.12.2018).
- [28] Kistler, R.B. and Helvacı, C., 1994, Boron and Borates. in: *Industrial Minerals and Rocks* (Donald D. Carr editor) 6 th Edition. Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 171-186.
- [29] Lee, J.D., *A New Concise Inorganic Chemistry*, 3th Ed. (1977)., 154-165.
- [30] Tekin, B., “Bazı metal içeren boratlı, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerin sentezi ve yapısal karakterizasyonu”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2007).
- [31] Şir, N.E., “Sol-jel yöntemiyle metal borat üretimi ve karakterizasyonu” Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, (2014).
- [32] Schubert, D.M., “Nonaborate compositions and their preparation”, Patent No: 6919036, A.B.D., (2005).
- [33] Chen, X., Li, M., Chang, X., Zang, H. and Xiao, W. “Synthesis and crystal structure of a new calcium borate, $\text{CaB}_6\text{O}_{10}$.”, *Journal of Alloys and Compounds*, 464 (2008), 332-336.

- [34] Christ, C.L., “Sulu bor minerallerinin kristal kimyası ve sistematik sınıflandırılması”, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 18 (1983), 31-34.
- [35] DPT, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu: Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu: “Bor mineralleri, trona, sodyum sülfat, stronsiyum mineralleri, tuz”, Yayın No: 2414, Ankara, (1995).
- [36] http://w3.balikesir.edu.tr/~hguler/bor_kimyasi.htm (10.11.2017)
- [37] www.mta.gov.tr (20.12.2018)
- [38] <http://www.maden.itu.edu.tr/muze/silikatlar1.htm> (20.12.2018)
- [39] Tokmak, B., “Bor uç ürünleri ve BM Bor Teknolojileri tecrübesi”, I. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül (2004).
- [40] Schubert, D.M., “Zinc borate”, Patent No: 5472644, A.B.D., (1995).
- [41] Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume 5 (2003), Wiley-VCH, sixth edition, 463-483, Germany,
- [42] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, “Çinko borat üretimi ön fizibilite raporu”, Ankara, Mayıs 2003.
- [43] A. Obut, İ. Girgin; “Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması”; II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, 133- 138, 23-25 Eylül (2004).
- [44] Ay, E., “Bazı magnezyum boratlı bileşiklerin katı-hal kimyasal yöntemlerle sentezlenmesi ve karakterizasyon çalışmaları”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir, (2006).
- [45] Yamashita, T.T., “Detoxification of soil”, US5582627, (1996)
- [46] Yoshii, K., Junichiro, M., Abe, H., Kitazawa, H. Ve Matsushita, A., “Method for electrochemical synthesis for superconducting boron compound MgB_2 ”, US Patent Application Publication, 0150744 A1, (2003).
- [47] Araki, T., Tanaka, Y., Kumegawa, M., Oka, N., Sanemasa, H. ve Shimizu, T., “Composite material having sliding property”, US6677044, (2004).
- [48] Hu, Z.S., Lai, R., Lou, F., Wang, L.G., Chen, Z.L., Chen, G.X. ve Dong, J.X., “Preparation and tribological properties of nanometer magnesium borate as lubricating oil additive”, Wear, No.252 (2002), 370-374.
- [49] Heimann, R.L. ve Dalton, W.L. “Coating compositions for electronic components and other metal surfaces, and methods for making and using the compositions”, US6455100, (2002).

- [50] Endo, N., Sawahara, Y., Nagae, N., Ogata, S., Kiyonari, T., Takimoto, Y., Taheshi, H., Takimoto, Yasui, T. ve Kawakami, K., "Laser printing apparatus for laser printing a heat-sensitive color developing ink layer of the label", US5528280, (1996).
- [51] Nagayama, T., Yokoyama, M., "Rust preventive pigment composition and rust preventive paints containing the same", US6139616, (2000).
- [52] Asgharian, B., Chowhan, M. ve Stach, P., "Saline solution for treating contact lenses", US5494937, (1996).
- [53] Zhou, J., Su, D., Luo, J., Zhong, M., "Synthesis of aluminum borate nanorods by a low-heating-temperature solid-state precursor method", *Materials Research Bulletin*, 44, (2009), 224.
- [54] Kim, S.W., Lee, S. G., Kim, J. K., Kwon, J. Y., Park, H. C. "Synthesis of aluminum borate whiskers via flux method with and without microwaves.", *Journal of Materials Science*, 39 (2004), 1445-1447.
- [55] Liu, H. Q., Kameola, J., Czuplewski, D.A., Craighead, H.G. "Polymeric nanowire chemical sensor." *Nano Letters*, 4 (2004), 671-675.
- [56] Dai, H., Gong, J., Kim H., ve Lee D., "A novel method for preparing ultra-fine alumina-borate oxide fibres via an electrospinning technique." *Nanotechnology*, 13 (2002), 674-677.
- [57] Kenawy, S.H., "Synthesis and characterization of aluminum borate ceramic whiskers", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 8 [4] (2011), 783-792. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02505.x.
- [58] Gönenli, I. E., Tas, A. C. , "Chemical preparation of aluminum borate whiskers," *Powder Diffraction*, (ICDD, USA), Vol. 15, Issue 2, 104-107, (2000).
- [59] Elssfah, E. M., Tang, C. C., Zhang, J., Song, H. S., Ding, X.X., Qi, S. R. "Low-temperature performance of Al₄B₂O₉ nanowires." *Materials Research Bulletin*", 42 (2007), 482-486.
- [60] Bardakçı, M., "Çeşitli bor minerallerinden hidrofobik çinko borat üretim yöntemlerinin geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, (2011)
- [61] Çam, İ., Timuçin, M., "Chemical synthesis of iron borate (Fe₃BO₆)", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, (2004), 195.

