

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTLU ÇİNKO BORAT SENTEZİNDE REAKSİYON
KOŞULLARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim İNAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANO BOYUTLU ÇİNKO BORAT SENTEZİNDE REAKSİYON
KOŞULLARININ ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yeşim İNAN

(506091072)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091072 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Yeşim İNAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NANO BOYUTLU ÇİNKO BORAT SENTEZİNDE REAKSİYON KOŞULLARININ ETKİSİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi: **3 Mayıs 2012**

Savunma Tarihi: **8 Haziran 2012**

Aileme,

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince araştırmalarımın her aşamasında öneri ve yardımlarını benden esirgemeyerek bilgi ve deneyimi ile bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu süreçte destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Nusret BULUTÇU'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım esnasında XRD analizlerini titizlikle yürüten Kim. Yük. Müh. Esra ENGİN'e, SEM analizlerinde bana yardımcı olan Kim. Yük. Müh. Pelin YAZGAN'a ve Kim. Müh. Ayçe KILIÇ'a değerli yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında maddi ve manevi fedakârlıktan kaçınmayarak desteğini benden esirgemeyen annem Hülya İNAN ve babam İlhan İNAN'a en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2012

Yeşim İNAN

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
1.1. Tezin Amacı	2
1.2. Çinko Boratlar	2
1.3. Üretim Yöntemleri	6
1.3.1 Tek adımda çöktürme	6
1.3.2 Homojen çöktürme	10
1.3.3 Hidrotermal sentez	11
1.3.4 Mikroemülsiyon yöntemi	13
2. DENEYSEL ÇALIŞMA	17
2.1. Analiz Yöntemleri	18
2.1.1 Kimyasal analiz	18
2.1.1.1 ZnO analizi	18
2.1.1.2 B ₂ O ₃ analizi	19
2.1.2 X-Işını kırınım analizi	19
2.1.3 Mikroskobik inceleme	19
2.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	19
2.3. Tek Adımda Çöktürme Yöntem ile Çinko Borat Üretimi	20
2.4. Hidrotermal Sentez ile Çinko Borat Üretimi	22
3. SONUÇLAR	25
3.1. Tek Adımda Çöktürme Yöntemiyle 70 °C Reaksiyon Sıcaklığında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Numunelerin Bileşimine Reaksiyon Koşullarının Etkisi	25
3.1.1 Tek adımda çöktürme yöntemiyle sabit ZnO/B ₂ O ₃ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin bileşimine reaksiyon sıcaklığının etkisi	42
3.1.2 Tek adımda çöktürme yöntemiyle sabit ZnO/B ₂ O ₃ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin yapısına kristal yapı düzenleyici madde etkisi	47
3.2. Hidrotermal Reaksiyon Yöntemiyle 100 °C Reaksiyon Sıcaklığında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Numunelerin Bileşimine Reaksiyon Koşullarının Etkisi	50
3.2.1 Hidrotermal yöntemle sabit ZnO/B ₂ O ₃ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin bileşimine reaksiyon sıcaklığının etkisi	62

3.2.2 Hidrotermal yöntemle sabit ZnO/B ₂ O ₃ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin yapısına kristal yapı düzenleyici madde etkisi	66
4. VARGILAR	73
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

PVC	: Polivinil klorür
PP	: Polipropilen
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-Işını kırınım analizi
PEG	: Polietilen glikol
AOT	: Bis(2-etilheksil) sülfosüksinat
D₂EHPA	: Bis(2-etilheksil) fosforik asit
EDTA	: Etilendiamin tetraasetikasit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Deneylerde uygulanan $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranları ve çözelti konsantrasyonları	18
Çizelge 2.2 : Tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar	21
Çizelge 2.3 : Hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar	23
Çizelge 3.1 : Literatürde yer alan çinko borat çeşitlerini bileşimleri	25
Çizelge 3.2 : Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen ürünlerin kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri	26
Çizelge 3.3 : Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarının $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı ile değişimi	42
Çizelge 3.4 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ içerikleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$: 1/3, pH 8, t: 24 saat)	42
Çizelge 3.5 : PEG-300 katkısının tek adımda çöktürmede elde edilen numunelerin $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}.3\text{B}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ içeriklerine etkisi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$: 1/3.5, pH 9, 70 °C, t: 7 saat)	49
Çizelge 3.6 : Hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen ürünlerin kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri	50
Çizelge 3.7 : Hidrotermal yöntemle ve tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarının $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı ile değişimi	61
Çizelge 3.8 : Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$: 1/4, pH 9, t: 24 saat)	63
Çizelge 3.9 : Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarına oleik asit katkısının etkisi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat)	66
Çizelge 3.10 : Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarına PEG-300 katkısının etkisi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat)	69

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	: Tek adımda çöktürme yönteminde kullanılan deney sistemi.....	20
Şekil 2.2	: Hidrotermal sentezin gerçekleştirildiği otoklavlar.....	22
Şekil 3.1	: Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/1, pH 6, 70 °C) a-) R1: 4 saat b-) R2: 7 saat	27
Şekil 3.2	: Tek adımda çöktürme yöntemiyle, 70 °C’de ve 4 saat reaksiyon süresinde üretilen R1 numunesinin X-Işını kırınım deseni	27
Şekil 3.3	: Tek adımda çöktürme yöntemiyle, 70 °C’de ve 7 saat reaksiyon süresinde üretilen R2 numunesinin X-Işını kırınım deseni	28
Şekil 3.4	: Reaksiyon karışımı başlangıç pH değerinin numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/1, 70 °C, t: 7 saat).....	29
Şekil 3.5	: ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının 1/1, pH’ın 8 olduğu reaksiyon karışımından elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (70 °C, t: 7 saat).....	29
Şekil 3.6	: Reaksiyon karışımı ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (70 °C, t: 7 saat).....	31
Şekil 3.7	: ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının 1/2 olduğu reaksiyon karışımından elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseni (pH 7, 70 °C, t: 7 saat)	31
Şekil 3.8	: Aşı kristali kullanımının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/2, pH 7, 70 °C, t: 7 saat).....	32
Şekil 3.9	: ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının 1/2 olduğu reaksiyon karışımından elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (pH 7, 70 °C, t: 7 saat) R4: aşı kristalsiz, R5: aşı kristalli	33
Şekil 3.10	: Çinko sülfat çözeltisi besleme hızının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/2, pH 7, 70 °C, t: 7 saat).....	33
Şekil 3.11	: Farklı çinko sülfat besleme hızında elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/2, pH 7, 70 °C, t: 7 saat) R4: besleme hızı 5 ml/saat, R6: besleme hızı 2.5 ml/saat.....	34
Şekil 3.12	: ZnO/B ₂ O ₃ mol oranı 1/3 olan reaksiyon karışımında elde edilen numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimi (70 °C, t: 7 saat).....	35

- Şekil 3.13** : Farklı ZnO/B₂O₃ molar oranlı karışımlardan elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (70 °C, t: 7 saat) R4: ZnO/B₂O₃: 1/2-pH 7, R9: ZnO/B₂O₃: 1/3-pH 8)..... 35
- Şekil 3.14** : ZnO/B₂O₃ molar oranları 1/3 (R9-pH 8), 1/3.5 (R10-pH 9) ve 1/4 (R12-pH 9) olan reaksiyon karışımlarından elde edilen numunelerin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimleri (70 °C, t: 7 saat)..... 36
- Şekil 3.15** : Farklı ZnO/B₂O₃ molar oranlı karışımlardan elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (70 °C, t: 7 saat) R9: ZnO/B₂O₃: 1/3-pH 8, R10: ZnO/B₂O₃: 1/3.5-pH 9 R12: ZnO/B₂O₃: 1/4-pH 9 37
- Şekil 3.16** : ZnO/B₂O₃ mol oranları 1/3 olan reaksiyon karışımında reaksiyon süresinin numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (pH 8, 70 °C) R9: 7 saat, R13: 24 saat 37
- Şekil 3.17** : Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (ZnO/B₂O₃: 1/3, pH 8, 70 °C) R9: 7 saat, R13: 24 saat 38
- Şekil 3.18** : ZnO/B₂O₃: 1/3, pH 8, T: 70 °C olan reaksiyon karışımından 24 saat reaksiyon süresinde elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseninin Zn(OH)₂, 2ZnO.3B₂O₃.3H₂O ve 2ZnO.3B₂O₃.7H₂O bileşikler pikleri ile kıyaslanması 38
- Şekil 3.19** : Reaktan cinsinin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (70 °C, t: 7 saat), R2: ZnO/B₂O₃: 1/1-reaktan boraks-pH 6, R3: ZnO/B₂O₃: 1/1-reaktan boraks-pH 8 (NaOH ile ayarlama), R11: ZnO/B₂O₃: 1/3.5-reaktan boraks+borik asit-pH 5..... 39
- Şekil 3.20** : R3 (ZnO/B₂O₃: 1/1-reaktan boraks-pH 8 NaOH ile ayarlama), R11 (ZnO/B₂O₃: 1/3.5-reaktan boraks+borik asit-pH 5) deneylerinde elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenlerinin kıyaslanması 40
- Şekil 3.21** : Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin ZnO içeriğinin reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ molar oranı ile değişimi .. 40
- Şekil 3.22** : Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin B₂O₃ içeriğinin reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ molar oranı ile değişimi .. 41
- Şekil 3.23** : Tek adımda çöktürme yönteminde reaksiyon karışımının pH değerinin ve çinko borat bileşiklerine dönüşüm veriminin reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ molar oranı ile değişimi 41
- Şekil 3.24** : Reaksiyon sıcaklığının ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃: 1/3, pH 8, t: 24 saat) R13: 70 °C, R14: 80 °C, R15: 90 °C, R17: 100 °C 43
- Şekil 3.25** : Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (ZnO/B₂O₃: 1/3, pH 8, t: 24 saat) R13: 70 °C, R14: 80 °C, R15: 90 °C, R17: 100 °C 44

Şekil 3.26 : Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3, pH 8, t: 24 saat) R13: 70 °C, R14: 80 °C, R15: 90 °C, R17: 100 °C	44
Şekil 3.27 : 100 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseninin Zn(OH) ₂ , 2ZnO.3B ₂ O ₃ .3H ₂ O ve 2ZnO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O bileşikleri pikleri ile kıyaslanması	45
Şekil 3.28 : Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artırılmasının ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/4, pH 9), R12: 70 °C-7 saat, R16: 90 °C-24 saat.....	46
Şekil 3.29 : Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artırılmasının elde edilen numunenin X-Işınları kırınım desenine etkisi (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/4, pH 9), R12: 70 °C-7 saat, R16: 90 °C-24 saat	46
Şekil 3.30 : Kristal yapı düzenleyici maddelerin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3.5, pH 9, 70 °C, t: 7 saat) R10: oleik asitli, R18: katkısız, R19: 1 ml PEG, R20: 3 ml PEG	47
Şekil 3.31 : Oleik asitli ve katkısız reaksiyon karışımlarından elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3.5, pH 9, 70 °C, t: 7 saat) R10: oleik asitli, R18: katkısız.....	48
Şekil 3.32 : PEG-300 katkılı ve katkısız reaksiyon karışımlarından elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3.5, pH 9, 70 °C, t: 7 saat) R18: katkısız, R19: 1 ml PEG, R20: 3 ml PEG	49
Şekil 3.33 : Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/1, pH 6, 100 °C) H1: 24 saat, H2-1: 24 saat, H2-2: 48 saat	51
Şekil 3.34 : Hidrotermal sentez yöntemiyle, 100 °C ve 24 saat reaksiyon süresinde üretilen H1 numunesinin X-Işını kırınım deseni	52
Şekil 3.35 : Hidrotermal sentez yöntemiyle, 100 °C’de ve 48 saat reaksiyon süresinde üretilen H2 numunesinin X-Işını kırınım deseni	52
Şekil 3.36 : Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/1, 100 °C, t: 24 saat) H1: pH 6, H3: pH 8....	53
Şekil 3.37 : NaOH ile pH’ın 8’e ayarlandığı, hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/1, 100 °C, t: 24 saat).....	53
Şekil 3.38 : Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (100 °C, t: 24 saat) H1: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/1-pH 6, H4: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/2-pH 7	54
Şekil 3.39 : Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/2, pH 7, 100 °C, t: 24 saat).....	55

Şekil 3.40 :	Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (100 °C, t: 24 saat) H4: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/2-pH 7, H5: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3-pH 8	56
Şekil 3.41 :	Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3, pH 8, 100 °C, t: 24 saat)	56
Şekil 3.42 :	Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (100 °C, t: 24 saat) H5: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3-pH 8, H6: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3.5-pH 9).....	57
Şekil 3.43 :	Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat)	58
Şekil 3.44 :	Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı ZnO/B ₂ O ₃ mol oranının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (100 °C, t: 24 saat) H6: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/3.5, H7: ZnO/B ₂ O ₃ : 1/4.....	58
Şekil 3.45 :	Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/4, pH 9, 100 °C, t: 24 saat)	59
Şekil 3.46 :	Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin ZnO içeriğinin reaksiyon karışımının ZnO/B ₂ O ₃ molar oranı ile değişimi	60
Şekil 3.47 :	Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin B ₂ O ₃ içeriğinin reaksiyon karışımının ZnO/B ₂ O ₃ molar oranı ile değişimi	60
Şekil 3.48 :	Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı pH değerinin ve çinko borat bileşiklerine dönüşüm veriminin reaksiyon karışımının ZnO/B ₂ O ₃ molar oranı ile değişimi.....	61
Şekil 3.49 :	Hidrotermal yöntemde reaksiyon sıcaklığının numunenin ZnO-B ₂ O ₃ -H ₂ O bileşimine etkisi (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/4, pH 9, t: 24 saat) H7: 100 °C, H9: 120 °C, H10: 140 °C	62
Şekil 3.50 :	Hidrotermal yöntemle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/4, pH 9, t: 24 saat) H7: 100 °C, H9: 120 °C, H10: 140 °C.....	64
Şekil 3.51 :	Hidrotermal yöntemle elde edilmiş 4ZnO.B ₂ O ₃ .H ₂ O yapısındaki çinko borat numunelerinin X-Işını kırınım desenleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/2) a: 90 °C, 24 saat, 1 ml PEG katkısı, b: 120 °C, 9 saat, 3 ml PEG katkısı, c: 100 °C, 48 saat, 3 ml PEG katkısı.....	64
Şekil 3.52 :	Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (ZnO/B ₂ O ₃ : 1/4, pH 9, t: 24 saat) H7: 100 °C, H9: 120 °C, H10: 140 °C.....	65

- Şekil 3.53** : Hidrotermal yöntemde oleik asit katkısının numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat) H6: oleik asitli, H11: katkısız66
- Şekil 3.54** : Oleik asit katkılı ve katkısız olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat) H6: oleik asitli, H11: katkısız67
- Şekil 3.55** : Oleik asit katkılı ve katkısız olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat) H6: oleik asitli, H11: katkısız.....67
- Şekil 3.56** : Hidrotermal yöntemde PEG-300 katkısının numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat) H11: katkısız, H12: 1 ml PEG-300, H13-1: 3 ml PEG-30068
- Şekil 3.57** : PEG-300 katkılı ve katkısız olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat) H11: katkısız, H12: 1 ml PEG-300, H13-1: 3 ml PEG-30069
- Şekil 3.58** : PEG-300 katkılı olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, 100 °C, t: 24 saat) H13: 3 ml PEG-30070
- Şekil 3.59** : PEG-300 katkılı hidrotermal yöntemde, numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine sıcaklığın etkisi (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, t: 24 saat, 3 ml PEG-300) H13-1: 100 °C, H13-2: 120 °C70
- Şekil 3.60** : PEG-300 katkılı hidrotermal yöntemde, farklı sıcaklıkta elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, t: 24 saat, 3 ml PEG-300) H13-1: 100 °C, H13-2: 120 °C71
- Şekil 3.61** : PEG-300 katkılı olarak hidrotermal yöntemde, 120 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin SEM görüntüleri (ZnO/B₂O₃: 1/3.5, pH 9, 120 °C, t: 24 saat) H13-2: 3 ml PEG-30071

