T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROTERMAL YÖNTEMLE LANTAN BORAT SENTEZİ

Sevgi ARGUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Şubat, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROTERMAL YÖNTEMLE LANTAN BORAT SENTEZİ

Sevgi ARGUN tarafından hazırlanan tez çalışması 08.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Fatma Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI, Üye
Nişantaşı Üniversitesi _____

Danışmanım Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Hidrotermal Yöntemle Lantan Borat Sentezi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sevgi ARGUN

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FBA-2019-3529 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Hazırlanan bu çalışma, 2021 – 2022 Güz Dönemi Kimya Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Tezi için hazırlanmış olup, “Hidrotermal Yöntemle Lantan Borat Sentezi” konusu işlenmiştir.

Lisans çalışmalarımızın ardından yüksek lisans çalışmalarımda da bana yol gösteren, değerli bilgi ve becerilerini benimle paylaşan ve bu tezi bitirmemi sağlayan tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN’a,

Deneylerin yürütülmesinde, deneysel verilerin yorumlanmasında yardımcı olan ve içten davranışlarıyla beni motive eden değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL’a, Sayın Doç. Dr. Azmi Seyhun KIPÇAK’a, Sayın Doç. Dr. Tuğçe ŞENBERBER DUMANLI’ya ve arkadaşım Sayın Arş. Gör. Deniz UYGUNÖZ’e,

Hem iş hem eğitim hayatımda bana her zaman destek olan, kariyer yolculuğumda üzerimde büyük emek sarfeden ve her zaman yanında olacağım çok sevdiğim müdürüm Sayın Yüksek Kimyager Yeliz AYDENİZ DENİZLİ’ye,

Hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Sevgi ARGUN

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

TABLO LİSTESİ xiv

ÖZET xv

ABSTRACT xvii

1 GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 2

1.3 Hipotez 2

2 LANTANİTLER 4

2.1 Lantanitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 5

2.2 Nadir Toprak Elementleri İçeren Mineraller 7

2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları 8

2.4 Lantan 9

3 BOR 12

3.1 Dünya Bor Rezervleri 13

3.2 Türkiye Bor Rezervleri 15

3.2.1 Türkiye'deki Bor İşletmeleri 16

3.3 Bor Mineralleri ve Kullanım Alanları 16

3.3.1 Sodyum Boratlar 22

3.3.2 Kalsiyum Boratlar 23

3.3.3 Sodyum-Kalsiyum Boratlar 24

3.3.4 Kalsiyum-Magnezyum ve Diğer Boratlar 25

3.3.5 Magnezyum Boratlar 25

4 LANTAN BORATLAR 27

4.1 Lantan Borat Üretim Yöntemleri 27

4.2 Lantan Borat Üretimiyle İlgili Yapılmış Çalışmalar 28

4.2.1 Kolza yağında hidrofobik lantan borat hazırlanması, sürtünme ve aşınma özellikleri 28

4.2.2 Lantan boratın hazırlanması ve tribolojik özellikleri 29

4.2.3 Lantan Borat Sentezi ve Parçalanması 29

4.2.4 Trietanolamin monooleat ile modifiye edilmiş lantan borat nanopartiküllerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve tribolojik değerlendirmesi 30

4.2.5 Farklı Morfolojilere Sahip Oleik Asit Kaplı Lantan Boratın Hidrotermal Sentezi, Karakterizasyonu ve Tribolojik Davranışı 30

4.2.6 Kolza Yağında Hidrofobik Lantan Borat Hazırlanması ve Tribolojik Davranışı 31

4.2.7 Lantan borat Bileşiğinin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu 32

4.2.8 Lantanit Katkılı Borat Taneciklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Lüminesans Özellikleri 32

4.2.9 Lantan kalsiyum borat (LCB) kristallerinin büyütülmesi ve karakterizasyonu 33

4.2.10 Lantan boratın yapısı ve tribolojik özellikleri üzerine ısıl işlem sıcaklığının etkisi 33

4.2.11 $La_2SrB_8O_{16}$: Yeni bir nadir toprak boratı 34

4.2.12 Katı Hal Yöntemiyle Lantan Borat Sentezi 35

4.2.13 Lantan boratların kristalizasyon ve mikrodalga dielektrik özelliklerine Zn ve Ca modifikasyonlarının etkisi 36

4.2.14 Lantan karbonat hidratın mikrodalgada kalsinasyonu ile lantan oksit tozlarının hazırlanması ve karakterizasyonu 37

5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 38

5.1 Hammaddelerin Temini ve Uygulanan Ön İşlemler 38

5.2 Üretim Prosesi 40

5.2.1 Hidrotermal Üretim 40

6 DENEYSEL SONUÇLAR 44

6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları 44

6.2 Sentezlenen Ürünlerin Sonuçları 45

6.2.1 XRD Sonuçlarına pH Etkisi 47

6.2.2 XRD Sonuçlarına Sıcaklık Etkisi 50

6.2.3 XRD Sonuçlarına Süre Etkisi 51

6.2.4 XRD Sonuçlarına Kapayıcı Ajan Etkisi 53
6.2.5 FT-IR Sonuçlarına pH Etkisi 56
6.2.6 FT-IR Sonuçlarına Sıcaklık Etkisi..... 59
6.2.7 FT-IR Sonuçlarına Süre Etkisi..... 61
6.2.8 FT-IR Sonuçlarına Kapayıcı Ajan Etkisi..... 62
6.2.9 SEM Sonuçlarına Kapayıcı Ajan Etkisi 63
6.2.10 Optimum Koşullarda Yapılan Üretim..... 68

7 SONUÇ ve ÖNERİLER 71

KAYNAKÇA 73

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 77

SİMGE LİSTESİ

B	Bor
Zn	Çinko
Fe	Demir
Dy	Disprosiyum
Er	Erbiyum
Eu	Europiyum
Gd	Gadoliniyum
H	Hidrojen
Ho	Holmiyum
Ca	Kalsiyum
Cl	Klorür
La	Lantanyum
Lu	Lutetiyum
Mg	Magnezyum
Nd	Neodimiyum
K	Potasyum
Pr	Praseodimiyum
Pm	Prometiyum
Sm	Samariyum
Ce	Seryum
Sc	Skandiyum
Na	Sodyum
Tb	Terbiyum
Tm	Tulyum
Y	Yitriyum
Yb	Yitterbiyum

KISALTMA LİSTESİ

BEI	Geri Saçılmalı Elektron
CTAB	Setiltrimetilamonyum bromür
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EDS	Enerji Dispersiv Spektrum
FE-SEM	Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MRI	Manyetik Rezonans Görüntüleme
NTE	Nadir Toprak Elementleri
PVP	Polivinil pirolidon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	X-Ray Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları 8

Şekil 2.2 Lantan elementi 11

Şekil 3.1 B^{12} ikozahedra ile elementel borun yapısı 12

Şekil 3.2 Dünyada önemli bor yatakları 14

Şekil 3.3 Erimiş borat cam elyaflarının bir cam fırını tarafından beslenen enjektörlerden ekstrüzyonu 19

Şekil 3.4 Sodyum-borat mineralleri, a. Boraks, b. Kernit, c. Tinkalkonit 23

Şekil 3.5 Kalsiyum-borat mineralleri, a. Kolemanit, b. Pandermit, c. İnyoit 24

Şekil 3.6 Na-Ca-borat mineralleri, a. Üleksit, b. Probertit 24

Şekil 3.7 a. Hidroborasit, b. Tünelit 25

Şekil 3.8 Mg-borat mineralleri a. Kurnakovit b. İnderit 26

Şekil 4.1 Üretim yöntemlerinin sınıflandırılması 28

Şekil 4.2 Sentezlenen ürüne ait XRD paterni 29

Şekil 4.3 Sentezlenen $LaBO_3$ tozlarının 24 saat,(A) 150 °C, (B) 200 °C ve (C) 240 °C'deki XRD paterni 30

Şekil 4.4 a. OANLB-1, b. OANLB-2 ve c. OANLB-3'e ait SEM görüntüleri 31

Şekil 4.5 a. $LaBO_3.H_2O$ ve b. OA/$LaBO_3.H_2O$ XRD paterni 32

Şekil 4.6 a. Platin tel kullanılarak büyütülen tek kristalli LCB, b. Tek kristalli LCB'nin büyütülen kristalleri 33

Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş ürünlerin XRD paternleri a. Orijinal lantan borat, b. 300°C, c. 600°C ve d. 900°C 34

Şekil 4.8 LSB_8'in deneysel ve hesaplanmış X-ışını kırınım modelleri 35

Şekil 4.9 a. Başlangıç maddesinin FT-IR spektrumu, b. Numunelerin FT-IR spektrumları 37

Şekil 5.1 a. Retsch marka agat havan, b. Fritsch marka elek 38

Şekil 5.2 X-Işını Kırınımı Cihazı 39

Şekil 5.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi 39

Şekil 5.4 a. SEM cihazı b. Cihaza numune koyma aşaması 40

Şekil 5.5 a. Paslanmaz teflon reaktör b. Vakumlu süzme işlemi 40

Şekil 5.6 Üretim prosedürü 41

Şekil 5.7 a. Manfredi marka OL57 model hidrolik pres b. Pellet 42

Şekil 5.8 a. Yüksek sıcaklık fırını, b. Fırın içindeki numuneler 42

Şekil 6.1 Set 1'de kullanılan hammaddelerin FT-IR spektrumu..... 44

Şekil 6.2 Set 2'de kullanılan hammaddelerin FT-IR spektrumu..... 45

Şekil 6.3 Set-1 FT-IR spektrumu 45

Şekil 6.4 Set 1 XRD sonuçları 46

Şekil 6.5 Set-2 200 °C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri 47

Şekil 6.6 Set-2 200 °C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri 47

Şekil 6.7 Set-2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri 48

Şekil 6.8 Set-2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri 49

Şekil 6.9 Set-2 8 sa-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin XRD paternleri 50

Şekil 6.10 Set-2 24 sa-pH:3'te gerçekleşen ürünlerin XRD paternleri..... 50

Şekil 6.11 Set-2 8 sa-pH:13'te gerçekleşen ürünlerin XRD paternleri..... 51

Şekil 6.12 Set-2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri 51

Şekil 6.13 Set-2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri 52

Şekil 6.14 Set-2 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri 53

Şekil 6.15 Set 2 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri 55

Şekil 6.16 Set-2 200°C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları 56

Şekil 6.17 Set-2 200°C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları 56

Şekil 6.18 Set 2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları 57

Şekil 6.19 Set 2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları 57

Şekil 6.20 Set 2 200 °C-20 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları 58

Şekil 6.21 Set 2 200 °C-20 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları 58

Şekil 6.22 Set 2 8 sa-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları..... 59

Şekil 6.23 Set 2 24 sa-pH:3'te gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları..... 60

Şekil 6.24 Set 2 8 sa-pH:13'te gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları..... 60

Şekil 6.25 Set 2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları 61

Şekil 6.26 Set 2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları 61

Şekil 6.27 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları 62

Şekil 6.28 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları 63

Şekil 6.29 Katkısız $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri 64

Şekil 6.30 Trietilenamin katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri..... 65

Şekil 6.31 Oleik asit katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri 66

Şekil 6.32 CTAB katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri.. 67

Şekil 6.33 PVP katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri 68

Şekil 6.34 Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin XRD paterni..... 69

Şekil 6.35 Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin FT-IR spektrumu..... 69

Şekil 6.36 Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin SEM yüzey görüntüleri 70

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Nadir toprak elementleri 5
Tablo 2.2 Lantanit serisinin elektron konfigürasyonu 6
Tablo 2.3 Lantan elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri..... 10
Tablo 3.1 Türkiye bor mineralleri 15
Tablo 3.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri 17
Tablo 3.3 Diğer magnezyum borat mineralleri..... 26
Tablo 6.1 Hammaddelerin XRD Sonuçları 44
Tablo 6.2 Üretilen lantan borat fazları için kristalografik veriler..... 53

ÖZET

Hidrotermal Yöntemle Lantan Borat Sentezi

Sevgi ARGUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde lantan borat üretimi için genellikle termal yöntem kullanıldığı görülmüş olup bu çalışmada $La(OH)_3$ ve $La(NO_3)_3$ lantan kaynakları ve H_3BO_3 ve $Na_2B_4O_7.10H_2O$ bor kaynakları kullanılarak hidrotermal üretim yöntemiyle lantan borat üretimi gerçekleştirilmiştir. Değişen reaksiyon sıcaklığı, değişen reaksiyon süresi, farklı pH koşulları ve farklı kapayıcı ajan kullanımının lantan borat üretimine olan etkisi araştırılmıştır. Kapayıcı ajan olarak sırasıyla trietilenamin, oleik asit, CTAB ve PVP kullanılmıştır. Sentezlerin ardından kalsinasyon yapılmış ve kalsinasyon sonrası X-Ray Difraktometresi (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile üretilen ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak ürünlerin yüzey morfolojileri ve partikül boyutları saptanmıştır. Elde edilen yüzey görüntülerine göre katkısız $LaBO_3$ üretiminde homojen olmayan, tabakalı bir görüntü elde edilmiş olup tane boyutu 244.5 nm-300.1 nm aralığındadır. Trietilenamin katkılı $LaBO_3$ üretiminde ise katkısız $LaBO_3$ üretimine kıyasla tane boyutu daha küçük olduğundan köşeli bir yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Partikül boyutu 178 nm'lere kadar düşmüştür. Oleik asit katkılı $LaBO_3$ üretiminde tane boyutu daha da küçülmüş, 147 nm boyutlarında partiküller

gözlemlenmiştir. CTAB katkılı $LaBO_3$ üretiminde ise homojen bir morfoloji elde edilmiş olup, bulutumsu bir yapı gözlemlenmiştir. Tane boyutu 212.5 nm - 391.8 nm aralığında partiküller elde edilmiştir. PVP katkılı $LaBO_3$ üretiminde de homojen bir morfoloji elde edilmiş olup tane boyutu 234.8 nm - 370.3 nm aralığında partiküller elde edilmiştir.

Yapılan analizler sonucunda optimum parametrelerin sıcaklığın 200 ℃, reaksiyon süresinin 24 saat, pH'ın 3 ve kapayıcı ajanın CTAB olduğu belirlenmiştir. Optimum üretim sonucunda "01-073-1150" referans koduna sahip "LaB_3O_6" ve "00-012-0762" referans koduna sahip "$LaBO_3$" mineralleri üretilmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 79, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 39 olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor, lantan borat, hidrotermal üretim, kalsinasyon.

ABSTRACT

Synthesis of Lanthanum Borate by Hydrothermal Method

Sevgi ARGUN

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Emek MOROYDOR DERUN

When the studies in the literature are examined, it is seen that the thermal method is generally used for the production of lanthanum borate, and in this study, lanthanum borate production was carried out by hydrothermal production method using $La(OH)_3$ and $La(NO_3)_3$ lanthanum sources and H_3BO_3 and $Na_2B_4O_7.10H_2O$ boron sources. The effects of changing reaction temperature, changing reaction time, different pH conditions and using different capping agents on lanthanum borate production were investigated. Triethyleneamine, oleic acid, CTAB and PVP were used as capping agents, respectively. After the synthesis, calcination was performed and after calcination the products produced by X-Ray Diffractometry (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) were characterized. The surface morphologies and particle sizes of the products were determined using scanning electron microscopy (SEM). According to the obtained surface images, an inhomogeneous, layered appearance was obtained in the production of pure $LaBO_3$, and the grain size was in the range of 244.5 nm-300.1 nm. In the production of $LaBO_3$ with triethyleneamine additive, an angular structure was observed as the grain size is smaller compared to the production of

$LaBO_3$ without additives. The particle size decreased to 178 nm. In the production of oleic acid doped $LaBO_3$, the grain size was further reduced, and particles of 147 nm were observed. In the production of CTAB doped $LaBO_3$, a homogeneous morphology was obtained and a cloudy structure was observed. Particles with grain sizes ranging from 212.5 nm to 391.8 nm were obtained. A homogeneous morphology was also obtained in the production of PVP-doped $LaBO_3$, and particles in the grain size range of 234.8 nm - 370.3 nm were obtained.

As a result of the analyzes made, it was determined that the optimum parameters were 200 °C, reaction time was 24 hours, pH was 3 and the capping agent was CTAB. As a result of optimum production, "LaB_3O_6" with reference code "01-073-1150" and "$LaBO_3$" with reference code "00-012-0762" were produced. It was determined that the highest XRD score for LaB_3O_6 was 79, and the highest XRD score for $LaBO_3$ was 39.

Keywords: Boron, lanthanum borate, hydrothermal synthesis, calcination.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya bor rezervi göz önüne alındığında, borun Türkiye'deki stratejik önemi yadsınamaz bir gerçektir. Nükleer enerji, eczacılık, cam ve kimya gibi sanayi dallarında metalik bor ve çeşitli bor bileşikleri kullanılmaktadır. Borun birçok sanayi dalında kullanılması borun gelecekteki önemini daha da arttırmaktadır [1]. Periyodik tablo incelendiğinde genel olarak tablonun ana gövdesi altına yerleştirilen, alışılmadık adlara sahip elementler içeren iki sıra dikkat çeker. İlk satırdaki elementler (atom numarası 57 ile 71 arasında bulunan elementler) "lantanitler" ismini almaktadır. Bu elementler manyetik, mekanik ve nükleer özelliklere sahiptir ve cam-seramik üretiminde, metalurji, elektronik ve tarım endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nadir toprak elementleri lazerler, piller, mıknatıslar, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) kontrast maddeleri, katalizörler ve alaşımlarda da uygulama alanına sahiptir [2]. Lantan borat ise antioksidan özellikleri ile nispeten düşük toksisite, hoş koku ve uçuculuk gibi performanslarının yanı sıra aşınma önleme ve sürtünme azaltma yeteneği gibi tribolojik özelliklerinden dolayı dikkat çeken bir nadir toprak bileşiğidir [3]. Lantan borat bileşikleri aynı zamanda kuvvetli optik özelliklere sahiptir. Yüksek lazer kaynaklı hasar eşiği, uygun sertlikleri ve neme karşı dayanımları sayesinde; tıp, optik iletişim ve lidar sistemlerinde de uygulama alanı bulmaktadır [4].

Lantan boratlar için en yaygın üretim yöntemleri hidrotermal sentez yöntemi ve katı hal sentez yöntemidir. Hidrotermal yöntemle sentez, sıvı bir ortamda ve düşük sıcaklıklarda lantan ve bor kaynaklarının etkileşime bırakılması ile gerçekleştirilir. Katı-hal (termal) yöntemi ile sentez ise yüksek sıcaklıklarda, mikrodalga fırın ya da yüksek sıcaklık fırını yardımı ile gerçekleştirilen, lantan ve bor kaynağının hava ortamında etkileşime bırakılması prensibine dayanmaktadır [5].

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda nadir toprak boratlarının önemi giderek artmıştır. Nadir toprak boratlarıyla daha çok çalışmalar yapılmaya başlanmış ve etkileri incelenmiştir. İncelenen etkiler arasında optik ve elektriksel özellikleri ön plana çıkmıştır. Örneğin gaz deşarj panelleri, lazer cihazları ve biyogörüntüleme gibi birçok uygulama için lantan borat kullanımı tercih edilmiştir [6].

Lantan borat sentez çalışmaları incelendiğinde, genellikle katı hal yönteminin kullanıldığı ve hidrotermal yöntemle çok fazla çalışma olmadığı gözlenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminin, katı hal sentez yöntemine göre hammaddeler arasındaki etkileşimi arttırarak elde edilen verimi fazlalaştırdığı ve enerji tasarrufu sağladığı görülmüştür. Bu amaç için; lantan ve bor kaynakları hidrotermal yöntemle farklı sıcaklıklarda, farklı pH'larda, farklı reaksiyon sürelerinde ve farklı kapayıcı ajanlarla reaksiyona sokulmuştur. Değişen reaksiyon süreleri, değişen reaksiyon sıcaklığı, değişen pH ve değişen kapayıcı ajanların sentezlenmiş ürünler üzerindeki etkisi farklı teknikler ile belirlenmiştir. Bu teknikler X-Işını Kırınımı (XRD) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) teknikleridir. Ayrıca sentezlenen ürünlerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Yüzey görüntüleri incelenen ürünlerin farklı morfolojilerde ürünler olduğu belirlenmiş ve bu ürünlerin bor uç ürünleri olarak sanayide kullanılması amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Bor minerallerinin ve bileşiklerinin önemi her geçen gün artmaktadır. Geniş endüstriyel uygulama alanları bor minerallerinin stratejik önemini göstermektedir. Ayrıca nadir toprak boratlarının endüstriyel uygulamalarda daha verimli kullanılması için araştırılması gereken özel kimyasal ve fiziksel özellikleri mevcuttur. Lantan boratlar ultraviyole şeffaflık ve lüminesans özelliklerine, kimyasal ve çevresel kararlılığa, yüksek optik ve mekanik eşiklere ve büyük elektronik bant boşluklarına sahiptir. Literatürde incelendiğinde lantan boratların genellikle kapayıcı ajan kullanılmadan katkısız bir şekilde üretildiği görülmüş olup, bu çalışmada trietilenamin, oleik asit, CTAB ve PVP gibi kapayıcı ajanlar

kullanılarak üretimler yapılmış ve farklı morfolojilerde ürünler elde edilmiştir. Hidrotermal yöntem üretim tekniği kullanılarak enerji tasarrufu sağlanması ve farklı morfolojilerde üretilen lantan boratların sanayide bir bor uç ürünü olarak kullanılması amaçlanmaktadır.

2
LANTANİTLER

Lantanitlerin tarihi Teğmen Carl Axel Arrhenius ile başlamıştır. Arrhenius İsviçre'deki Ytterby kasabası yakınlarında bulunan bir madeni incelerken siyah, çok yoğun bir mineralle karşılaşmıştır. O mineralin adını Ytterbite koymaya karar vermiştir. Başlangıçta, Ytterbite'nin o zaman yeni keşfedilen bir element olan tungsten içerdiğinden şüphelenmiştir. Ancak Finli kimyager Johan Gadolin tarafından 1794'te yapılan daha sonraki çalışmalar, mineralin berilyum, demir, silikon ve bilinmeyen elementlerden oluştuğunu göstermiştir. Bu tanımlanamayan "element", Gadolin tarafından "yttria" olarak adlandırılmıştır. 19. yüzyılda daha fazla inceleme yapılması, bu yeni "element" in aslında diğer altı elementin oksitlerinin bir karışımı olduğunu göstermiştir [2].

Lantanit serisi on yedi adet kimyasal element olarak periyodik tablonun altında yer almaktadır. Bu seri adını başlangıç elementi olan Lantandan almaktadır. Serideki bütün elementler benzer kimyasal özelliğe sahiptir. Bu elementler doğada bir arada bulunurlar ve bunları birbirinden ayırmak çok zordur [7].

Soygaz çekirdeği ile benzer bir +3 iyona sahip itriyum geçiş metalleri de lantanitlerle benzer kimyasal özellikler gösterdiklerinden nadir toprak elementleri olarak kabul görmüşlerdir. Grup 3'teki daha hafif element olan skandiyum daha küçük bir iyonik yarıçapa sahiptir. Kimyasal davranışı alüminyum ve lantanitlerin arasındadır, ancak geçiş metalleri arasında ele alınmaktadır [8].

Nadir toprak elementleri hafif nadir toprak ve ağır nadir toprak elementleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Atom numaraları 57-64 arasındaki elementler hafif nadir toprak elementleri grubuna girmektedir. Atom numaraları 65-71 arasındaki elementler ağır nadir toprak elementleridir. Aralarındaki fark çift olmayan 4f elektron tabakasından kaynaklanmaktadır ve ağır toprak elementleri 4f tabakasında çift elektrona sahiptir [9].

Tablo 2.1 Nadir toprak elementleri [10]

Grubu	**Sembolü**	**Atom Numarası**	**Ergime Noktası,°C**	**Yoğunluğu g/cm³**
Seryum Grubu, hafif NTE'ler				
Skandiyum	Sc	21	1541	3,0
Lantanyum	La	57	918	6,1
Seryum	Ce	58	789	6,8
Praseodimiyum	Pr	59	931	6,8
Neodimiyum	Nd	60	1021	7,1
Prometiyum	Pm	61	1042	7,3
Samariyum	Sm	62	1074	7,5
Europiyum	Eu	63	822	5,3
Gadoliniyum	Gd	64	1313	7,9
Yitriyum Grubu, ağır NTE'ler				
Terbiyum	Tb	65	1356	8,2
Disprosiyum	Dy	66	1412	8,5
Holmiyum	Ho	67	1474	8,8
Erbiyum	Er	68	1529	9,1
Tulyum	Tm	69	1545	9,3
Yitterbiyum	Yb	70	819	6,9
Lutetiyum	Lu	71	1663	9,8
Yitriyum	Y	39	1522	6,9

2.1 Lantanitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Lantanitler parlak metaller olup gri veya gümüş rengindedirler. Genel olarak yumuşaktırlar ve kolayca şekillenebilirler. Oksijen, klor veya kükürt gibi metal

olmayan elementlerle reaksiyona girerler. Kendilerine has manyetik ve optik özellikleri vardır. Ergime noktaları seri boyunca artar. Ergime noktası redüksiyon sürecini direkt olarak etkiler [9].

Lantanitlerin elektron konfigürasyonları, emisyon spektrumlarındaki temel enerji seviyeleri arasında elektron transferi için enerji değişimini gösteren serilerin incelenmesi yoluyla deneysel olarak belirlenmiştir. Bu elementlerin özelliklerinin benzerliğinin arkasındaki neden, elementlerin beşinci ve altıncı enerji seviyelerinin aynı sayıda elektron içermesinden kaynaklanmaktadır. Lantanit atomları genellikle üç elektron kaybeder ve + 3 yükü olan bir iyon oluşturur. Örneğin, lantan bir La^{+3} iyonu oluşturur. Elektronlar oksijen gibi ametal olmayan atomlara aktarılır. Oksijen atomları, negatif bir yüke sahip olan oksit iyonları haline gelir.

Lantanitlerin diğer elementlerle reaksiyona girme şekillerini etkileyen özelliği, elektron kaybetme eğilimlerinin bir ölçüsü olan baziklik olarak adlandırılır. Lantanitlerin bazikliği, La^{3+}> Ce^{3+}> Pr^{3+}> Nd^{3+}> Pm^{3+}> Sm^{3+}> Eu^{3+}> Gd^{3+}> Tb^{3+}> Dy^{3+}> Ho^{3+}> Er^{3+}> Tm^{3+}> Yb^{3+}> Lu^{3+} sırasıyla değişir. Bu sırada atom sayısının artması bazikliğin azaldığı anlamına gelir [2].

Lantanitlerin bir başka kritik özelliği manyetik karakteristikleridir. Manyetik özellik, herhangi bir malzemenin elektron hareketinin sonucudur. Diyamanyetik metaller eşleştirilmemiş elektronu olmayan malzemelerdir. La^{3+}, Lu^{3+}, Yb^{3+} ve Ce^{3+} diyamanyetiktir. Lantanitlerin geri kalanı paramanyetiktir.

Lantanitler asit içinde hızla çözünür, nemlendirilmiş havada hızla oksitlenir, oda sıcaklığında oksijen ile yavaş reaksiyona girer, halojen, kükürt, hidrojen, karbon ve azot ile ısı varlığında reaksiyona girer [11].

Tablo 2.2 Lantanit serisinin elektron konfigürasyonu [11]

Sembol	İdeal	Gözlenen	Sembol	İdeal	Gözlenen
La	$5d^1\ 6s^2$	$5d^1\ 6s^2$	Tb	$4f^8 5d^1 6s^2$	$4f^9\ 6s^2$ ya da $4f^8 5d^1 6s^2$
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^2$	Dy	$4f^9 5d^1 6s^2$	$4f^{10}\ 6s^2$

Tablo 2.2 Lantanit serisinin elektron konfigürasyonu [11] (devamı)

Sembol	İdeal	Gözlenen	Sembol	İdeal	Gözlenen
Pr	$4f^2 5d^1 6s^2$	$4f^3\ 6s^2$	Ho	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	$4f^{11}\ 6s^2$
Nd	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^4\ 6s^2$	Er	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	$4f^{12}\ 6s^2$
Pm	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^5\ 6s^2$	Tm	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	$4f^{13}\ 6s^2$
Sm	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^6\ 6s^2$	Yb	$4f^{13} 5d^1 6s^2$	$4f^{14}\ 6s^2$
Eu	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^7\ 6s^2$	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$	-	-	-

2.2 Nadir Toprak Elementleri İçeren Mineraller

Nadir toprak elementleri içerdiği bilinen yaklaşık 160 mineralden sadece dört tanesi nadir toprak elementleri için çıkarılmaktadır. Bunlar bastnazit, laterit killer, monazit ve loparittir. Laterit killer hariç bu mineraller lantan kaynaklarıdır ve kullanılan nadir toprak elementlerinin yaklaşık % 95'ini oluşturmaktadır. Laterit killer ağır lantanidlerin ve itriyumun ticari bir kaynağıdır.