- [62] Neumair, S.C., Huppertz, H., “Synthesis and crystal structure of the iron borate $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ”, *Z. Naturforsch.* 2009, 64b, 491 – 498; received March 5, 2009.
- [63] Biryukov, Y.P., Bubnova, R.S., Filatov, S.K., Goncharov, A.G., “Synthesis and Thermal behaviour of $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ ”, ISSN 1087-6596, *Glass Physics and Chemistry*, 2016 Vol 42 No.2 pp 202-206.
- [64] Kumari, K., Ram, S., Kotnala, S.K., “Self-controlled growth of Fe_3BO_6 crystallites in shape of nanorods from iron-borate glass of small templates”, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 129, Issue 3, 3 October 2011, Pages 1020-1026.
- [65] Bartwal, K.S., Bhatt, R., Kar, S., Wadhawan, V.K., “Growth and characterization of PbB_4O_7 single crystals”, *Materials Science and Engineering*, B85 (2001), 76.
- [66] Corker, D.L., Glazer, A.M., “Structure and optical non-linearity of $\text{PbO}_2\text{B}_2\text{O}_3$ ”, *Acta Cryst.*, B52 (1996), 260.
- [67] Sümer, G., “Bor bileşikleri”; *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül 2004.
- [68] Crangle, R.D., “Boron”, 2013 *Minerals Yearbook –Boron (Advance Release)*, US Geologic Survey, pp. 13.1-13.9, 2015.
- [69] Bayça, S. U. Köseoğlu, K. Batar, T., “Bor mineral ve bileşiklerinin başlıca kullanım alanları”, *CBÜ Soma MYO Teknik Bilimler Dergisi*, 2 (2004), Soma, Manisa, (ISSN: 1304-6330).
- [70] www.camelyaf.com.tr (25.12.2018).
- [71] Durğun, Z.G. “Çeşitli kalsiyum boratların sentezi, karakterizasyonu ve alev geciktirici etkilerinin incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara (2010).
- [72] Plesingerova, B., Kovalcikova, M., “Influence of the thermal expansion mismatch between body and glaze on the crack density of glazed ceramics”, *Ceramics – Silikáty*, 47 (3) 100-107 (2003).
- [73] Eppler, R.E., “Ceramic coatings”, *Paint and Coating Testing Manual*, J.V. Koleske, ASTM International (1995).
- [74] Dursun, H., “Probertit mineralinin titripleks-III çözeltilerinde çözünürlüğünün incelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum (2007).
- [75] Ozerova, A.M., Simagina, V.I., Komova, O.V., Netskina, O.V., Odegova, G.V., Bulavchenko, O.A., Rudina, N.A., “Cobalt borate catalysts for hydrogen

- production via hydrolysis of sodium borohydride”, *Journal of Alloys and Compounds*, 513 (2012) 266-272.
- [76] Bilici, U., “Enerji taşıyıcısı hidrojen, hidrojen taşıyıcısı sodyum borhidrür”, *Teknoloji*, (Ocak 2004).
- [77] Li, Z.P., Liu, B.H., Morigasaki, N., Suda, S., *Journal of Alloys Compounds*, 349 (1),232-236, (2003).
- [78] Suda, S., Iwase, Y., Morigasaki, N., Li, Z.P., *Advanced Materials for Energy Storage II*, TMS, 123-133, (2004).
- [79] Kojima, Y., Haga, T., “Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 989-9932, (2002).
- [80] Mimani, T., Ghosh, S., “Combustion synthesis of cobalt borate pigments:Blue and pink” *Current Science*, Vol. 78 No.7 (2000) 892-896.
- [81] Sanderson, J.R., Keating, K.P., Marquis, E.T., Vanderpool, S.H., United States Patent, Patent Number:4, 547,598, (1985).
- [82] Jain, I.P, Jain, P., Jain, A., “Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides”, *Journal of Alloys and Compounds* 503 (2010), 303-339.
- [83] George, L., Saxena, S.K., “Structural stability of metal hydrides, alanates and borohydrides of alkali and alkali-earth elements: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 5454-5470.
- [84] Santos, D.M.F., Sequeira, C.A.C., “Sodium borohydride as a fuel for the future”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 3980-4001.
- [85] Minkina, V.G., Shabunya, S.E., Kalinin, V.I., Martynenko, V.V., Smirnova, A.L., “Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5629-5635.
- [86] Muir, S.S., Yao, X., “Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 5983-5997.
- [87] Takagi, K., Ishida, T., “Oxidation of cyclohexane”, Patent No: 3644526, (1972), Japonya.
- [88] Gleeve, G.N., Klabunde, K.J., Sorensen, C.M., Hajipanayis, G.C., “Borohydride reduction of cobalt ions in water. Chemistry leading to nanoscale metal, boride or borate particles”, *Langmuir* Vol.9 (1993) 162-169.