NANO BOYUTLU ÇİNKO BORAT SENTEZİNDE REAKSİYON KOŞULLARININ ETKİSİ

ÖZET

Günümüzde polimerlerin kullanım alanlarının yaygınlaşması, bu malzemelerin alev dayanımı özelliklerinin iyileştirilmesi zorunluluğunu da beraberinde getirmiştir. Bu amaçla organik ve inorganik pek çok farklı yapıda bileşik, polimerler için alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda dünyanın çevre dostu ürün kullanımına yönelimi, korozif ve toksik gazlar açığa çıkarmayan bir alev geciktirici olan çinko boratın geniş kullanım alanı bulmasına yol açmıştır. Çevre dostu özelliklerinin yanı sıra yüksek dehidratasyon sıcaklığı, yüksek performans ve düşük maliyet gibi özellikleri de çinko borat için kullanım avantajı sağlamaktadır. Çinko borat, alev geciktirici olarak kullanımının dışında, duman bastırıcı, kömürleşmeyi arttırıcı, ahşap kompozit malzemelerde mantar ve böcek öldürücü, yağlama yağlarında aşınma önleyici katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, yaygın olarak kullanılan çinko borat bileşiklerinden biri olan $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin hidrofobik yapıda ve nano boyutlu tanecikler halinde üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla, sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddelerinin kullanıldığı denemeler, tek adımda çöktürme yöntemi ve hidrotermal sentez yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Denemelerde, hidrofobikliği sağlamak amacıyla, modifikasyon ajanı olarak oleik asit kullanılmıştır. Oleik asidin kullanılmadığı bazı denemelerde katkı maddesi olarak polietilen glikol (PEG-300) kullanılmış ve katkı maddesinin ürün bileşimi ve morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmada reaktanların mol oranı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve pH gibi parametreler değiştirilerek, her iki üretim yöntemi için de değişen parametrelerin ürünün kimyasal yapısı, bileşimi ve morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin kimyasal yapı ve bileşimleri, X-Işını kırınım analizleri (XRD), kompleksometrik EDTA titrasyonu ve asit-baz titrasyonu yöntemleriyle, tanecik boyutları ve morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir.

Tek adımda çöktürme yöntemiyle, 70°C 'de ve 7 saat reaksiyon süresinde, $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/1, 1/2, 1/3, 1/3.5, 1/4 olarak ayarlandığı denemelerden elde edilen numunelerin kimyasal yapı ve bileşimleri karşılaştırılmıştır. 1/1 mol oranında çinko borat bileşiğinin oluşmadığı, elde edilen ürünün nemli $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bileşiğinden ibaret olduğu, 1/2 mol oranında oluşumun başladığı ve 1/3 mol oranında dönüşüm veriminin arttığı gözlenmiştir. 1/3.5 ve 1/4 mol oranlarında ise dönüşüm veriminde bir değişim görülmemiştir. 1/2, 1/3, 1/3.5 ve 1/4 mol oranlarında oluşan ürün $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bileşiklerinin karışımı halindedir. Çinko borat bileşiğinin oluşmasında ortamın pH değerinin de önemli bir etken olduğu, $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/1 olduğu durumda NaOH ilavesiyle ortam pH'nın 6'dan 8'e çıkarılması sonucu az da olsa çinko borat dönüşümünün sağlanabilmesiyle ispatlanmıştır. Aynı reaksiyon şartlarında ve 1/2 mol oranında, aşırı kristali ilavesiyle

ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ besleme hızının yarıya düşürülmesiyle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu, aşırı kristali ilavesinin ve değişen besleme hızının ürünün bileşimi ve kristalinitesinde önemli bir değişime yol açmadığı sonucuna ulaşılmıştır. $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/3, ortam pH'nın 8 olarak ayarlandığı, 24 saat süreyle, 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C reaksiyon sıcaklıklarında gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlar, reaksiyon sıcaklığında 70-100 °C arasında gerçekleşen artışın, reaksiyon veriminde önemli bir değişime neden olmadığını göstermektedir. Fakat sıcaklığın 80 °C'den 90 °C'ye artışı ürünün kristalinitesinde artışa neden olmaktadır. $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/3.5, ortam pH'nın 9 olarak ayarlandığı, 7 saat reaksiyon süresi ve 70 °C reaksiyon sıcaklığında, oleik asit varlığında, oleik asitsiz, 1 ml ve 3 ml PEG-300 varlığında gerçekleştirilen denemeler sonucunda, oleik asit varlığının ürün bileşimini, çinko borat bileşimlerine biraz yaklaştırdığı ve kristaliniteye az bir artışa sebep olduğu belirlenmiştir. 1 ml PEG-300 ilavesinin verim ve kristalinite üzerinde hiçbir etkisi olmazken, 3 ml PEG-300 ilavesi verim ve kristaliniteye çok küçük bir artışa sebep olmaktadır.

Hidrotermal sentez yöntemi ile 100 °C'de ve 24 saat reaksiyon süresinde yürütülen denemelerde de tek adımda çöktürme yönteminde olduğu gibi $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranları 1/1, 1/2, 1/3, 1/3.5, 1/4 olarak ayarlanmıştır. Tek adımda çöktürme yönteminde elde edilen sonuçlara benzer olarak, 1/1 mol oranında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu, reaksiyon süresi ve sıcaklığı tek adımda çöktürme yöntemine kıyasla daha yüksek olmasına rağmen, çinko borat bileşiği oluşmamış, nemli Zn(OH)_2 bileşiği elde edilmiştir. Bu mol oranı ve reaksiyon sıcaklığında, reaksiyon süresinin 24 saatten 48 saate çıkarılması da sonucu değiştirmemiştir. Tek adımda çöktürme yönteminde olduğu gibi, hem 1/1 mol oranında pH'ın NaOH ilavesiyle 6'dan 8'e yükseltildiği hem de $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/2 olarak ayarlandığı denemelerde çinko borat bileşiğinin oluşmaya başladığı, mol oranının 1/3 olarak ayarlandığı durumda ise verimde artışın meydana geldiği gözlenmiştir. Fakat tek adımda çöktürme yönteminden farklı olarak, 1/3.5 ve 1/4 mol oranlarında gerçekleştirilen denemelerde elde edilen verimin, 1/3 mol oranında gerçekleştirilen denemeye kıyasla azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen ürün yine $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve Zn(OH)_2 bileşiklerinin bir karışımı halindedir. $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/4, pH'ın 9 olarak ayarlandığı, 24 saat reaksiyon süresinde 120 °C ve 140 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda ise $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat bileşiği elde edilmiştir. Bu denemelerde tam dönüşümün gerçekleştiği, ürünün az miktarda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğini de içermekle birlikte, 120 °C'de gerçekleşen denemede % 97.3, 140 °C'de gerçekleşen denemede ise % 96.8 oranında $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden oluştuğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın 100 °C'den 120 °C'ye artışı kristal yapı oluşumunda önemli bir artışa neden olmuştur. Ürünlerin SEM görüntülerinden, 100 °C'de çok küçük taneciklerin bir araya gelmesiyle düzensiz bir yapı oluşurken, 120 °C ve 140 °C sıcaklıklarda düzgün çubuksu kristallerden oluşan saçaklı bir yapının meydana geldiği belirlenmiştir. 1/3 mol oranında ve 120 °C sıcaklıkta, 24 saat ve 48 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen ürünlerin bileşimlerinde ve kristal oluşumunda bir farklılık gözlenmediğinden, reaksiyon süresinin 24 saatten 48 saate çıkarılmasının elde edilen ürüne bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Oleik asit varlığında, oleik asitsiz, 1 ml ve 3 ml PEG-300 varlığında gerçekleştirilen denemeler için reaksiyon parametreleri 1/3.5 mol oranı, pH 9, 24 saat reaksiyon süresi ve 100 °C reaksiyon sıcaklığı şeklinde ayarlanmıştır. Oleik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve Zn(OH)_2 bileşiklerinin karışımı halinde bir ürün elde edilirken, oleik asitsiz, 1 ml ve 3 ml

PEG-300 ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen ürün $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden oluşmaktadır. Katkısız gerçekleştirilen reaksiyonda tam dönüşüm meydana gelirken, PEG-300 ilavesi çinko borat dönüşümünde düşüşü, ürünün ierdiğı $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oranının artmasına, $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ oranının ise azalmasına neden olmaktadır. Katkısız rn, oleik asit içeren ürüne kıyasla daha kristal yapıdadır. Fakat oleik asit içeren ürün 250-300 nm civarında plakalardan oluşmuş küresel yapılar halindeyken, katkısız ürün düzensiz bir yapıya sahiptir. Oleik asit kristal yapı oluşumunu geciktirmekle birlikte daha düzenli bir yapı oluşumuna yol açmaktadır. 3 ml PEG-300 ilavesiyle gerçekleştirilen deneme, 120 C reaksiyon sıcaklığında tekrarlanmış, elde edilen ürünler karşılaştırıldığında oleik asitli denemelerde olduğı gibi reaksiyon sıcaklığının 100 C'den 120 C'ye çıkarılmasının ürünün kristalinitesini önemli ölçüde artırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının 120 C'ye çıkarılmasıyla düzgün çubuksu yapıların oluştuğı gözlenmiştir. PEG-300 ilavesiyle elde edilen bu çubuksu kristallerin boyutları (2-3 m kalınlığında, 15-20 m uzunluğunda), oleik asit ilavesiyle elde edilenlere (200-300 nm kalınlığında, 4-5 m uzunluğunda) kıyasla daha büyüktür.

THE EFFECT OF REACTION CONDITIONS IN SYNTHESIS OF ZINC BORATE IN NANOSCALE

SUMMARY

In recent years, increasing use of polymers has resulted in requirement of being improved flame retardant properties of these materials. For this purpose, organic and inorganic, different kinds of compounds are used as flame retardant additives for polymer materials. Because of changing worldwide trend from hazardous materials to environmentally friendly materials, usage of zinc borates which don't generate toxic and corrosive gasses during combustion has increased. Besides being environmentally friendly, zinc borates have other advantages like high dehydration temperature, high performance and low cost. Except being flame retardant, zinc borates are used as smoke suppressant, char promoter, anti-fungal and anti-bacterial additives in wood composites and lubricating oil additives.

There are many zinc borate compounds with different formulas such as $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$. Recent single crystal X-ray crystallography results have showed that the structure of $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ is the same with the structure of $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. All these zinc borate compounds have different dehydration temperatures and depends on their dehydration temperatures, they have been used in different industrial applications. Zinc borate with the formula $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ which has dehydration temperature of 290°C has been used extensively in polyvinyl chloride (PVC), polyamide, polyolefin, epoxy and various elastomers. $4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ has a higher dehydration temperature in comparison with the dehydration temperatures of other zinc borate compounds. This newly developed zinc borate which doesn't lose the crystal water in its structure till 415°C is recommended for use in engineering plastics processed at high temperatures.

In this study, it has been aimed to produce a hydrophobic zinc borate in nanoscale with the formula $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ which is one of mostly used zinc borate compounds. For this purpose, experiments which sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and zinc sulfate ($\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) have been used as raw materials have been performed by using one step precipitation method and hydrothermal synthesis method. For some experiments, boric acid (H_3BO_3) or a mixture of boric acid (H_3BO_3) and sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) solutions have been used as raw materials instead of sodium borate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and the effect of using different raw materials on composition of the product and the performance of the reaction has been investigated. Using of different raw materials causes the change of pH degree of reaction medium, so the effect of different pH degrees has also been investigated by changing raw materials. Additionally, the effect of pH has been examined by changing pH degree with the addition of NaOH solution. In these experiments, oleic acid has been used as modification agent to obtain a hydrophobic product. In some experiments without oleic acid, polyethylene glycol (PEG-300) has been used as

additive and the effect of additives on composition and morphology of the product has been investigated. Also, the effect of different reaction parameters on chemical structure, composition and morphology of the product has been examined by changing reaction parameters like molar ratio of reactants, temperature and reaction time for both production methods. While chemical structure and composition of the product have been determined by X-Ray diffraction (XRD) analysis, EDTA titration and acid-base titration analysis; particle size and morphology of the product have been determined by scanning electron microscope (SEM).

In one step precipitation method, experiments have been performed at 70 °C for 7 hours and ZnO/B₂O₃ molar ratios have been adjusted as 1/1, 1/2, 1/3, 1/3.5, 1/4; chemical structure and morphology of the products have been compared. It has been observed that it is not possible to produce zinc borate compound when molar ratio is 1/1 and pH is 6; in this molar ratio, the product consists of only Zn(OH)₂ and moisture. When molar ratio is 1/2 (pH 7), zinc borate starts to occur and when molar ratio is 1/3 (pH 8), the performance of the reaction increases. Changing molar ratio from 1/3 to 1/3.5 (pH 9) and 1/4 (pH 9) hasn't changed the performance of the reaction. So, it has been concluded that the optimum molar ratio is 1/3 and pH is 8 to produce zinc borate compounds with an acceptable reaction performance. Product which has been produced in molar ratio of 1/2, 1/3, 1/3.5 and 1/4 is a mixture of 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O, 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O ve Zn(OH)₂ compounds. It has been proved that pH plays an important role to be obtained zinc borate compounds, since increasing pH from 6 to 8 by adding NaOH has caused to obtain zinc borate compound even when molar ratio is 1/1. At the same reaction conditions and in molar ratio of 1/2, reactions have been run with the addition of seed crystals and the reduction of feed rate of ZnSO₄·7H₂O and the results have showed that adding seed crystals and reducing feed rate of ZnSO₄·7H₂O don't have any effect on composition and crystal structure of the product. In experiment which the molar ration has been adjusted as 1/2 by using boric acid (H₃BO₃) as raw material instead of sodium borate (Na₂B₄O₇·10H₂O), any solid product hasn't precipitated because of low pH degree (pH 4) of reaction medium. When the molar ratio has been adjusted as 1/3.5 by using a mixture of boric acid (H₃BO₃) and sodium borate (Na₂B₄O₇·10H₂O) solutions, the pH degree of the reaction medium has been measured as 5. In this case, despite this low pH degree, zinc borate compounds have been started to occur, since the high B₂O₃ concentration in the reaction medium has been led to occur zinc borate even if the pH degree is low. The results of experiments which have been performed in molar ratio of 1/3, at pH 8 and 70 °C, 80 °C, 90 °C, and 100 °C temperatures for 24 hours have showed that changing reaction temperature from 70 °C to 100 °C doesn't remarkably affect the performance of the reaction. However, crystal structure of the product has increased with changing reaction temperature from 80 °C to 90 °C. The results of experiments which have been performed in presence of oleic acid, without oleic acid and with 1 ml and 3 ml PEG-300 in molar ratio of 1/3.5 at pH 9 and 70 °C for 7 hours have showed that presence of oleic acid causes a slight increase on the performance of the reaction and crystal structure of the product. While the addition of 1 ml PEG-300 doesn't cause any change, addition of 3 ml PEG-300 slightly increases the performance of the reaction and crystal structure of the product.