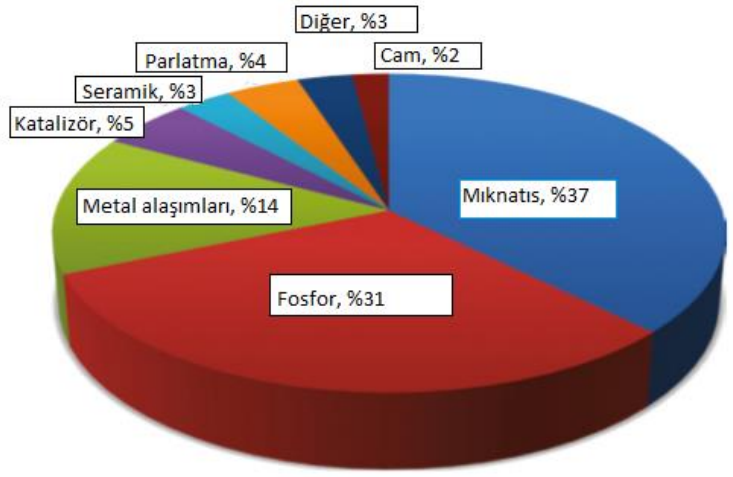
Nadir toprak elementlerinin kaynağı olarak kullanılan diğer mineraller apatit, östenit, gadolinit ve ksenotimdir. Allanit, florit, perovskit, sfen ve zirkon, NTE'lerinin gelecekteki kaynakları olma potansiyeline sahiptir. Apatit ve östenit gibi minerallerin çoğu diğer bileşenler için işlenir ve nadir toprak elementleri bir yan ürün olarak çıkarılabilir.

Bir florokarbonat olan bastnazit, nadir toprak elementlerinin ana kaynağıdır. Dünyada kullanılan NTE'lerin yaklaşık % 94'ü Mountain Pass, California, ABD; Bayan Obo, Moğolistan, Çin; Shandong Eyaleti, Çin ve Sichuan Eyaleti, Çin'deki madenlerden gelmektedir. Laterit killer (iyon emici killer olarak da bilinir) esas olarak silika, alümina ve ferrik oksitten oluşur; Çin'in güneydoğusundaki Jiangxi Eyaletinde bulunurlar. Bir fosfat olan monazit, nadir toprak elementlerinin üçüncü en önemli cevher kaynağıdır. Monazit Avustralya'ya ek olarak Hindistan,

Brezilya, Malezya, Bağımsız Devletler Topluluğu ülkelerinde, ABD, Tayland, Sri Lanka, Kongo Demokratik Cumhuriyeti, Güney Kore ve Güney Afrika'da bulunur. Loparit, öncelikle titanyum, niyobyum ve tantal içeriği nedeniyle çıkarılan karmaşık bir mineraldir ve nadir toprak elementleri cevherden yan ürün olarak çıkarılır. Bu cevher ağırlıklı olarak Rusya'daki Kola Yarımadası'nda ve Paraguay'da bulunur. Nadir toprak elementleri dağılımı bastnazitinkine benzer, ancak ağır lantanitler ve itriyum konsantrasyonları önemli ölçüde yüksektir. Ksenotim, ağır lantanitler ve itriyumda zenginleştirilmiş olanlar dışında monazite benzer bir fosfat mineraldir. Malezya, Norveç ve Brezilya'da bulunmaktadır [12].

2.3 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

Nadir toprak elementleri, insanların günlük olarak kullandığı cihazların ve malzemelerin çoğunda bulunur. Birçok lantanit, günlük elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılan piller, kapasitörler, mıknatıslar ve süperiletkenlerde kullanılır. Elementlerin fosfor ve lüminesans uygulamalarında, metal alaşımlarında, katalizörlerde, ayrıca cam parlatma ve seramiklerde kullanımını içerir. Mıknatıs ve fosfor alanları, üretilen lantanitlerin çoğunu tüketen büyük sektörlerdir ve teknolojik uygulamaların büyümesi ve gelişmesi bu sektörlerdeki lantanitlere olan talebi arttırmaktadır [2].



Şekil 2.1 Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları [2]

Nadir toprak elementleri savunma sanayiinde önemli bir rol oynamaktadır. Gece görüş gözlüğü, hassas güdümlü silahlar, iletişim ekipmanı, GPS ekipmanı, piller

ve diğer savunma elektroniğinde NTE'ler kullanılmaktadır [13]. Kullanıldığı ürünlerde NTE'ler ürünün ana hammaddesi olmayıp belirli oranlarda katkı maddesi olarak ilave edilmektedir. Skandiyum; gece aydınlatmalarında kullanılan gündüz ışığı etkisi yapan güçlü ampullerin üretiminde, savaş uçaklarının hafif olması ve daha iyi manevra yapabilmesi için uçak gövdesi üretiminde, Lantan; yüklenebilir nikel metal hibrit bataryalar, hibrit araçlar ve diz üstü bilgisayarlar için enerji kaynağı olarak, karbon esaslı aydınlatmada ve özellikle endüstrisinde, stüdyo aydınlatmalarında ve projeksiyon makinalarında, fiber optik kabloların data aktarım hızını artırmada, yüksek çözünürlüklü kamera, teleskop, gece görüş dürbünleri, kaliteli kamera merceği üretiminde, Seryum; cam, metal ve değerli taşlar, bilgisayar çipleri, transistor ve diğer elektronik parçaları parlatmak için, egzoz gazlarının oluşturduğu kirliliği azaltmak için katalitik çeviricilerde, Praseodimiyum; Neodimiyum ile birlikte yüksek güçlü mıknatıs üretiminde, koruyucu cam ile kaynakçı ve cam üfleme gözlüğü yapımında, Neodimiyum güçlü mıknatıs üretiminde, Prometiyum; fosfor özelliğe sahip bir malzeme tarafından soğurulduğunda ışıldamaya yol açtığından ışıldayan boya, plastik üretiminde, saatlerin kadran ışıklandırmasında, Europiyum; televizyon (kırmızımsı-turuncu) ve enerji tasarruflu floresan ışıkları (kırmızımsı- turuncu ve mavi) kullanılan fosforlarda kullanılmaktadır [10].

2.4 Lantan

Lantan, keşfedilen üçüncü nadir toprak elementidir. 1839'da İsveçli bir kimyager olan C. G. Mosander tarafından ortaya çıkarılmış ve elde edilen tuzu seyreltik nitrik asitle ısıtarak ve işleme tabi tutarak bir seryum nitrat örneğini kısmen parçaladığında bulmuştur. Bu elemente, Yunancada "gizlemek" anlamına gelen lantan adını vermiştir. O zamandan beri, Lantan yavaş yavaş parlamaya başlamıştır.

Lantan, sünekliği ve paramanyetizması olan gümüşi beyaz, parlak ve nispeten yumuşak bir metaldir. Kimyasal özellikleri çok aktiftir. Parlak metal, hava temasıyla hızla kararır, bu da yüzeyde bir oksit filmi tabakasının oluşmasından kaynaklanır. Oksit film yoğun değildir, bu nedenle daha fazla oksijen ile zenginleştirilebilir. Metal 200～400 °C'ye ısıtıldığında, lantan oksitler üretilir.

Lantan oksitin +2 ve +3 olan iki değerliği vardır ve +3 daha kararlıdır. Soğuk suyla yavaş reaksiyona girerken, sıcak suyla şiddetli reaksiyona girer. Metal, asit sulu çözelti içinde çözülebilir, ancak alkalin içinde çözünmez. Sıcaklık 200 ℃'den daha yüksek olduğunda metal halojen içinde ciddi bir şekilde yanar. Sıcaklık 1000 ℃ 'den yüksek olduğunda, tepkimeye giren iyondan azot ile lantan nitrür oluşturulabilir. Oda sıcaklığında, lantan hidrojeni emebilir. Sıcaklık 300 ℃'ye kadar olduğunda ise lantan hidrit hızla oluşturulabilir. Lantan elementi, alüminyumdan çok aktif olan güçlü bir indirgeyicidir. Sıcaklık 150-180 ℃'ye ulaştığında tutuşabilir. Hem lantan oksit hem de hidroksit düşük çözünürlüğe sahiptir, ancak güçlü alkalindir. Lantan klorür, nitrat ve sülfür suda kolayca çözünürken, oksalat, florür, karbonat ve fosfat suda çözünmez.

Tablo 2.3 Lantan elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [15]

Özellikler	**^{139}La**
Atom Numarası	57
Atom Ağırlığı (g/mol)	138.91
Maddenin Hali	katı
Yoğunluk (g/cm^3)	6.162
Ergime Noktası (°C)	920
Kaynama Noktası (°C)	3464
Ergime Isısı (kJ/mol)	6.20
Buharlaşma Isısı (kJ/mol)	402.1
Isı Kapasitesi (J/(mol·K))	27.11
Isıl İletkenlik (W/(m·K))	13.4
Isıl Genleşme (μm/(m·K)) (25°C'de)	12.1
Mohs Sertliği	2.5

Lantan, katalitik malzemeler, piezoelektrik malzemeler, elektrik malzemeleri, termoelektrik malzemeler, manyeto dirençli malzemeler, lüminesan malzemeler (mavi toz), hidrojen depolama malzemeleri, optik cam, lazer malzemeleri ve çeşitli alaşım malzemeleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugüne kadar katalitik malzemelerin uygulanmasındaki lantan esas olarak katalizörlerin veya katkı maddelerinin bazı bileşenleri olarak katalitik özellikleri desteklemek için kullanılmaktadır [14].

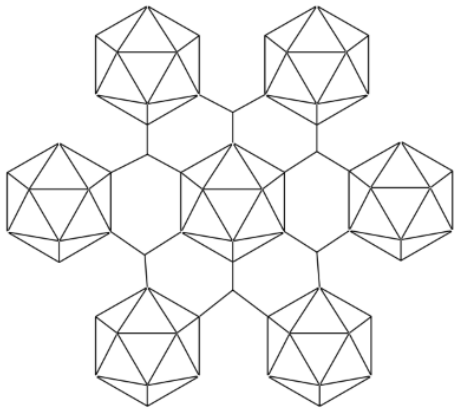


Şekil 2.2 Lantan elementi [16]

3
BOR

Bor, periyodik tabloda “B” simgesi ile gösterilir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu 2.84 gr/cm^3, ergime noktası 2200 °C ve kaynama noktası 2250 °C olan metalle ametal arası bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$'dir [17].

Bor elementi, metalik parlaklığa sahip bir katıdır. Kristal borun birim hücresi 12, 50 veya 105 bor atomu içerir ve B^{12} ikozahedral yapı birimleri 2 merkez 2 elektron (2c-2e) bağı ve 3 merkez 2 elektron (3c-2e) bağı bor atomları arasındadır (Şekil 3.1). Bor sert bir elementtir ve yarı iletken özellik gösterir [18].



Şekil 3.1 B^{12} ikozahedra ile elementel borun yapısı [18]

Bor doğada serbest halde bulunmaz, oksijenle yaptığı bileşikleri şeklinde bulunur. Bor; bor oksit ve magnezyumun ısıtılmasıyla elde edilebilir:

$$B_2O_3 + 3Mg \rightarrow 2B + 3MgO \quad (3.1)$$

Bu şekilde elde edilen bor amorf bir toz şeklindedir. Elde edilebilir bor tribromürün buharını azaltarak kristal halinde hidrojen ile bir elektrik arkında veya elektrikle ısıtılan bir tungsten filament ile temas halinde de elde edilebilir:

$$2BBr_3 + 3H_2 \rightarrow 2B + 6HBr \quad (3.2)$$

İnce bir film formundaki saf bor 1000 K'e ısıtılarak da elde edilebilir:

$$B_2H_6 \rightarrow 2B + 3H_2 \quad (3.3)$$

Amorf bor saf halde elde edilmemiştir. Kristal bor son derece sert, metalik siyah bir tozdur. Ancak çok düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir [19].

Bor, genişletilmiş ikili hidridler oluşturabilen birkaç elementten biridir. B_2H_6, bor hidridlerin bir arke tipi olarak düşünülebilir; yapısının ilk olarak 1937'de etanın yapısına benzer olduğu raporlanmıştır [20].

Bor elementinin doğada iki kararlı izotopu bulunmaktadır. Bu izotoplar B^{10} ve B^{11}'dir. B^{10} izotopunun doğada bulunma oranı %19,1-20,3 iken B^{11}'in bulunma oranı %79.7-80.9'dur. Bor mineralleri yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) barındırmaktadır. Doğada 230'dan fazla bor minerali mevcuttur. Ticari açıdan en yaygın olanlar tinkal, kolemanit, üleksit ve kernittir.

3.1 Dünya Bor Rezervleri

Dünyadaki önemli bor rezervleri dört bölgede toplanmaktadır. Bu bölgeler Türkiye, Rusya, Güney Amerika ve ABD'dir. 1.287.270 milyar ton olan dünya bor rezervinin %73.6'sı Türkiye'de, %7.7'si Rusya'da, %6.2'si ABD'de, %2.8'i Çin'de bulunmaktadır. En önemli bor rezervleri; Mojave Çölü, And Kemeri, Güney-Orta Asya Orojenik Kemeri ve Doğu Rusya'dır. Diğer önemli bor yatakları ise şunlardır:

Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika: Yatağın toplam rezervi 2020 yılı verilerine göre B_2O_3 bazında 15 milyon tondur. 480 bin ton üretim gerçekleştirilmiştir.

Searles Lake Yatağı, Kaliforniya: Tinkal ve üleksit temelli yatakta soda külü, borik asit, sodyum borat ve sodyum sülfat üretimi yapılmaktadır.

Forty Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Çölü, Kaliforniya: Kolemanit bazlı olan bu yatakta şu anda üretim yapılmamakta olup Amerika kökenli bir firma tarafından çalışmalar yapılmaktadır.

Death Vadisi Bor Yatakları/ Billie Madeni: Kolemanit, üleksit ve howlit içeren bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır.

Sırbistan: Kolemanit ve jadar mineralleri içeren bu yatakta 2020 yılı verilerine göre tahmini bor rezervi 20 milyon tondur.

Güney Amerika Bor Yatakları: And Dağları'nın yüksek bölgelerinde yer alan bu yatağın büyük bölümünü üleksit oluşturmaktadır.

Tincalayu, Arjantin: Tincalayu, Sijes ve Porvenir bölgelerinden oluşan yatak, %13.8 B_2O_3 içerikli 6.8 milyon ton rezerve sahiptir.

Salar de Olaroz, Arjantin: Lityum, potasyum ve bor kaynakları içeren yatakta bugüne kadar yaklaşık 55.000 ton lityum karbonat üretimi yapılmıştır.

Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili: Yatakta 1.5 milyon tonluk üleksit cevheri bulunmaktadır.

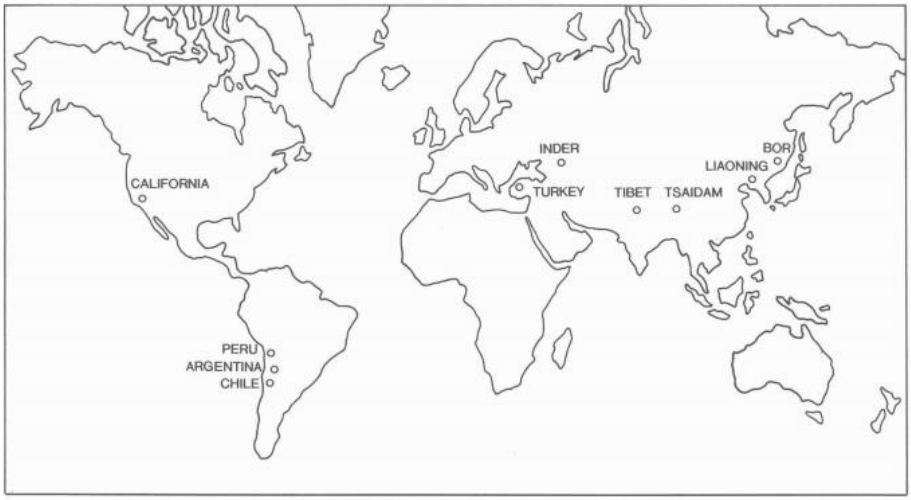
Salar de Uyuni, Bolivya: Bu yatakta aylık 1.500 ton kalsine üleksit üretimi yapılmaktadır.

Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili: Bu yataklar 7 milyon ton üleksit rezervine sahiptir.

Meksika: Yerel bir firma tarafından çalışmalar devam etmektedir.

Asya Bor Yatakları: Çin rezervlerinin ortalama B_2O_3 içeriği %8, Kazakistan rezervlerinin ortalama B_2O_3 içeriği %6.95, Hindistan'ın Sampar Gölünde ise boraks içeriği %0.5'tir.

Rusya Bor Yatakları: Dünyadaki üç önemli bor yatağından birine sahiptir. Bu yatak Dalnegorsk yatağıdır ve bu yatağın B_2O_3 içeriği ortalama %9-10'dur. Bu yatakta kalsiyum borat, bor oksit ve borik asit üretilmektedir [21].



Şekil 3.2 Dünyada önemli bor yatakları [22]

3.2 Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye sahip olduğu %73.4 bor rezervi oranıyla dünyanın en büyük bor rezervine sahip ülkesidir. Bor yataklarının Türkiye'deki dağılımı; Balıkesir-Bigadiç kolemanit ve üleksit yatakları, Sultançayır pandermit yatağı, Bursa-Kestelek kolemanit ve probertit yatağı, Kütahya-Emet kolemanit yatağı, Eskişehir-Kırka boraks yatağı şeklindedir [23].

Bigadiç borat yatakları Neojen yaşlı playa göl tortullarından oluşan kuzey doğu-güney batı uzanımlı bir havza içinde bulunmaktadır. Bölgedeki volkano sedimanter istif birimleri üstten alta doğru sıralanacak olursa olivinli bazalt, üst borat, üst tüf, alt borat, alt tüf, taban kireçtaşı ve taban volkanitleri şeklindedir.

Sultançayır (Susurluk), Türkiye'nin en eski borat yatağı olarak bilinir. Sultançayır'daki Neojen istifinin üst kısmında tüf, marn ve kireçtaşı yer alırken alt kesiminde pandermit, kolemanit ve jips oluşumları meydana gelmiştir.

Kestelek bölgesinde tabanda konglomera ve kumtaşı ile başlayan çökelleri kil, marn, kireçtaşı, tüf ve aglomera takip etmiştir. Daha sonra marn, kireçtaşı, tüf ve borat yatakları oluşumları görülmüştür.

Emet bölgesindeki Tersiyer istifi üstten alta doğru; bazalt, üst kireçtaşı, tüfit ve marn, tüf, kiltaşı, kırmızı birim, kiltaşı, kumtaşı, çakıltaşı, tüf ve aglomeralar, ortaç ve asidik volkanitler, ince katmanlı alt kireçtaşı ve çakıltaşı-kumtaşı karışımdan oluşur.

Kırka borat yataklarındaki Neojen istifi üstten alta doğru bazalt, üst kireçtaşı, tüf, üst kiltaşı, kiltaşı-borat zonu, marn ve tüf, alt kireçtaşı ve volkanikler ve tüfler şeklindedir [24].

Tablo 3.1 Türkiye bor mineralleri [21]

Üretim Yeri	Bor Minerali	Toplam (Milyon Ton)
Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	815.398.134
Bigadiç Bor İşletmesi	Üleksit+Kolemanit	618.761.479
Emet Bor İşletmesi	Kolemanit+Probertit+Üleksit	1.804.886.171

Tablo 3.1 Türkiye bor mineralleri [21] (devamı)

Üretim Yeri	Bor Minerali	Toplam (Milyon Ton)
Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	5.254.923
Toplam		3.244.300.707

3.2.1 Türkiye'deki Bor İşletmeleri

Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü: Bigadiç ilçesinin 12 km kuzeydoğusunda kurulmuş olan bu üretim tesislerinde Türkiye'de en yaygın görülen bor minerallerinden olan kolemanit ve üleksit üretilmektedir.

Emet Bor İşletme Müdürlüğü: Kütahya'nın Emet ilçesinde kurulmuş olan bu üretim tesislerinde kolemanit üretimi yapılmaktadır. Üretim Espey ve Hisarcık Açık Ocakları'nda yapılmaktadır.

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü: Eskişehir'in Kırka Beldesinde kurulmuş olan bu üretim tesisleri dünyanın en büyük tinkal rezervine sahiptir. Bu işletmede öncelikle tinkal, konsantre tinkal haline dönüştürülür. Daha sonra bor türevleri tesislerinde işlenerek boraks pentahidrat üretiminde kullanılır. Tinkalin bir miktarı ise boraks deka ve boraks pentahidrat üretiminde kullanılır.

Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü: Bursa'nın Kestelek Köyünde kurulmuş olan bu üretim tesislerinde yalnızca kolemanit minerali üretilmektedir.

Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü: Bandırma-Balıkesir yolu üzerinde bulunan bu üretim tesisinde boraks pentahidrat, boraks dekahidrat ve borik asit üretimi yapılmaktadır [25].

3.3 Bor Mineralleri ve Kullanım Alanları

Yeryüzünde yaygın olarak bulunan elementlerden biri olan bor; toprak (10-20 ppm), kaya ve sularda (deniz suyu 0.5-9.6 ve tatlı suda 0.01-1.5 ppm) bulunur. Yapısı kristal ya da amorf şeklinde olabilir [26].

150'den fazla mineralin bor elementi (B) içerdiği bilinmektedir. Bu mineraller kökenleri ve jeolojik ortamlarına göre üç gruba ayrılabilir. Birincisi entrüsiv kayalardaki silikatlar ve demir oksitler ile ilgili mineraller, ikincisi denizel çökeltilerle ilişkili magnezyum oksitler ve üçüncüsü kıtasal çökeltiler ve volkanik aktivitelerle oluşmuş sodyum hidratlar ve kalsiyum boratlardır [22]. Bor mineralleri, üretim aşamaları ve prosesleri göz önüne alındığında ise ham bor, rafine bor, yoğunlaştırılmış bor ve bor uç ürünleri olarak dört gruba ayrılabilir. Borun herhangi bir işlem görmemiş haline ham bor denilmektedir. Örnek olarak tinkal, kernit, kolemanit, pandermit, üleksit, hidroborasit, borasit, probertit ve szyabelit verilebilir. Mineral harici oluşumların mineralden uzaklaştırılmasıyla elde edilen bora rafine bor denir. Borik asit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat ve bor oksit rafine bor örnekleridir. İşlem görmüş bordan gang minerallerinin uzaklaştırılması ve bor oksit miktarının yükseltilmesiyle konsantre bor elde edilmektedir. Konsantre tinkal, konsantre kolemanit ve konsantre üleksit konsantre bor örnekleridir. Rafine bor ürünlerinin ileri teknoloji gerektiren yöntemlerle üretilmesinden bor uç ürünleri elde edilir. Bor uç ürünlerine örnek olarak ise bor karbür, bor nitrür, amorf ve kristalin bor, çinko borat ve sodyum bor hidrür verilebilir [26].

Tablo 3.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri [23]

Yapı	**Mineral Adı**	**Kimyasal Formül**	**B_2O_3 içeriği, %**
Borosilikat	Datolit	$Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$	21.8
Hidrojen Borat	Sassolit	H_3BO_3	56.4
Kalsiyum Borat	İnyoit	$Ca_4B_6O_{11} \cdot 13\ H_2O$	37.6
	Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11} \cdot 5\ H_2O$	50.8
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7\ H_2O$	49.8
Magnezyum Borat	Aşarit	$Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$	41.4
	İnderit	$Mg_2B_6O_{11}.15\ H_2O$	37.3
	Pinnoit	$MgB_2O_4 \cdot 3\ H_2O$	42.5

Tablo 3.2 Ticari öneme sahip bor mineralleri [23] (devamı)

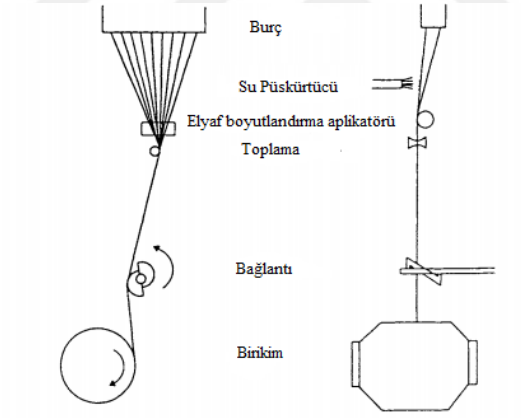
Yapı	Mineral Adı	Kimyasal Formül	B_2O_3 içeriği, %
Magnezyum-Demir Borat	Ludvigit	Mg_2FeBO_5	17.8
Magnezyum-Kalsiyum Borat	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} . 6 H_2O$	50.5
Magnezyum Klorür Çifte Tuzu	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.2
Sodyum Borat	Kernit	$Na_2B_4O_7 . 4 H_2O$	51
	Tinkal	$Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$	36.5
	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 . 4 H_2O$	48.8
Sodyum-Kalsiyum Borat	Üleksit	$NaCaB_5O_9 . 8 H_2O$	43
	Probertit	$NaCaB_5O_9 . 5 H_2O$	49.6

Bor gerek ülkemizde bulunan rezervi açısından gerekse kolay işlenebilir bir maden olması açısından günümüzde çok ilgi duyulan ve talebi sürekli artan bir maden haline gelmiştir. Gelişen teknolojilerle beraber bora olan ihtiyacın artması bu madene olan bağımlılığı günden güne arttırmaktadır. Bor bileşikleri sanayide anahtar element konumuna ulaşmıştır. Borun sanayide vazgeçilmez bir element olmasıyla beraber birçok sektörde bor ihtiyacı doğmuştur. Aşağıda çeşitli sanayi dallarında ki bor kullanımı listelenmiştir.

- **Tarım Sektörü:** Bor, 16 temel bitki besin maddesinden biridir ve bitki büyümesi için gereklidir. Bununla birlikte, yüksek bor konsantrasyonları da zehir etkisi yaratır. Borun bitkilerdeki hormon etkisini, fotosentez miktarını, havadan CO_2 emilim hızını ve bitki köklerinin büyümesi üzerindeki etkilerini arttırdığı bilinmektedir. Borun bir başka önemli işlevi de hücre büyümesi ve yapısıdır. Hücre duvarlarının daha ince yapılı olmasını sağlar. Bor enzimatik reaksiyonlarda da yer alır. Bitki büyümesini düzenleyen bitki hormonlarının sentezi üzerinde de bir etkisi olabilir. Bor eksikliği olan dokuda daha az nükleik

asit olduğu görülmektedir ve bitkilerin toprak çözeltisine nükleik asit eklenerek arttırılabilir.

- **Cam Sanayi:** Cam elyafı, cam seramikleri, otomotiv camı, laboratuvar camı, borosilikat camlar ve borcam gibi alanlarda kullanılır. Genel olarak bor, camın termal genleşmesini önemli ölçüde azaltır, titreşime, yüksek sıcaklıklara ve termal şoka karşı iyi direnç sağlar, tokluğunu, mukavemetini, kimyasal direncini ve dayanıklılığını artırır. Ayrıca, cam eriyiğinin yapıldığı sırada viskozitesini büyük ölçüde azaltır. Bu özellikler birçok endüstriyel ve özel uygulama için üstün cam oluşumuna izin verir. Camdaki boraks, trigonal düzlemsel şekli korur ve silika ile bir ağ yapısı oluşturur. Bu, vitröz silikanın termal genleşmesini ağ değiştiren iyonlardan daha fazla azaltarak termal şoka daha dayanıklı hale getirir. Boratlar ayrıca silika ağını tahrip edebilen alkali iyonlarının uzaklaştırılmasını engelleyerek su veya alkalilerin yüzey liçini azaltır. Bu, birçok üründe zararlı olan cam yüzeyin donmasına neden olur.



Şekil 3.3 Erimiş borat cam elyaflarının bir cam fırını tarafından beslenen enjektörlerden ekstrüzyonu [28]

- **Elektronik ve Bilgisayar Sanayi:** Kapasitörler, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, cep telefonları, televizyonlar ve yarı iletkenlerde kullanılır.
- **Enerji Sektörü:** Enerji depolamada, yüksek enerji yakıtlarında, ısı ve ses yalıtımlarında kullanılır.
- **Temizlik Sektörü:** Boraksın hafif alkalinitesi, yağ ve gresleri emülsiyon haline getirmesine ve kir parçacıklarını gevşetmeye yardımcı olan suyun yüzey gerilimini azaltmasına izin verir. Boraks ayrıca esterler oluşturmak için bazı

organiklerle reaksiyona girer ve bakteri öldürücü etkiye sahiptir. Bu kombinasyon boraksa kişisel kullanımda ve birçok kumaşta yüzey ve kirletici madde için güçlü ama nazik bir temizlik etkisi sağlar. Hem yumuşak bir alkali hem de kontrollü bir oksitleyici ajan olarak işlev görür, kiri gevşetir, lekeleri ve kimyasal olarak reaksiyona girmiş kirletici maddeleri kumaştan hafifçe temizler. 55 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda klor tipi ağartıcılardan daha güçlüdür ve bazı kumaşlara zarar verme olasılığı daha düşüktür.