- [89] Jeong, S.U., Cho, E.A., Nam, S.W., Oh, I.H., Jung, U.H., Kim, S.H., *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1749–1754.
- [90] Liu, B.H., Li, Q., *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 7385–7391.
- [91] Kawano, T., Morito, H., Yamane, H., “Synthesis and characterization of manganese and cobalt pyroborates: $M_2B_2O_5$ (M= Mn, Co)”, *Solid State Sciences*, 12 (2010) 1419 – 1421.
- [92] Neumair, S.C., Kaindl, R., Huppertz, H., “The new high pressure borate $Co_7B_{24}O_{42}(OH)_2 \cdot 2H_2O$ – Formation of edge sharing BO_4 tetrahedra in a hydrated borate”, *Journal of Solid State Chemistry*, 185 (2012) 1-9.
- [93] Rubie, D.C., “Characterising the sample environment in multianvil high-pressure apparatus”, *Phase Transition*, Vol. 68 pp 431-451, 1998.
- [94] Rowsell, J.L.C., Taylor, N.J., Nazar, L.F., *Journal of Solid State Chemistry*, 174 (2003) 189-197.
- [95] Köklü, M., Özyetiş, Ö., Maraşlıoğlu, D., Yavuklu, E., Çelen, B., Tufan, T., Gündüz, M., “Kalsiyum borat analizlerinde gelişmeler”, *Türkiye 18. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi*, (2003).
- [96] <https://infohost.nmt.edu/~jaltig/Borax.pdf>, “Determination of the borate concentration”, Sayfa 7. (03.02.2019)
- [97] Okumuş, Y., “Karbonize edilmiş tavuk tüyü lifi/epoksi kompozitlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir*, (2014).
- [98] Pişkin, S., “Hidrate bor minerallerinin termik özellikleri”, *Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi*, İstanbul, (1983).
- [99] Zhang, H., Kong, N., Wang, J., Liu, Z., “Thermodynamic properties of microporous materials for two copper borates, $MCuB_7O_{12} \cdot H_2O$ (M= Na, K)”, *J. Chem. Thermodynamics*, 89(2015), 164-168.
- [100] Kipçak, A.S., Senberber, F.T., Yüksel, S.A., Derun, E.M., Pişkin, S., “Synthesis, characterization, electrical and optical properties of copper borate compounds”, *Materials Research Bulletin*, 70 (2015), 442-448.
- [101] Demirci, U.B., Miele, P., “Cobalt-Based catalysts for the hydrolysis of $NaBH_4$ and NH_3BH_3 ”, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16,6872-6885.
- [102] Elbeyli, I.Y., “Production of crystalline boric acid and sodium citrate from borax decahydrate”, *Hydrometallurgy*, 158 (2015) 19–26.

- [103] Habibi, M.H., Parhizkar, H.J., “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 (2014)102–106.
- [104] Mozgawa, W., Krol, M., Barczyk, K., “FT-IR studies of zeolites from different structural groups”, *Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology, Kraków, CHEMIK 2011*, 65, 7, (667-674).
- [105] Weir, C.E., Schroder, R.A., “Infrared spectra of the crystalline inorganic borates” *Journal of Research of the National Bureau of Standards- APhysics and Chemistry*, Vol 68 A, No:5 Sept.-Oct.(1964) 465-486.
- [106] Liu, Q., Ding, J., Chambers, D.E., Debnath, S., Wunder, S.L., Baran, G.R., “Filler coupling agent matrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites,” *Journal of Biomedical Materials Research*, 57 (2001), 384–393.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Melike EKİZ GÜNAY

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Bursa/ 1985

E-Posta : melikeekiz@yahoo.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
- 2009-2010, Kalite Kontrol Mühendisi, Laspar Kauçuk Yedek Parça Ltd. Şti.
- 2010-2011, Kimya Mühendisi, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çanakkale İl Müd.
- 2011-2016, Proses Mühendisi, Eti Maden İşl. G. M., Kırka Bor İşl. Müd.
- 2016-halen, Kalite Kontrol Mühendisi, Eti Maden İşl. G. M., Kırka Bor İşl. Müd.