In hydrothermal synthesis method, molar ratio has been adjusted as 1/1, 1/2, 1/3, 1/3.5 and 1/4 in experiments which have been performed at 100 °C for 24 hours. Despite higher reaction temperature and longer reaction time compared with reaction conditions in one step precipitation method, zinc borate compounds still don't occur

and the product consists of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and moisture when molar ratio is 1/1. In this reaction conditions, to prolong the reaction time from 24 hours to 48 hours hasn't changed the results. Similar with the results of one step precipitation method, zinc borate compounds have started to occur both when pH has been increased from 6 to 8 by adding NaOH and molar ratio has been adjusted as 1/2. When molar ratio has been adjusted as 1/3, it has been observed that the performance of the reaction has increased. However, when molar ratio is 1/3.5 and 1/4, in contrast to the results of one step precipitation method, the performance of the reaction has decreased. In this case, the product is again a mixture of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ compounds for molar ratios of 1/2, 1/3, 1/3.5 and 1/4. Also, zinc borate with the formula $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ has produced in experiments which have been performed in molar ratio of 1/4, at pH 9 and 120 °C and 140 °C temperatures for 24 hours. At the end of these reactions, all starting materials have turned into zinc borate compounds which consist of % 97.3 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, % 2.7 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at 120 °C and % 96.8 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, % 3.2 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at 140 °C. Increasing reaction temperature from 100 °C to 120 °C has resulted in a great increase on crystal structure of the product. SEM images of these products have showed that product which has been produced at 100 °C has an irregular structure which consists of gathering very tiny particles while product which has been produced at 120 °C has a fringed structure which consists of crystal rods. Since any difference hasn't been observed on composition and crystal structure of product which has been produced in molar ratio of 1/3, pH 8, at 120 °C for 24 hours and 48 hours, it has been concluded that there isn't any effect of changing the reaction time from 24 hours to 48 hours on composition and crystal structure of the product. For experiments which have been performed with oleic acid, without oleic acid and with 1 ml and 3 ml PEG-300, reaction parameters have been adjusted as molar ratio of 1/3.5, pH 9, 100 °C and 24 hours. While a product which is a mixture of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ compounds has been obtained as the result of experiment which has been performed with oleic acid, products which have been produced in experiments without oleic acid and with 1 ml and 3 ml PEG-300 consist of zinc borate with the formula $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. All starting materials have turned into zinc borate compounds in the experiment without additives, but addition of PEG-300 has decreased the performance of the reaction, the ratio of $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the product and increased the ratio of $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The product without additives has more crystal structure than the product with oleic acid. However, the product with oleic acid consists of spherical structures which occur with gathering 200-300 nm plates while the product without additives has an irregular structure. It has been concluded that, presence of oleic acid slows down formation of crystal structures, but it causes to be obtained products with more regular structures. Experiment which had been performed with addition of 3 ml PEG-300 at 100 °C has been repeated at 120 °C and the results have been compared. Similar with the results of experiments with oleic acid, it has been determined that changing reaction temperature from 100 °C to 120 °C causes a remarkable increase on crystal structure of product. Rods-like particles have occurred at 120 °C, but size of these rods (2-3 μm width, 15-20 μm length) are larger than size of rods (200-300 nm width, 4-5 μm length) which have occurred at 120 °C with oleic acid.

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde polimerler, düşük ağırlıkları ve basit üretim yöntemleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu avantajlarının yanında polimerlerin, yanıcı özelliğe sahip olduğu ve yanma esnasında korozif ve toksik gazlar ile duman açığa çıkardıkları bilinmektedir. Bu nedenle, polimerlerin alev dayanımı özelliklerinin geliştirilmesi, kullanım alanlarının artırılması açısından büyük önem taşımaktadır. Polimerlerin alev dayanımını arttırmak için alev geciktirici bazı ürünler kullanılmaktadır. En çok kullanılan alev geciktiriciler; halojen içeren ürünler, antimon trioksit ve kırmızı fosfor, amonyum polifosfat, rezorsinol (resorcinol) bis(difenil fosfat) ve bisfenol A bis(difenil fosfat) gibi organik ve inorganik fosfor bileşikleridir. Fakat bu bileşiklerin kullanımı çevreye zararlı etkileri nedeniyle gün geçtikçe azalmakta; bunun yerine çinko borat gibi çevre dostu alev geciktiricilerin kullanımı önem kazanmaktadır [1,2].

Çinko borat, alev geciktirici etkisinin yanı sıra, duman bastırıcı, kömürleşmeyi destekleyici, aşınma önleyici ve anti-bakteriyel özelliklere de sahiptir. Alev geciktirici olarak genellikle polimerlerde, plastiklerde ve kaplamalarda kullanılmaktadır. Çinko boratın yüksek dehidratasyon sıcaklığı önemli bir kullanım avantajı sağlamaktadır. En önemli dezavantajı ise yüksek kullanım miktarları gerektirmesi ve polimer matrisi içerisinde iyi disperse olamamasıdır. Çinko boratın nano boyutlarda üretimi ile bu sorunun önüne geçmek mümkündür. Ayrıca yapının hidrofobik özelliğinin artırılması da çinko boratın polimer içersinde daha iyi dağılmasını sağlamaktadır [3-6]. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişik $ZnO:B_2O_3:H_2O$ mol oranlarına sahip çinko boratlar üretilmektedir. Bunlardan en çok bilinenleri; $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$, $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ $4ZnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ ve $2ZnO \cdot 3B_2O_3$ 'dur. Çinko borat bileşimindeki değişen mol oranları elde edilen ürünün karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde rol oynamaktadır [6, 7].

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, çinko tuzları ve borat tuzlarının sıcak su içinde (≥ 60 °C) reaksiyonları, etanol ile süperkritik akışkan kurutma tekniği ve çinko

oksitçöktürme [8], homojen çöktürme [5], hidrotermal sentez [3] ve mikroemülsiyon [9] gibi farklı tekniklerin kullanıldığını göstermektedir. Çinko tuzları ve borat tuzlarının reaksiyonları tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilebileceği gibi hidrotermal sentez ve mikroemülsiyon yöntemleri kullanılarak da gerçekleştirilebilir [3, 8, 9].

Buna benzer olarak, çinko oksit ile borik asit reaksiyonunun da tek adımda çöktürme ya da homojen çöktürme yöntemleriyle gerçekleştirilmesi mümkündür [6, 10].

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) başlangıç maddelerinden yola çıkılarak, sulu ortamda gerçekleştirilen reaksiyon ile $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip nano boyutlu çinko borat üretimi amaçlanmaktadır.

Çalışmada, literatürde sunulan çinko borat üretim yöntemlerinden iki tanesi, tek adımda çöktürme ve hidrotermal sentez yöntemleri denenerek her iki yöntemle de çinko borat bileşiğinin elde edilmesi hedeflenmiştir. Hem tek adımda çöktürme yönteminde hem de hidrotermal sentez yönteminde, reaksiyonlar farklı reaktan oranı, pH, reaksiyon sıcaklığı ve süresi değerlerinde gerçekleştirilerek, değişen parametrelerin elde edilen ürünün kimyasal yapısı, bileşimi ve morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Buna ek olarak, iki farklı üretim yönteminden elde edilen ürünler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca, diğer parametreler sabit tutularak, katkısız ve farklı miktarlarda yüzey aktif madde ilavesiyle gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu, yüzey aktif maddenin elde edilen ürünün yapısına etkisi araştırılmıştır.

1.2 Çinko Boratlar

Tüm insanlık tarihi boyunca yanma nedeniyle meydana gelen kazalar büyük felaketlere yol açmıştır. Günümüzde ise yanmaya karşı geliştirilen yeni ve modern teknikler sayesinde bu risk oldukça azalmıştır. 21. yüzyılda polimer materyallerin kullanımının hızla artmasıyla birlikte, bu malzemelerin yanma riskine karşı güvenle kullanılmasını sağlayacak alev geciktirici katkı maddeleri de büyük önem kazanmıştır. Halojen içeren bileşikler, fosfor içeren bileşikler, inorganik bileşikler

gibi pek çok farklı yapıda bileşik, alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler, yapılarına bağlı olarak, katı, sıvı ya da gaz fazında; fiziksel ya da kimyasal olarak alev geciktirici bir etki meydana getirebilirler. Fosfor içeren alev geciktiriciler, yanma sürecini yanıcı gazların oluşumunu azaltarak etkilerken; halojen içeren bileşikler yanma sürecine kimyasal olarak etki ederler. Yanma işlemi esnasında, halojen içeren alev geciktirici bileşiğin yapısında bulunan radikaller ($\text{Cl}^\cdot$, $\text{Br}^\cdot$ vb.), polimerin bozunması sırasında açığa çıkan radikallerle ($\text{H}^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$) birleşerek daha az aktif, hatta inert molekülleri oluştururlar. Bu sayede reaksiyonun ekzotermikliği azaltılmış olur. Halojen içeren alev geciktiriciler şimdiye kadar çok yaygın olarak kullanılmışsa da, yanma esnasında çıkardıkları toksik ve korozyon gazları sebebiyle kullanımları giderek azalmakta; bunun yerini çevre dostu inorganik alev geciktiriciler almaktadır. İnorganik alev geciktiricilerin yanma sürecine etkisi fizikseldir. Bu bileşikler dehidratasyon sıcaklıklarının üzerindeki sıcaklıklarda hidratasyon suyunu bırakarak bozunmaya başlarlar. Gerçekleşen reaksiyon endotermik bir reaksiyondur ve ortamdan ısı alarak ortam sıcaklığının, polimerin yanma sıcaklığının altına düşmesine neden olur. Bu sayede polimer malzemelerin daha yüksek sıcaklıklarda dayanıklılık göstermesi sağlanır.

Organik bileşiklerin aksine, inorganik alev geciktiriciler ısı etkisiyle buharlaşmaz; bunun yerine, H_2O , CO_2 , SO_2 gibi yanıcı olmayan gazlar açığa çıkararak bozunurlar. Bu gazlar, ortamdaki yanıcı gazlarla karışırlar ve yanıcı gaz konsantrasyonunu, alevlenmenin başlayabileceği sınırın altına seyrelterek alev geciktirici etkiye katkıda bulunurlar. Bu alev geciktirici etkilere ek olarak, bor bileşiklerinde, madde üzerinde camsı, koruyucu bir tabaka oluşarak ısı ve oksijenin etkisini ortadan kaldırır [1, 11].

En çok kullanılan inorganik alev geciktiriciler, magnezyum hidroksit, alumina trihidrat ve çinko borattır. Magnezyum hidroksit, yüksek bozunma sıcaklığı nedeniyle yaygın kullanım alanına sahiptir. Fakat en büyük dezavantajı düşük alev geciktirici etkisi sebebiyle çok yüksek miktarlarda kullanım gerektirmesi ve eklenen yüksek miktardaki katkı maddesinin polimerin mekanik özelliklerine önemli ölçüde zarar vermesidir [11, 12].

Daha düşük miktarlarda katkı maddesi kullanarak polimerin mekanik özelliklerinin bozulmasının önüne geçmek amacıyla yapılan bazı çalışmalarda alev geciktiricilerin karışımları kullanılmış ve alev geciktiricilerin bir arada kullanımının mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. Chen, X., Yu, J. ve arkadaşları, polipropilene

eklenen magnezyum hidroksit ve magnezyum hidroksit - çinko borat karışımının etkisini inceledikleri çalışmalarında, çinko borat katkısının, sadece magnezyum hidroksit kullanılan duruma kıyasla, polimerin mekanik özelliklerinde iyileşmeye neden olduğu sonucuna ulaşmışlardır [12].

Antimon oksit de çinko borat ile gibi, sinerjik etki yaratmak amacıyla kullanılan alev geciktiricilerden biridir. Fakat antimoni oksidin zararlı metal içeriği, yerini alabilecek alternatif alev geciktirici arayışlarına yol açmıştır.

Daha yüksek duman bastırıcı etkisi, düşük maliyeti, yüksek performansı ve çevre dostu özellikleriyle çinko borat bu arayışa cevap vermektedir [7, 13].

Çinko borat, alev geciktirici etkisinin yanı sıra duman bastırıcı, kömürleşmeyi destekleyici, aşınmayı önleyici özelliklere sahiptir. Alev geciktirici etkisi sebebiyle, polimerlerde, plastik malzemelerde ve kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer alev geciktiricilerle karışımlar halinde kullanıldığında, birçok polimer için önemli avantajlar sağlamaktadır.

Yapılan çalışmalar, çinko boratın en yaygın olarak kullanıldığı polimerlerin, polivinil klorür (PVC), polipropilen (PP) ve poliamid olduğunu göstermektedir [3, 5].

Yıldız, B. ve arkadaşlarının çinko boratı, poliüretan için bir katkı maddesi olarak kullandıkları çalışmalarında, çinko boratın mekanik özelliklerde çok az bir düşüşe neden olmakla birlikte, termal özellikleri önemli ölçüde iyileştirdiği ve poliüretan için de iyi bir alev geciktirici etki sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen diğer bir sonuç ise, çinko borat katkılı poliüretan filmlerin yüksek oksidatif kararlılık göstermiş olmalarıdır. Bu sonuç, çinko boratın, poliüretan üzerinde antioksidan bir etkisi olduğunu göstermektedir [13].

Çinko boratın polimerlerde kullanımı sadece alev geciktirici etkisiyle sınırlı değildir. Sahip olduğu farklı özellikler nedeniyle, farklı amaçlarla kullanımı mevcuttur. Kamyon lastikleri için üretilen çelik bantlarda ve plastiklerde adezyon artırıcı olarak, polipropilen malzemelerde nükleasyon ajanı olarak, korozyon önleyici olarak, ahşap-plastik karışımı malzemelerde ahşap koruyucu olarak, yanmaya dayanıklı mühendislik plastiklerinde lazer işaretleme kalitesini arttırıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çinko boratın, yağlama işlemleri için sürtünme azaltıcı olarak kullanıldığı da bilinmektedir. Tian Y. ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada, çinko borat ilavesinin, yağın sürtünme katsayısını düşürdüğü ispatlanmıştır.

Bu çalışmada önemli bir diğer nokta ise, nano boyutlu çinko boratın yağın içerisine daha iyi nüfuz ederek daha homojen bir dağılım gösterebilmesi sayesinde, yağın sürtünme katsayısında çok daha önemli bir düşüşe yol açabilmesidir. [7, 14].

Farklı $\text{ZnO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ mol oranlarına sahip değişik çinko borat bileşimleri mevcuttur. Bunlardan en çok bilinenler, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko boratlardır. $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat hidrasyon suyunu $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar koruyabilmektedir.

1970'lerde patenti alınan ve ticarileştirilen $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat ise, o zamana kadar bilinen tüm çinko borat çeşitlerinin aksine $290\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısı kararlılığını koruyabilmektedir. Sahip olduğu yüksek dehidrasyon sıcaklığı sebebiyle bu bileşik, günümüzde en yaygın olarak kullanılan çinko borat bileşimi haline gelmiştir.

Fakat son yıllarda yapılan X-Işını kristalografi çalışmaları sonucunda bu bileşiğin aslında $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğu belirlenmiştir. $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşimindeki çinko borat bileşiği, genellikle PVC, poliamid, poliolefin, epoksi ve çeşitli elastomerlerde kullanılmaktadır.

İlerleyen yıllarda, mühendislik plastiklerinin çok yüksek sıcaklıklarda üretilmeye başlanmasıyla birlikte, yüksek sıcaklıklarda hidrasyon suyunu kaybetmeden işlem görebilecek katkı maddelerine ihtiyaç duyulmuş ve endüstrideki bu ihtiyacı karşılamak amacıyla $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısı kararlılığını koruyabilen $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ bileşiminde, anhidrit yapıda çinko borat üretilmiştir. $300\text{ }^\circ\text{C}$ ve daha üzeri sıcaklıklarda üretilen polimerler için bu bileşimdeki anhidrit çinko boratın kullanımı uygundur. Anhidrit yapıdaki çinko boratın, yüksek sıcaklıktaki poliamid işlemlerinde antimon oksidin yerini alacağı düşünülmektedir.