- **Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri:** Fotoğraf makinaları ve dürbünlerde kullanılır.
- **İlaç ve Kozmetik Sanayi:** Borik asit ve sodyum borat, gram negatif bakterileri inhibe eden hafif antiseptiklerdir ve borik asit uzun süredir göz yıkamasında kullanılmaktadır. Bazı heterosiklik bor bileşikleri tümör büyümesini engellerken, boraks ve bazı cevherleri oncomelania gibi parazitlerin öldürülmesinde oldukça etkilidir. Diğer tıbbi uygulamalarda, bazı bor bileşikleri serum kolesterolünü ve diğer zararlı proteinleri azaltır. Potasyum borohidrür (KBH_4) hidrokortizon, prednizon ve prednizolien (artrit tedavisinde kullanılan kortikosteroidler) üretmek için ve A vitamini sentezinde kullanılmıştır. Sodyum borohidrür ($NaBH_4$) hormonların üretimine yardımcı olur. Sodyum ve potasyum boratlar yüz kremlerinde, losyonlarda, toz pudralarda, merhemlerde, saç preparatlarında, ağız yıkamalarında ve emülgatörlerde sıklıkla kullanılır.
- **Metalurji:** Çeliğe % 0.001 ila % 0.003 arasında bor ilave edilmesi, birçok alaşımda gereken nikel, krom veya molibden miktarını azaltır. Bor, bir borat bileşiğinin alüminotermik indirgenmesiyle üretilen % 10-17 B ferroboron peletleri formunda ilave edilir. Bor hızla oksitlendiği için erimiş çeliğe eklenen son malzemedir ve genellikle bor yerine çeliğin oksijeniyle reaksiyona girmesi için alüminyum da eklenir. Bor, belirli karbürleri çökelterek ve kristal yapı üzerindeki etkisi ile yüksek performanslı, düşük alaşımlı çelikleri güçlendirir. Bor küçük olduğu için alaşımın metal atomları arasındaki geçiş boşluğuna yerleşir ve ana metalden daha sert ve daha güçlü olmasına neden olur. Düşük karbonlu ve ince taneli çeliklerde en etkilidir.
- **Nükleer Sanayi:** Nükleer reaktörlerde radyoaktif maddenin fisyonuyla ısı ve çeşitli alfa ve beta parçacıkları, gama ışınları ve nötronlar üretilir. Nötronları

korumak için en etkili malzemeler bordur. Bor karbür, kontrol çubuklarında kullanılmak üzere paslanmaz çelik borularda kapsül haline getirilen peletlerde yaygın olarak kullanılan bir nötron emici malzemedir. Nötron koruma kabiliyeti ve yüksek erime noktası kullanılmış yakıt elemanlarının taşınmasını ve depolanmasını mümkün kılar. Nötronları emme yeteneklerini arttırmak için beton veya yapısal seramiklere boratlar (kolemanit gibi) de eklenebilir.

- **Kağıt Sanayi:** Beyazlatma amacıyla kullanılır.
- **Kimya Sanayi:** Elektrolitik işlemlerde, katalizörlerde, flotasyon reaktiflerinde, kireç ve korozyon önleyicilerde, indirgenme tepkimelerinde, petrol ve tekstil boyalarında kullanılır.
- **Uzay ve Havacılık Sanayi:** Roket yakıtlarında, uçaklarda, uydularda ve helikopterlerde kullanılmaktadır. Bor ve hidridleri, tüm elementlerin birim ağırlığı başına en yüksek yanma ısısına sahiptir, bu da uzay veya uçak için bir yakıt olarak kabul edilmesine neden olur.
- **Otomobil Sanayi:** Hava yastıklarında, hidroliklerde ve diğer birçok parçada sıcaklık ve ses izolasyonu amacıyla kullanılmaktadır.
- **Seramik Sanayi:** Fayans, porselen ve emaye gibi malzemelerde kullanılmaktadır.
- **Tekstil Sektörü:** Çeşitli yalıtım malzemelerinde, sıcaklığa ve yanmaya dayanıklı kumaşlarda kullanılmaktadır.
- **Askeri-Zırhlı Araçlar:** Zırh plakaları, zırhlı araçlar, tanklar ve silah namlularında kullanılır.
- **İnşaat-Çimento Sektörü:** Direnç arttırma ve enerji tasarrufu sağlamak amacıyla malzemelere katkı maddesi olarak ilave edilir.
- **Kauçuk ve Plastik Sanayi:** Plastik malzemelerde kullanılır.

Bor ayrıca yapıştırıcılarda, spor malzemelerinde, nanoyapılarda, patlayıcı ve kompozit maddelerde ve ileri teknoloji araştırmalarında kullanılmaktadır [25,27,28].

3.3.1 Sodyum Boratlar

- **Boraks (Tinkal) ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)**

Boraks, tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babilliler tarafından Uzak Doğu'dan getirtilmiş ve altın işleme amacıyla kullanılmıştır. Mumyalama ve tıbbi-metalurjik uygulamalarının eski Mısırlılar tarafından geliştirildiği düşünülmektedir. Avrupalı kuyumcular tarafından boraksın altında kullanımı 12. yüzyıla kadar uzanmaktadır. En eski boraks kaynağının Tibet gölleri olduğuna inanılmaktadır [29].

Boraks doğada bulunma yüzdesi en fazla olan ve ticari önemi büyük bir bor cevheridir. Kristal sistemi monoklinik, sertliği 2 – 2.5, özgül ağırlığı 1.7 g/cm^3, bor oksit içeriği %36.5'tir. Türkiye'de Eskişehir-Kırka yataklarında, Dünya'da ise A.B.D., Arjantin, Bolivya ve Hindistan'da bulunmaktadır [5, 27].

- **Kernit (Razorit) ($Na_2B_4O_7.4H_2O$)**

Mojave Çölü'nde şu anda Kaliforniya Boron'da bulunan Kramer yatağı, ilk olarak bir kolemanit cevheri kaynağı olarak 1913'te keşfedilmiştir. 1925 yılında tinkal cevheri bulunmuş ve 1926'da yeni mineral kernite rastlanmıştır [29].

Tabiatta renksiz, saydam, iğne şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1.95 g/cm^3, B_2O_3 içeriği %50.9'dur. Düşük sıcaklıktaki suda yavaş çözünür. Eskişehir-Kırka'da Sodyum-borat kütlesinin derin kısımlarındadır. Dünya'da Arjantin ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunur [27].

- **Tinkalkonit ($Na_2(B_4O_7).5H_2O$)**

Renksiz ve camsı görünüme, trigonal kristal yapıya sahiptir. B_2O_3 içeriği %48.8'dir. Kullanım oranı çok yüksek değildir. Aksesuar olarak kullanılmaktadır [5, 27].



Şekil 3.4 Sodyum-borat mineralleri, a. Boraks, b. Kernit, c. Tinkalkonit [30]

3.3.2 Kalsiyum Boratlar

- **Kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.H_2O$)**

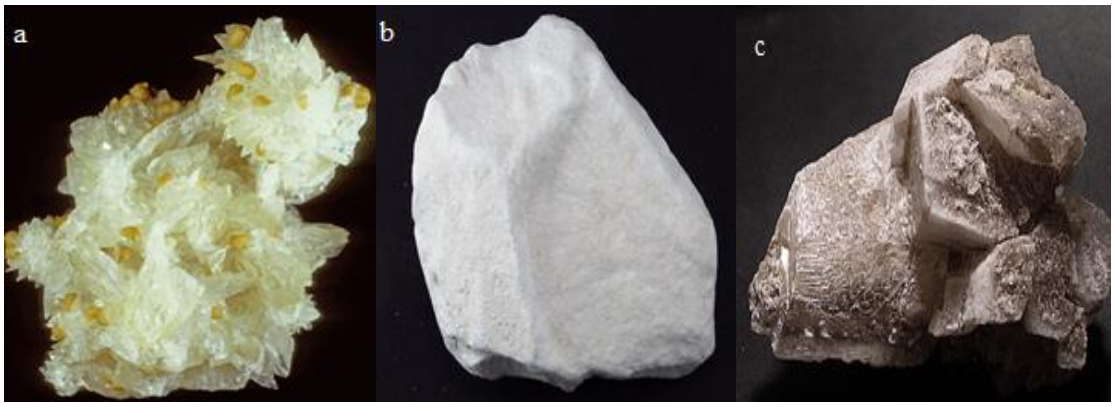
Kolemanit en çok bilinen kalsiyum borattır. Bu mineralin birçok değişik formu mevcuttur. Bu formlar yıldız şeklindeki kristaller veya çeşitli şekillerde ve boyutlardaki nodüller olabilmektedir. Kolemanit yataklarında üleksitin bozunmasından oluşabilmektedir [31]. Kolemanit (290°C-300°C) bir istisna olarak yüksek dehidratasyon sıcaklığına sahiptir. Diğer kalsiyum boratlar için bu durum tam tersidir. Düşük dehidratasyon sıcaklığına sahip sentetik kalsiyum boratlar alev geciktirici olarak kullanılmaktadır [32].

- **Pandermit ($Ca_2B_{10}O_{19}.7H_2O$)**

Katmanlı bir yapıya sahip olan pandermit, pentaborat grubuna aittir. 2.42 g/cm^3 yoğunluğa ve 3-3.5 Mohs sertliğe sahip monoklinik bir kristal örgü yapısına sahiptir. Kristalleri beyaz ve ince tanelidir. Pandermitin kimyasal bileşimi % 49.87 B_2O_3, % 32.04 CaO ve % 18.07 H_2O şeklindedir. Pandermit rezervleri ABD, California, Death Vadisinde tortulu şist olarak bulunur; ayrıca Türkiye'nin kuzeybatı kesiminde alçıtaşı ve kil yataklarının altında yatan büyük kitleler halindedir [33].

- **İnyoit ($Ca(H_4B_3O_7)(OH).4H_2O$)**

İnyoitin kristal yapısı monokliniktir. Büyük taneli formda veya silindirik agrega formunda bulunabilir. Şeffaftır, ancak hidrasyondan sonra beyaz renge dönüşür. Parıltılı, camsı bir yapıya sahiptir [34].



Şekil 3.5 Kalsiyum-borat mineralleri, a. Kolemanit, b. Pandermit, c. İnyoit [30]

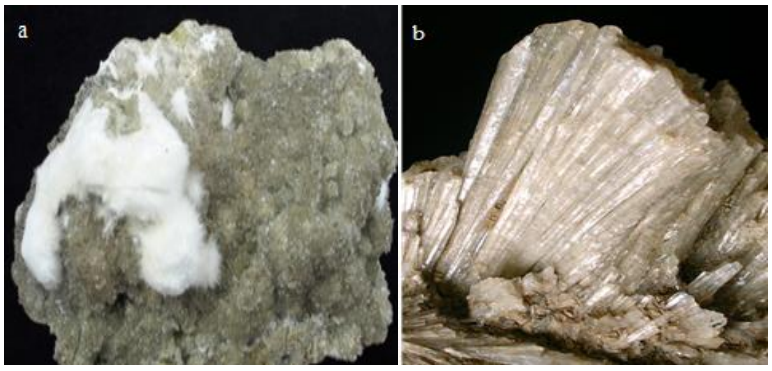
3.3.3 Sodyum-Kalsiyum Boratlar

- **Üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$)**

Doğada karnabahar şeklinde, lifsi ve sütun olarak bulunur. Saf fazı beyaz ve bazen farklı gri tonlarında olabilmektedir [34]. Üleksit minerali % 22-25 B_2O_3, % 4-15 Cl, % 1-6 SO_4 ve % 9-34 asitte çözünmeyen madde içerir [28]. Bu mineral rafine ürün üretiminde kullanılmamaktadır. Konsantre halde satılmaktadır. Genelde bor oksit kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bigadiç Bor İşletmesi'nde üretimi yapılır [35].

- **Probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$)**

Kirli beyaz, açık sarı bir renge sahiptir ve doğada lifsi şekilli kristal formda bulunur. Bu kristallerin boyutu 5 mm ile 5 cm arasında değişmektedir [34]. Bilinen en önemli probertit yatağı Emet Doğanlar borat yatağıdır. Probertit % 49.6 B_2O_3 içermektedir [36].



Şekil 3.6 Na-Ca-borat mineralleri, a. Üleksit, b. Probertit [30]

3.3.4 Kalsiyum-Magnezyum ve Diğer Boratlar

- **Hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$)**

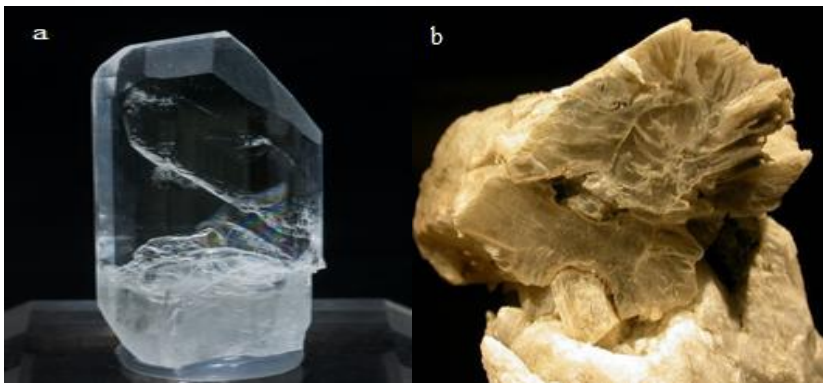
Kristal sistemi monoklinik, sertliği 2, özgül ağırlığı 2.167 olan bir kalsiyum-magnezyum boratıdır. İçeriğinde % 50.53 B_2O_3, % 13.57 CaO, % 9.75 MgO ve % 26.15 H_2O bulunmaktadır. Türkiye'de hidroborasit, Emet-Doğanlar-İğdeköy alanında ve Kestelek'te görülmektedir. Kolemanite göre daha sert bir mineraldir. Hidroborasit 5-30 cm çapında, yumrular halindedir [37].

- **Tünelit ($SrB_6O_9(OH)_2.3H_2O$)**

Tünelit, % 54.32 B_2O_3, % 18.74 H_2O içermektedir. Bigadiç yatağında yaygın olarak bulunur. Kolemanit ve üleksitin bor ve stronsiyum içeren konsantre sularında çözünmesi ile meydana gelir [38].

$$\underset{\text{Kolemanit}}{Ca_2B_6O_{11}.5H_2O} + SrO + 6H_3BO_3 \rightarrow \underset{\text{Tünelit}}{SrB_6O_{10}.4H_2O} + \underset{\text{İkincil kolemanit}}{Ca_2B_6O_{11}.5H_2O} + 5H_2O \quad (3.4)$$

$$\underset{\text{Üleksit}}{NaCaB_5O_9.8H_2O} + SrO + 6H_3BO_3 \rightarrow \underset{\text{Tünelit}}{SrB_6O_{10}.4H_2O} + \underset{\text{İkincil üleksit}}{NaCaB_5O_9.8H_2O} + 5H_2O \quad (3.5)$$



Şekil 3.7 a. Hidroborasit, b. Tünelit [30]

3.3.5 Magnezyum Boratlar

- **Kurnakovit ($Mg_2B_6O_{11}\cdot15H_2O$)**

Kurnakovit 1.847-1.852 g/cm^3 yoğunluğa sahip, 2.5-3 Mohs sertliğinde, kristal yapısı monoklinik olan bir bor bileşiğidir. Teorik olarak % 37.30 B_2O_3 içermektedir. Kurnakovite minerali yüksek bor oksit içeriğine sahip değildir, ancak

mineral içindeki hidrojen atomları nötron radyasyon kalkanı performansına yardımcı olur [39].

- **İnderit ($2MgO{\cdot}3B_2O_3{\cdot}15H_2O$)**

İnderit minerali beyaz, renksiz ve şeffaf bir görünüme sahiptir. Kristalleri monoklinik sistemdedir ve sertliği 3'tür. Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Çin ve Kazakistan'da inderit rezervleri bulunmaktadır [40].



Şekil 3.8 Mg-borat mineralleri a. Kurnakovit b. İnderit [30]

Tablo 3.3 Diğer magnezyum borat mineralleri [41]

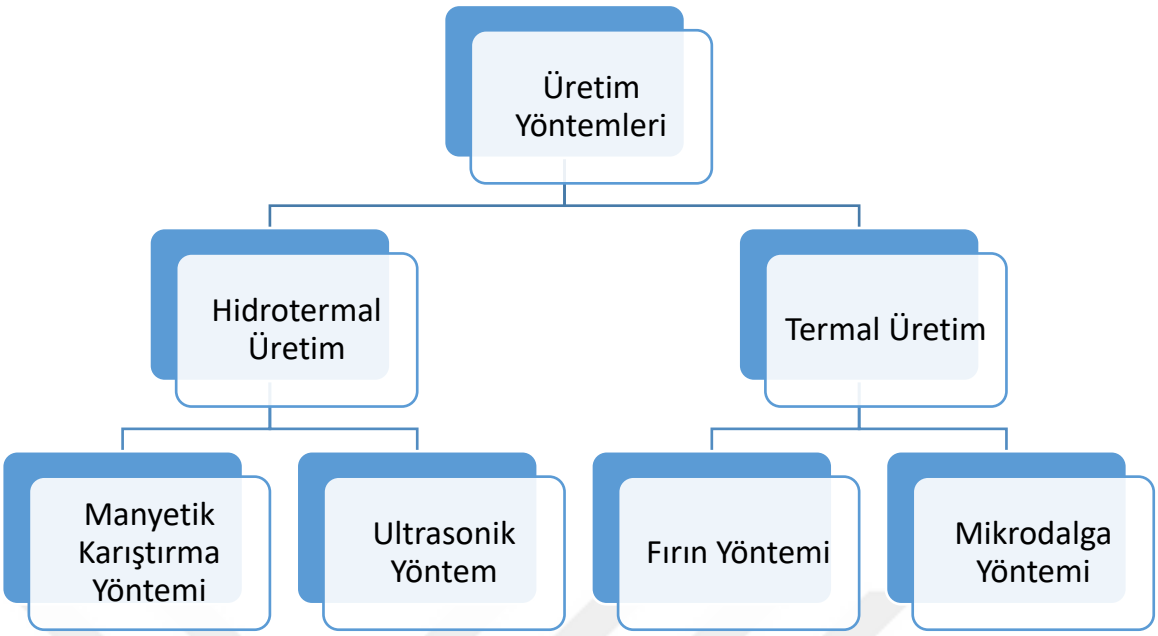
Mineral Adı	Kimyasal Formülü	% B
Shabinit	$Mg_5\ (BO_3)Cl_2\ (OH)_5$ -4(H_2O)	2.65
Wightmanit	$Mg_5(BO_3)O(OH)_5$ -2(H_2O)	3.41
Kanavesit	$Mg_2(CO_3)(HBO_3)$-5(H_2O)	4.18
Floroborit	$Mg_3(BO_3)(F,OH)_3$	6.41
Mcallisterit	$Mg_2B_{12}O_{14}(OH)_{12}$-9($H_2O$)	16.88
Admontit	MgB_6O_{10}-7(H_2O)	17.28
Halurgit	$Mg_2\ [B_4O_5(OH)_4]2$ -(H_2O)	19.25
Preobrazhenskit	$Mg_3B0_1\ j(OH)_9$	20.33

4
LANTAN BORATLAR

Nadir toprak boratları ilginç kristal yapıları ve olağanüstü optik özellikleri nedeniyle yıllardır araştırması yapılan bir konu haline gelmiştir. Lantan borat, antioksidan özellikleri, nispeten düşük toksisite, hoş koku ve uçuculuk gibi performanslarının yanı sıra aşınma önleme ve sürtünme azaltma yeteneği gibi tribolojik özelliklerinden dolayı dikkat çeken bir nadir toprak bileşiğidir. Nadir toprak boratları yüksek vakum ultraviyole şeffaflığına, büyük elektronik bant boşluklarına, kimyasal ve çevre güvenilirliğine ve birçok optik uygulama için geniş optik hasar eşiğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı günümüzde ekran panellerinin geliştirilmesinde, sürtünmez yüzeylerde, lazer uygulamalarda, elektronik uygulamalar ve mekanik dayanımın arttırılması gereken uygulamalarda kullanılabilmektedir [3, 34, 42].

4.1 Lantan Borat Üretim Yöntemleri

Bor minerallerinin üretim yöntemleri başlıca hidrotermal ve termal yöntem olmak üzere iki ana başlıkta toplanmaktadır. Hammaddelerin sıvı ortamlarda çözündürülerek, manyetik karıştırıcı veya ultrasonik ses dalgaları kullanılarak düşük sıcaklıklarda ve kısa reaksiyon sürelerinde etkileşime bırakılması yoluyla gerçekleştirilmesine hidrotermal yöntem; hammaddelerin sıvı ortam olmaksızın yüksek sıcaklık fırınları veya mikrodalga fırınlarda, çok yüksek sıcaklıklarda ve uzun reaksiyon sürelerinde etkileşime bırakılması yöntemi termal yöntem olarak isimlendirilmektedir.

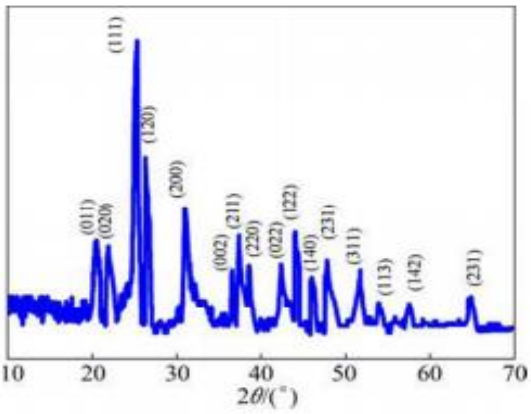


Şekil 4.1 Üretim yöntemlerinin sınıflandırılması [43]

4.2 Lantan Borat Üretimiyle İlgili Yapılmış Çalışmalar

4.2.1 Kolza yağında hidrofobik lantan borat hazırlanması, sürtünme ve aşınma özellikleri

Gu vd. yaptığı çalışmada oleik asit ile modifiye edilmiş lantan borat hazırlamış ve kolza tohumu yağındaki sürtünme ve aşınma özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada lantan nitrat ve boraks karışımı saf su ve etanol yardımı ile çözdürülmüş, karışım pH'ı NaOH ile 13'e ayarlanmıştır. Karışım, 1 saat karıştırılmış ve otoklava aktarılarak 180 °C'de 8 saat ısıtılmıştır. Karışım daha sonra süzülmüş, reaksiyona girmemiş reaktanlar için saf su ve susuz etanol ile yıkanmış, ardından beyaz lantan borat tozlarını elde etmek için 80 °C'de 4 saat kurutulmuştur. Modifiye edilmemiş lantan borat ($LaBO_3.H_2O$) aynı şekilde hazırlanırken diğer karışıma karşılaştırma yapmak amacıyla oleik asit ilave edilmemiştir. Sonuç olarak hazırlanan lantan boratların ortalama çapı 50 nm ve uzunluğu 500 nm'dir. Oleik asit, lantan boratların en boy oranını açıkça arttırmada önemli bir rol oynamıştır. Oleik asit katkılı lantan borat kolza tohumu yağının aşınma ve sürtünmeyi azaltıcı kapasitelerini açıkça arttırmıştır [44].



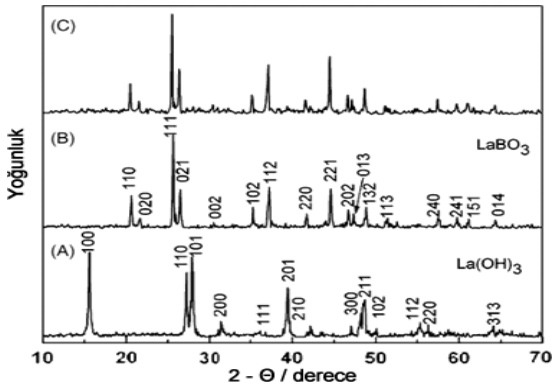
Şekil 4.2 Sentezlenen ürüne ait XRD paterni [44]

4.2.2 Lantan boratın hazırlanması ve tribolojik özellikleri

Hu vd. yaptığı çalışmada lantan borat hazırlamış ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Toplam 25.0 g lantan nitrat ve 46.3 g boraks (%20 fazla) 100 ml damıtılmış suda 323 K'de hazırlanmıştır. Nanopartikül lantan borat ve dağıtıcı ajan sorbitol monostearat, 500 SN baz yağ içine ısıtılarak (yaklaşık 423 K) ve karıştırılarak ilave edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda 20-40 nm partikül büyüklüğüne sahip nano boyutta amorf lantan borat elde etmişlerdir. 500 SN baz yağın aşınma direnci ve yük taşıma kapasitesi lantan borat ile geliştirilmiştir [45].

4.2.3 Lantan Borat Sentezi ve Parçalanması

Ma vd.'nin yaptıkları çalışmada 0.2×10^{-3} mol B_2O_3 ve 0.2×10^{-3} mol La_2O_3 uygun miktarda deiyonize su ile bir otoklavda karıştırılmış, reaksiyon 24 saat boyunca 200 °C sıcaklıkta tutulmuş ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Çökelti santrifüj ile ayrılmış ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Son olarak elde edilen ürünler, karakterizasyon için 60°C'de vakum altında kurutulmuştur. XRD, FT-IR ve diğer analizler incelendiğinde 200 °C, 24 saatte hazırlanan numunelerin kristal yapıya sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır [42].



Şekil 4.3 Sentezlenen $LaBO_3$ tozlarının 24 saat,(A) 150 °C, (B) 200 °C ve (C) 240 °C'deki XRD paterni [42]

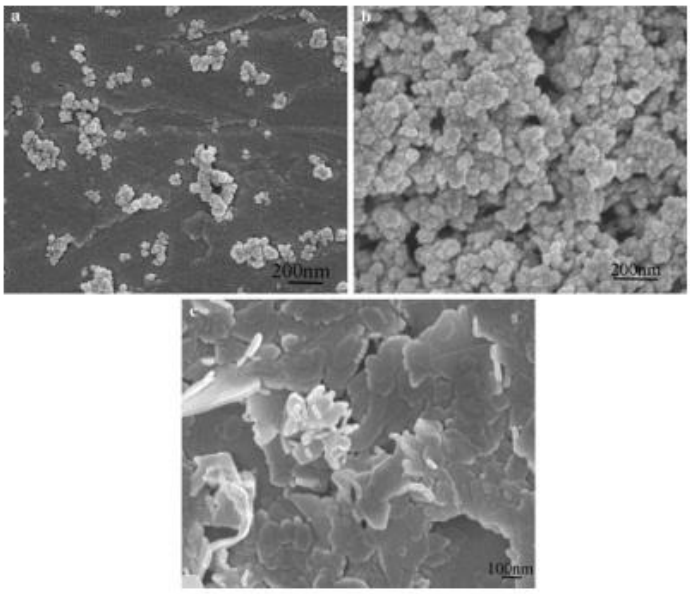
4.2.4 Trietanolamin monooleat ile modifiye edilmiş lantan borat nanopartiküllerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve tribolojik değerlendirmesi

Hao vd. yaptıkları çalışmada iki tür çözelti hazırlamışlardır. Biri sulu çözelti $Na_2B_4O_7$, diğeri etanol/su içinde $La(NO_3)_3$'tür. Daha sonra, petrol eteri içinde bir trietanolamin monooleat çözeltisi, 2 saat boyunca çözeltiye ilave edilmiştir. 1 saat bekletildikten sonra sıvı çözeltiden santrifüjleme ile ayrılmış ve ardından saf su ve etanol ile yıkanmıştır. Son ürün fırında 4 saat boyunca 80 °C'de kurutulmuştur. TEMO-LaB'nin kimyasal analizi, La, B ve O'nun varlığını göstermiştir. Ayrıca, La: B: O'nun stokiyometrik oranı, $La_2[B_4O_5(OH)_4]$'e çok yakın olan 1: 6.06: 13.13'tür. XRD analizleri TEMO-LaB'nin tüm piklerinin, P-LaB'dekilere oldukça benzer olduğunu göstermiştir. İki tür nanoparçacıkta belirgin bir pik yoktur, çünkü kurutma sıcaklığı kristal sıcaklığından daha düşüktür. Sonuçlar, 50 nm civarında olan TEMO-LaB (trietanolamin monooleat)'in amorf olduğunu ve bileşimin $La_2[B_4O_5(OH)_4]_3$ olduğunu göstermiştir [3].

4.2.5 Farklı Morfolojilere Sahip Oleik Asit Kaplı Lantan Boratın Hidrotermal Sentezi, Karakterizasyonu ve Tribolojik Davranışı

Jia vd. 3.8 g boraks ve 3.0 g $La(NO_3)_3$'ü sırasıyla 50 ve 10 mL distile su içinde eritmişler ve 1 saat boyunca kuvvetlice karıştırmışlardır. $La(NO_3)_3$ çözeltisi, oda sıcaklığında karıştırılarak boraks çözeltisine damla damla ilave edilmiş ve çökelti oluşumu gözlenmiştir. Tortu süzülmüş ve sırasıyla distile su ve mutlak etanol kullanılarak tekrar tekrar yıkanmıştır. Reaksiyon 130 °C sıcaklıkta ve 10 saatlik

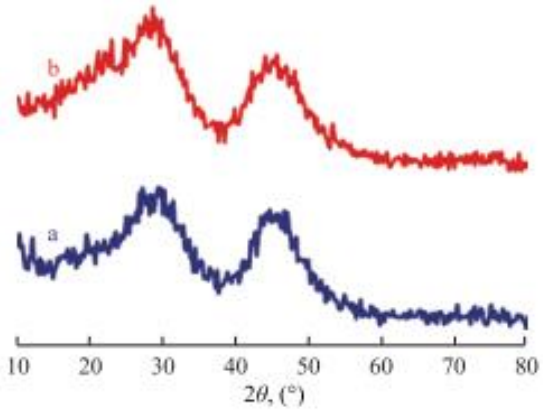
reaksiyon süresinde teflon paslanmaz çelik otaklava alınmış ve daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Üretimler arasında karşılaştırma yapmak amacıyla pH'ı 9'da tutmak için numunelerden birine amonyak ilave edilmiştir. FT-IR, FE-SEM ve TEM gibi analizler yapılmış, üretilen lantan boratların çapları yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında artmıştır. Sonuçlar oleik asit içeren lantan boratların çok daha iyi tribolojik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [46].



Şekil 4.4 a. OANLB-1, b. OANLB-2 ve c. OANLB-3'e ait SEM görüntüleri [46]

4.2.6 Kolza Yağında Hidrofobik Lantan Borat Hazırlanması ve Tribolojik Davranışı

Kecheng vd. 2.15 g $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ve 2.86 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ karışımlarını etanol ve saf suda çözdürerek birbirine eklemiş ve yeni bir karışım oluşturmuşlardır. Karışımın pH değeri, seyreltilmiş nitrik asit çözeltisi ile yaklaşık 3'e ayarlanmıştır. Reaksiyon 180 °C reaksiyon sıcaklığı ve 4 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürünler oda sıcaklığında soğutulmuş, saf su ile yıkanmış ve 80 °C'de 4 saat kurutulmuştur. Oluşan ürünler sırasıyla SEM, TEM, EDS, FTIR ve XRD ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, oleik asit katkılı lantan borat nanosheetlerinin 100 nm ila 300 nm aralığında bir çapa ve yaklaşık 25 nm kalınlığa sahip olduğunu ve kolza tohumu yağında mükemmel dağılma stabilitesi sergilediğini göstermiştir [47].



Şekil 4.5 a. $LaBO_3.H_2O$ ve b. $OA/LaBO_3.H_2O$ XRD paterni [47]

4.2.7 Lantan borat Bileşiğinin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu

Eker yüksek lisans tez çalışmasında lantan boratı katı hal yöntemi kullanarak sentezlemiştir. İlk olarak 1.0001 g La_2O_3 ile 0.3798 g H_3BO_3'ü havanda ezerek karıştırmış, karışımı fırınlama işlemi için kroze içine yerleştirmiştir. Reaksiyonu, 500 °C reaksiyon sıcaklığı ve 5 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirmiştir. Yapılan analizler sonucunda lantan boratın, 700 °C'de düzenli kristal bir yapıdan oluştuğuna, ancak 1100 °C ile 1200 °C arasında camlaştığı sonucuna ulaşmıştır. 700 °C ile 1100 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda $LaBO_3$ bileşiği herhangi bir yapısal değişiklik göstermemiştir [48].

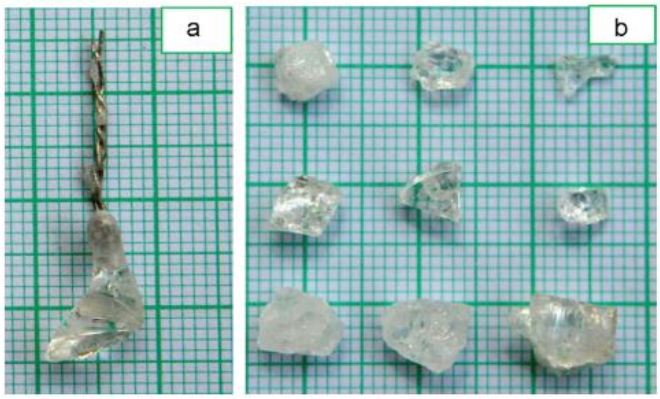
4.2.8 Lantanit Katkılı Borat Taneciklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Lüminesans Özellikleri

Işık ise doktora tezinde lantanitleri (Eu, Dy, Nd, Ce) kullanarak yanma yöntemi ile sentezler yapmıştır. Deneyde $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2.4H_2O$, H_3BO_3 (fazlası) ve $CO(NH_2)_2$ tartılıp, agat havanda öğütülmüştür. Oluşan ürün olan $NaCa_4(BO_3)_3$' ün üzerine farklı oranlarda lantanitler eklenmiş ve homojen şeffaf jel oluşana kadar öğütülmeye devam edilmiştir. Hazırlanan örnek fırına koyulmuş, reaksiyon elektrikli fırında 550 ˚C de 3 dakikada gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün 800 °C de 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Işıma şiddeti üzerine lantanit konsantrasyonunun etkisini incelemek amacı ile Eu konsantrasyonunu sabit tutarak, ikincil aktivatör konsantrasyonları 1:2, 1:3 ve 1:4 oranlarında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. En şiddetli ışıma yapan Eu katkılı bileşiklerin yapısal özellikleri ve ışıma şiddetleri ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen PL

spektrumlarına göre, ko-aktivatör konsantrasyonlarının arttırılmasının emisyon şiddetinin artırıcı yönün tam tersine, ışıma şiddetinde azalmaya yol açtığı görülmüştür [49].

4.2.9 Lantan kalsiyum borat (LCB) kristallerinin büyütülmesi ve karakterizasyonu

Senthilkumar vd. lantan kalsiyum boratın karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Deney sırasında %99.99 saflıkta La_2O_3, $CaCO_3$ ve H_3BO_3 bir havanda iyice karıştırılmış, karışım 12 saat boyunca 450 °C'lik bir sıcaklıkta tutulmuş ve daha sonra 36 saat boyunca 930 °C'de sinterlenmiştir. Lantan kalsiyum borat kristalleri, Czochralski tekniği kullanılarak eriyik büyütme yöntemi ile büyütülmüştür. Tek fazlı LCB bileşiğinin oluşumu, XRD analizi ile teyit edilmiştir. XRD analizlerinde, kristal sistemi ve kristal parametreleri gözlenmiştir. DTA analizi, bileşiğin 1045 °C'de eridiğini ortaya koymuştur [50].

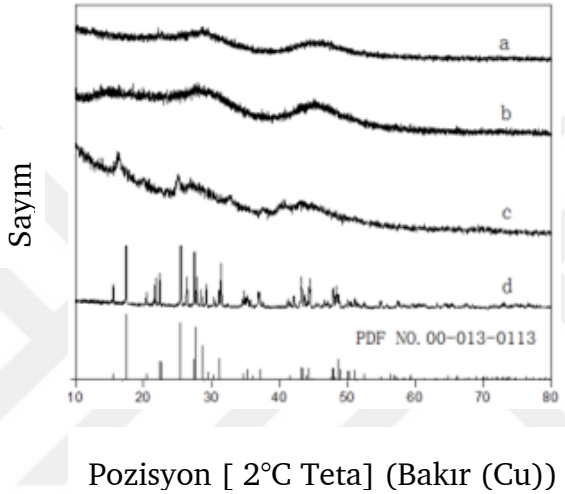


Şekil 4.6 a. Platin tel kullanılarak büyütülen tek kristalli LCB, b. Tek kristalli LCB'nin büyütülen kristalleri [50]

4.2.10 Lantan boratın yapısı ve tribolojik özellikleri üzerine ısıl işlem sıcaklığının etkisi

Wang vd. çalışmasında lantan borat üretimi yapmış ve ürettiği lantan boratın yapısını ve tribolojik özelliklerini incelemiştir. Lantan borat sentezi lantan nitrat ve boraks kullanılarak çöktürme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan lantan borat, sırasıyla 300 °C, 600 °C ve 900 °C sıcaklıklarda, 5 saat boyunca reaksiyona girmesi amacıyla bir fırına yerleştirilmiştir. Ürünlerin morfolojik özellikleri ve fazları, bir transmisyon elektron mikroskobu ve bir X-ışını spektroskopisi ile analiz

edilmiştir. 600°C'nin altında, ara katmandaki su ve az miktarda absorbe edilen su uzaklaştırılmış ve amorf yapı değişmemiştir; sıcaklık 600°C'ye ulaştığında, $La_2[B_4O_5(OH)_4]_3$ nanoparçacıkları hidroksit radikallerini kaybetmeye başlamış ve az miktarda yeni faz B_2O_3 meydana gelmiştir. 900°C ve üzerinde ürünler, iyi kristalize edilmiş ortorombik $LaBO_3$'e dönüşmüştür. Sonuçlar, sıcaklığın sadece lantan boratın kristalleşme derecesini ve kristal tipini belirlemekle kalmayıp, aynı zamanda baz yağın sürtünme ve aşınma direnci özelliklerini de büyük ölçüde etkilediğini göstermiştir [51].



Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklarda elde edilmiş ürünlerin XRD paternleri a. Orijinal lantan borat, b. 300°C, c. 600°C ve d. 900°C [51]

4.2.11 $La_2SrB_8O_{16}$: Yeni bir nadir toprak boratı

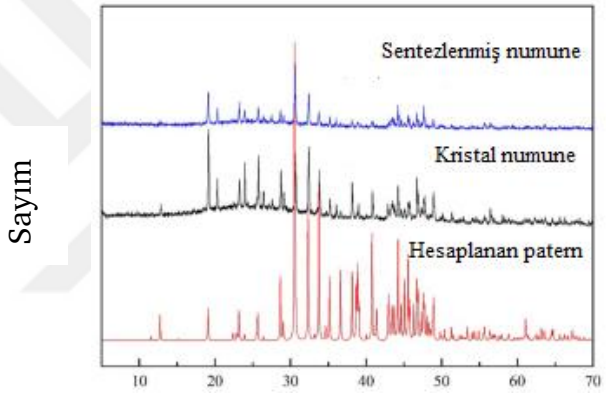
Jingcheng vd.'nin yaptığı bir çalışmada ise yeni bir nadir toprak borat kristali $La_2SrB_8O_{16}$ (LSB_8), ilk kez spontane kristalizasyon yoluyla büyütülmüştür. Üretim için La_2O_3, $SrCO_3$, Li_2CO_3, NaF ve H_3BO_3 kullanılmıştır. LSB_8'in polikristal örnekleri, aşağıdaki denkleme göre yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

$$La_2O_3 + SrCO_3 + 8H_3BO_3 \rightarrow La_2SrB_8O_{16} + CO_2 + 12H_2O \qquad (4.1)$$

1:1:8 molar oranlı La_2O_3, $SrCO_3$ ve H_3BO_3 karışımı iyice öğütülmüş, bir platin krozeye konulmuş ve daha sonra sıkıca sıkıştırılmıştır. Daha sonra kroze, sıcaklığı programlanabilir bir fırına yerleştirilmiştir. Son olarak karışım 24 saat içinde 700°C'ye ısıtılmış, 48 saat bu sıcaklıkta tutulmuş ve 2 gün içinde oda sıcaklığına

soğutulmuştur. Daha kapsamlı bir reaksiyon sağlamak için yukarıdaki adımlar 850 °C'de tekrar edilmiştir.

1: 2: 2.3: 1: 28 molar oranlı La_2O_3, $SrCO_3$, Li_2CO_3, NaF ve H_3BO_3 karışımı iyice öğütülmüş ve 50 mm çapında ve 50 mm yüksekliğinde bir platin krozede eritilmiştir. Kroze programlanabilir bir sıcaklık fırınına yerleştirilmiş ve karışımın tamamen eriyip homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için sıcaklık 1000 °C'ye yükseltilmiştir. Reaksiyon süresi 5 saat olarak ayarlanmış, ardından 860 °C'ye soğutulmuştur. Eriyik içerisine hızlı bir şekilde platin tel daldırılmış ve 20 gün boyunca sıcaklık 855 °C'ye düşürülmüştür. Sonuç olarak, LSB_8 ilk kez $SrO–Li_2O–B_2O_3$ akısından spontan kristalizasyon yoluyla büyütülmüştür. B_8O_{20} gruplarından oluşan rijit katmanlı bir yapıya sahiptir.



Şekil 4.8 LSB_8'in deneysel ve hesaplanmış X-ışını kırınım modelleri [52]

4.2.12 Katı Hal Yöntemiyle Lantan Borat Sentezi

Selda vd.'nin yaptığı çalışmada, lantan kaynağı olarak La_2O_3 ve bor kaynakları olarak H_3BO_3 ve B_2O_3 kullanılarak katı hal yöntemiyle La_3BO_6, $LaBO_3$ ve $La(BO_2)_3$ yapısal formüllerine sahip iki ve üç fazlı üç farklı lantan borat türü sentezlenmiştir. Lantan ve bor için sekiz farklı mol oranı 3:1 ile 1:6 arasında belirlenmiştir. Lantan ve bor kaynakları reaksiyona girmiş ve homojenliği sağlamak için karışım yapılmıştır. Tüm mol oranları için karıştırma işleminden sonra, reaktanlar arasında yakın teması sağlamak için karışımlar preslenmiş ve bir hidrolik pres (100 bar basınç uygulanarak) ile peletlenmiştir. Presleme işleminin ardından

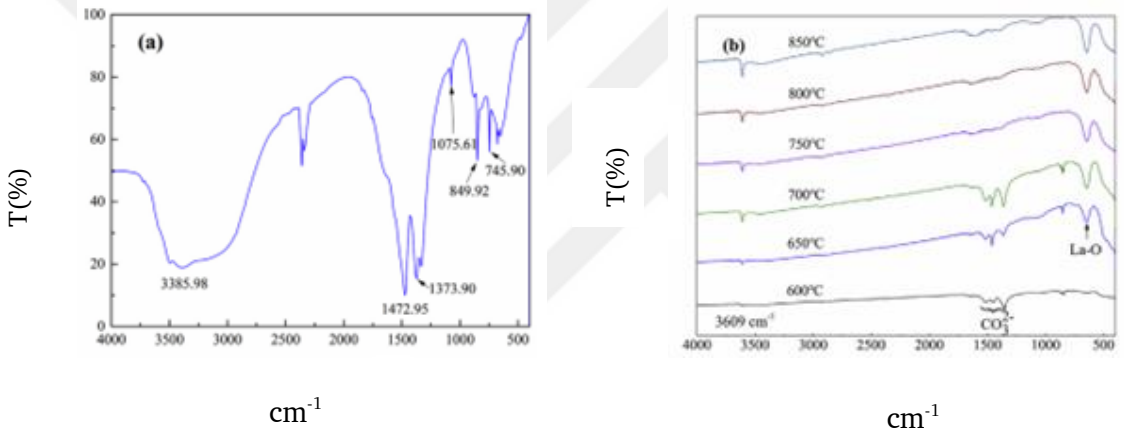
peletler alüminyum kaplı seramik potalara yerleştirilmiş ve katı hal reaksiyonlarının meydana geldiği yüksek sıcaklıklı bir fırına yerleştirilmiştir. Sentezden sonra ürünler seramik havanda öğütülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının son ürünler üzerindeki etkisini belirlemek için 800 °C ile 1000 °C arasında bir sıcaklık aralığı seçilmiştir (sıcaklık artışı 10 °C/dk'da sabit tutulmuştur) ve reaksiyon süresi açık hava atmosferinde 4 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için 0.5 saat, 1 saat ve 4 saat olmak üzere üç farklı reaksiyon süresi seçilmiş ve 1000 °C sabit reaksiyon sıcaklığı ve açık hava atmosferi kullanılmıştır. Sentezlerin ardından ürünlerin FT-IR, XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak 1000 °C'lik sabit bir reaksiyon sıcaklığı ve 4 saatlik reaksiyon süresinde en iyi XRD sonuçlarının görüldüğü belirlenmiştir [53].

4.2.13 Lantan boratların kristalizasyon ve mikrodalga dielektrik özelliklerine Zn ve Ca modifikasyonlarının etkisi

Jo vd.'nin yaptığı çalışmada (13–19)$CaO{\cdot}(13–19)La_2O_3{\cdot}68B_2O_3$ ve (13–19)$ZnO{\cdot}(13–19)La_2O_3{\cdot}68B_2O_3$ olmak üzere iki cam serisi kullanılmıştır. B_2O_3 içeriği %68'dir. Hammaddeler; CaO, ZnO, La_2O_3 ve B_2O_3 çalkalanarak 5 dakika karıştırılmış ve üstü açık bir Pt kroze içinde 1200 °C'de 1 saat eritilmiştir. Eriyik hızla bir silindir söndürücüde söndürülmüş ve 120°C'de tamamen kurutulmuştur. Bir sonraki adım olarak, Al_2O_3 tozu, alkol içinde 10 saat boyunca bilyeli öğütme yoluyla ağırlıkça %60 cam frit ile karıştırılmış, karışım 120°C'de kurutulmuş ve 80 MPa'da preslenerek -12 mm çapında peletler oluşturulmuştur. Peletler, 30 dakika boyunca 850 °C'de sinterlenmiştir. (13–19)$CaO{\cdot}(13–19)La_2O_3{\cdot}68B_2O_3$ ve (13–19)$ZnO{\cdot}(13–19)La_2O_3{\cdot}68B_2O_3$'ün dielektrik özellikleri açısından Ca ve Zn modifikasyonlarının etkileri farklı şekilde gerçekleşmiştir. $CaO{\cdot}La_2O_3{\cdot}B_2O_3$ numunelerinde, yoğunlaştırma arttırıldığından ve daha fazla $LaBO_3$ fazı üretildiğinden, düşük Ca içeriği tercih edilmiştir. $ZnO{\cdot}La_2O_3{\cdot}B_2O_3$ numunelerinde ise aksine daha yüksek Zn içeriği, yumuşama ve kristalleşme sıcaklıkları arasında daha büyük bir fark yaratmada ve dolayısıyla en az gözeneklilik ile daha iyi yoğunlaştırmada daha etkili görünmektedir [54].

4.2.14 Lantan karbonat hidratın mikrodalgada kalsinasyonu ile lantan oksit tozlarının hazırlanması ve karakterizasyonu

Chen vd.'nin yaptığı çalışmada mikron boyutlu lantan oksit tozlar, lantan karbonat hidratın mikrodalgada kalsinasyonu ile hazırlanmıştır. Lantan karbonat hidrat TG-DSC ile analiz edilmiş ve reaksiyonun üç aşamadan geçerek 770 °C'de lantan oksit oluşumuyla sonuçlandığını göstermiştir. Mikrodalga destekli kalsinasyon için, XRD paterni, hegzagonal La_2O_3 yapısının başlangıçta 650 °C'de 2 saat kalsinasyondan sonra oluştuğunu ve FT-IR analizleri, 2 saat boyunca 750 °C'de kalsinasyondan sonra ayrışmanın tamamlandığını doğrulamıştır. SEM görüntüleri, uniform morfolojilere sahip La_2O_3 tozları üretmek için 800 °C'nin en uygun kalsinasyon sıcaklığı olduğunu ortaya koymuştur [55].



Şekil 4.9 a. Başlangıç maddesinin FT-IR spektrumu, b. Numunelerin FT-IR spektrumları [55]

5
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Hammaddelerin Temini ve Uygulanan Ön İşlemler

Üretim sürecinde kullanılan lantan ve bor kaynakları sırasıyla Lantan (III) hidroksit $La(OH)_3$ (%99.95 saflık), lantan nitrat $La(NO_3)_3$ (%99.95 saflık), borik asit (H_3BO_3) (%99.9 saflık) ve boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)'tır. $La(OH)_3$ ve $La(NO_3)_3$ Alfa Aesar'dan temin edilmiş ve herhangi bir ön işlem uygulamadan kullanılmıştır. Borik asit ve boraks; EtiBank Bandırma Bor ve Asit Fabrikasından temin edilmiştir. Temin edilen bor kaynakları, 75 μm'den daha küçük partikül boyutu elde etmek amacıyla Şekil 5.1'de verilen ekipmanlarla kırılmış, öğütülmüş ve elenmiştir.



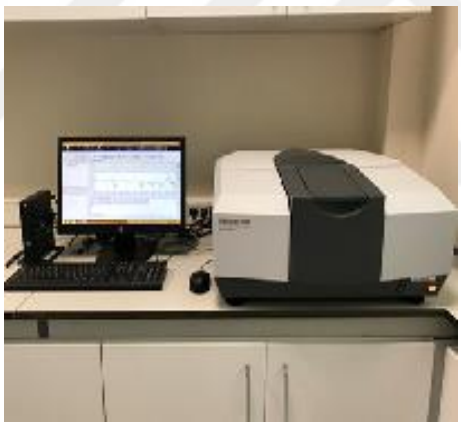
Şekil 5.1 a. Retsch marka agat havan, b. Fritsch marka elek

Lantan ve bor kaynakları üretim aşamasında kullanılmadan önce PANanalytical marka X-Ray Difraktometre (XRD) cihazında (Şekil 5.2) 45kV ve 40mA parametrelerinde Cu-Kα tüpünde elde edilen X-Ray ışınlarla kimlik tespitleri yapılmıştır.



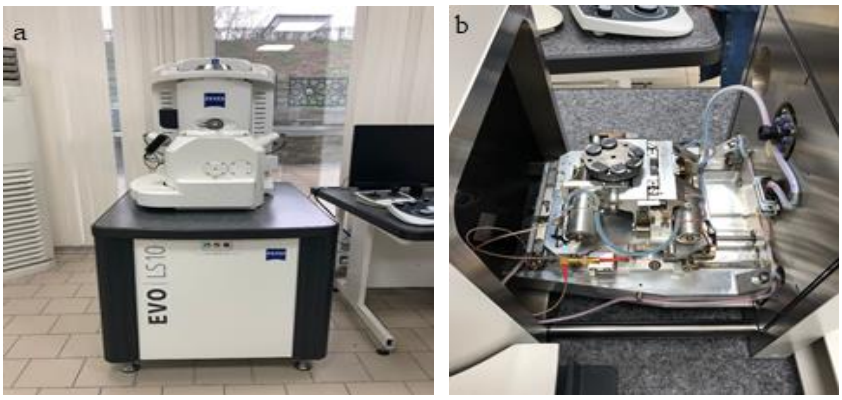
Şekil 5.2 X-Işını Kırınımı Cihazı

Karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amacıyla Shimadzu IRPrestige-21 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japonya) (Şekil 5.3) cihazı kullanılmış olup, 3650 – 650 cm^{-1} ölçüm aralığında, infrared bölge altında kendilerine ait özel bantları tespit edilmiştir.



Şekil 5.3 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi

Son olarak hammaddelerin SEM cihazında yüzey morfolojileri belirlenmiştir. Zeiss EVO LS10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 5.4) ile yapılan analizler 10 kV'de gerçekleşmiştir. Secondary Elektron cihazı detektör olarak seçilip, yapılan analizlerde büyütme oranı 20.000-10.000-5.000-1.000 oranlarında gerçekleştirilmiştir.



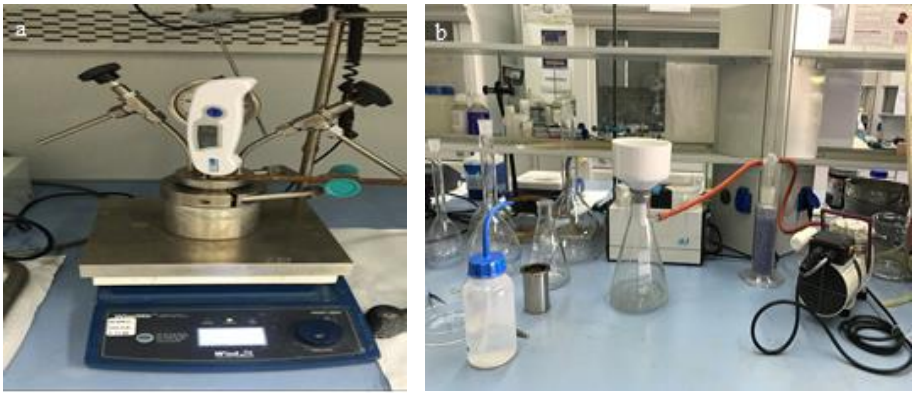
Şekil 5.4 a. SEM cihazı b. Cihaza numune koyma aşaması

5.2 Üretim Prosesi

5.2.1 Hidrotermal Üretim

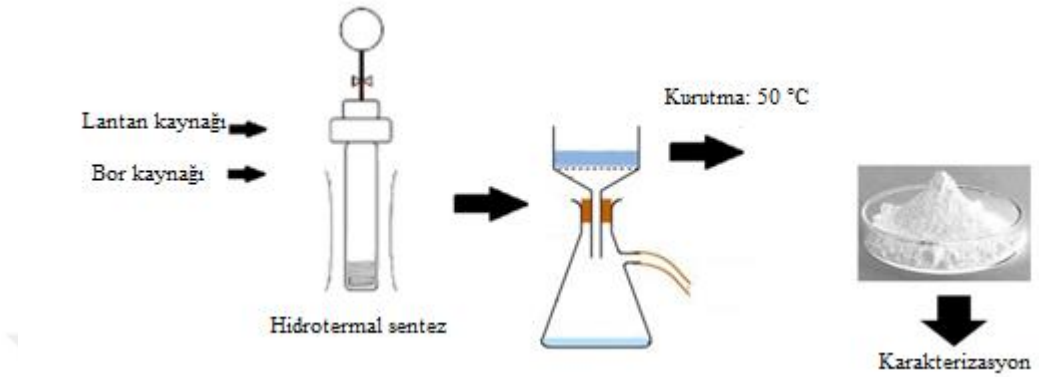
<u>Set 1:</u> Lantan kaynağı olarak Lantan (III) hidroksit $La(OH)_3$ ve bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3) kullanılarak L/B 1:3, 1:2, 1, 2, 3 mol oranlarında ön denemeler yapılmıştır.

Ön denemelerde ilk olarak 50 ml'lik saf su içinde Lantan (III) hidroksit $La(OH)_3$ ve borik asit (H_3BO_3) çözündürülmüştür. Deneyler paslanmaz teflon reaktörde gerçekleştirilirken (Şekil 5.5a) reaksiyon sıcaklıkları sıcaklık kontrol ünitesi ile 180 °C'de sabit tutulmuştur. Reaktörün karıştırma hızı 500 rpm'dir. Ön denemeler için 8 saatlik reaksiyon süresi seçilmiştir. Reaksiyon süresinin bitiminde reaktördeki ürünler saf su ile yıkanarak vakumlu süzgeç ile süzülmüş (Şekil 5.5b) ve filtre kağıdının üzerinde kalan numunenin kuruması için etüvde 50 °C'de kurutulmaya bırakılmıştır.



Şekil 5.5 a. Paslanmaz teflon reaktör b. Vakumlu süzme işlemi

Kuruyan numuneler ambalajlanarak analiz için hazır hale getirilmiştir. Deneylerde kullanılan saf su “Human Power I+” marka su arıtma sistemi ile elde edilmiş ve iletkenlik değeri 18.3 mΩ.cm olarak ölçülmüştür. Üretim prosedürü Şekil 5.6’da gösterilmiştir.

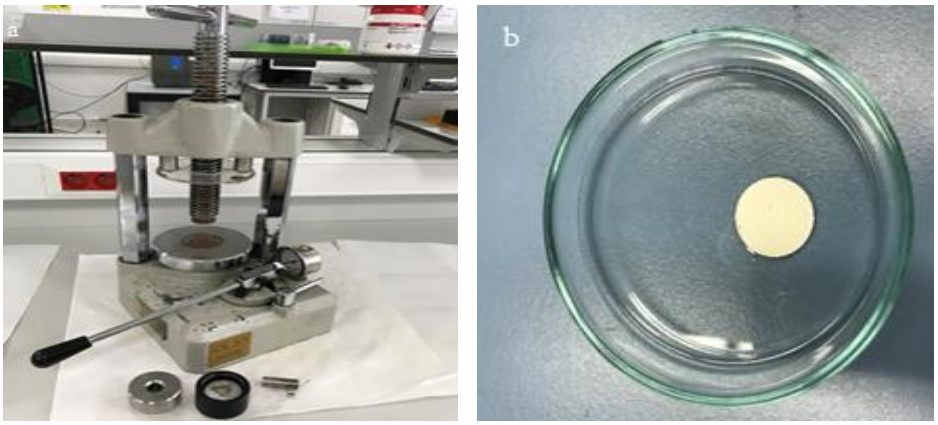


Şekil 5.6 Üretim prosedürü

Elde edilen analiz sonuçlarına göre Set 1 yeterli dönüşüm sağlayamadığından deneylere Set 2 ile devam edilmesine karar verilmiş olup, kalsinasyon işlemi Set 2 ile sentezlenmiş ürünlere uygulanmıştır. Sıcaklık, reaksiyon süresi ve kapayıcı ajan parametrelerinin kalsinasyon öncesi ve sonrası ürünlere olan etkisi incelenmiştir.