Son yıllarda üretilen, $415\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar hidrasyon suyunu koruyabilen, $4\text{ZnO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat da yüksek sıcaklıktaki işlem gören mühendislik plastiklerinde kullanılmaktadır [7].

İnorganik bir alev geciktirici olan çinko boratın en büyük dezavantajı, elde edilen ürünün taneciklerinin yeterince ince olmaması halinde, ürünün polimer matris içerisinde homojen olarak dağılamamasıdır. Bu durum, polimerin mekanik özelliklerine önemli ölçüde zarar vermekte ve aynı zamanda alev geciktirici etkinin azalmasına neden olmaktadır. Bu dezavantajların önüne geçmek nano boyutlu çinko

borat üretimi ile mümkündür. Nano boyutlu çinko borat tanecikleri, matris içerisinde homojen olarak dağılabilmekte ve mekanik özelliklerdeki düşüşü önemli ölçüde azaltmaktadır [3,15].

Ayrıca, hidrofilik yapıya sahip çinko boratın, modifikasyon ajanları kullanılarak hidrofobik hale getirilmesiyle, çinko borat taneciklerinin polimer matrisi içerisinde daha iyi dağılması sağlanabilmektedir.

Yapılan çalışmalarda hidrofobik çinko borat elde etmek için modifikasyon ajanı olarak oleik asit veya fosfat esteri kullanılmıştır. Kullanılan modifikasyon ajanı, sıcaklık artışıyla birlikte metal iyonlarıyla kuvvetli bir elektrovalent bağ oluşturarak, elde edilecek ürünün hidrofobik yapıya dönüşmesine yol açar. Bu sayede, modifiye edilmiş hidrofobik çinko borat ile hidrofobik polimer matrisi arasında artan etkileşim kuvvetleri sayesinde çinko boratın matris içerisinde daha iyi dağılması sağlanmış olur.

Elde edilen ürünün hidrofobikliği temas açısı testi uygulanarak ölçülmektedir. Yüksek temas açısı değerleri, yüksek hidrofobikliği göstermektedir [8, 16].

1.3 Üretim Yöntemleri

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda nano boyutlu çinko borat üretimi için tek adımda çöktürme [6, 8, 14, 15], homojen çöktürme [5, 10], hidrotermal sentez [3, 15] ve mikroemülsiyon [17, 18] gibi farklı yöntemler kullanılmıştır.

1.3.1 Tek adımda çöktürme

Bu yöntemle, çinko bileşiklerinin, boraks ya da borik asit ile verdikleri reaksiyon sonucunda beyaz bir çökelti halinde çinko borat bileşikleri elde edilmektedir. Prensipde kristal gelişimi ve kristal morfolojisi; aşırıdoygunluk derecesi, reaksiyon difüzyonu, yüzey ve arayüzey enerjileri ve kristalin yapısı gibi iç ve dış faktörlerden etkilenmektedir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen veriler, oluşan kristalin şekli ve boyutu üzerinde rol oynayan en önemli üç parametrenin yüzey aktif madde katkısı, pH ve sıcaklık olduğunu göstermektedir [16].

Tian, Y. ve arkadaşlarının 2006 yılında yapmış oldukları çalışmada, $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ bileşimine sahip çinko borat, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ve $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 'ın sulu çözeltileriyle

gerçekleştirilen tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilmiştir. Üç boyunlu, cam bir reaktörde gerçekleştirilen denemelerde 100 ml, 0,1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 30 ml etanol kullanılmıştır. 20 ml, 1M $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yarım saat süresince reaksiyon ortamına damla damla ve mekanik bir karıştırıcı ile sağlanan sürekli bir karıştırma eşliğinde eklenmiştir. Bu ilaveden sonra reaksiyon sürekli karıştırma ile 6.5 saat daha devam ettirilmiştir. Başlangıçta ortamda, 1 mol ZnO 'e karşılık 1 mol B_2O_3 bulunmaktadır.

Bu çalışmada, modifikasyon ajanı olarak kullanılan oleik asit varlığının ve ortamın pH'nın, ürün üzerindeki etkisinin araştırılması amaçlandığından reaksiyon ortamında hiç oleik asit bulunmadığı ve elde edilecek $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ağırlığının % 0.5'i ve % 1'i oranlarında oleik asit bulunduğu durumlarda reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, % 1 oleik asit içeren örnekler için pH 5.8, 7 ve 8'de denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, tüm reaksiyonlar için 70 °C'dir. Elde edilen ürünün X-Işını kırınım deseninin, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde çinko boratla uyumlu olduğu görülmüştür. Ürünlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden, oleik asitle modifiye edilmemiş örneklerin 50-500 nm boyutlarında polihedral yapılar oluştururken, modifiye edilmiş örneklerin 100-500 nm çapında, 30 ± 5 nm kalınlığında diskler meydana getirdiği gözlenmiştir. Bu durum, modifikasyon ajanı ilavesi ile ürün morfolojisinin düzenli bir hale geldiğinin ispatıdır.

Buna ek olarak, yapılan testler oleik asit ilavesinin, ürünün hidrofobikliğini artırdığını ve en yüksek hidrofobik özelliğe % 1 oranında oleik asit ilavesiyle ulaşıldığını göstermektedir. Fakat % 1 oleik asit varlığında reaksiyon karışımının pH değeri 5.8'den önce 7'ye, ardından da 8'e yükseltildiğinde ürünün hidrofobikliğin düştüğü gözlenmektedir. Buradan, en yüksek hidrofobiklik değerine ulaşmak için optimum pH değerinin 5.8 olduğu sonucuna varılmıştır [14].

Bu çalışmanın bir sonraki adımı olarak, 2008 yılında yapılan bir çalışma ile modifikasyon ajanı ve ortam pH'nın yanı sıra başlangıç maddelerinin mol oranının elde edilecek ürün üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Reaksiyonlar bir önceki çalışma ile aynı şartlar altında gerçekleştirilmiş ve aynı başlangıç maddeleri kullanılmıştır. Başlangıç maddelerinin mol oranlarının etkisini görebilmek için reaksiyonlar $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranlarının 1/1, 1/2 ve 1.5/2 olduğu karışımlarda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yine oleik asit etkisini araştırmak için 1/1 mol oranında hazırlanan

reaksiyonlardan biri oleik asit olmaksızın gerçekleştirilirken, aynı mol oranında diğer bir reaksiyon ise oleik asit varlığında gerçekleştirilmiştir. % 0.5 ve % 1 oleik asit ilavesi ve pH 5.8 ve pH 7 değerlerinin etkileri, önceki çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, önceki çalışmanın sonuçları ile uyumludur. 1/1 mol oranında oleik asit içermeyen ve 1/2 oranında oleik asit içeren örnekler polihedral bir yapı verirken, oleik asit içeren 1/1 ve 1.5/2 mol oranlarındaki örnekler 100 ila 500 nm çapında ve 30 ± 5 nm kalınlığında nano-pullar oluşturmuştur. Bu sonuçlar, modifikasyon ajanı ve başlangıç maddelerinin mol oranının, ürünün tanecik şeklini etkilediğini kanıtlamaktadır [8].

Zheng, Y. ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada ise $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddeleri kullanılarak $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde çinko borat elde edilmiştir. Modifikasyon ajanı olarak ise oleik asit yerine, fosfat esteri kullanılmıştır. Üç boyunlu cam reaktör içindeki 50 ml, 0,1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'a yarım saat süresince damla damla 10 ml, 2 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. Reaksiyonlar 6.5 saat daha sürekli karıştırma ile devam ettirilip sonlandırılmıştır. Tüm deneyler için başlangıçtaki $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 2/1'dir. Reaksiyon sıcaklığının, elde edilecek ürün üzerindeki etkisini görmek için reaksiyonlar 30 °C, 50 °C ve 70 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

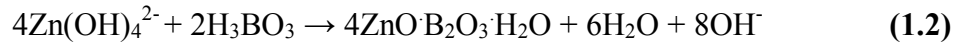
X-Işını kırınım analizi (XRD) sonuçları, 30 °C ve 50 °C'lik sıcaklıklarda ürünün kristal oluşumunun tam olarak gerçekleşmediğini, sıcaklık 70 °C'ye çıkarıldığında ise kristalinite önemli bir artış olduğunu göstermektedir. Bu durum, yüksek sıcaklıkta reaksiyon kinetiğinde meydana gelen artışla açıklanmaktadır. Elde edilen ürünün SEM görüntülerinden, 30 °C'de ürünün yapısı düzensizken, sıcaklık 50 °C'ye çıkarıldığında nano tellerin oluşmaya başladığı gözlenmiştir. 70 °C'de ise yapı tamamen nano tellerden oluşmaktadır.

Ürünün morfolojisini etkileyen bir diğer faktör modifikasyon ajanı olan fosfat esteridir. $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristalleri Zn-fosfat esteri kompleksinin yüzeyinde oluşur ve gelişirler. Bu esnada kristalin bazı yüzeylerindeki kristal büyümesi fosfat esterinin adsorpsiyonundan kaynaklı dış etki sebebiyle engellenir. Böylece taneciğin büyümesi esnasında farklı yüzlerde meydana gelen farklı kristal büyüme hızları, oluşan taneciğin şeklinin belirlenmesinde rol oynar. Bu şekilde modifiye edilerek elde edilen ürün hidrofobik yapıdadır. Yapılan denemeler sıcaklığın 30 °C'den 70 °C'ye artışının hidrofobik yapının artışına neden olduğunu göstermektedir. Fakat fosfat

esteri ile modifiye edilmemiş örneklerde reaksiyon sıcaklığı 70 °C'ye çıkarılsa bile, ürün düzensiz bir yapıda ve hidrofiliktir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar pH 8 değerinin dışındaki başka hiçbir pH değerinde 4ZnO·B₂O₃·H₂O bileşiminin oluşmadığını göstermektedir. Düşük pH değerlerinde,



reaksiyonu gereğince, ortamda yeterli oranda OH⁻ bulunmadığı için, 4ZnO·B₂O₃·H₂O bileşiminin meydana gelmesi için gerekli olan Zn(OH)₄²⁻ oluşmamaktadır. pH 8 olduğunda reaksiyon sağa kayarak Zn(OH)₄²⁻ oluşumu gerçekleşmekte;



reaksiyonu ile 4ZnO·B₂O₃·H₂O bileşiminde çinko borat elde edilmektedir. pH değerinin 8'den yüksek olduğu durumlarda ise,



reaksiyonu sola kaydığından 4ZnO·B₂O₃·H₂O oluşumu için gerekli olan yeterli H₃BO₃ konsantrasyonuna ulaşamamakta ve 4ZnO·B₂O₃·H₂O elde edilememektedir. Bu sonuçlar aynı zamanda, reaksiyonun başlangıç anındaki pH değerinin ürün oluşumunda önemli bir rolü olduğunu da ispatlamaktadır [16].

Zheng, Y., Tian, Y. ve arkadaşlarının yapmış oldukları başka bir çalışmada ise ZnO ve H₃BO₃'in katı-sıvı reaksiyonuyla 2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O bileşiminde çinko borat elde edilmiştir. Üç boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlarda modifikasyon ajanı olarak oleik asit ve oleik asidin daha iyi çözünmesini sağlamak amacıyla etanol kullanılmıştır.

Bu çalışmada, değişen parametrelerin sonuçta elde edilen ürüne etkisini araştırmak amacıyla, 1/1, 1/2 ve 1/1.5 ZnO/B₂O₃ başlangıç mol oranları, % 0, % 0.5, % 1 ve % 2 oleik asit oranları, 75 °C, 85 °C ve 95 °C reaksiyon sıcaklıkları ve 2, 4 ve 6 saat reaksiyon süreleri denenmiştir.

Yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar, 1/1 mol oranında, 95 °C'de ve 1/2 mol oranında, 75 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda çinko oksidin tamamının reaksiyona girmedikini göstermektedir. Denenen tüm reaksiyon sürelerinde çinko oksidin tamamı reaksiyona girmektedir.

Buradan, 2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O bileşiminde çinko borat elde etmek için gerekli minimum mol oranının 1/1.5, en düşük reaksiyon sıcaklığının 85 °C ve en kısa

reaksiyon süresinin 2 saat olduğu sonucuna varılmıştır. Oleik asit ilavesi diğer çalışmalarla uyumlu olarak, hidrofobik özelliğin artmasına neden olmuştur. Fakat diğer çalışmalardan farklı olarak, ZnO ve H₃BO₃ başlangıç maddelerinin kullanıldığı bu çalışmada oleik asit ilavesinin, tanecik şekli üzerinde bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Elde edilen ürün, 100-200 nm çapında ve 100 nm'den daha ince nanopullar şeklindedir [6].

1.3.2 Homojen çöktürme

Homojen çöktürme yönteminde, yöntemin işleyiş mekanizması gereği, ilk olarak çinko iyonları, ortamda çöktürücü olarak görev alan borik asit ya da boraks varlığında, bir kompleks çözeltisi oluşturmak üzere amonyak ile reaksiyona girer. Amonyagi uzaklaştırmak için kompleks çözeltinin ısıtılmasıyla ve çözeltinin suyla seyreltilmesiyle birlikte, kompleks dissosiyeler ve metal iyonlarının çözeltide serbest kalması sağlanır. Çinko iyonları belli bir konsantrasyona ulaştığında çözelti içerisinde çinko borat çökeltisi oluşur [5, 10].

Ting, C. ve arkadaşlarının 2008 yılında homojen çöktürme yöntemiyle yapmış oldukları çalışmada ZnO ve H₃BO₃ başlangıç maddeleri kullanılarak, ZnO_yB₂O₃·zH₂O (y=0.3–0.4, z=1.0–1.4) bileşiminde çinko borat üretilmiştir. Bu çalışmada başlangıçtaki ZnO:B₂O₃ mol oranı 1/1.5'tur. 0.05 mol ZnO, 100ml 1.5 M H₃BO₃ çözeltisine eklendikten sonra, oda sıcaklığında belirli bir miktar amonyak reaksiyon ortamına, manyetik bir karıştırıcıyla sağlanan sürekli bir karıştırma eşliğinde ilave edilmiştir. Kompleksin oluşması sonucu reaksiyon ortamındaki çökelti ortadan kaybolduğunda, kompleks çözelti 150 ml deiyonize suya eklenmiş ve reaksiyon karıştırma eşliğinde 45 °C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon neticesinde, ürün beyaz bir çökelti halinde elde edilmektedir.

Kristal yapıda ürün oluşumu için gerekli en uygun reaksiyon süresinin saptanması amacıyla reaksiyonlar 2, 3 ve 4 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon neticesinde elde edilen ürün, 15 nm çapında ve birkaç yüz nanometre uzunluğunda nano lifler şeklindedir. Deneylerden elde edilen sonuçlar, 2 ve 3 saat süresince gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda amorf yapıda ürün elde edilirken, reaksiyon süresinin 4 saate çıkmasıyla kristal yapı oluşumunun başladığını göstermektedir [10].