Set 2: Lantan kaynağı olarak 2,15 g lantan nitrat $La(NO_3)_3$ ve bor kaynağı olarak 2,86 g boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$) kullanılarak denemelere devam edilmiştir.

50 ml’lik saf su içinde lantan nitrat ve boraks çözündürülmüş, istenen pH değerini ayarlamak için HNO_3 ve NaOH çözeltilerinden yararlanılmıştır. Deneyler paslanmaz teflon reaktörde gerçekleştirilirken reaksiyon sıcaklıkları sıcaklık kontrol ünitesi ile belirlenen sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Reaktörün karıştırma hızı 500 rpm’dir. Belirlenen reaksiyon süresinin bitiminde reaktördeki ürünler saf su ile yıkanarak vakumlu süzgeç ile süzülmüş ve filtre kağıdının üzerinde kalan numunenin kuruması için etüvde 50 °C’de kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler kuru halde tartımlarının ardından homojen karıştırılıp Manfredi marka OL57 model pres cihazında (Şekil 5.7a) 100 bar basınç altında 2 dakika boyunca tutulmuş ve pellet (Şekil 5.7b) haline getirilmiştir.



Şekil 5.7 a. Manfredi marka OL57 model hidrolik pres b. Pellet

Pellet haline gelen numuneler Protherm MOS180/4 model yüksek sıcaklık fırınında (Şekil 5.8) argon gazı inert ortamında 1000 °C'de (10 °C/dk hızla) 2 saat kalsine edilmiştir. Ardından oluşan ürünler agat havan içerisinde öğütülmüştür. Öğütülen numuneler ambalajlanarak analize hazır hale getirilmiştir.



Şekil 5.8 a. Yüksek sıcaklık fırını, b. Fırın içindeki numuneler

Lantan borata farklı kapayıcı ajanlar ilave edilerek üretim yapılmaya devam edilmiştir. Lantan kaynağı olarak 2,15 g lantan nitrat, bor kaynağı olarak 2,86 g boraks kullanılmış, üretim sırasında reaksiyon sıcaklığı 180 °C'de tutulmuş, 4 saat reaksiyon süresinde üretimler gerçekleştirilmiştir. Kapayıcı ajan olarak sırasıyla trietilenamin, oleik asit, CTAB ve PVP kullanılmıştır. Üretim sırasında trietilenamin ve PVP direkt 1 ml çekilip ilave edilirken, 1 ml oleik asit 5 ml bütanol içinde çözülerek ve 0.1 g CTAB 10 ml bütanol içinde çözülerek ilave edilmiştir. Reaksiyon süresinin bitiminde reaktördeki ürünler saf su ile yıkanarak vakumlu süzgeç ile süzülmüş ve filtre kağıdının üzerinde kalan numunenin kuruması için

etüvde 50 °C'de kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan numuneler kuru halde tartımlarının ardından homojen karıştırılıp Manfredi marka OL57 model pres cihazında 100 bar basınç altında 2 dakika boyunca tutulmuş ve pellet haline getirilmiştir. Pellet haline gelen numuneler Protherm MOS180/4 model yüksek sıcaklık fırınında argon gazı inert ortamında 1000 °C'de (10 °C/dk hızla) 2 saat kalsine edilmiştir. Ardından oluşan ürünler agat havan içerisinde öğütülmüştür. Öğütülen numuneler ambalajlanarak analize hazır hale getirilmiştir.

6
DENEYSEL SONUÇLAR

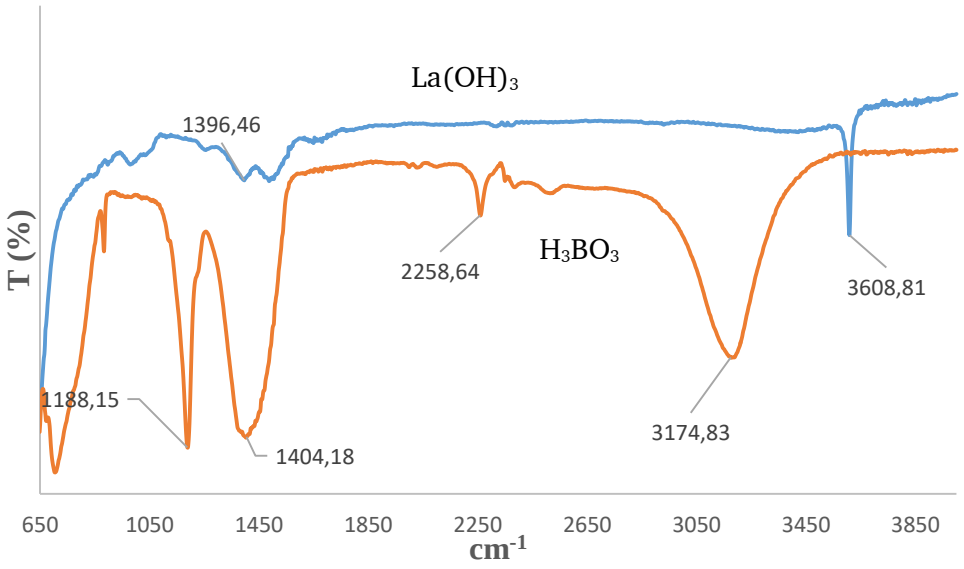
6.1 Hammaddelerin Karakterizasyon Sonuçları

Kullanılan hammaddelerin XRD sonuçları Tablo 6.1'de yer almaktadır. Kullanılan lantan kaynaklarından lantan hidroksit "01-083-2034" referans kodu ile "lantan hidroksit" olarak, borik asit "01-073-2158" referans koduyla "sassolit" olarak ve boraks "00-007-0277" referans koduyla "tinkalkonit" olarak belirlenmiştir.

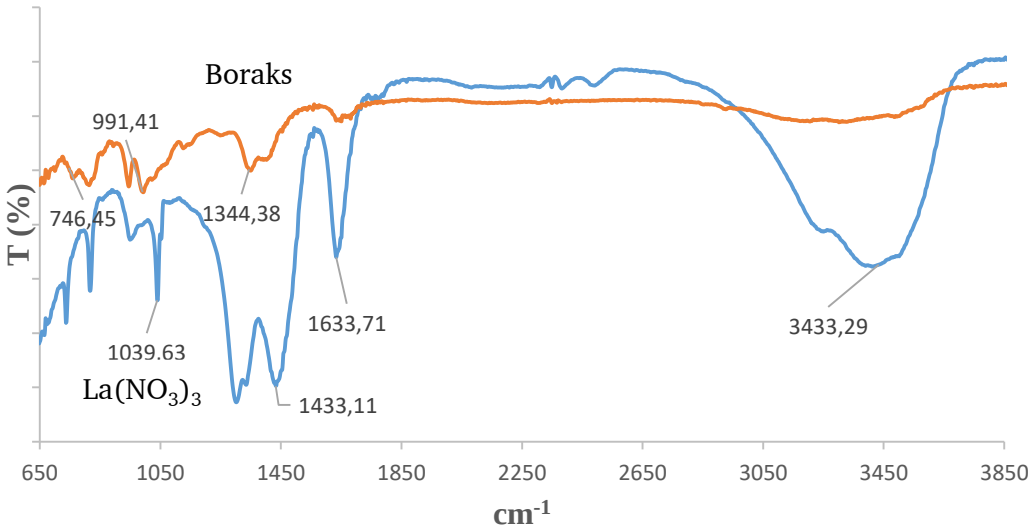
Tablo 6.1 Hammaddelerin XRD Sonuçları

Hammadde	Referans kodu	Mineral ismi	Mineral formülü	Skor
Lantan hidroksit	01-083-2034	Lantan Hidroksit	$La(OH)_3$	91
Borik asit	01-073-2158	Sassolite	H_3BO_3	41
Boraks	00-007-0277	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_75H_2O$	84

Üretim sürecinde kullanılan hammaddelerin FT-IR sonuçları Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de yer almaktadır.



Şekil 6.1 Set 1'de kullanılan hammaddelerin FT-IR spektrumu

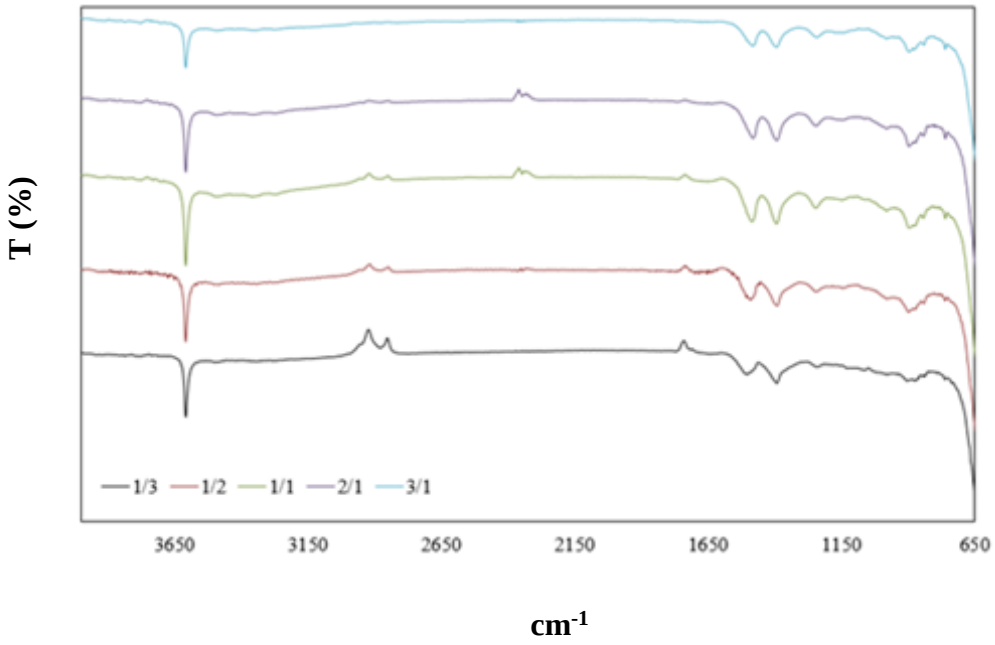


Şekil 6.2 Set 2'de kullanılan hammaddelerin FT-IR spektrumu

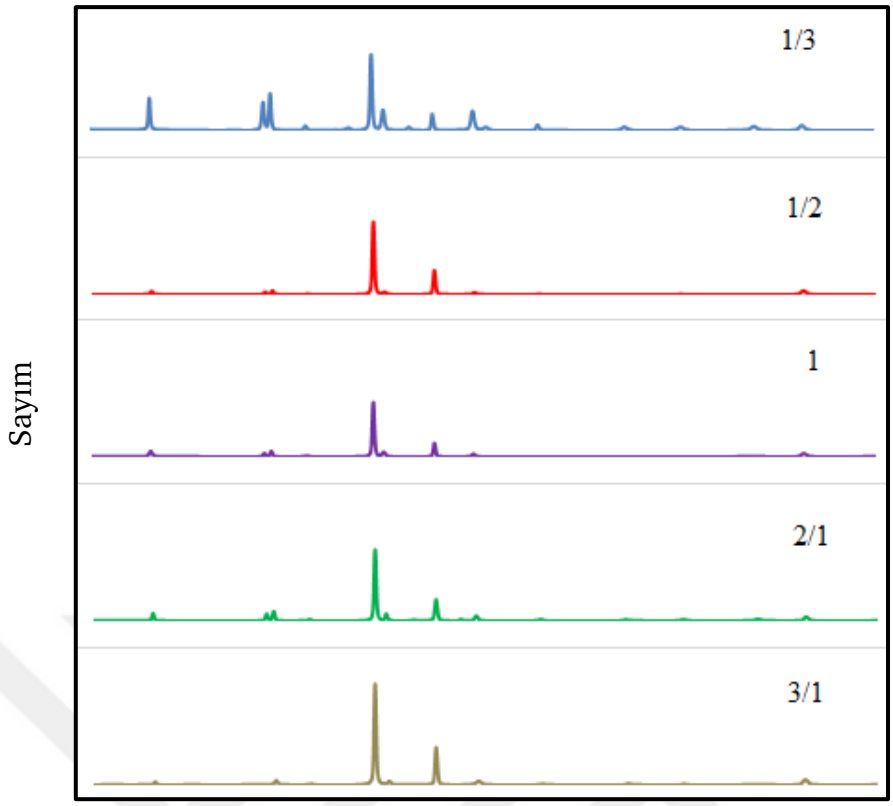
FT-IR spektrumları incelendiğinde hammaddelerin karakteristik bantları; $La(OH)_3$, H_3BO_3 ve $Na_2B_4O_7 5H_2O$ olarak bulunmuştur.

6.2 Sentezlenen Ürünlerin Sonuçları

Set 1 kullanılarak L/B 1:3, 1:2, 1, 2, 3 mol oranlarında sentezlenen ürünlerin FT-IR sonuçları Şekil 6.3'te verilmiştir.



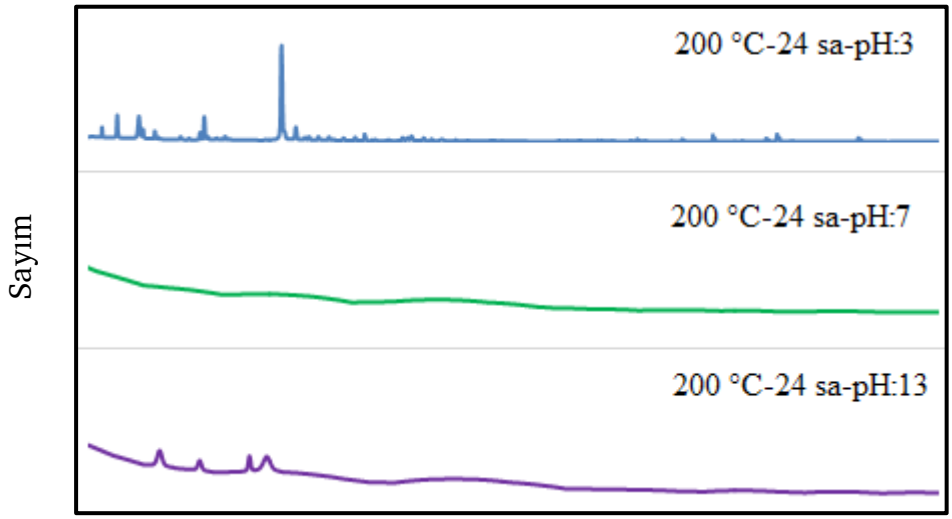
Şekil 6.3 Set-1 FT-IR spektrumu



Şekil 6.4 Set 1 XRD sonuçları

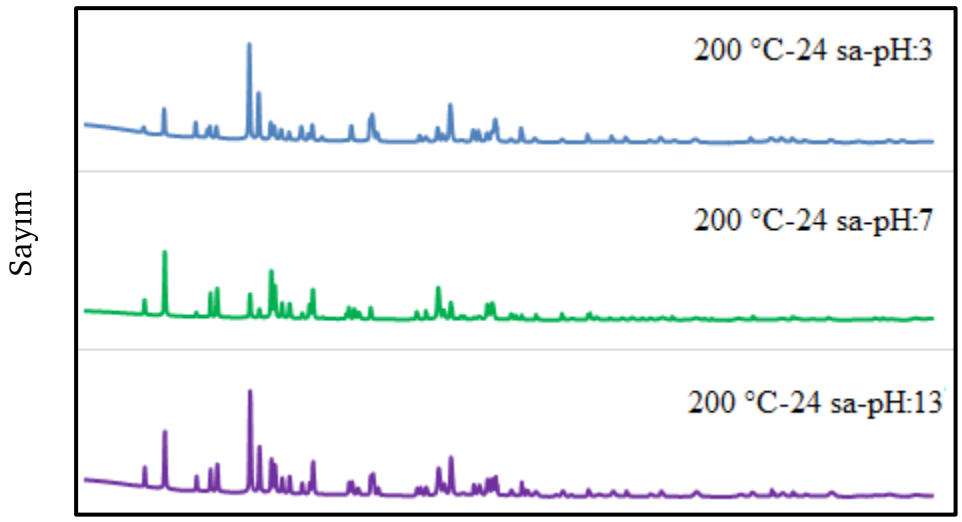
Üretilen lantan borat numunelerine ait FT-IR spektrumları Şekil 6.3'te ve XRD paternleri Şekil 6.4'te görülmektedir. Buna göre, 1600 cm^{-1} üzerinde ortaya çıkan pik, mineralin yapısındaki serbest H_2O'dan meydana gelmektedir. Metal boratlarda 1600 cm^{-1}'den daha düşük piklerin, üç ($B_{(3)}$-O) ve dört ($B_{(4)}$-O) koordinatlı borun simetrik ve asimetrik gerilmesi sebebiyle oluştuğu saptanmıştır. 1600 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} arasında üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. 1300 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} arasında bor, oksijen ve hidrojen (δ (B – O – H)) arasında gerilme mevcuttur. 1100 cm^{-1} ve 950 cm^{-1} arasında dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesi görülmektedir. Üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) simetrik gerilmesi yaklaşık 900 cm^{-1}'de yer alırken, dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) simetrik gerilmesi yaklaşık 800 cm^{-1}'de görülmüştür. 800 cm^{-1}'in altındaki gerilme değerleri genellikle δ(B – O – H) ile ilişkilidir.

6.2.1 XRD Sonuçlarına pH Etkisi



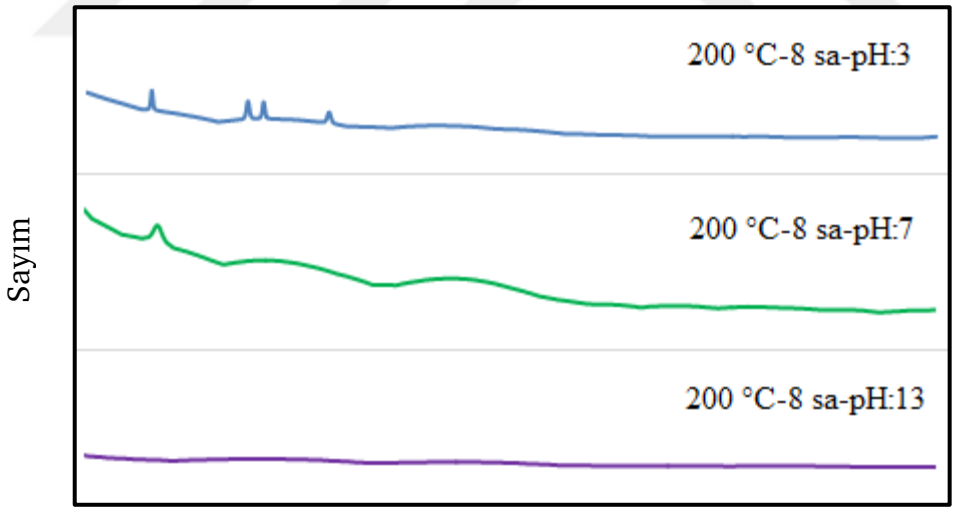
Şekil 6.5 Set-2 200 °C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri

200 °C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri incelendiğinde nötr ve bazik koşullarda amorf bir yapının oluştuğu, asidik koşullarda ise yapının kristale dönüştüğü gözlemlenmiştir.

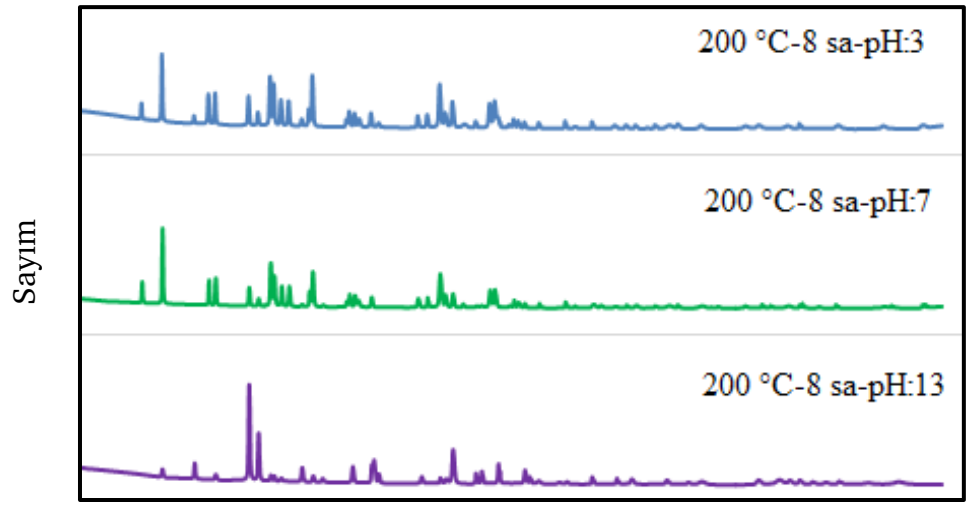


Şekil 6.6 Set-2 200 °C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri

200 °C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde 200 °C-24 sa-pH:3'te gerçekleşen üretimde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 48, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 68 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-24 sa-pH:7'de gerçekleşen üretimde 00-023-1140 referans koduna sahip $La(BO_2)_3$, 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. $La(BO_2)_3$ için en yüksek XRD skorunun 48, LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 46, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 29 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-24 sa-pH:13de gerçekleşen üretimde ise pH:7'ye benzer şekilde 00-023-1140 referans koduna sahip $La(BO_2)_3$, 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. $La(BO_2)_3$ için en yüksek XRD skorunun 38, LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 31, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 37 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.7 Set-2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri

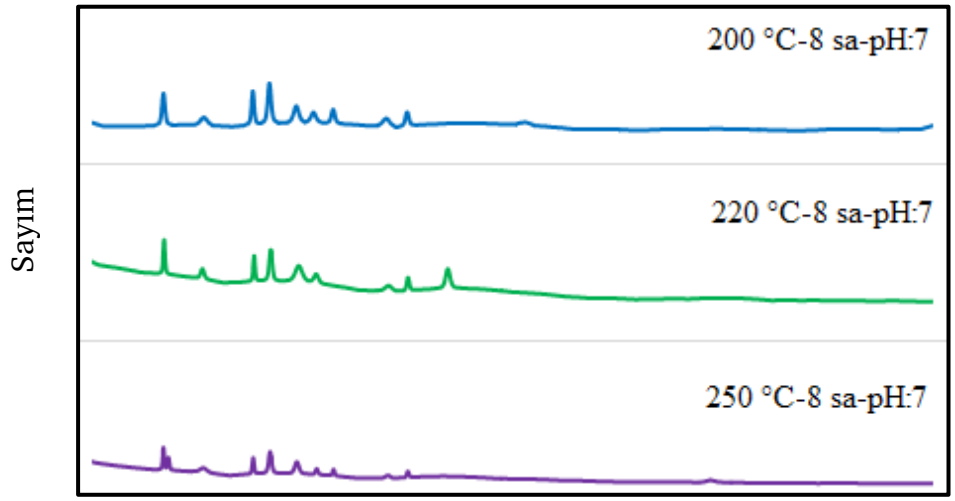


Şekil 6.8 Set-2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri

200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde 200 °C-8 sa-pH:3'te gerçekleşen üretimde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 76, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 44 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-8 sa-pH:7'de gerçekleşen üretimde 00-023-1140 referans koduna sahip $La(BO_2)_3$, 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. $La(BO_2)_3$ için en yüksek XRD skorunun 60, LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 58, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 27 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-8 sa-pH:13'te gerçekleşen üretimde ise pH:3'e benzer şekilde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 oluşumu ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 13, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 58 olduğu belirlenmiştir.

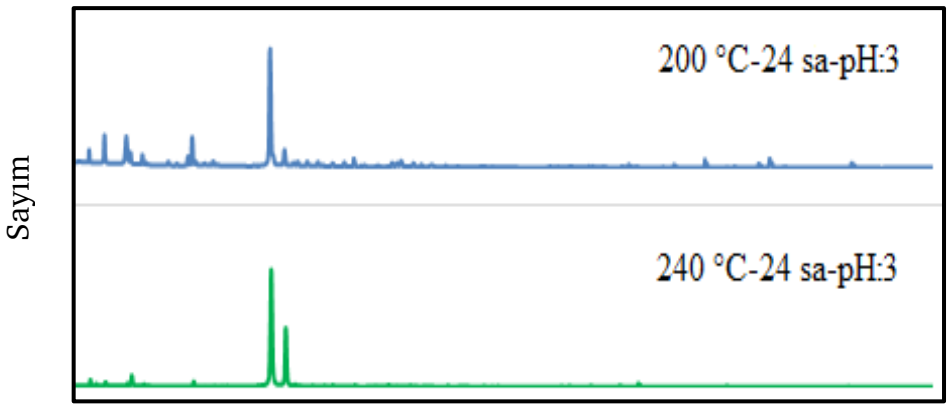
XRD analiz sonuçları incelendiğinde baziklikten asitliğe doğru kristalliğin arttığı görülmüştür.

6.2.2 XRD Sonuçlarına Sıcaklık Etkisi

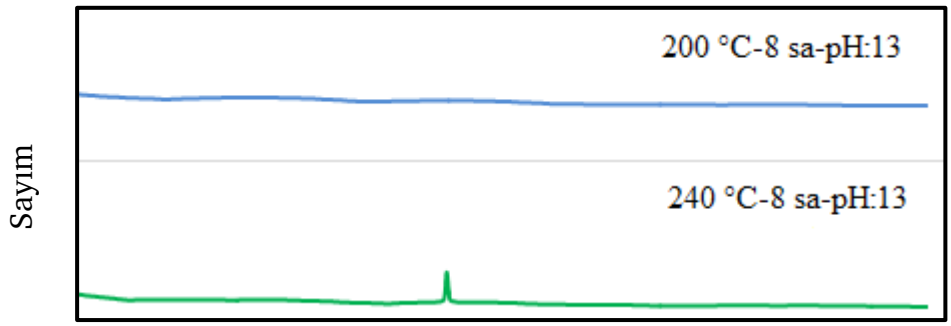


Şekil 6.9 Set-2 8 sa-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin XRD paternleri

XRD grafikleri incelendiğinde 200 °C-8 sa-pH:7'de gerçekleşen üretimde 00-023-1140 referans koduna sahip $La(BO_2)_3$, 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. $La(BO_2)_3$ için en yüksek XRD skorunun 60, LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 58, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 27 olduğu belirlenmiştir.



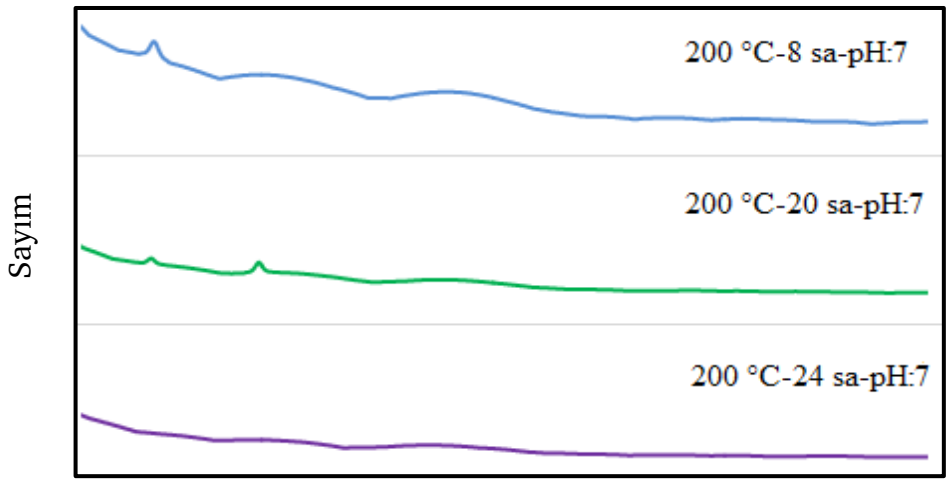
Şekil 6.10 Set-2 24 sa-pH:3'te gerçekleşen ürünlerin XRD paternleri



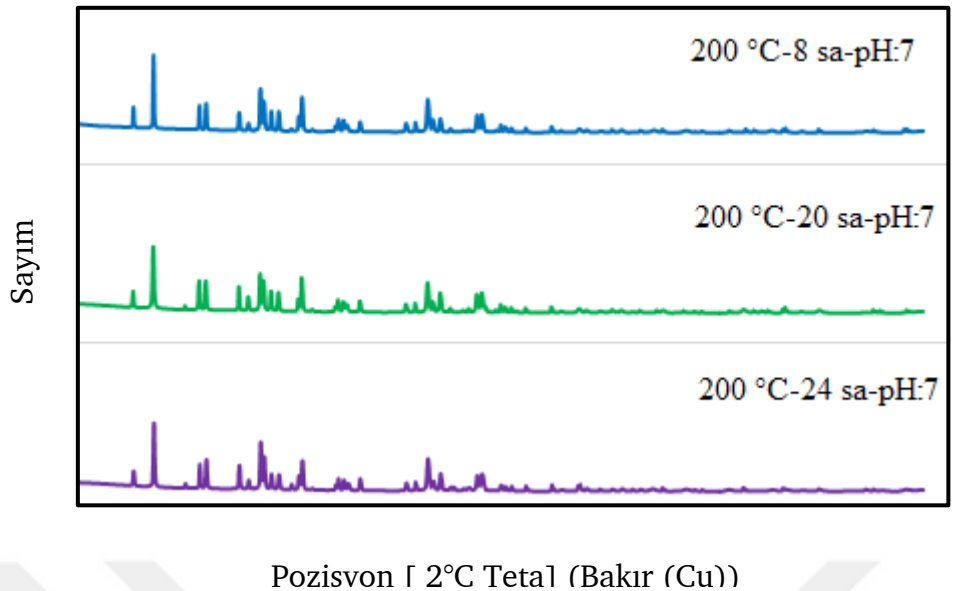
Şekil 6.11 Set-2 8 sa-pH:13'te gerçekleşen ürünlerin XRD paternleri

200 °C-24 sa-pH:3'te gerçekleşen üretimde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 48, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 68 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-8 sa-pH:13'te gerçekleşen üretimde ise 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 oluşumu ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 13, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 58 olduğu belirlenmiştir. XRD paternleri incelendiğinde sıcaklık artışının kristal oluşumunu arttırdığı görülmüştür.

6.2.3 XRD Sonuçlarına Süre Etkisi



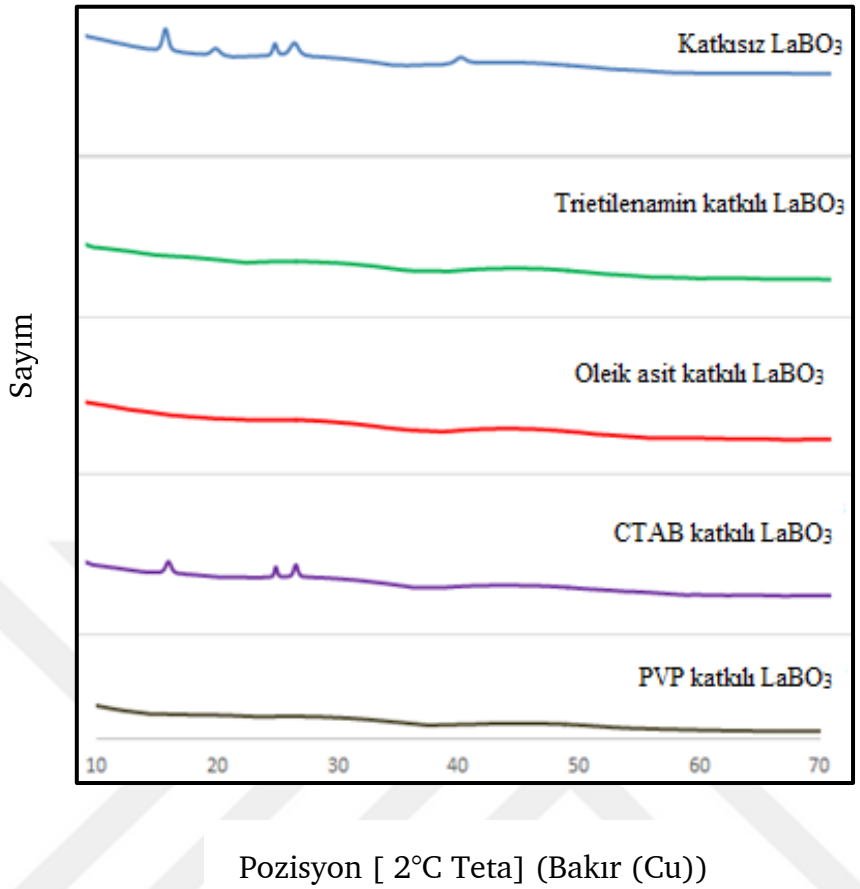
Şekil 6.12 Set-2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri



Şekil 6.13 Set-2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri

200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri incelendiğinde 200 °C-8 sa-pH:7'de gerçekleşen üretimde 00-023-1140 referans koduna sahip $La(BO_2)_3$, 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. $La(BO_2)_3$ için en yüksek XRD skorunun 60, LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 58, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 27 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-20 sa-pH:7'de gerçekleşen üretimde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 71, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 42 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-24 sa-pH:7'de gerçekleşen üretimde 00-023-1140 referans koduna sahip $La(BO_2)_3$, 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. $La(BO_2)_3$ için en yüksek XRD skorunun 48, LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 46, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 29 olduğu belirlenmiştir. XRD paternleri incelendiğinde süre artışının kristal oluşumunu arttırdığı görülmüştür.

6.2.4 XRD Sonuçlarına Kapayıcı Ajan Etkisi



Şekil 6.14 Set-2 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon öncesi XRD paternleri

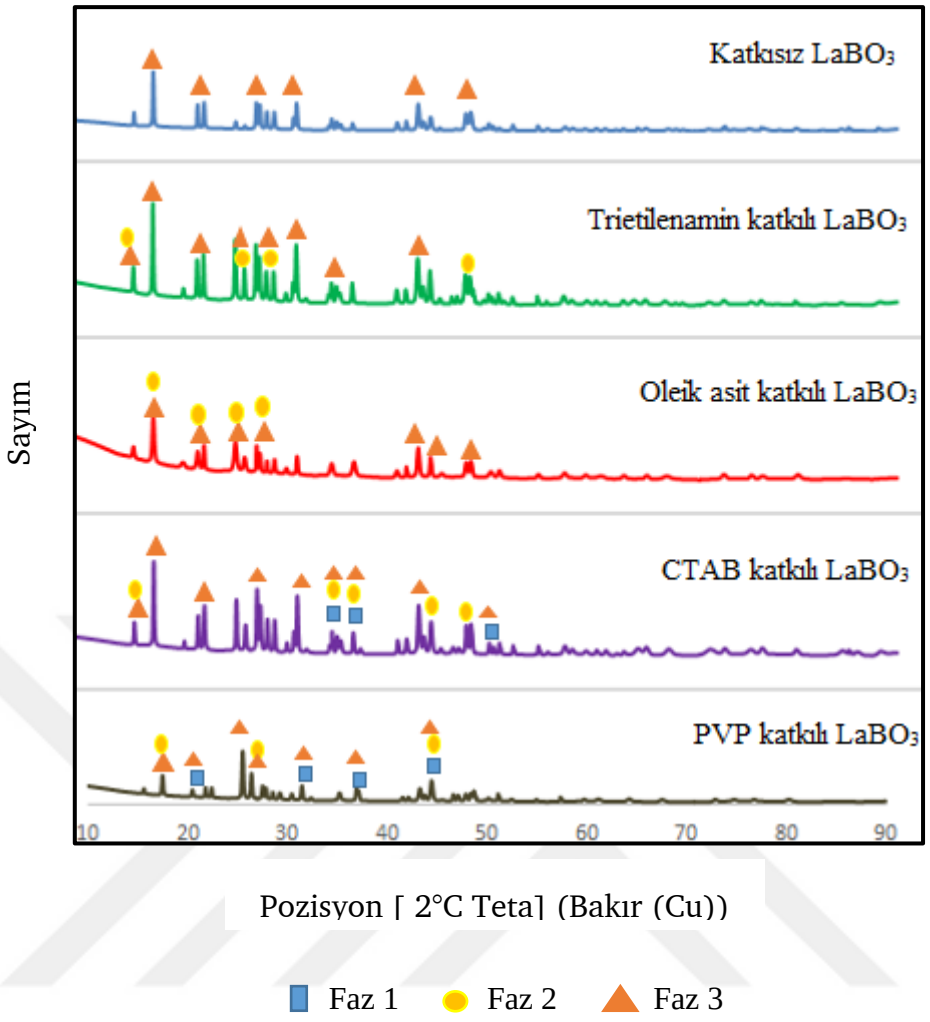
Kalsinasyon öncesi XRD grafikleri incelendiğinde amorf yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Tablo 6.2, üretilen lantan borat fazları için kristalografik verileri göstermektedir. $La(BO_2)_3$ (Faz1) ve LaB_3O_6 (Faz 3) kristal sistemi monoklinik, $LaBO_3$ (Faz 2) kristal sistemi ortorombiktir. Faz 1, Faz 2 ve Faz 3'ün referans kodları sırasıyla "00-023-1140", "00-012-0762" ve "01-073-1150"dir.

Tablo 6.2 Üretilen lantan borat fazları için kristalografik veriler

Mineral Kodu	Faz 1	Faz 2	Faz 3
Referans Kodu	00-023-1140	00-012-0762	01-073-1150
Mineral İsmi	Lantan Borat	Lantan Borat	Lantan Borat
Kimyasal Formül	$La(BO_2)_3$	$LaBO_3$	LaB_3O_6

Tablo 6.2 Üretilen lantan borat fazları için kristalografik veriler (devamı)

Molekül Ağırlığı (g/mol)	267.34	197.72	267.34
Kristal Sistem	Monoklinik	Ortorombik	Monoklinik
Uzay Grubu	12/a	Pnam	12/a
Uzay Grup No	15	62	15
Yoğunluk (g/cm^{-3})	4.22	5.30	4.22
a (Å)	7.9560	5.8720	7.9560
b (Å)	8.1610	8.2570	8.1610
c (Å)	6.4990	5.1070	6.4990
Alfa (°)	90.00	90.00	90.00
Beta (°)	93.63	90.00	93.63
Gama (°)	90.00	90.00	90.00

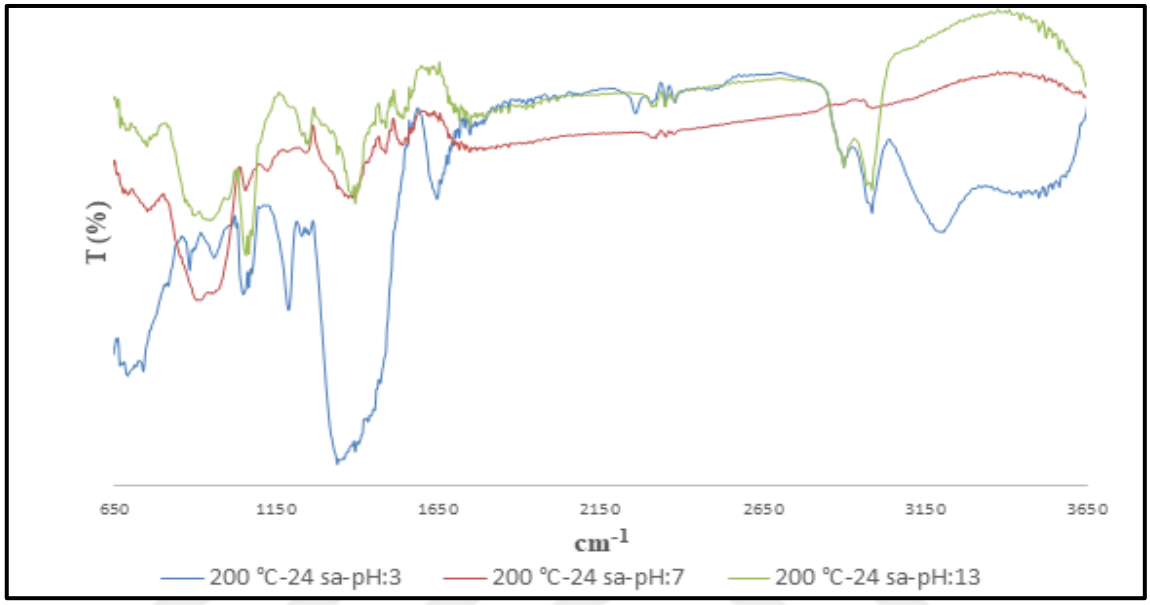


Şekil 6.15 Set 2 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon sonrası XRD paternleri

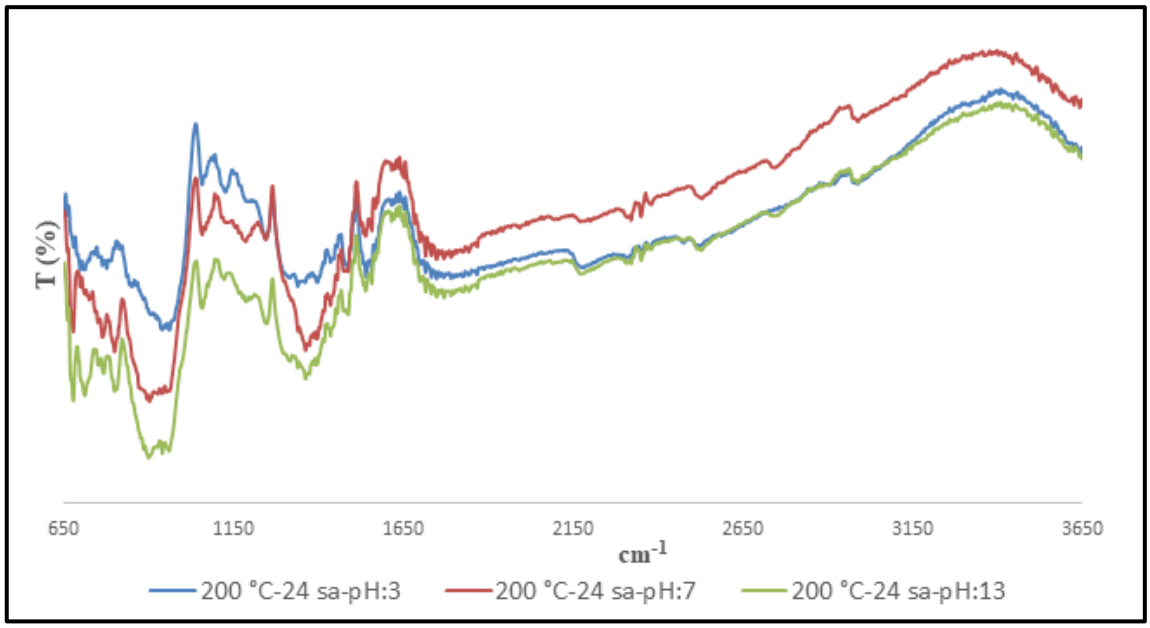
Şekil 6.15 kalsinasyon sonrası XRD paternlerini göstermektedir. Grafikler incelendiğinde katkısız $LaBO_3$ üretiminde sadece Faz 3 oluşumu gözlemlenmiştir ve Faz 3 kristal sistem olarak monokliniktir. Faz 3 için en yüksek XRD skoru 80'dir. Trietilenamin katkılı $LaBO_3$ üretiminde Faz 2 ve Faz 3 oluşumları gözlenmiştir. Faz 2 kristal sistem olarak ortorombik iken Faz 3 monokliniktir. Faz 2 için en yüksek XRD skoru 52 ve Faz 3 için en yüksek XRD skoru 74'tür. Oleik asit katkılı $LaBO_3$ üretiminde Faz 2 ve Faz 3 oluşumları gözlenmiştir. Faz 2 kristal sistem olarak ortorombik iken Faz 3 monokliniktir. Faz 2 için en yüksek XRD skoru 42 ve Faz 3 için en yüksek XRD skoru 56'dır. CTAB katkılı $LaBO_3$ üretiminde Faz 1, Faz 2 ve Faz 3 oluşumları gözlenmiştir. Faz 2, kristal sistem olarak ortorombik iken, Faz 1 ve Faz 3 monokliniktir. Faz 1 için en yüksek XRD skoru 58, Faz 2 için en

yüksek XRD skoru 37 ve Faz 3 için en yüksek XRD skoru 55'dir. PVP katkılı $LaBO_3$ üretiminde Faz 1, Faz 2 ve Faz 3 oluşumları gözlenmiştir. Faz 2, kristal sistem olarak ortorombik iken, Faz 1 ve Faz 3 monokliniktir. Faz 1 için en yüksek XRD skoru 69, Faz 2 için 68 ve Faz 3 için 54'tür.

6.2.5 FT-IR Sonuçlarına pH Etkisi

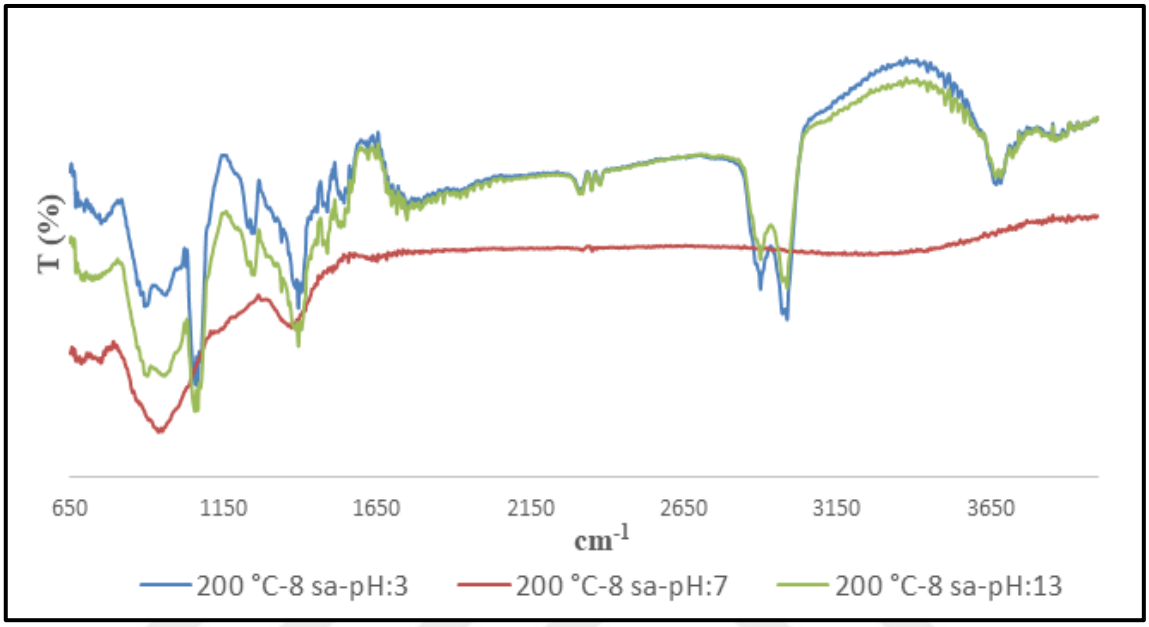


Şekil 6.16 Set-2 200°C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları

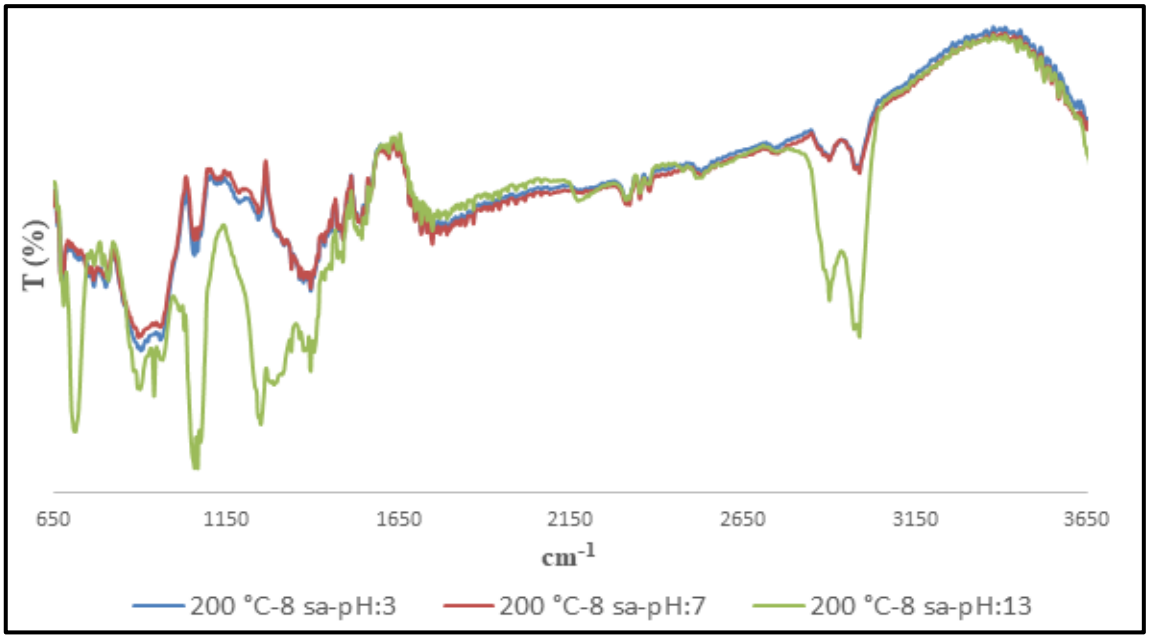


Şekil 6.17 Set-2 200°C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları

200°C-24 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları incelendiğinde 1150 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} arasında pH:3'te daha baskın şekilde üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesi oluşmuştur. Kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları incelendiğinde ise bu bant aralığındaki gerilmenin azaldığı gözlemlenmiştir.

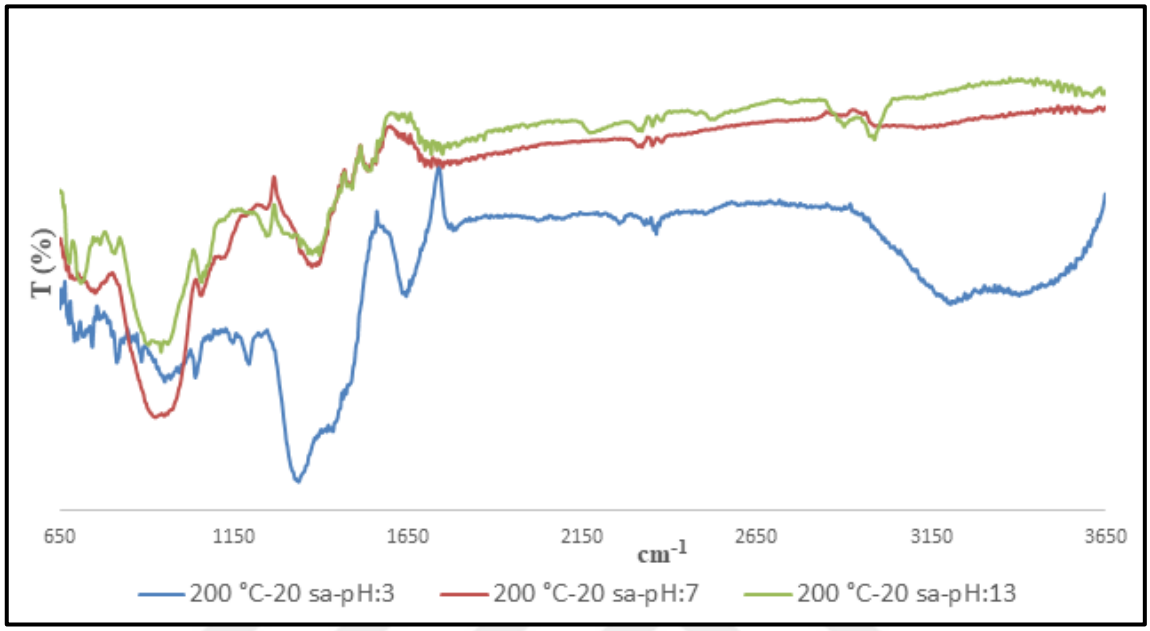


Şekil 6.18 Set 2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları

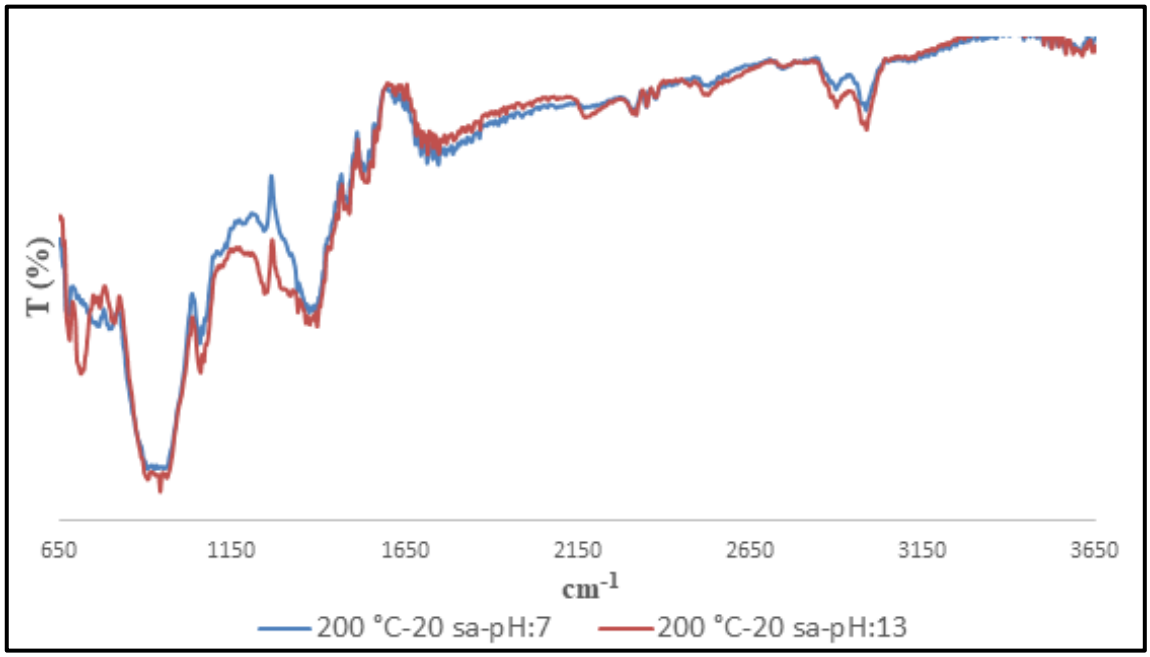


Şekil 6.19 Set 2 200 °C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları

200°C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları incelendiğinde 3650 cm^{-1} dalga boyunda pH:3 ve pH:13'te serbest H_2O'dan kaynaklı baskın pikler gözlemlenmektedir. Kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları incelendiğinde ise serbest H_2O'dan kaynaklı piklerin azaldığı belirlenmiştir.