Ting, C. ve arkadaşları 2009 yılında bu çalışmayı biraz daha geliştirerek, bu kez Na₂B₄O₇·10H₂O ve Zn(NO₃)₂·6H₂O başlangıç maddelerinden 2ZnO·2.2B₂O₃·3H₂O

bileşiminde çinko borat üretmeyi başarmışlardır. Başlangıçta, reaksiyon ortamında 1 mol ZnO'e karşılık 2 mol B₂O₃ bulunmaktadır. 0.05 mol Zn(NO₃)₂·6H₂O, 40 ml deiyonize su ile çözülüp, elde edilen çözelti, 0.05 mol Na₂B₄O₇·10H₂O'nun 45 °C'de 60 ml su içerisinde çözülmesiyle elde edilmiş ikinci bir çözeltinin içine ilave edilmiştir. Bu aşamadan sonra, önceki çalışmada izlenen reaksiyon adımları izlenerek beyaz bir çökelti halinde çinko borat elde edilmiştir. Bu çalışmada da, bir önceki çalışmada olduğu gibi değişen reaksiyon sürelerinin elde edilen ürünün yapısı üzerindeki etkisi araştırılmış ve bu amaçla 6, 8, 12 ve 15 saat reaksiyon süreleri denenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerinden elde edilen sonuçlar artan reaksiyon süresinin daha düzenli yapıda ürün elde edilmesine yol açtığı, 12 ve 15 saat sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu 100-200 nm boyutlarında nano pullar elde edildiğini göstermektedir. 6 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda amorf yapılı ürün elde edilirken, 8 saatlik reaksiyon sonucunda kristal yapıya dönüşün başladığı görülmüştür. 12 saat ve 15 saat süren reaksiyonlar sonucunda tamamen kristal yapıda ürünler elde edilmiştir. Bu iki reaksiyon süresinde elde edilen ürünlerin kristal yapıları arasında fazla bir fark gözlenmemektedir. Ayrıca bu çalışmada, reaksiyon sürelerinin elde edilen ürünün bileşimi üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan 6 saatten 12 saate kadar değişen reaksiyon sürelerinde ürünün bileşiminin değiştiği, 12 saatin üzerindeki reaksiyon sürelerinde ise bileşimin sabit kaldığı belirlenmiştir. Buradan, 6 ve 8 saat sonunda reaksiyonun tamamlanmadığı, reaksiyonun tamamlanması için gerekli en kısa sürenin 12 saat olduğu sonucuna ulaşılmaktadır [5].

1.3.3 Hidrotermal sentez

Hidrotermal sentez yöntemiyle çinko borat üretmek amacıyla Shi, X. ve arkadaşlarının 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada, ZnSO₄ ve Na₂B₄O₇·10H₂O başlangıç maddeleri kullanılarak 4ZnO·B₂O₃·H₂O bileşimine sahip çinko borat elde edilmiştir. Reaksiyon ortamındaki ZnO/B₂O₃ mol oranı 1/2'dir. Bu çalışmada yüzey aktif madde olarak polietilen glikol (PEG-300) kullanılmıştır. 40 ml, 0.25 M ZnSO₄ çözeltisi 1 ml PEG-300 ile karıştırılıp, 40 °C'de 40 ml, 0.25 M Na₂B₄O₇·10H₂O çözeltisi, çinko iyonları içeren bu çözeltiye yavaş yavaş ve sürekli bir karıştırma sağlanarak eklenmiştir. Elde edilen çözelti 100 ml'lik paslanmaz çelik bir otoklava aktararak reaksiyonlar bu otoklavın içinde 90 °C'de 24 saat, 120 °C'de 9 saat ve 100 °C'de 48 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. 100 °C'de 48 saatte gerçekleştirilen

reaksiyon için eklenen PEG-300 miktarı değiştirilmiş ve 1 ml'den 3 ml'ye çıkarılmıştır. SEM görüntülerinden elde edilen sonuçlar, 90 °C'de 24 saatte gerçekleştirilen reaksiyon neticesinde elde edilen taneciklerin 30 nm kalınlığında ve düzensiz şekillerde ince tabakalı pullar (lameller) halinde olduğunu göstermektedir. 120 °C'de 9 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ise, 60 nm çapında ve 200 nm uzunluğunda düzenli nano çubukların kümelenmesiyle meydana gelen 10 µm çapında küre benzeri tanecikler elde edilmiştir. 100 °C'de ve 48 saatte gerçekleşen reaksiyondan elde edilen tanecikler de nano çubukların bir araya gelmesiyle oluşmuş küre benzeri yapılar şeklindedir. Fakat önceki denemeden farklı olarak, elde edilen nano çubuklar düzensiz bir yapıda ve birbirlerinden farklı boyutlardadır. Bu farklı oluşumun, reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarındaki farklar nedeniyle ortaya çıkan tanecik büyüme mekanizmalarındaki farklılıktan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Bu çalışmada, ürünün bileşimini etkileyen en önemli faktörler pH ve reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, pH 8'in altındaki pH değerlerinde $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiminde çinko borat elde etmenin mümkün olmadığı ve bu pH değerine ulaşabilmek için reaksiyon ortamına $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ fazlasının eklenmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Ayrıca $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşimine, 90 °C'nin altındaki reaksiyon sıcaklıklarında ulaşmak mümkün olmamıştır. Bu bileşime sahip çinko borat üretebilmek için gerekli pH 8 ve gerekli en düşük reaksiyon sıcaklığı 90 °C'dir. Artan reaksiyon sıcaklığıyla birlikte reaksiyon hızı arttığından daha kısa reaksiyon sürelerinde istenilen çinko borat bileşimine ulaşmak mümkün olmaktadır.

pH ve reaksiyon sıcaklığının yanı sıra, yüzey aktif madde varlığının ürünün yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, 90 °C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon bir kez de PEG-300 ilavesi olmadan gerçekleştirilmiş ve yüzey aktif madde ilavesi olmayan denemeden elde edilen ürünün düzensiz bir morfolojik yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Yüzey aktif madde konsatrasyonunun da morfolojik yapı üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. SEM sonuçları, 90 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonda PEG-300 miktarı 1 ml'den 3 ml'ye çıkarıldığında elde edilen ürünün yaprak benzeri lameller ve nano çubukların bir karışımından oluşan bir yapı sergilediğini, 100°C – 180 °C'lik bir reaksiyon sıcaklığı aralığında ise tüm yapının çubuk benzeri nano taneciklerden oluştuğunu göstermektedir [3].

2010 yılında yapılan başka bir çalışmada ise aynı bileşimde çinko borat, hidrotermal sentez ile farklı üretim adımları izlenerek salkım benzeri bir yapıda ve nano bant şeklinde üretilmiştir. Salkım benzeri yapı elde etmek için, 50 °C’de 0.6 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.12 g sodyum bis(2-etilheksil) sülfosüksinat (AOT), 2 g KNO_3 , 10 ml deiyonize su ve 10 ml etanolden oluşan çözeltinin içerisine, 10 ml, 0.2 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi yarım saat süresince damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyonu gerçekleştirmek üzere, pH’ı 6 olan bu çözelti 40 ml’lik bir otoklavın içerisine alınmıştır.

Diğer yandan, nano bantlar şeklinde olan yapıyı elde etmek için, 0.95 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve 0.9 g H_3BO_3 ’in 25 ml deiyonize su içinde çözülmesiyle ve 0.71 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ’ın 15 ml deiyonize su içinde çözülmesiyle elde edilen iki farklı çözelti sonik banyoda yarım saat süreyle bekletilmiştir. Ardından ikinci çözeltinin, ilk çözelti içine eklenmesiyle elde edilen yeni çözelti 1 saat süreyle sonik banyoda bekletilmiş ve çözeltiye 20 ml deiyonize su ilave edildikten sonra reaksiyonu gerçekleştirmek üzere, çözelti 100 ml’lik bir otoklava alınmıştır. Her iki reaksiyon da 12 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

SEM görüntüleri, çalışmanın ilk kısmında elde edilen salkım benzeri yapının 80 nm kalınlığında, 200-300 nm genişliğinde ve birkaç mikrometre uzunluğunda nano bantlardan oluştuğunu göstermektedir. İkinci kısımda elde edilen ürün ise 50 nm kalınlığında ve 200-500 nm genişliğinde, düzenli nano bantlar şeklindedir.

Yürütülen bu çalışmada, önce nano bantlar şeklindeki yapıların kristal büyümesi ile oluştuğu, ardından bu nano bant yapıların kendiliğinden bir araya gelmesi sonucu salkım benzeri yapının meydana geldiği sonucuna varılmıştır.

Yüzey aktif madde olarak kullanılan AOT, yapı içerisinde, nano bantların kendiliğinden bir araya gelmesine yol açan yumuşak bir template olarak görev almaktadır. Çalışmanın AOT kullanılmadan gerçekleştirilen kısmında elde edilen ürünün salkım benzeri bir tanecik yapısına sahip olmaması, AOT’un yapı içerisindeki görevini kanıtlamaktadır [15].

1.3.3 Mikroemülsiyon yöntemi

Yaklaşık yirmi yıl önce, yağ içerisinde su damlacıkları şeklinde oluşturulan iki mikroemülsiyon sisteminin karıştırılmasıyla metal nano taneciklerin elde edilebildiği kanıtlanmıştır. Bu mikroemülsiyon sistemlerinden bir tanesinin bir metal kompleksi

veya metal tuzu, diğ erinin ise indirgeme ajanı iç ermesi gerekmektedir. Mikroemülsiyon sistemi iç erindeki damlacıklar çok küçük boyutlarda olduklarından Brownian hareketinin etkisi altındadır. Damlacıklar sürekli olarak birbirleriyle çarpışmakta ve bu çarpışmalar sonucu kısa süreliğine birleşmektedirler. Bu kısa süreli birleşmeden sonra damlacıklar yeniden başlangıçtaki boyutlarına geri dönmektedir. Damlacıkların sürekli birleşme ve ayrılma işlemleri sonucunda, iki mikroemülsiyonun su damlacıklarının iç erisinde bulunan maddeler birbirine karışmakta ve reaksiyon damlacıklar iç erisinde gerçekleşmektedir. Gerçekleşen reaksiyon sonucunda, başlangıçtaki su damlacıklarıyla aynı boyutlarda inorganik tanecikler oluşmaktadır.

Oluşan tanecikler genellikle amorf yapıdadır. Fakat bu alandaki öncülerden biri olan Pileni, uygun şartlar sağlandığında kristal yapıda nano taneciklerin elde edilebileceğini göstermiştir. Anyonik bir yüzey aktif madde ve onun karışıt iyonu, Me^+ veya Me^{2+} gibi bir metal katyonu kullanılarak kristal yapıda ürün elde etmek için gerekli şartlar sağlanabilmektedir. Neticede elde edilen reaksiyon karışımı suyla çevrilmiş taneciklerden ve ne metal tuzu ne de inorganik tanecik iç eren boş damlacıklardan oluşmaktadır. Hem dolu hem de boş damlacıklar yüzey aktif madde tarafından stabilize edilmiştir. Reaksiyon başlangıcında, damlacıklar iç erisinde seyreltik tuz çözeltisi bulunduğundan ve oluşan katı tanecikler başlangıçtaki damlacıklarla aynı boyutlara sahip olduğundan, sonuçta elde edilen dolu damlacıkların miktarı boş damlacıklara kıyasla biraz daha düşüktür.

Elde edilecek taneciğ in şeklinin, mikroemülsiyondaki damlacık şekli tarafından belirlendiğ in kabul edilmektedir. Pileni'nin yapmış olduğı çalışmalar neticesinde küresel damlacıklarda oluşuşan mikroemülsiyon sisteminde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda küresel şekle sahip parçacıklar elde edilirken, birbirine bağı silindirik damlacıklardan oluşuşan mikroemülsiyon sisteminde silindirik nano kristallerin elde edildiğı görölmektedir [17].

Köytepe ve arkadaşları, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, borik asit ve $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ başlangıç maddelerini kullanarak, mikroemülsiyon yöntemi ile $Zn_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$ bileşiminde çinko borat üretmeyi başarmışlardır. Bu çalışmada hazırlanan mikroemülsiyon sisteminde yüzey aktif madde olarak Span 80, yardımcı yüzey aktif madde olarak propanol-2, yağ fazı olarak kerosen kullanılmıştır. Hazırlanan mikroemülsiyon sistemlerinden birinin su fazında Zn^{2+} iyonlarını iç eren bir çözelti bulunurken, ikinci

mikroemülsiyon sisteminin su fazı borik asit içermektedir. Microemülsiyon sisteminin bileşimi hacimce % 10 (1 ml) yüzey aktif madde, % 35 (3.5 ml) kerosen, % 40 (4 ml) propanol-2 ve % 15 (1.5 ml) su fazı oranındadır. Emülsiyonlardaki su fazlarının hacimsel oranları aynı olsa da ilk emülsiyonun su fazında 10 mM $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ikinci emülsiyonun su fazında ise 2 mM borik asit ve 8 mM boraks karışımı bulunmaktadır. Ayrıca, ikinci mikroemülsiyonun su fazı taşıyıcı olarak görev yapan, bir miktar bis(2-etilheksil) fosforik asit (D_2EHPA) çözeltisi içermektedir. D_2EHPA çözeltisi olmadan yapılan denemeler sonucunda 15 – 25 nm çapında, 1000 nm uzunluğunda nano teller elde edilirken, D_2EHPA varlığında 180 – 300 nm çapında, 500 nm uzunluğunda nano tanecikler elde edilmiştir. Her iki mikroemülsiyon sistemi de saydamlaşana kadar, az miktarda propanol-2 ile titre edilmiştir. Kararlı hale gelmiş bu iki mikroemülsiyon sistemi bir karıştırıcı ile karıştırılmış ve karıştırma sonucu birbirine temas eden su damlacıklarının birleştikleri noktalarda çinko borat bileşikler elde edilmiştir. Elde edilen çinko boratın X-Işını kırınimleri, saf $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiminin X-Işını kırınimleri ile önemli ölçüde benzerlik göstermektedir [18].

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bileşiklerinin sulu ortamdaki reaksiyonları ile $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat üretiminde, değişen reaksiyon parametrelerinin elde edilen ürünün bileşimine, morfolojisine ve tanecik boyutuna etkileri incelenmiştir. İncelenen parametreler, reaktan konsantrasyonu, reaksiyon süresi, pH ve reaksiyon sıcaklığıdır. Bununla birlikte, reaksiyon ortamına aşırı kristali ilavesinin ürün üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Yapılan denemelerin büyük bir kısmında modifikasyon ajanı olarak oleik asit kullanılmıştır. Geri kalan denemelerde ise oleik asit yerine, farklı yüzey aktif maddeler kullanılarak, yüzey aktif maddenin yarattığı etki araştırılmıştır. Çalışmalar, iki farklı üretim yöntemi uygulanarak yürütülmüştür. Denenen her reaktan konsantrasyonu için hem cam reaktörde, tek adımda çöktürme yöntemiyle hem de otoklavda, hidrotermal sentez yöntemi ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiş, değişen parametrelerin etkisi her iki yöntem üzerinde de incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak, çinko borat sentezi için kullanılan iki farklı üretim yöntemi karşılaştırılmıştır.

Her iki yöntemde de reaksiyonlar $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ın sulu çözeltileri kullanılarak başlatılmıştır. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin konsantrasyonu tüm denemeler için 2 mol/L olarak sabit tutulurken; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'ın 0.1, 0.2, 0.3, 0.35 ve 0.4 mol/L konsantrasyonlarında değişik çözeltileri hazırlanarak, 1/1, 1/2, 1/3, 1/3.5 ve 1/4 ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$) mol oranlarında denemeler gerçekleştirilmiştir (Çizelge 2.1).