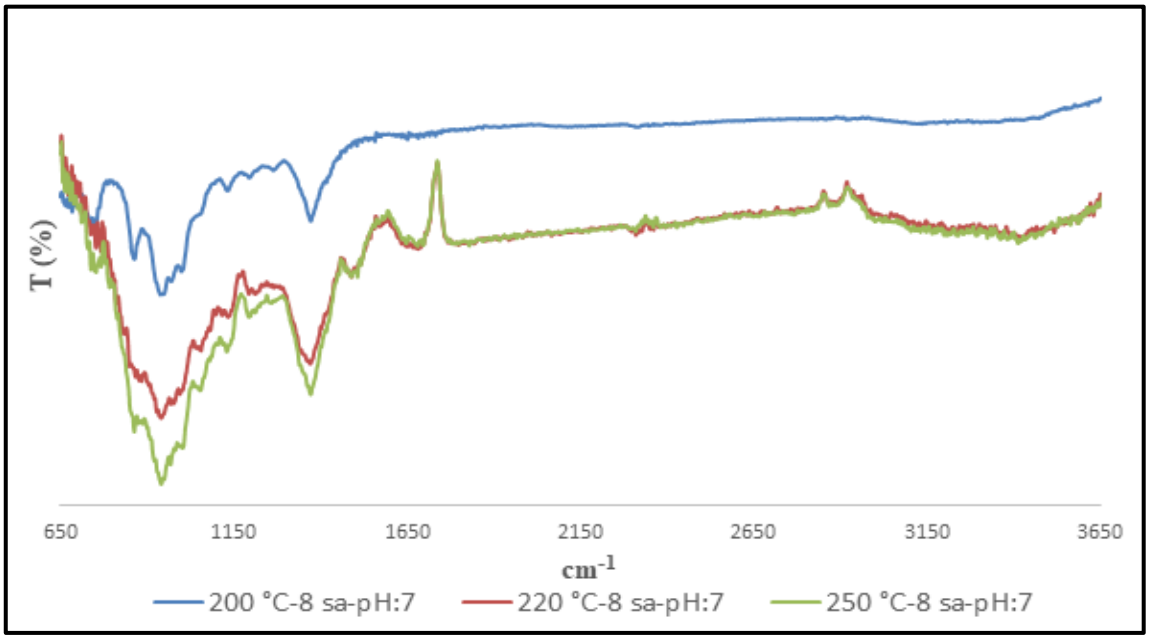
Şekil 6.20 Set 2 200 °C-20 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları



Şekil 6.21 Set 2 200 °C-20 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları

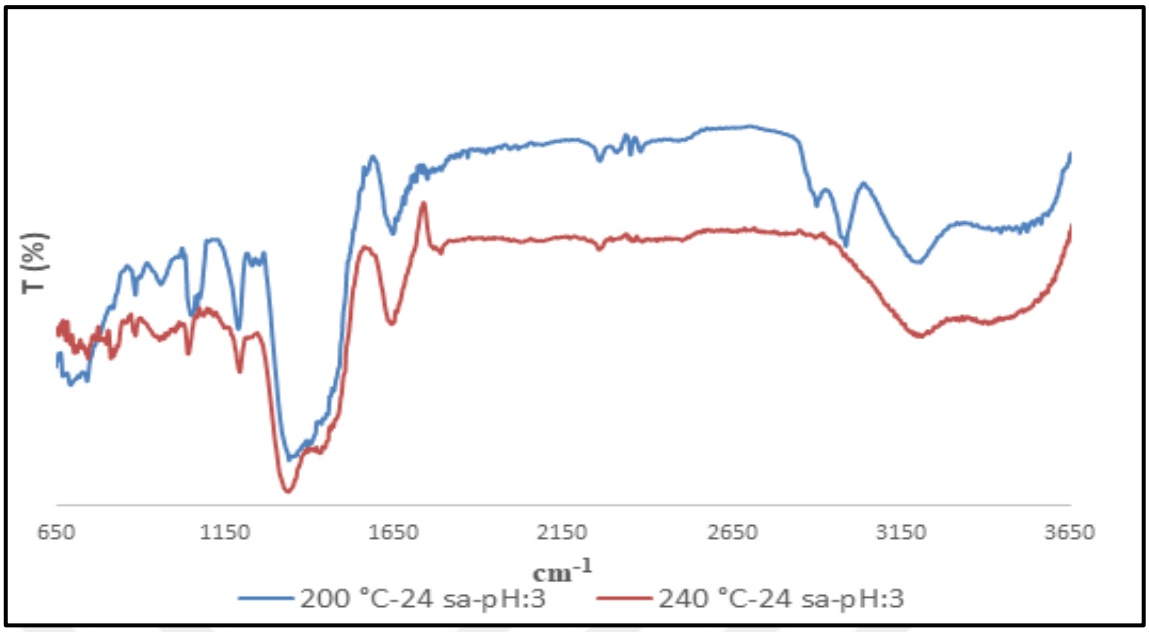
200°C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları incelendiğinde 650 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesi mevcuttur. 200°C-8 saatte gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları incelendiğinde ise 650 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesinin arttığı gözlemlenmektedir. 200 °C-20 sa-pH:3'te gerçekleşen üretim kalsinasyon sırasında eriyip alümina ile birleştiğinden FT-IR analizi gerçekleştirilememiştir.

6.2.6 FT-IR Sonuçlarına Sıcaklık Etkisi



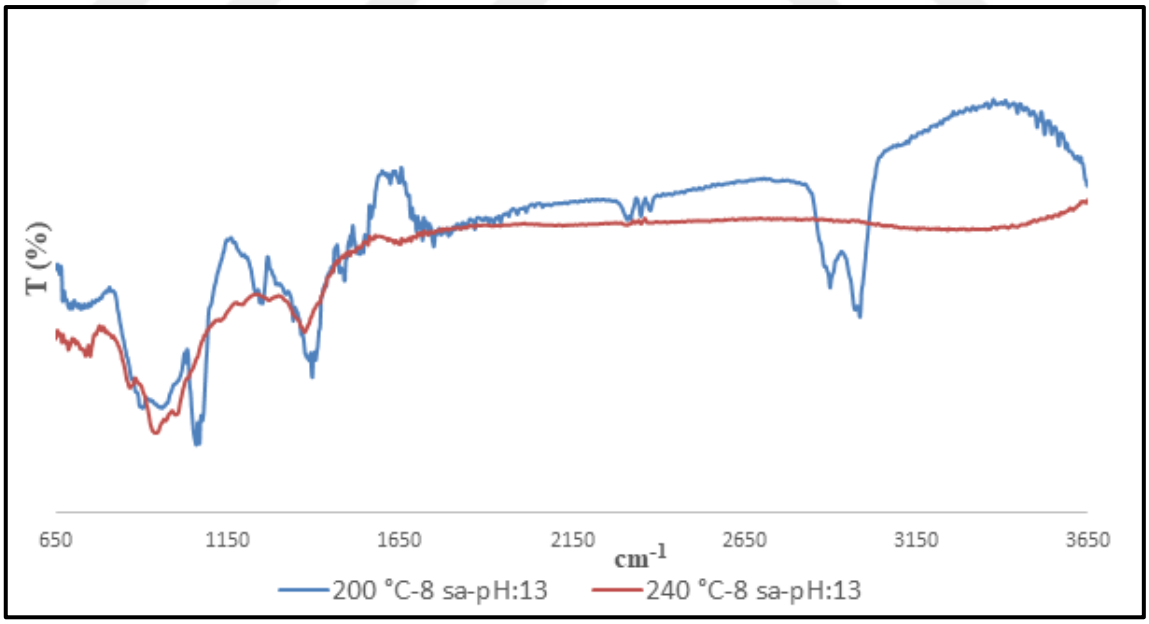
Şekil 6.22 Set 2 8 sa-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları

8 sa-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sıcaklık arttıkça 650 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesinin ve 1150 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} dalga boyunda üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesinin yükseldiği sonucuna ulaşılabilir.



Şekil 6.23 Set 2 24 sa-pH:3'te gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları

24 sa-pH:3'te gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sıcaklık arttıkça 1150 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} dalga boyunda üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesinin yükseldiği ve serbest H_2O'nun ortamdan uzaklaşmasına bağlı olarak 3150 cm^{-1} üzerindeki piklerinde azaldığı sonucuna ulaşılabilir.

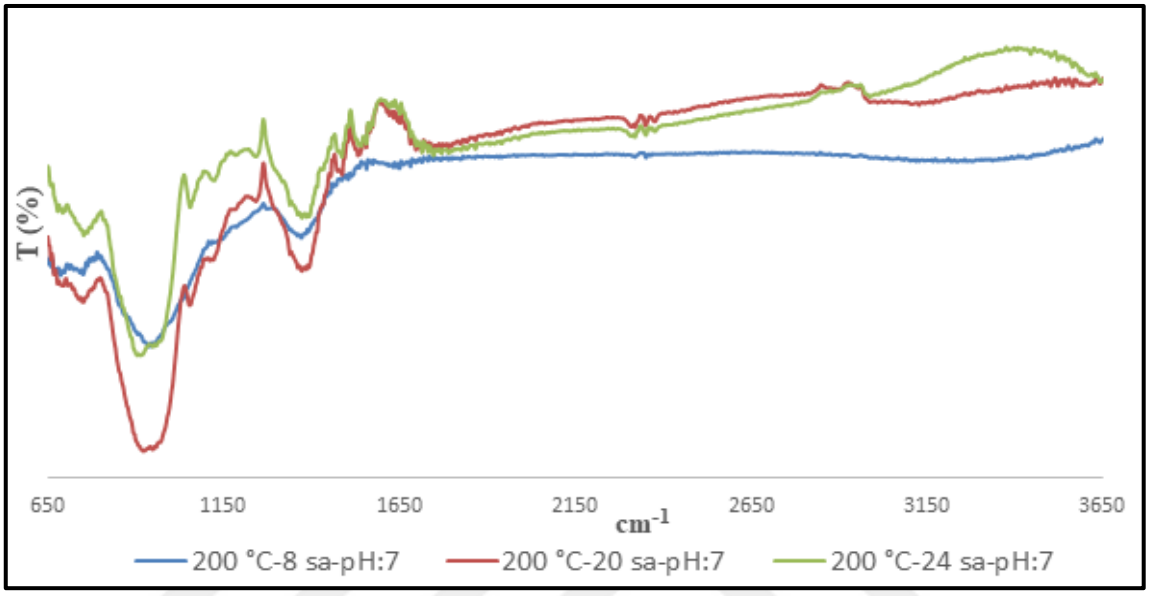


Şekil 6.24 Set 2 8 sa-pH:13'te gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları

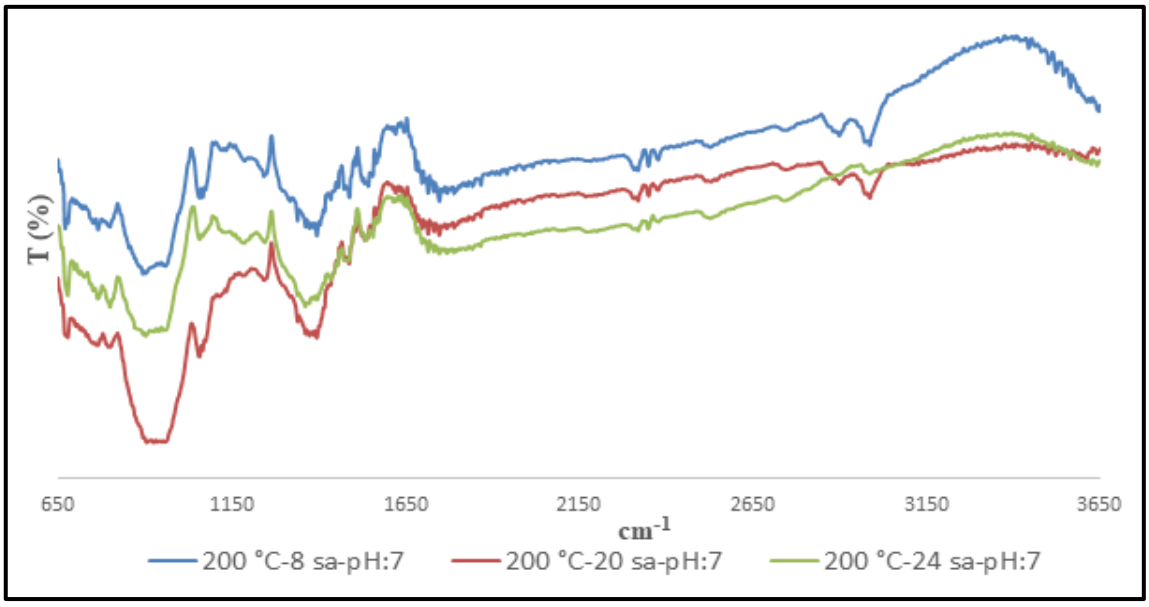
8 sa-pH:13'te gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak 650 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun

($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesinin, 1150 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} dalga boyunda üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesinin ve serbest H_2O'nun ortamdan uzaklaşmasına bağlı olarak 3150 cm^{-1} üzerindeki piklerinde azaldığı sonucuna ulaşılabilir.

6.2.7 FT-IR Sonuçlarına Süre Etkisi



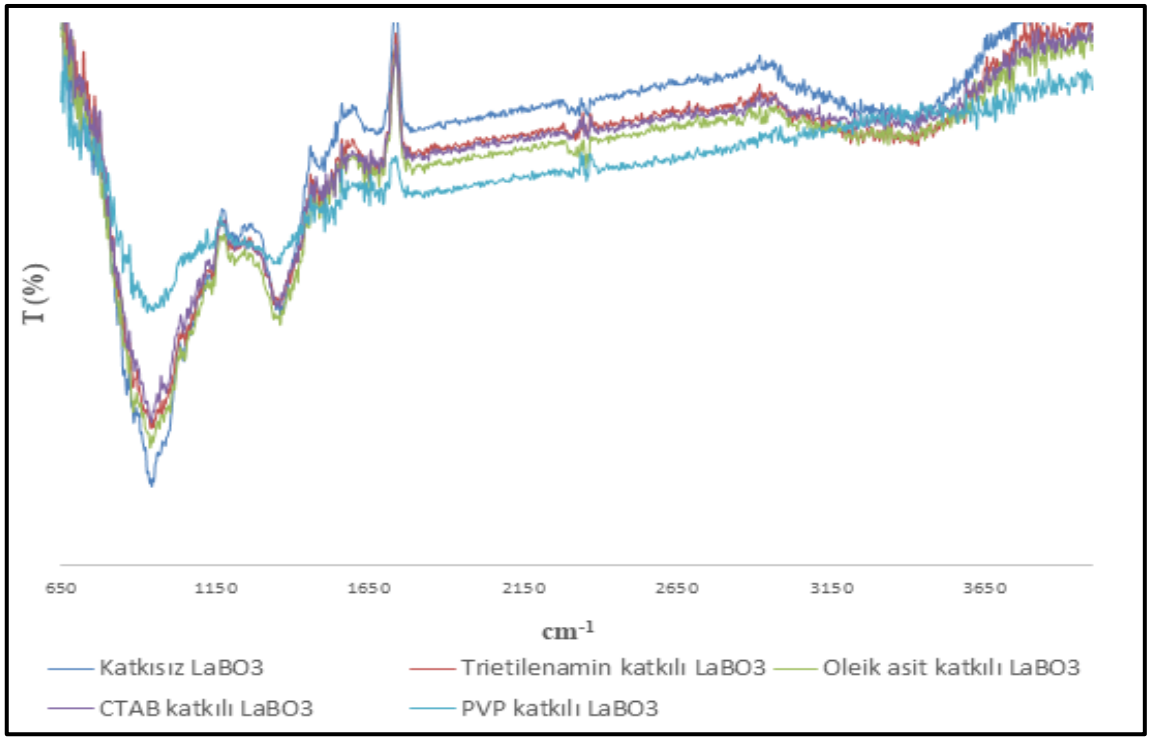
Şekil 6.25 Set 2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları



Şekil 6.26 Set 2 200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları

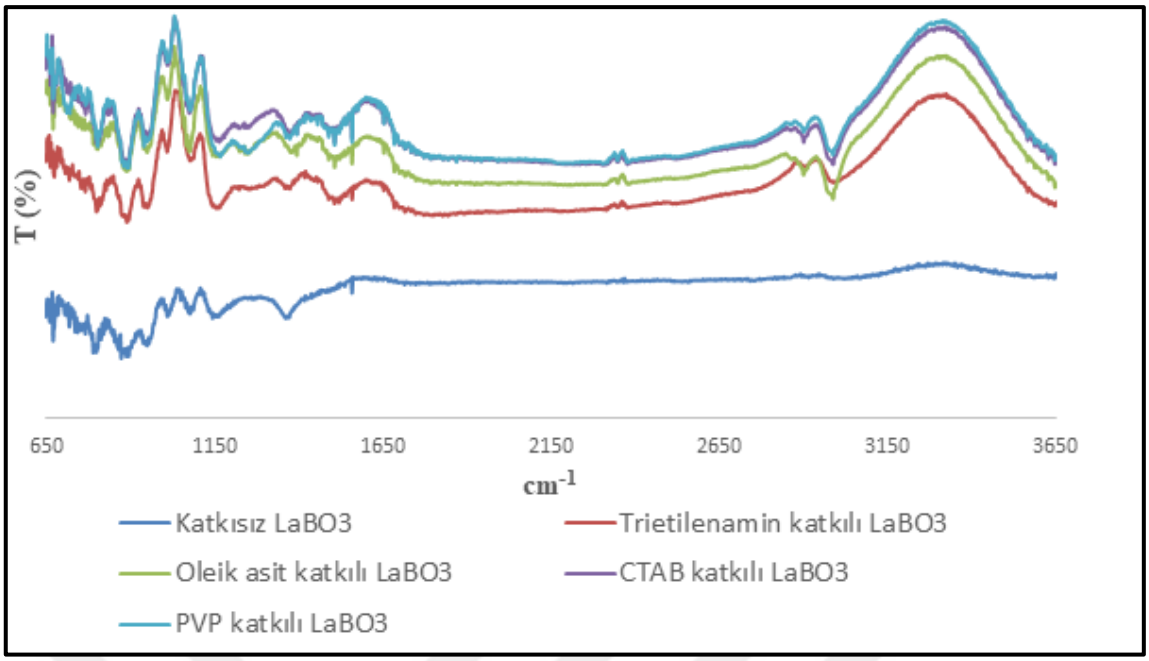
200 °C-pH:7'de gerçekleşen ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde süre artışına bağlı olarak 650 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesinin ve 1150 cm^{-1} ve 1650 cm^{-1} dalga boyunda üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesinin arttığı gözlemlenmiştir.

6.2.8 FT-IR Sonuçlarına Kapayıcı Ajan Etkisi



Şekil 6.27 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları

Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon öncesi FT-IR spektrumları incelendiğinde en yüksek gerilmelerin 650 cm^{-1} - 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesinde ve 1150 cm^{-1} -1650 cm^{-1} dalga boyunda üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesinde gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

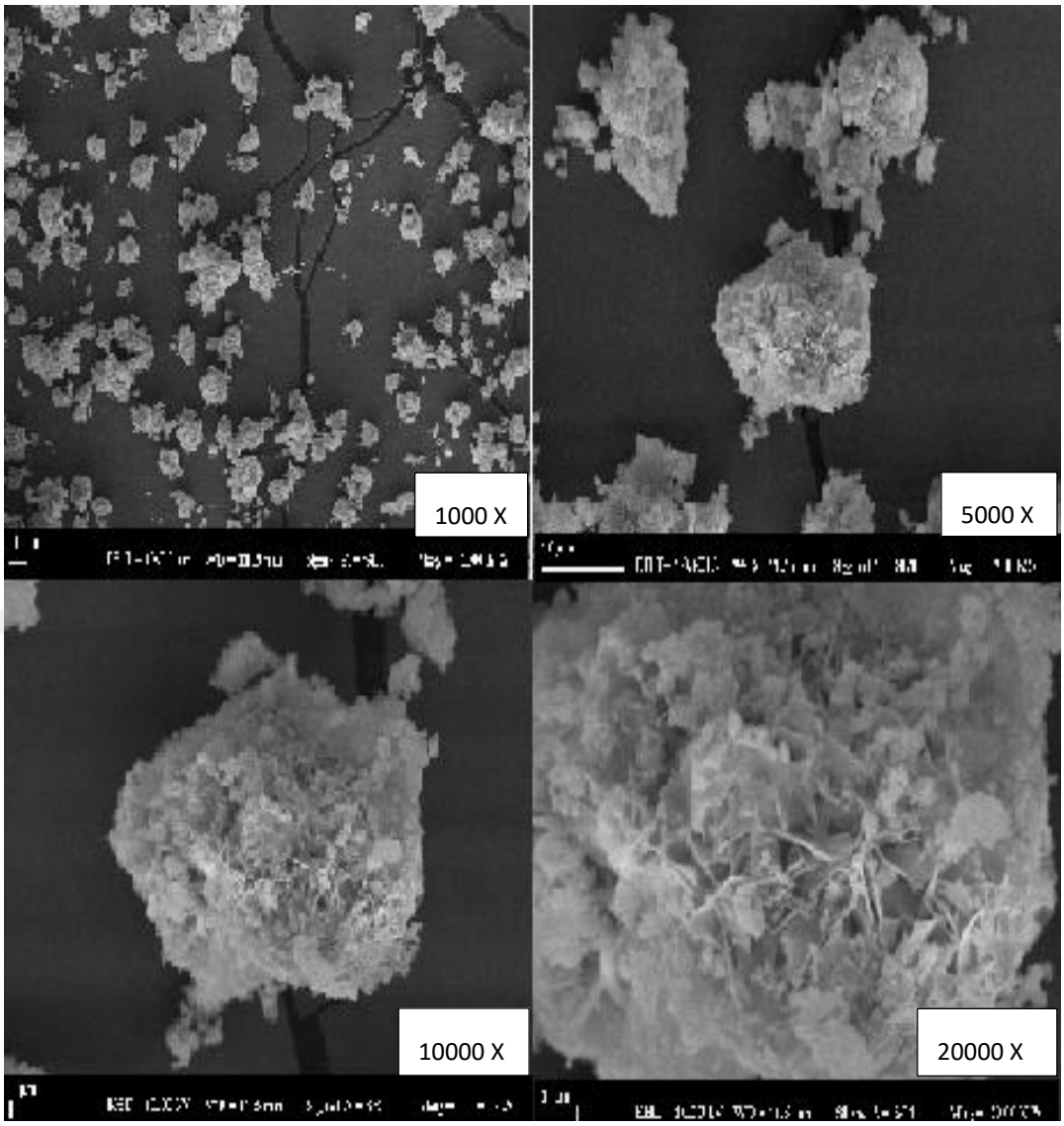


Şekil 6.28 Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları

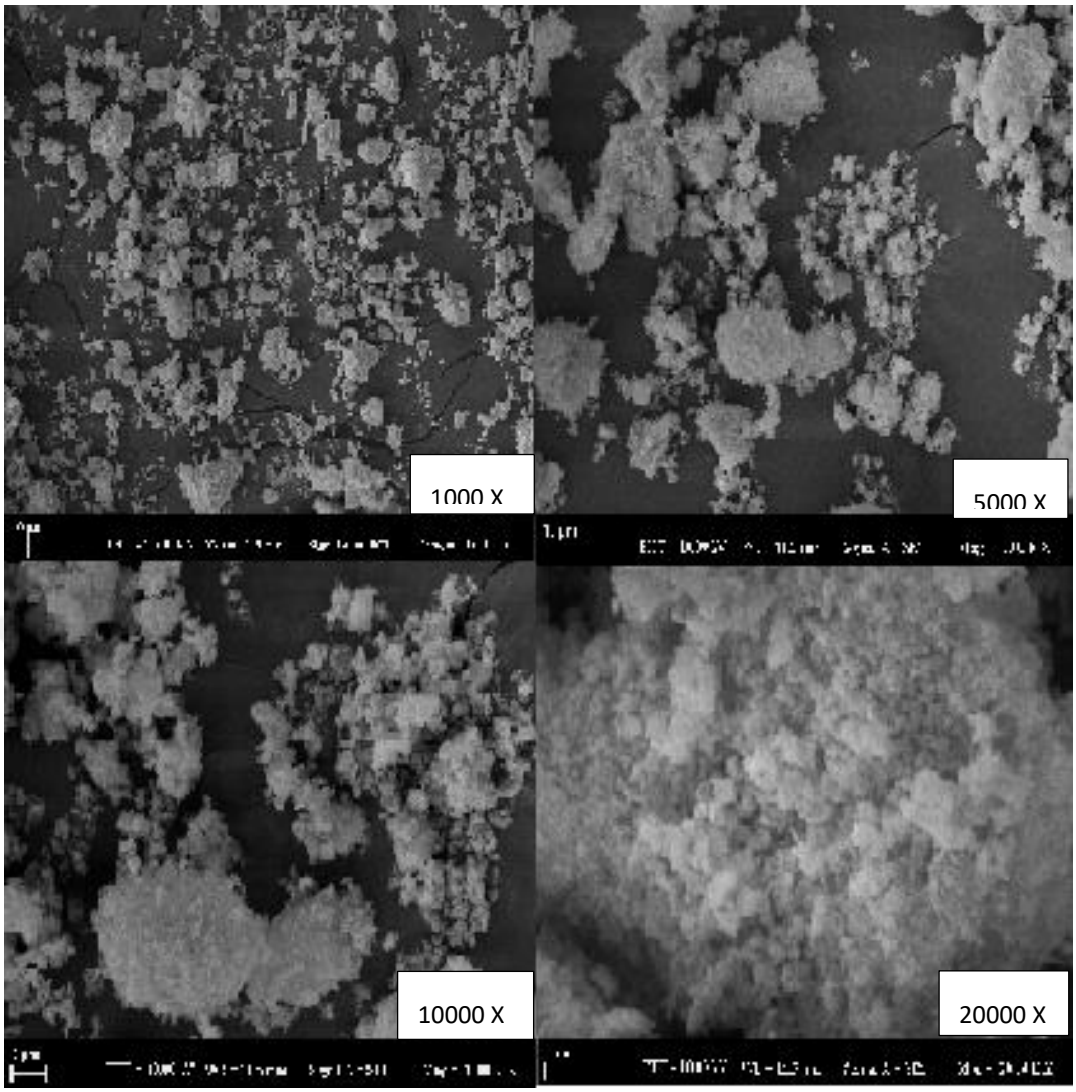
Kapayıcı ajan ilave edilmiş ürünlerin kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları incelendiğinde ise 650 cm^{-1} - 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesinin ve 1150 cm^{-1} -1650 cm^{-1} dalga boyunda üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesinin ortamdan kaybolduğu gözlemlenmiştir.

6.2.9 SEM Sonuçlarına Kapayıcı Ajan Etkisi

İlk olarak katkısız üretilmiş $LaBO_3$'ün SEM yüzey görüntüleri incelenmiş olup homojen olmayan, tabakalı bir görüntü elde edilmiştir. Tane boyutu 244.5 nm-300.1 nm aralığındadır. Aglomerasyon gözlemlenmiştir.

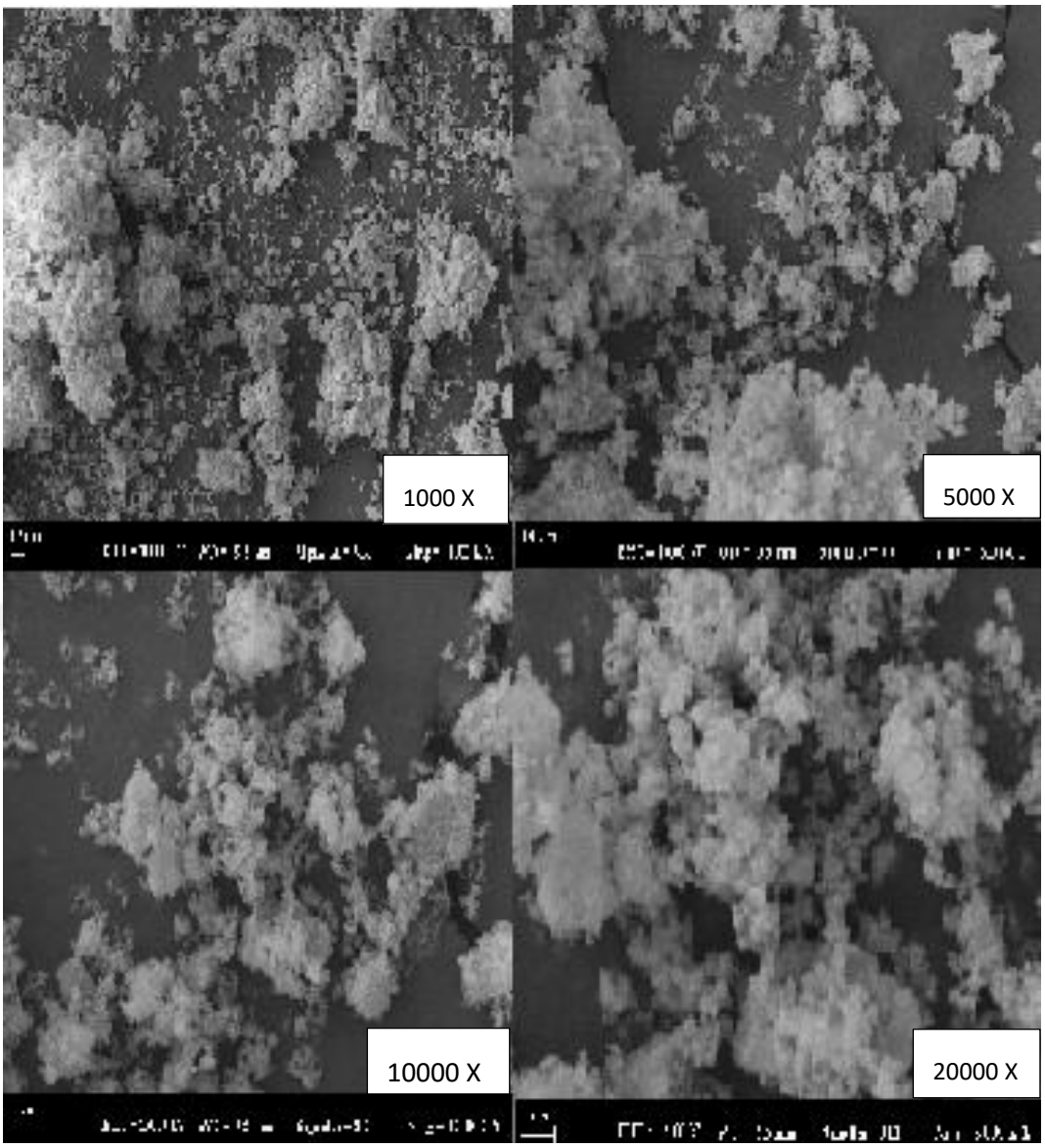


Şekil 6.29 Katkısız $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri



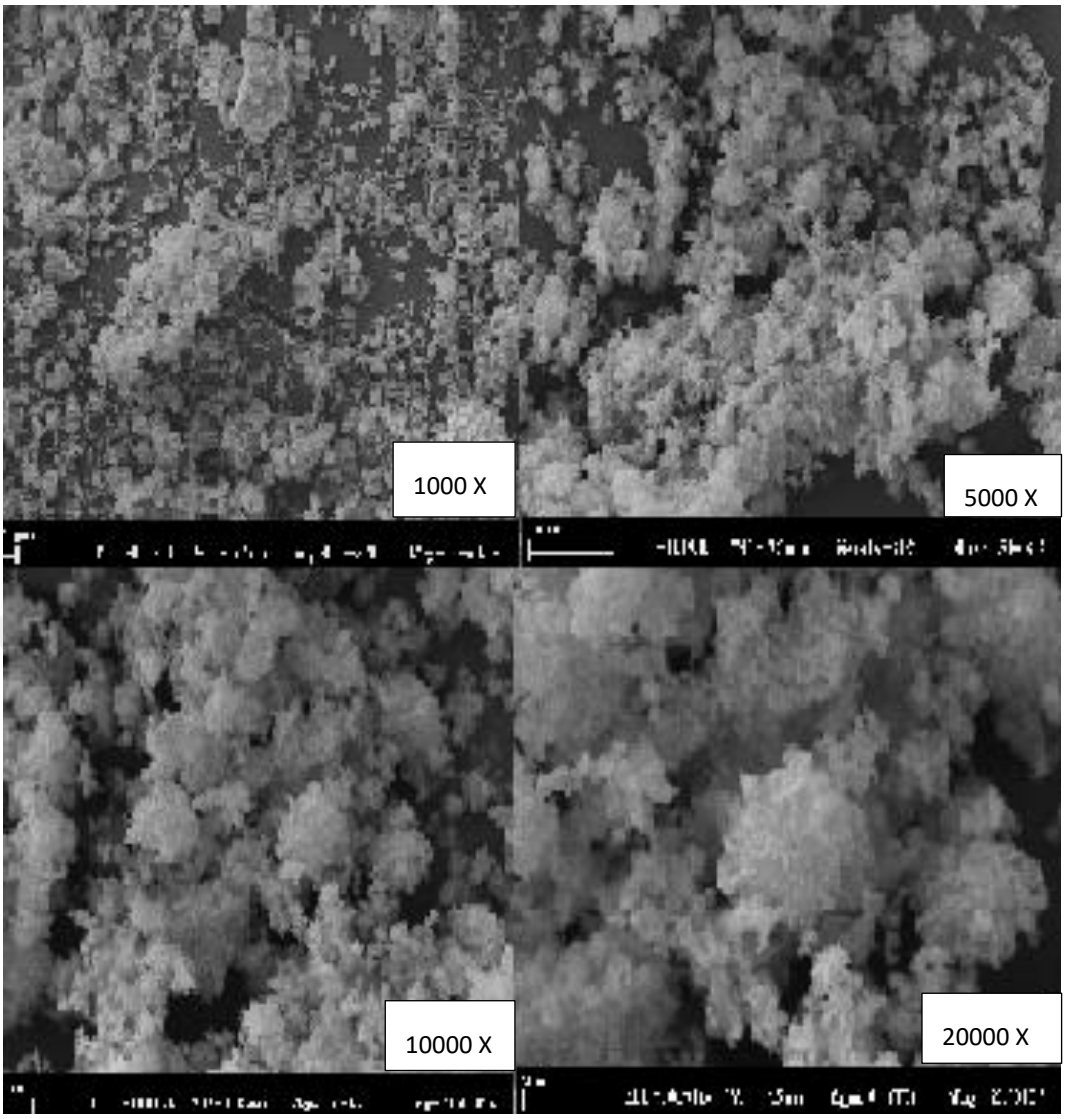
Şekil 6.30 Trietilenamin katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri

Trietilenamin katkılı $LaBO_3$ üretiminde ise katkısız $LaBO_3$ üretimine kıyasla tane boyutu daha küçük olduğundan köşeli bir yapı oluşumu gözlemlenmiştir. Partikül boyutu 178 nm'lere kadar düşmüştür.