Yapılan bazı denemelerde, başlangıç maddesi olarak boraks yerine borik asit (H_3BO_3) çözeltisi ya da boraks ile borik asit karışımından oluşan bir çözelti kullanılarak değişik bir başlangıç maddesi kullanmanın ve ortamın değişen pH değerinin, elde edilen ürün üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Kullanılan boraks ve borik asit çözeltilerinin konsantrasyonları farklılık gösterirken, reaktöre eklenen çözelti miktarı tüm denemeler için 50 ml olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 2.1 Deneylerde uygulanan $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranları ve çözelti konsantrasyonları.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisi				$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Çözeltisi				Oran
Çöz. Kons. (mol/L)	Çöz. Miktarı (ml)	Mol Miktarı	ZnO Mol Miktarı	Çöz. Kons. (mol/L)	Çöz. Miktarı (ml)	Mol Miktarı	B_2O_3 Mol Miktarı	$\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ Mol Oranı
2	5	0.01	0.01	0.1	50	0.005	0.01	1/1
2	5	0.01	0.01	0.2	50	0.01	0.02	1/2
2	5	0.01	0.01	0.3	50	0.015	0.03	1/3
2	5	0.01	0.01	0.35	50	0.0175	0.035	1/3.5
2	5	0.01	0.01	0.4	50	0.02	0.04	1/4

Oleik asit ise reaksiyon ortamına etanolde hazırlanmış çözeltisi halinde ilave edilmiştir. Tüm denemelerde, reaktöre eklenen 10 ml çözelti içerisinde, elde edilecek teorik $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ miktarının ağırlıkça % 1'i kadar oleik asit bulunmaktadır. Bu miktar, daha önce yapılan çalışmalarda belirtilen, yüksek hidrofobik özelliğin sağlanabildiği optimum oleik asit miktarıdır [8].

Tek adımda çöktürme ve hidrotermal sentez yöntemleri kullanılarak üretilmiş çinko borat numunelerinin bileşimleri, yapılan kimyasal analizlerle belirlenmiş ve X-Işını kırınım analizleri ile belirlenen kimyasal yapılarla karşılaştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskopunda (SEM) yapılan incelemeler sonucu numunelerin morfolojileri ve tanecik boyutları belirlenmiştir.

2.1 Analiz Yöntemleri

2.1.1 Kimyasal analiz

Ürün bileşiminin kimyasal analiz yoluyla belirlenmesi amacıyla, kurutulmuş katı numunenin sulu çözeltisine ZnO ve B_2O_3 analizleri uygulanmıştır. Toz halindeki numunelerden alınan belli miktarda madde, çözünmesine yetecek miktarda HCl ilavesiyle, bir miktar deiyonize su içerisinde çözülmüş ve 250 ml'lik balon jojelerde deiyonize su ile hacmine tamamlanarak numune çözeltileri elde edilmiştir.

2.1.1.1 ZnO analizi

Bileşimdeki ZnO oranı, kompleksometrik EDTA titrasyonu yöntemiyle tespit edilmiştir. 250 ml'lik numune çözeltisinden alınan 50 ml'lik örnek, üzerine 10 ml tampon çözelti (pH 10) ilave edilerek Erichrom Black T ve metil kırmızısı indikatörleri varlığında, 0.01 M EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir [19].

2.1.1.2 B₂O₃ analizi

Ürünün B₂O₃ içeriği, asit – baz titrasyonu yönteminden faydalanılarak tespit edilmiştir. 50 ml numune çözeltisinin üzerine, ZnO analizinde harcanan kadar EDTA çözeltisi eklenerek numune içerisindeki Zn iyonlarının EDTA ile komplekslenmesi sağlanmıştır. Aksi takdirde, numunenin içerdiği Zn iyonları, titrasyon çözeltisi olan NaOH ile reaksiyona gireceğinden, titrasyondan doğru sonuç alınması mümkün olmamaktadır.

Ardından, metil kırmızısı indikatörlüğünde, 1:1 HCl ile asitlendirilen numuneler kaynatılarak çözünmüş haldeki CO₂'nin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Soğutulan çözeltilerdeki asit fazlası, önce 6 N, ardından 1 N ve son olarak 0.1 N NaOH ile nötralize edilmiştir.

B₂O₃'ün zayıf asidik etkisi, titrasyon esnasında net bir dönüşümün görülmesine engel olmaktadır. Bu sorunu gidermek amacıyla çözeltiye birkaç spatül mannitol ilave edilerek B₂O₃'ün komplekslenmesi ve kuvvetli asidik etki göstermesi sağlanmıştır. Komplekslenme nedeniyle oluşan asitlik, fenolftalein indikatörlüğünde, 0.1 N NaOH ile titre edilerek nötralleştirilmiştir. Çözeltinin asitliği, içerdiği B₂O₃ miktarı ile eşdeğerdir [19].

2.1.2 X-Işını kırınım analizi

Ürünün bileşiminin belirlenmesinde X'Pert PRO XRD cihazından Cu K α radyasyonu kullanılarak 40 kV, 40 mA'de 5-60° 2 θ aralığında ve 0.085°/s tarama hızında elde edilen X-Işını kırınım analizlerinden faydalanılmıştır.

2.1.3 Mikroskopik inceleme

Ürünün morfolojisi ve tanecik boyutları boyutları, JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope cihazından elde edilen görüntüler ile (10 kV, nokta boyutu: 30,) belirlenmiştir.

2.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Yapılan deneylerde, analitik saflıkta ZnSO₄·7H₂O (extra pure – Merck), Na₂B₄O₇·10H₂O (Merck), H₃BO₃ (crystal – Merck), 2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O (ZB-467 Great Lakes Chemical Corporation), oleik asit (Fluka Chemika), polietilen glikol (PEG-300), mutlak etanol kullanılmıştır.

Kimyasal analizlerde Titriplex III (ethylenedinitrilo aceticacid disodium salt dihydrate – Merck), NaOH (Merck), Mannitol (Merck), HCl (%37 – fuming - Merck) kullanılmıştır.

Tüm reaksiyon ve analizler 0.067 $\mu\text{mS/cm}$ iletkenlik değerine sahip deiyonize su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3 Tek Adımda Çöktürme Yöntemi ile Çinko Borat Üretimi

Reaksiyonlar, Şekil 2.1’de görülen 250 ml kapasiteli, ceketli, cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemi, reaktöre yerleştirilen mekanik bir karıştırıcı sayesinde, reaksiyon süreleri boyunca aralıksız olarak devam ettirilmiş; karıştırma hızı tüm deneyler için 600 d/d olarak sabit tutulmuştur. Ayrıca, buharlaşmanın önüne geçmek için deney sisteminde bir geri soğutucu kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Tek adımda çöktürme yönteminde kullanılan deney sistemi.

Deneyler, farklı reaksiyon sıcaklıkları, reaksiyon süreleri ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Denenen tüm parametreler Çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Tek adımda çöktürme yöntemiyle gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Reak. Süresi (saat)	Çinko Sülfat Çöz. Kons. (mol/L)	Boraks Çöz. Kons. (mol/L)	Borik Asit Çöz. Kons. (mol/L)	ZnO/B ₂ O ₃ Mol Oranı	pH	Açıklama
R1	70	4	2	0.1	-	1/1	-	-
R2	70	7	2	0.1	-	1/1	6	-
R3	70	7	2	0.1	-	1/1	8	NaOH ilavesiyle pH değeri yükseltildi.
R4	70	7	2	0.2	-	1/2	7	-
R5	70	7	2	0.2	-	1/2	7	Aşı kristali ilavesi
R6	70	7	2	0.2	-	1/2	7	ZnSO ₄ .7H ₂ O çözeltisini ekleme süresi 2 saate çıkarıldı.
R7	70	7	2	-	0.8	1/2	4	-
R8	70	7	2	-	0.8	1/2	4	Aşı kristali ilavesi
R9	70	7	2	0.3	-	1/3	8	-
R10	70	7	2	0.35	-	1/3.5	9	-
R11	70	7	2	0.08	1	1/3.5	5	-
R12	70	7	2	0.4	-	1/4	9	-
R13	70	24	2	0.3	-	1/3	8	-
R14	80	24	2	0.3	-	1/3	8	-
R15	90	24	2	0.3	-	1/3	8	-
R16	90	24	2	0.4	-	1/4	9	-
R17	100	24	2	0.3	-	1/3	8	-
R18	70	7	2	0.35	-	1/3.5	9	Oleik asit ilavesi olmadan
R19	70	7	2	0.35	-	1/3.5	9	1 ml PEG-300 ilavesiyle
R20	70	7	2	0.35	-	1/3.5	9	3 ml PEG-300 ilavesiyle

Deneyin ilk aşamasında, boraks çözeltisi elde etmek amacıyla, reaktöre eklenen belli miktarda su, boraksın suda çözünürlüğü dikkate alınarak, uygun bir sıcaklığa ısıtılmıştır. Düşük konsantrasyonlarda boraks çözeltisi hazırlamak için ayarlanan uygun sıcaklık değeri 40 °C iken, yüksek konsantrasyonlarda boraks çözeltisi hazırlayabilmek için reaktörün sıcaklığı 50 °C'ye çıkarılmıştır. Reaktörde elde edilen boraks çözeltisine, oleik asidin etanolde hazırlanmış çözeltisinden (0.0028 g/ml) 10 ml ilave edilmiş ve sıcaklık, Çizelge 2.2'de belirtilen, reaksiyonların gerçekleştirileceği sıcaklıklara yükseltilmiştir.

Reaktörün iç sıcaklığı kontrol edildikten sonra, 2 mol/L konsantrasyonunda 5 ml $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi reaksiyon ortamına 1 saat boyunca damla damla (0.08 ml/dak) ilave edilmiştir. Ayrıca, yapılan bir denemede ortama $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ekleme hızının etkisini görmek için bu süre 2 saate (0.04 ml/dak) çıkarılmıştır (R6).

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin tamamının reaktöre konulduğu an t_0 anı kabul edilerek reaksiyonlar, Çizelge 2.2’de gösterilen reaksiyon süreleri boyunca devam ettirilmiştir. t_0 anında ve reaksiyonun bitiminde, reaktörden numuneler alınarak başlangıç karışımının ve elde edilen ürünün pH’ı kontrol edilmiştir.

Reaksiyon bitiminde vakum yardımıyla reaktörden alınan numuneler, 0.45 μm poroziteye sahip filtrelerle vakumda süzülerek katı ve sıvı fazlarına ayrılmıştır. Reaksiyona girmemiş reaktanları uzaklaştırmak amacıyla, katı faz 250 ml etanol ve 250 ml deiyonize su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi önce 50 ml etanol ardında 50 ml su ile gerçekleştirilmiş ve bu işlem ardı ardına tekrar edilmiştir. Elde edilen ürün, etüvde 80 °C’de, 18 saat süreyle kurutulmuştur.

2.4 Hidrotermal Sentez ile Çinko Borat Üretimi

Reaksiyonlar, Şekil 2.2’de görülen, içine teflon hazneler yerleştirilmiş, paslanmaz çelik otoklavlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2 Hidrotermal sentezin gerçekleştirildiği otoklavlar.

Otoklavda reaksiyon başlatılmadan önce, tek adımda çöktürme yönteminde olduğu gibi boraks çözeltisi cam reaktör içerisinde, sıcaklık boraksın suda çözünebileceği sıcaklığa çıkartılarak ve sürekli bir karıştırma sağlanarak hazırlanmıştır.

Aynı sıcaklıkta, cam reaktöre 10 ml oleik asit çözeltisi ilave edildikten sonra 5ml, 2 mol/L çinko sülfat çözeltisi ortama 1 saat süreyle damla damla eklenmiştir.

Çinko sülfat çözeltisi eklendikten sonra, karıştırma işlemi cam reaktörde 10 dk daha devam ettirilip elde edilen karışım otoklavlara aktarılmıştır. Reaktördeki madde miktarı otoklav kapasitesinin iki katı kadar olduğundan reaktör içeriği iki otoklava paylaştırılmıştır.

Reaksiyonlar bu iki otoklavda paralel olarak gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez yönteminde uygulanan reaksiyon koşulları Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Otoklavlar, Çizelge 2.3'te gösterilen reaksiyon sıcaklıklarında, etüvde 24 saat süreyle tutulmuştur.

Çizelge 2.3 Hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirilen deneylerde uygulanan koşullar.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Reak. Süresi (saat)	Çinko Sülfat Çöz. Kons. (mol/L)	Boraks Çöz. Kons. (mol/L)	ZnO/B ₂ O ₃ Mol Oranı	pH	Açıklama
H1	100	24	2	0.1	1/1	6	-
H2	100	24 48	2	0.1	1/1	6	-
H3	100	24	2	0.1	1/1	8	NaOH ilavesiyle pH değeri yükseltildi.
H4	100	24	2	0.2	1/2	7	-
H5	100	24	2	0.3	1/3	8	-
H6	100	24	2	0.35	1/3.5	9	-
H7	100	24	2	0.4	1/4	9	-
H8	120	24 48	2	0.3	1/3	8	-
H9	120	24	2	0.4	1/4	9	-
H10	140	24	2	0.4	1/4	9	-
H11	100	24	2	0.35	1/3.5	9	Oleik asit ilavesi olmadan
H12	100	24	2	0.35	1/3.5	9	1 ml PEG-300 ilavesiyle
H13	100 120	24	2	0.35	1/3.5	9	3 ml PEG-300 ilavesiyle

Yapılan bazı denemelerde, reaksiyon süresinin etkisini görmek amacıyla bu süre 48 saate çıkarılmıştır. Reaksiyon bitiminde otoklavdan alınan numuneler 0.45 µm poroziteye sahip filtrelerle vakumda süzülerek katı ve sıvı fazlarına ayrılmıştır.

Tek adımda çöktürme yönteminde yapıldığı gibi bu yöntemde de katı faz 50 ml'lik porsiyonlar halinde 250 ml etanol ve 250 ml deiyonize su ile yıkanmış, elde edilen ürün etüvde 80 °C'de, 18 saat süreyle kurutulmuştur.

3. SONUÇLAR

3.1 Tek Adımda Çöktürme Yöntemiyle 70 °C Reaksiyon Sıcaklığında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Numunelerin Bileşimine Reaksiyon Koşullarının Etkisi

Literatürde yer alan bazı hidrate çinko boratların kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Literatürde yer alan çinko borat çeşitlerinin bileşimleri.

Bileşim	Mol Ağırlığı (g/mol)	ZnO İçeriği (% ağı.)	B ₂ O ₃ İçeriği (% ağı.)	H ₂ O İçeriği (% ağı.)
2ZnO·3B ₂ O ₃ ·3.5H ₂ O	434.6	37.45	48.06	14.50
2ZnO·3B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	425.6	38.24	49.07	12.69
2ZnO·3B ₂ O ₃ ·7H ₂ O	497.6	32.70	41.97	25.32
3ZnO·5B ₂ O ₃ ·14H ₂ O	844.2	28.92	41.23	29.85
6ZnO·5B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	890.3	54.84	39.10	6.07

Tek adımda çöktürme yöntemi kullanılarak, ZnO/B₂O₃ mol oranı, pH, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin katı numunenin bileşimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, yapılan kimyasal analizler sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Bu bölümde, Çizelge 3.2’de listelenen deneylerden sabit sıcaklıkta (70 °C) gerçekleştirilmiş olanlarında elde edilen numunelerin bileşimlerine, karışımın başlangıç ZnO/B₂O₃ mol oranının, buna bağlı olarak pH değerinin ve reaksiyon süresinin etkileri tartışılacaktır.

Çizelge 3.2 Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen ürünlerin kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri.

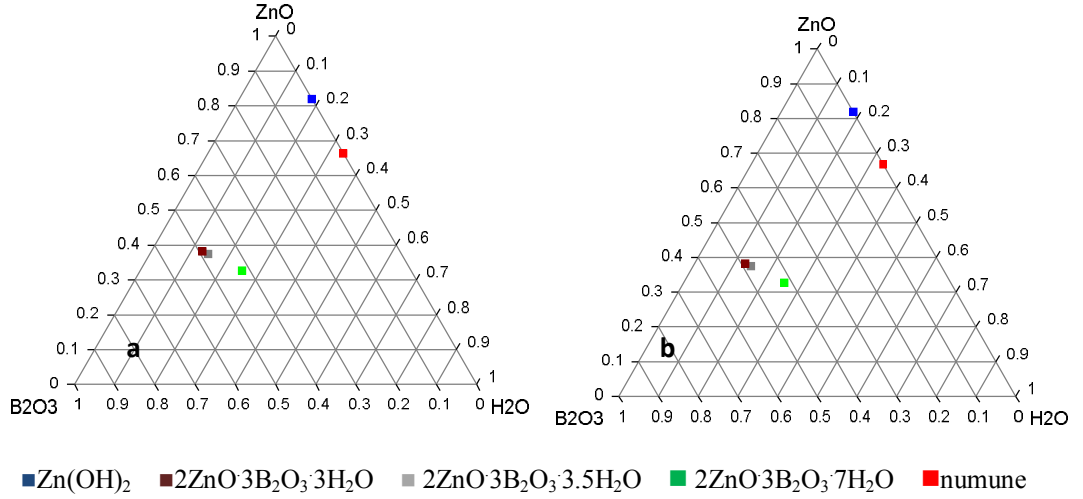
Deney No	Kurutulmuş Katı Miktarı (g)	ZnO İçeriği (% ağı.)	B ₂ O ₃ İçeriği (% ağı.)	H ₂ O İçeriği (% ağı.)
R1	-	66.81	0.00	33.19
R2	0.6100	66.30	0.00	33.70
R3	0.8887	63.76	5.84	30.41
R4	0.7434	62.87	13.03	24.10
R5	0.7015	66.46	12.11	21.42
R6	0.6916	66.13	14.63	19.24
¹ R7	-	-	-	-
¹ R8	-	-	-	-
R9	1.1194	51.38	25.94	22.68
R10	1.1513	51.71	27.40	20.88
R11	0.1731	57.75	16.94	25.31
R12	1.1311	50.73	27.63	21.64
R13	1.4251	46.69	31.54	21.77
R14	0.9142	55.50	22.53	21.97
R15	1.016	57.02	18.81	24.17
R16	1.6131	35.54	35.79	28.67
R17	0.9916	54.82	22.92	22.25
R18	1.1924	56.23	21.87	21.90
R19	1.1622	55.10	21.68	23.22
R20	1.3795	48.61	29.07	22.31

¹Yapılan deney sonucunda ortamda katı madde çökmemiştir.

Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi, 1/1 (ZnO/B₂O₃) mol oranında, 70 °C’de, 4 ve 7 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen ürünlerin yapısında, yapılan kimyasal analizler sonucunda B₂O₃ bulunmadığı belirlenmiştir.

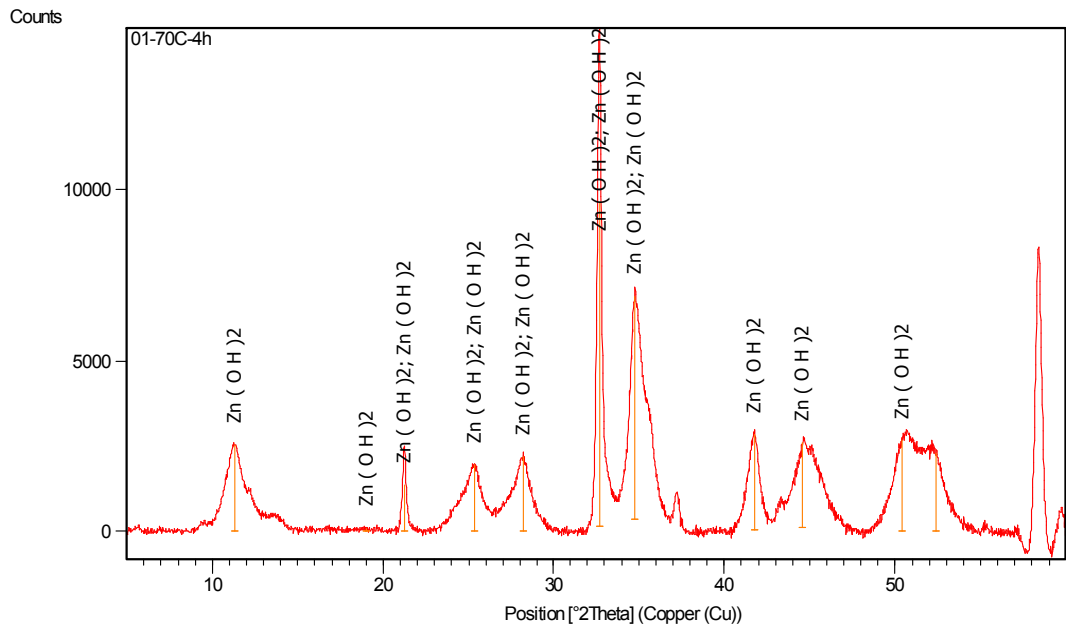
R1 ve R2 numaralı deneylerde elde edilen numunelerin analizle belirlenen kimyasal bileşimlerinin, ZnO-B₂O₃-H₂O sistemini gösteren üçgen diyagram üzerinde Zn(OH)₂ ve farklı kimyasal yapıdaki çinko borat bileşiklerinin teorik bileşimleri ile karşılaştırılması Şekil 3.1’de görülmektedir.

Bu sonuçlar, reaksiyon karışımında $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/1 olduğu durumda herhangi bir çinko borat yapısının oluşmadığını, katının sadece nemli $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'den ibaret olduğunu göstermektedir.

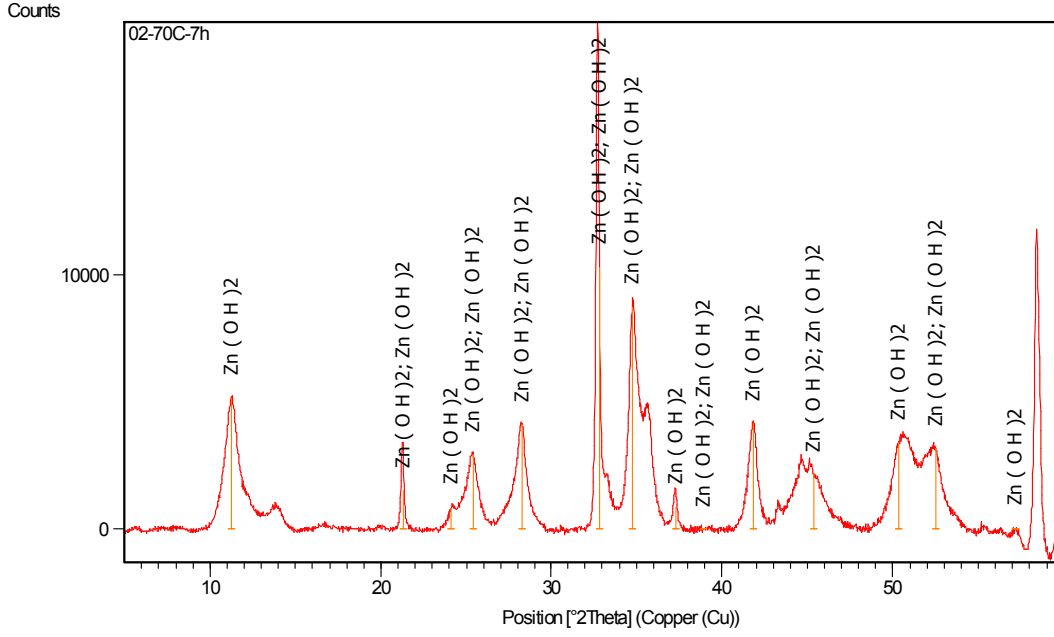


Şekil 3.1 Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimleri ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/1, pH 6, 70 °C) a-) R1:4 saat b-) R2:7 saat.

Aynı numunelerin X-Işını kırınım analizi desenlerinin “X’Pert HighScore” faz analiz programının veri tabanında yer alan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bileşiğinin X-Işını kırınım deseniyle karşılaştırılması ile de yapının sadece $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 'den oluştuğu görülmektedir (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3).

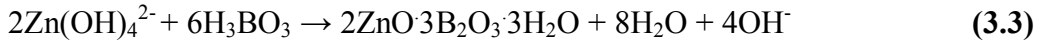
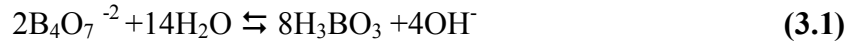


Şekil 3.2 Tek adımda çöktürme yöntemiyle, 70°C’de ve 4 saat reaksiyon süresinde üretilen R1 numunesinin X-Işını kırınım deseni.

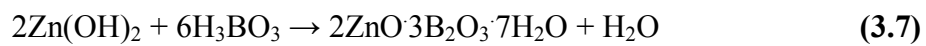
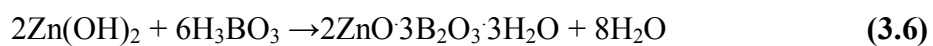


Şekil 3.3 Tek adımda çöktürme yöntemiyle, 70°C’de ve 7 saat reaksiyon süresinde üretilen R2 numunesinin X-Işını kırınım deseni.

Sulu sodyum borat ve çinko sülfat çözeltilerinde çinko borat oluşumunun genel olarak aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleştiği kabul edilmektedir.



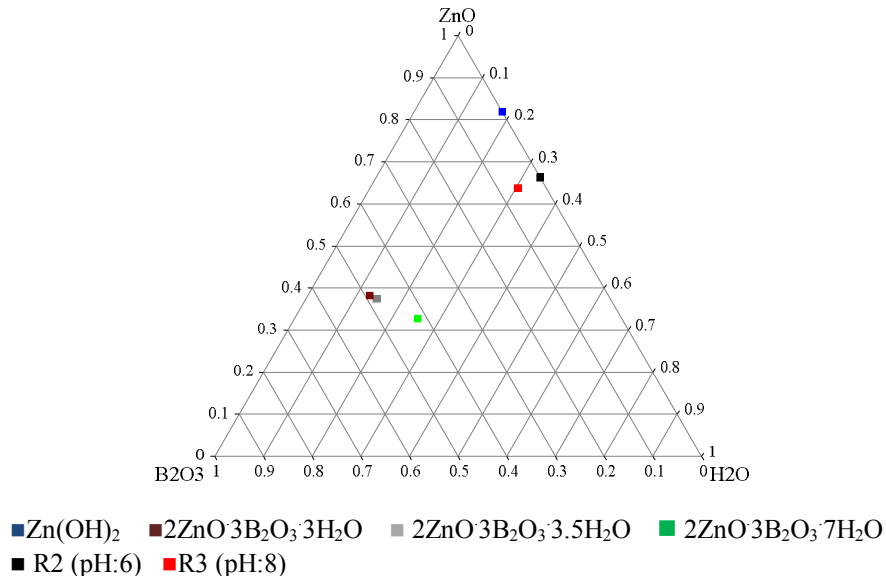
3.1-3.4 numaralı reaksiyon eşitliklerine göre çinko borat bileşiğinin oluşması için reaksiyon karışımında $Zn(OH)_4^{2-}$ iyonlarının oluşması ve yeterli derişimde bulunması gereklidir. 3.2 numaralı denge reaksiyonu, $pH < 8$ olduğunda ortamda yeterli OH^- iyonu olmaması nedeniyle gerçekleşmemektedir. $pH > 8$ olduğu durumda ise 3.1 numaralı reaksiyon sol tarafın lehine kaydığından ortamda yeterince H_3BO_3 olmaması nedeniyle çinko borat oluşmamaktadır. Deneyler boraks çözeltisi üzerine çinko sülfatın yavaş yavaş ilave edilmesiyle gerçekleştirildiğinden, başlangıçta ortam pH ’ının yüksek olması nedeniyle çinko hidroksit çökmektedir (Reaksiyon 3.5).



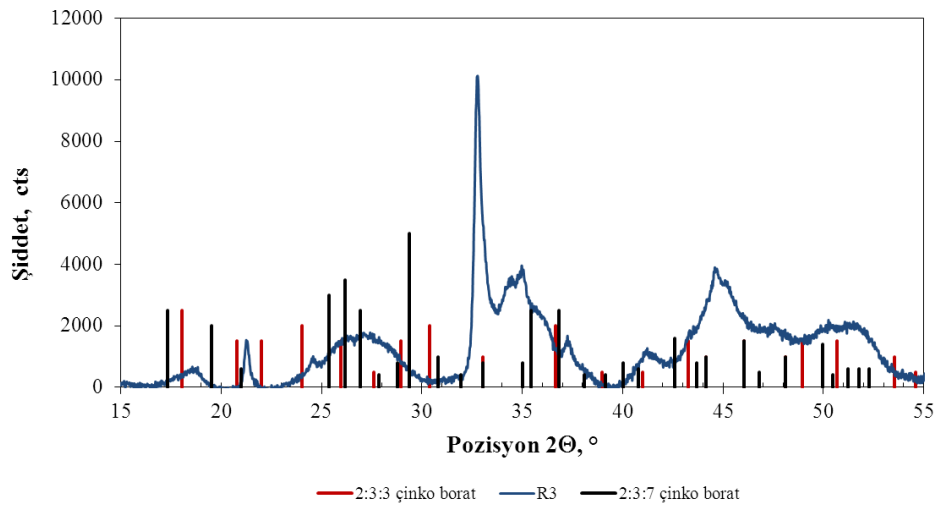
ZnO/B_2O_3 mol oranının 1/1 olduğu durumda, tüm çinko sülfatın ilave edilmesinden sonra reaksiyon karışımının pH değeri 6 olarak ölçülmüştür. Oluşan $Zn(OH)_2$ ’in 3.6

veya 3.7 numaralı reaksiyonla istenen çinko borat bileşiğine dönüşmesi ise hem bu katı-sıvı faz reaksiyonunun yavaş olması nedeniyle, hem de H_3BO_3 derişiminin yeterli olmaması nedeniyle incelenen sürelerde (4 ve 7 saat) gerçekleşmemektedir.

Çinko boratların oluşumunda önemli bir parametre reaksiyon karışımının pH değeri olduğundan ve yapılan deneylerde ZnO/B_2O_3 mol oranının 1/1 olduğu durumda reaksiyon karışımının pH değerinin uygun olmadığı görüldüğünden, NaOH ilavesi ile reaksiyon karışımının pH değeri 8'e ayarlanarak çinko borat oluşumuna etkisi belirlenmiştir (Şekil 3.4, Şekil 3.5).



Şekil 3.4 Reaksiyon karışımı başlangıç pH değerinin numunenin $ZnO-B_2O_3-H_2O$ bileşimine etkisi (ZnO/B_2O_3 :1/1, 70 °C, t:7 saat).



Şekil 3.5 ZnO/B_2O_3 mol oranının 1/1, pH'nin 8 olduğu reaksiyon karışımından elde edilen numunenin X-Işınlari kırınım deseni (70 °C, t:7 saat).

Şekil 3.4 ve 3.5, ZnO/B₂O₃ mol oranının 1/1 olması durumunda reaksiyon karışımı başlangıç pH değerinin 8'e ayarlanması sonucunda çinko borat oluşumunun başladığını, ancak tamamlanmadığını göstermektedir. Ayrıca oluşan katının tam olarak kristal yapıda olmadığı da görülmektedir. Şekil 3.4'e göre oluşan katı fazın büyük oranda Zn(OH)₂ ve daha az miktarda 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O ve 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O içerdiği kabul edilebilir.