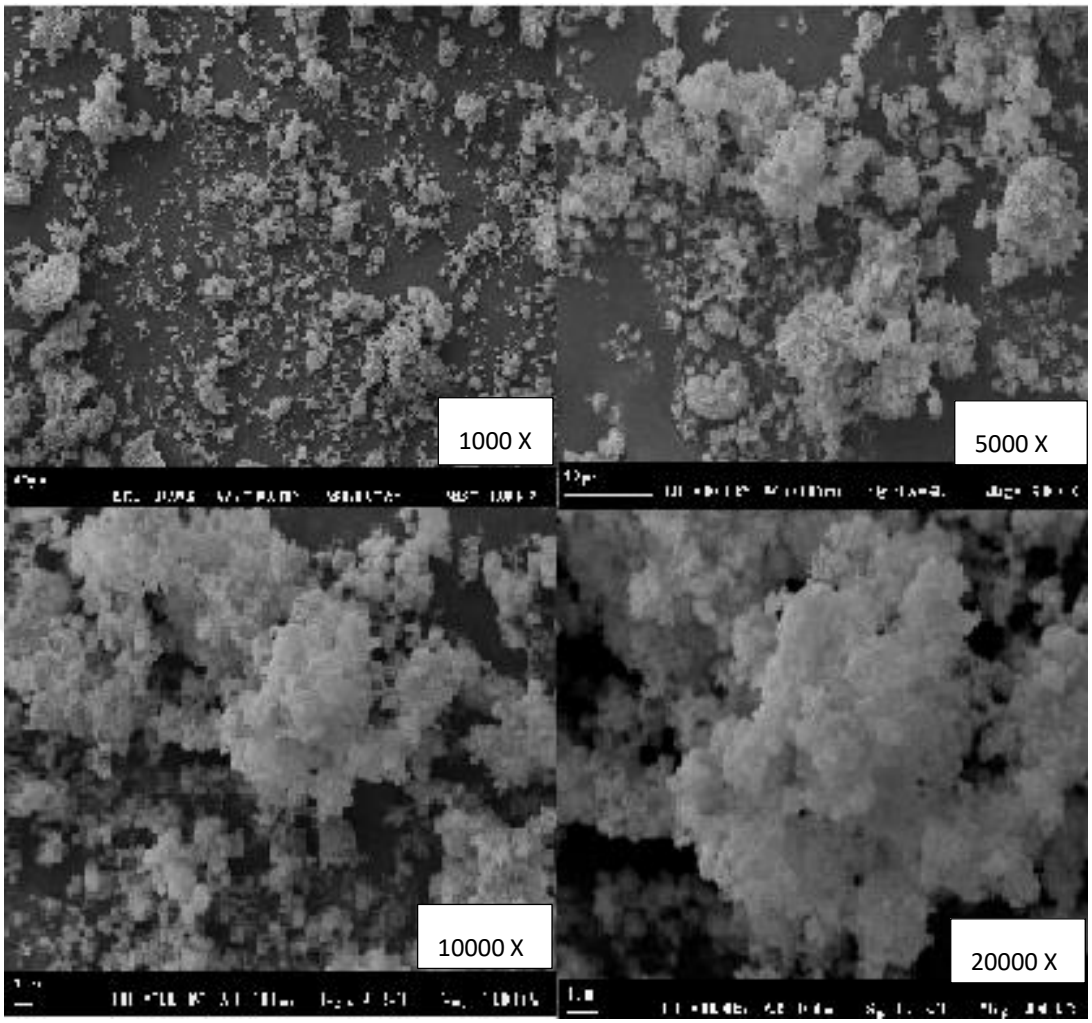
Şekil 6.31 Oleik asit katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri

Oleik asit katkılı $LaBO_3$ üretiminde tane boyutu daha da küçülmüş, 147 nm boyutlarında partiküller gözlemlenmiştir.



Şekil 6.32 CTAB katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri

CTAB katkılı $LaBO_3$ üretiminde ise homojen bir morfoloji elde edilmiş olup, bulutumsu bir yapı gözlemlenmiştir. Tane boyutu 212.5 nm - 391.8 nm aralığında partiküller elde edilmiştir.



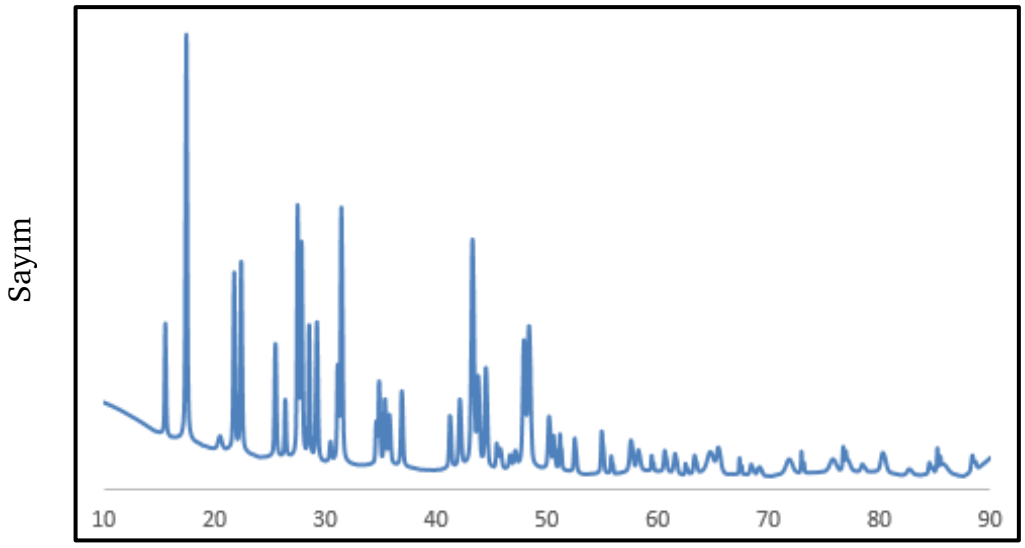
Şekil 6.33 PVP katkılı $LaBO_3$'ün kalsinasyon sonrası SEM yüzey görüntüleri

PVP katkılı $LaBO_3$ üretiminde de homojen bir morfoloji elde edilmiş olup tane boyutu 234.8 nm - 370.3 nm aralığında partiküller elde edilmiştir.

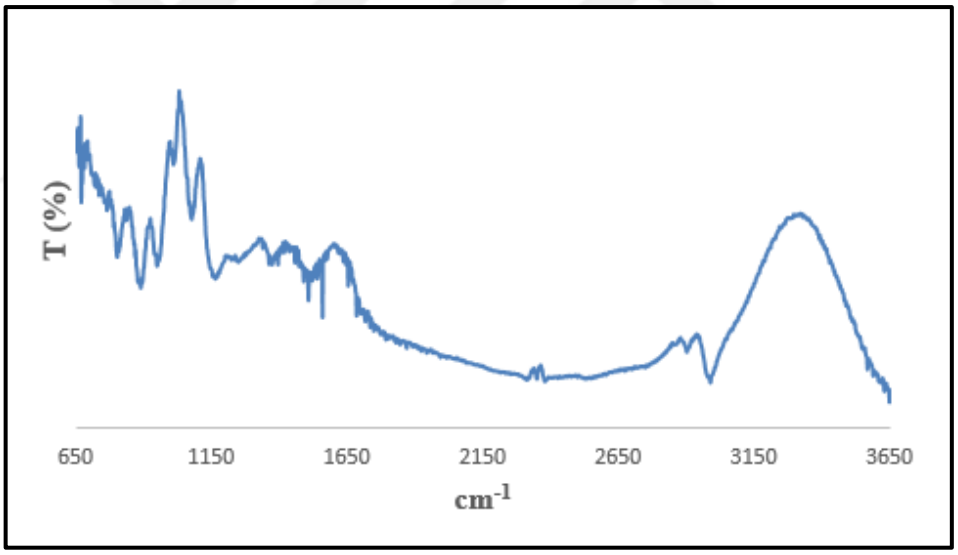
XRD paterni, FT-IR spektrumu ve SEM görüntüleri incelendiğinde optimum üretim için CTAB kapayıcı ajanı seçilerek son sentez yapılmıştır.

6.2.10 Optimum Koşullarda Yapılan Üretim

Değişen reaksiyon parametreleri incelendiğinde optimum koşulların; sıcaklık 200 °C, reaksiyon süresi 24 saat, pH 3 ve kapayıcı ajan CTAB olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda son sentez yapılarak çalışmalar sonlandırılmıştır.



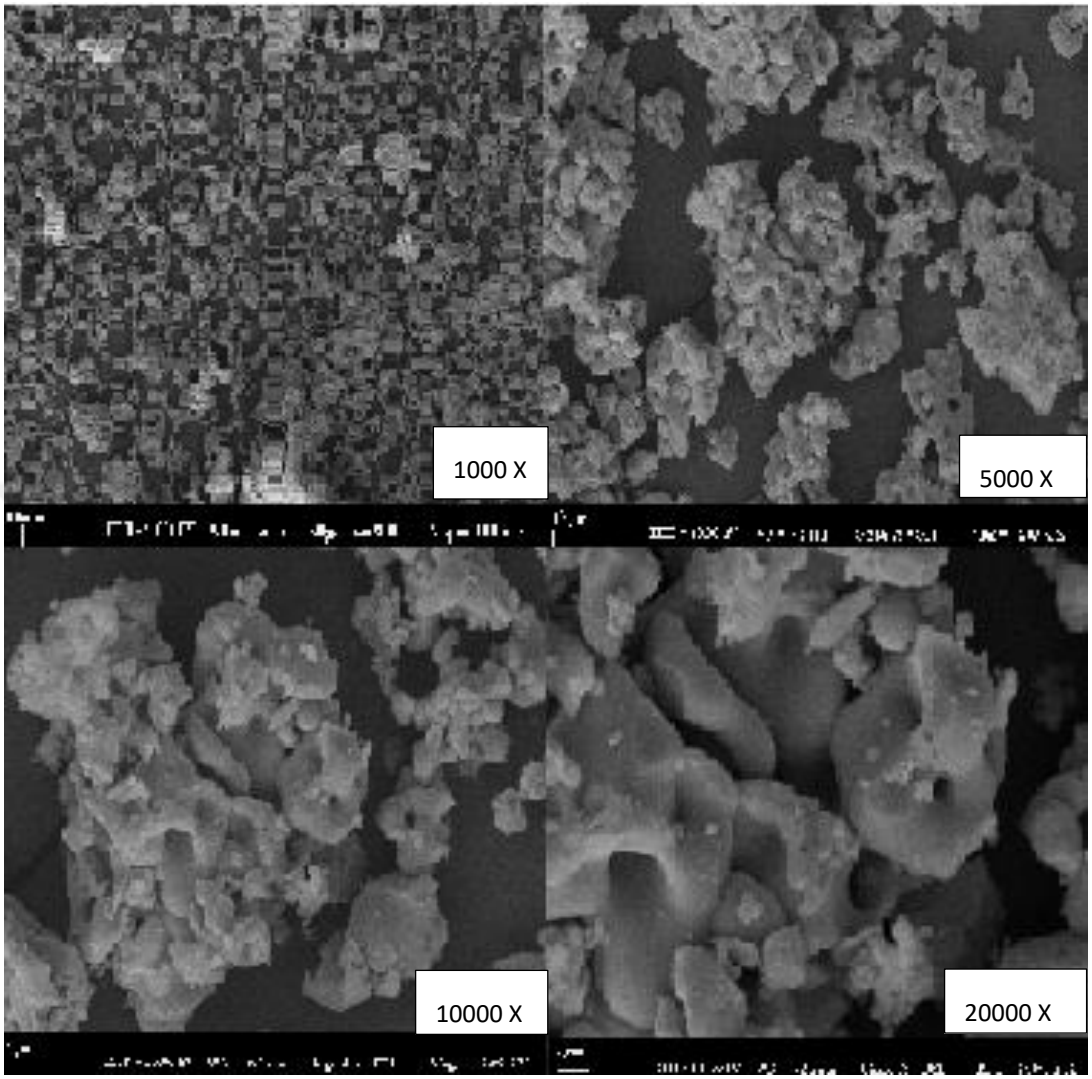
Şekil 6.34 Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin XRD paterni



Şekil 6.35 Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin FT-IR spektrumu

Optimum koşullardaki XRD paterni incelendiğinde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 oluşumu ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 79, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 39 olduğu belirlenmiştir. Optimum üretimde 650 cm^{-1} - 1150 cm^{-1} dalga boyunda dört koordinatlı borun ($B_{(4)}$-O) asimetrik gerilmesinin ve 1150

cm^{-1} -1650 cm^{-1} dalga boyunda üç koordinatlı borun ($B_{(3)}$-O) asimetrik gerilmesinin ortamdan kaybolduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.36 Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin SEM yüzey görüntüleri

Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde ise yüksek sıcaklık etkisiyle aglemerasyonun arttığı, partikül boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Morfolojide katkısız üretime kıyasla homojen partikül dağılımı sağlanmıştır.

7
SONUÇ ve ÖNERİLER

Bor; gerek kullanım sektörlerinin çeşitliliği gerekse dünya bor rezervinin %73.6'sının Türkiye'de olması sebebiyle kullanım alanı her geçen gün artan bir mineral haline gelmiştir. Başlıca bor kullanım alanları; cam sektörü, tarım sektörü, temizlik sektörü, enerji sektörü, elektronik ve bilgisayar sanayi, nükleer sanayi, seramik sanayi ve otomotiv sanayi olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada da bir nadir toprak elementi olan lantan elementi ile bor mineralinin hidrotermal sentez çalışmaları yapılmış ve değişen reaksiyon sıcaklığı, değişen reaksiyon süresi, değişen pH ve değişen kapayıcı ajanların hidrotermal üretime etkisi incelenmiştir. Değişen pH parametreleri incelendiğinde 200 °C-24 saatte gerçekleşen üretimlerden en yüksek XRD skoruna 200 °C-24 sa-pH:3'te gerçekleşen sentezde ulaşılmış olup, 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 48, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 68 olduğu belirlenmiştir. 200 °C-8 saatte gerçekleşen üretimlerden 200 °C-8 sa-pH:3'te gerçekleşen üretimde en yüksek XRD skoruna ulaşılmış olup 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 76, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 44 olduğu belirlenmiştir. Böylece baziklikten asitliğe doğru kristalliğin arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Değişen sıcaklık parametreleri incelendiğinde en yüksek XRD skoru 200 °C-24 sa-pH:3'te gerçekleşen üretimde elde edilmiş olup 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 48, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 68 olduğu belirlenmiştir. Bu durum sıcaklık artışının kristal oluşumunu arttırdığını göstermiştir.

Değişen süre parametreleri incelendiğinde 200 °C-20 sa-pH:7'de gerçekleşen üretimde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 ve 00-012-0762 referans

koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 71, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 42 olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak süre artışının kristalliği arttırdığı belirlenmiştir.

Kapayıcı ajan katkılı üretimde ise SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde CTAB katkılı üretimde katkısız üretime kıyasla daha homojen bir morfoloji elde edilmiş olup, optimum üretim için CTAB kapayıcı ajanı seçilerek son sentez yapılmıştır. Optimum koşulların sıcaklık 200 °C, reaksiyon süresi 24 saat ve pH 3 olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullardaki XRD paterni ve FT-IR spektrumu incelendiğinde 01-073-1150 referans koduna sahip LaB_3O_6 oluşumu ve 00-012-0762 referans koduna sahip $LaBO_3$ oluşumu gözlemlenmiştir. LaB_3O_6 için en yüksek XRD skorunun 79, $LaBO_3$ için en yüksek XRD skorunun ise 39 olduğu belirlenmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen sentezin SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde ise yüksek sıcaklık etkisiyle aglemerasyonun arttığı görülmüştür. Morfolojide katkısız üretime kıyasla homojen partikül dağılımı sağlanmıştır.

Sonuç olarak literatürde yapılan termal yöntemle sentez reaksiyonlarına kıyasla hidrotermal yöntemle sentez reaksiyonun enerji tasarrufu sağlayarak maliyeti azaltacağı, elde edilmiş olan lantan borat bor uç ürününün ileride yapılacak çalışmalar için ülke ekonomisine katkı sağlayacağı ve daha geniş sektörlerde kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Cecen, D., (1969). “Bor Cevherleri ve Bor'un Çağımız ve Gelecekteki Önemi,” Bilimsel Madencilik Dergisi, Madencilik, Maden Mühendisleri Odası Yayını, 8:1: 10-18.

[2] Ganjali, M.R. vd., (2016). “Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods,” 1. baskı, Elsevier, böl. 1, ss. 9-11.

[3] Hao, L. vd., (2010). “Preparation, Characterization, and Tribological Evaluation of Triethanolamine Monooleate-Modified Lanthanum Borate Nanoparticles,” Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, cilt 224, böl. J: Journal of Engineering Tribology, ss. 1163-1171.

[4] Senthilkumar, M., vd., (2013). “Growth of neodymium lanthanum calcium borate (NdLCB) single crystals by the Czochralski method and its characterisation,” J Cryst Growth, Cilt 362, ss. 189–192.

[5] Kipcak, A.S., (2013) “Çeşitli Magnezyum ve Bor Kaynaklarından Farklı Yöntemler ile Yapay Magnezyum Borat Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelemesi”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] Rajaramakrishna, R., vd. (2012). “Nonlinear optical studies of lead lanthanum borate glass doped with Au nanoparticles,” Journal of Non-Crystalline Solids, Cilt 358, ss. 1667–1672.

[7] Beatty, R., (2007). “The Lantanides.” Cavendish Square Publishing; Illustrated edition.

[8] Cotton, F.A., Wilkinson, G., (1980). “Advanced Inorganic Chemistry,” A Wiley-Interscience Publication, ss. 289-326.

[9] Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri, https://www.mta.gov.tr 14.01.2020.

[10] Nadir Toprak Elementleri, https://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/03cfb3466d7fdaf_ek.pdf 15.01.2020.

[11] Lantanitler: Özellikleri ve Reaksiyonları, https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/4_f-Block_Elements/The_Lanthanides/aLanthanides%3A_Properties_and_Reactions 15.01.2020.

[12] Mineraller ve cevherler, https://www.britannica.com/science/rare-earth-element/Minerals-and-ores 16.01.2020.

[13] Nadir Toprak Elementleri ve Kullanımları, https://geology.com/articles/rare-earth-elements/ 16.01.2020.

[14] Moore, R.J., (2011). “Lanthanum Compounds, Production and Applications,” Nova Science Pub Inc; UK ed. Edition.

[15] Periyodik Tablo, https://ptable.com/ 18.01.2020.

[16] Lantan, https://www.kimyakulubu.com/ansiklopedi/lantan-la/ 19.01.2020.

[17] Bor elementi, https://www.boren.gov.tr/Sayfa/bor-elementi/23 19.01.2020.

[18] Saito, T., “Inorganic Chemistry,” LibreTexts.

[19] Chambers, C., Holliday, A.K., (1975). “Modern Inorganic Chemistry,” Butterworth & Co Ltd., 141.

[20] Hnyk, D., McKee, M.L., (2015). “Boron,” Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, cilt 20, böl. 2, ss. 18.

[21] Eti Maden işletmeleri Genel Müdürlüğü, 2021, Bor Sektör Raporu, Ankara.

[22] Kistler, R.B., Helvaci, C., (1994). “Boron and Borates,” Industrial Minerals and Rocks (Donald D. Carr editör).

[23] Tübitak Bor Raporu, Ek 2H.

[24] TMMOB Bor Raporu, (2016). Ankara: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği.

[25] Yenmez, N., (2009). “Stratejik Bir Maden Olarak Bor Minerallerin Türkiye İçin Önemi,” İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Bölümü Coğrafya Dergisi, sayı 19, ss. 59-94, İstanbul.

[26] Buluttekin, M.B., (2008). “Bor Madeni Ekonomisi: Türkiye’nin Dünya Bor Piyasasındaki Yeri,” 2. Ulusal İktisat Kongresi, İzmir, 20-22 Şubat 2008.

[27] DPT, (2008). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu.

[28] Garrett, D.E., (1998). “Borates Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use,” böl. 8, ss. 401-429.

[29] Woods, W.G., (1994). “An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry,” The National Institute of Environmental Health Sciences, c. 102, Ek 7: Health Effects of Boron, 5-11.

[30] Boraks, https://www.mindat.org/min-722.html 17 Şubat 2020.

[31] Helvacı, C., (1983). “Türkiye Borat Yataklarının Minerolojisi,” Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Dergisi, İzmir, Mayıs 1983, ss. 37-54.

[32] Durgun, Z.G., (2010). “Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

[33] Senberber, F.T., (2017). “Thermal dehydration kinetics and characterization of pandermite,” Main Group Chemistry 16, ss. 151–161.

[34] Sari, S., (2016). “Solid State Synthesis of Lanthanum Borate From Different Lanthanum and Boron Sources and Investigation of Synthesis Parameters,” Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[35] TMMOB Bor Raporu, (2003). Ankara: Metalurji Mühendisleri Odası.

[36] Guyaguler, T., (2001). “Türkiye Bor Potansiyeli,” 4.Endüstrıyel Hammaddeler Sempozyumu 18-19 Ekim 2001, İzmir, Türkiye.

[37] Demircioglu, A., (1973). “Boron Minerals of Turkey: Hydroboracite,” Maden Tetkik ve Arama Dergisi, Cilt 80, Sayı 80, ss. 1-21.

[38] Bayrak, D., vd., “Özelleştirmenin Odağındaki Bor,” TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası.

[39] Derun, E.M., Kipcak, A.S., (2012). “Characterization of some boron minerals against neutron shielding and 12 year performance of neutron permeability,” Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Cilt 292, ss. 871–878.

[40] Ozdogan, I.N., vd., (2012). “Microwave Dehydration Behaviour of Inderite and Comparison with Thermal Analyses Methods,” CBÜ Fen Bil. Dergi., Cilt 11, Sayı 3, ss. 373-377.

[41] Obut, A., Girgin, İ., (2004). “Magnezyum Boratların Sentezlenmesi ve Tanımlanması,” II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004, Eskişehir, Türkiye, ss. 133-138.

[42] Ma, J., Wu, Q., (2007). “Assembly and Deagglomeration of Lanthanum Orthoborate Nanobundles,” Journal of the American Ceramic Society, Cilt 90, ss. 3890–3895.

[43] Senberber, F.T. (2012). “Magnezyum Oksit ve Borik Asit Kaynaklarından Magnezyum Boratların Üretimi, Karakterizasyonu ve Üretimi Etkileyen Faktörlerin İncelenmesi,” Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[44] Gu, K., vd., (2014). “Preparation, friction and wear properties of hydrophobic lanthanum borate nanorods in rapeseed oil,” Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24, ss. 3578−3584.

[45] Hu, Z.S. vd., (2000). “Preparation and tribological properties of nanoparticle lanthanum borate,” Wear, Cilt 243, ss. 43-47.

[46] Jia, Z., Xia, Y., (2011). “Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Tribological Behavior of Oleic Acid-Capped Lanthanum Borate with Different Morphologies,” Tribology Letters, Cilt 41, ss. 425–434.

[47] Gu, K., vd., (2016). “Preparation and Tribological Behavior of Hydrophobic Lanthanum Borate Nanosheets in Rapeseed Oil,” China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, Cilt 18, ss. 92-99.

[48] Eker, E., (2006). “Lantanborat Bileşiğinin Katı Hal Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu,” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[49] Isik, S., (2014). “Lantanit Katkılı Borat Taneciklerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Lüminesans Özellikleri,” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

[50] Senthilkumar, M., (2013). “Crystal growth of lanthanum calcium borate (LCB) single crystals from melt and its characterization,” Journal of Crystal Growth, Cilt 362, ss. 202–206.

[51] Wang, Y., Huang, D., (2017). “Effect of heat treatment temperature on the structure and tribological properties of nanometer lanthanum borate,” International Journal of Heat and Technology, Cilt 35, No 1, ss. 53-58.

[52] Feng, J., vd., (2021). “La2SrB8O16: A new rare earth borate with [B8O20] 16 groups exhibiting a deep ultraviolet cutoff edge,” Journal of Solid State Chemistry, Cilt 298, ss. 122 126.

[53] Sari, S., vd., (2017). “Lanthanum Borate Synthesis via the Solid-State Method from a La2O3 Precursor: Electrical and Optical Properties,” Materials Chemistry and Physics, Cilt 200, ss. 196-203.

[54] Jo, Y.H., vd., (2011). “Effect of Zn and Ca modifications on crystallization and microwave dielectric properties of lanthanum borates,” Journal of Alloys and Compounds, Cilt 509, ss. 849–853.

[55] Chen, K., vd., (2019). “Facile preparation and characterization of lanthanum oxide powders by the calcination of lanthanum carbonate hydrate in microwave field,” Ceramics International, Cilt 46, ss. 165-170.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirisi

1. Argun, S., Senberber, F.T., Kıpcak, A.Z., Tuğrul, N., Derun, E.M., (2019). “Spectroscopic Study on The Reaction of Lanthanum Hydroxide and Boric Acid,” Proceedings Book of Fifth International Conference on Advances in Mechanical Engıneering: Icame 2019, 17-19 December 2019 ss. 1158-1162.