Bu kabul ile Çizelge 3.1'de verilen kimyasal bileşim dikkate alınarak, kütle ve bileşen denkleğinden oluşan katı fazın yapısı aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

Kimyasal analiz sonucu elde edilen bileşim: % 63.76 ZnO-% 5.84 B₂O₃-% 30.41 H₂O

2ZnO·3B₂O₃·3H₂O'nun bileşimi: % 38.24 ZnO - % 49.07 B₂O₃ - % 12.69 H₂O

2ZnO·3B₂O₃·7H₂O'nun bileşimi: % 32.70 ZnO - % 41.97 B₂O₃ - % 25.32 H₂O

Zn(OH)₂'nin bileşimi: % 81.89 ZnO - % 18.11 H₂O

Katı numunenin içeriği: X gram 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O + Y gram 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O + Z gram Zn(OH)₂ + W gram H₂O

Toplam kütle denkleği: X+Y+Z+W=100

ZnO denkleği: 0.3824×X + 0.3270×Y + 0.8189×Z + 0×W = 100×0.6376

B₂O₃ denkleği: 0.4907× X + 0.4197× Y + 0×Z + 0× W = 100×0.0584

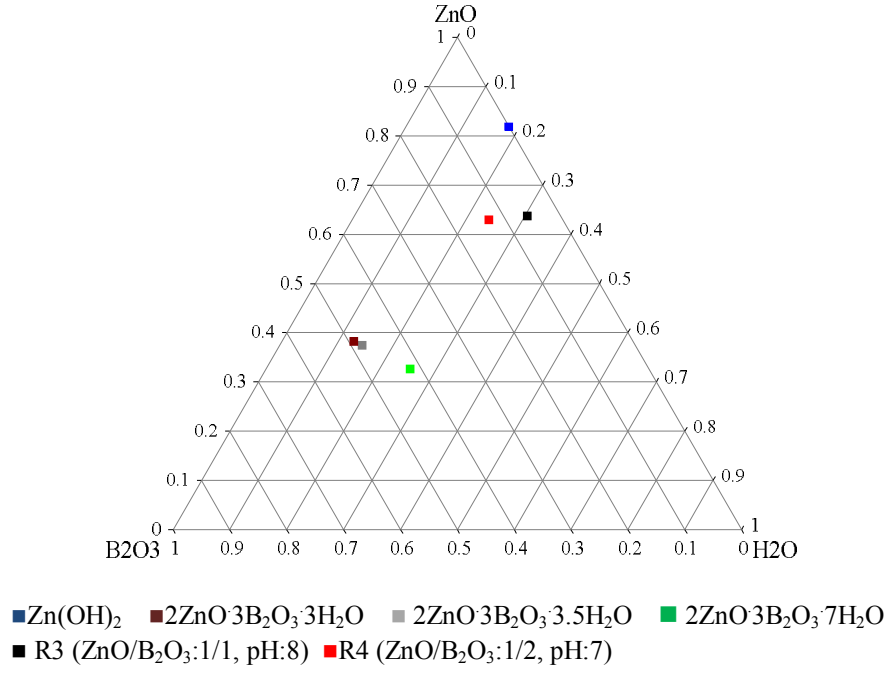
H₂O denkleği: 0.1269×X + 0.2532×Y + 0.1811×Z + W = 100×0.3041

Kütle ve bileşen denkleğlerinin çözümü numunenin % 5.3 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O, % 7.7 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O, % 72.3 Zn(OH)₂ ve % 14.7 H₂O içerdiğini göstermektedir. Bu koşulda ZnO'e göre dönüşüm verimi (2ZnO·3B₂O₃·3H₂O ve 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O'nun çinko içeriğinin toplam çinko içeriğine oranı):

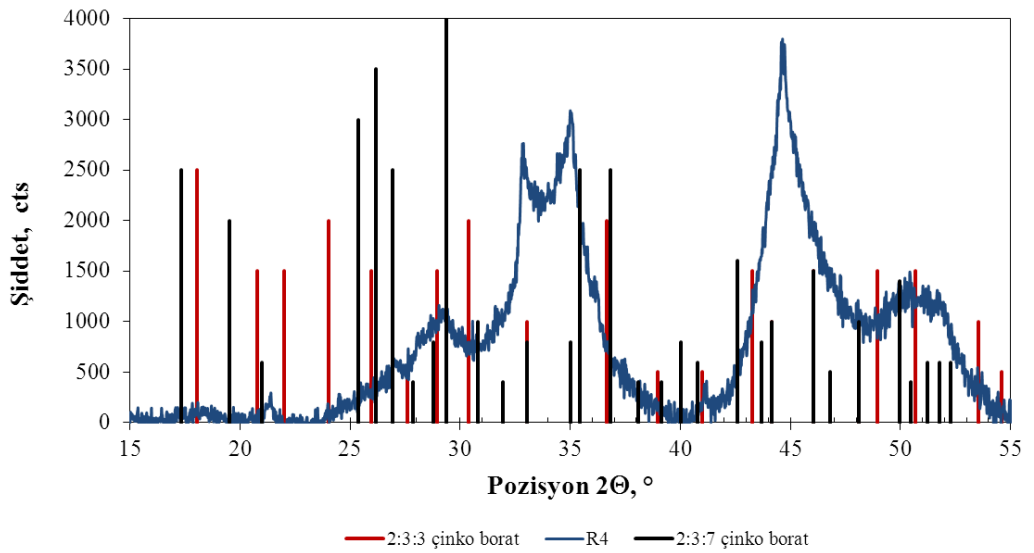
$[(5.3 \times 0.3824 + 7.3 \times 0.3270) \times 100] / (100 \times 0.6376) = \% 7.1$ olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon karışımı ZnO/B₂O₃ mol oranının 1/2 olarak ayarlandığında ise başlangıç pH değeri 7 olmakta ve elde edilen katı fazın B₂O₃ içeriği artmaktadır (Çizelge 3.2-R4). Şekil 3.6'da elde edilen katı bileşiminin, ZnO/B₂O₃ mol oranının 1/1 olduğu karışımdan elde edilene kıyasla 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O ve 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O bileşimlerine daha yakın olduğu; ancak tam dönüşümün hala sağlanmadığı görülmektedir. Şekil 3.7'de bu numunenin X-Işınları deseni yine 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O ve 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O yapısındaki çinko boratların temel pikleri ile kıyaslanmaktadır.

Bu kıyaslamadan da numunenin sadece çok az sayıdaki piklerinin çinko boratlar ile uyduğu ve yapının yine tam olarak kristalin olmadığı görülmektedir.



Şekil 3.6 Reaksiyon karışımı $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının numunenin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi (70 °C, t:7 saat).



Şekil 3.7 $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/2 olduğu reaksiyon karışımından elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseni (pH 7, 70 °C, t:7 saat).

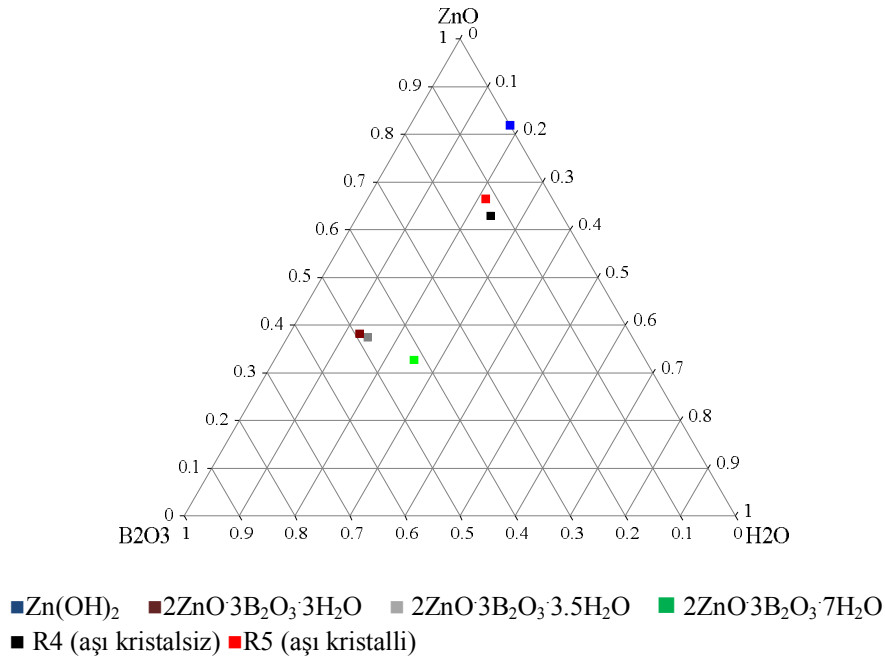
R4 numaralı deneyde elde edilen numune için kütle ve bileşen denkliklerinin çözümü numunenin % 14.9 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 13.7 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 64.4 Zn(OH)_2 ve %7.1 H_2O içerdiğini göstermektedir. Bu koşulda ZnO 'e göre dönüşüm verimi

($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ün çinko içeriğinin toplam çinko içeriğine oranı): $[(14.9 \times 0.3824 + 13.7 \times 0.3270) \times 100] / (100 \times 0.6287) = \% 16.2$ olarak belirlenmiştir.

Aşı kristallerinin, kristallenme yüzeyleri sağlayarak istenen çinko borat bileşiğinin kristal yapıda oluşumuna katkı sağlamaları beklendiğinden, R4 numaralı deneyle aynı koşullarda gerçekleştirilen bir deneyde (R5) elde edilecek teorik çinko borat miktarının % 0.5'i kadar ZB-467 ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) aşı kristali eklenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

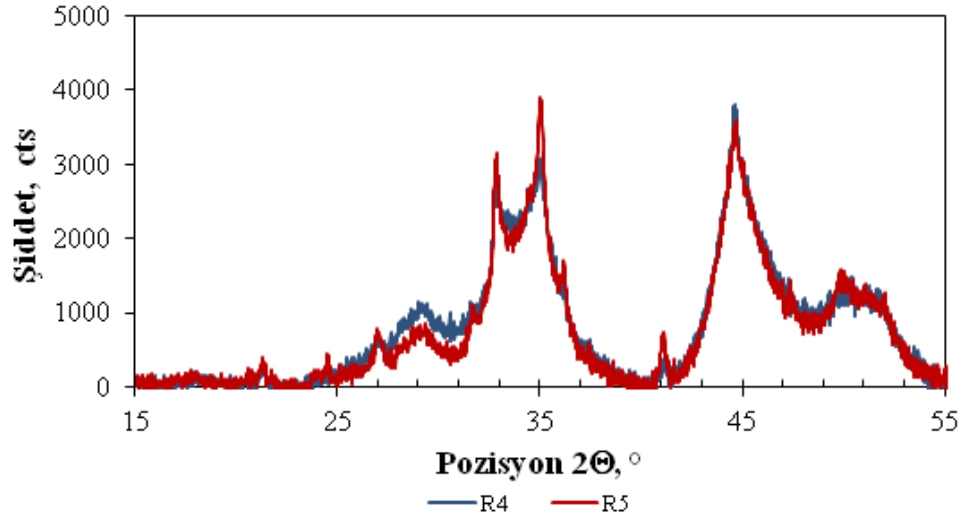
Şekil 3.8'den görüldüğü gibi aşı kristali kullanılımasının, elde edilen katının bileşimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

R5 numaralı deneyde elde edilen numune için kütle ve bileşen denklıklarının çözümü numunenin % 14.2 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 12.3 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 69.6 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve % 3.9 H_2O içerdiğini göstermektedir. Bu koşulda ZnO 'e göre dönüşüm verimi ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ün çinko içeriğinin toplam çinko içeriğine oranı): $[(14.2 \times 0.3824 + 12.3 \times 0.3270) \times 100] / (100 \times 0.6646) = \% 14.20$ olarak belirlenmiştir.



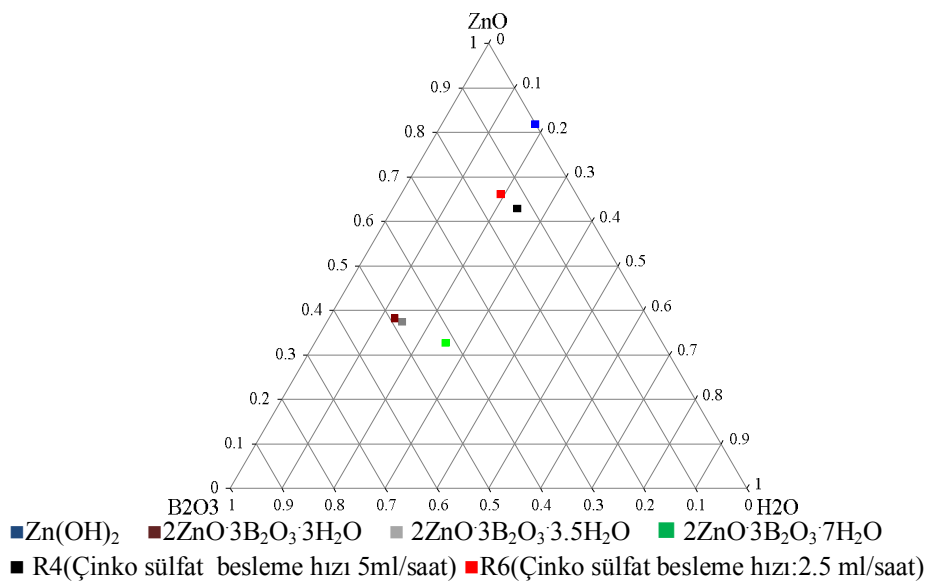
Şekil 3.8 Aşı kristali kullanımının numunenin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3:1/2$, pH 7, 70 °C, t:7 saat).

Şekil 3.9'da verilen X-Işınları desenleri de aşı kristali kullanılımasının, numunenin yapısında ve kristalinitesinde önemli bir katkısı olmadığını göstermiştir.



Şekil 3.9 ZnO/B₂O₃ mol oranının 1/2 olduğu reaksiyon karışımından elde edilen numunelerin X-Işınlari kırınım desenleri (pH 7, 70 °C, t:7 saat) R4:aşı kristalsız, R5: aşı kristalli.

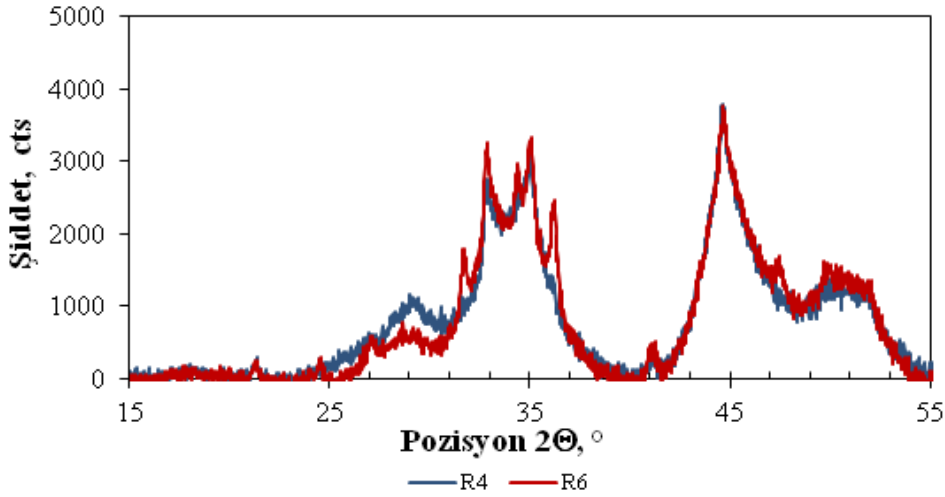
ZnSO₄ çözeltisi besleme hızı ayarlanarak yaratılan aşırı doygunluğun kontrolü yoluyla reaksiyonun başlangıcında Zn(OH)₂ oluşumunun engellenmesi, böylece 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O bileşiğinin 3.2 ve 3.3 numaralı reaksiyonlara göre oluşumunun sağlanması için diğer tüm deney koşulları R4 ile aynı olmak üzere gerçekleştirilen R6 numaralı deneyde ZnSO₄ çözeltisi besleme hızı R5 numaralı deneydekinin yarısına indirilmiştir. Şekil 3.10 ve 3.11’den, elde edilen katının bileşimi ve kristalinitesinin çinko sülfat çözeltisi besleme hızından çok az etkilendiği görülmektedir.



Şekil 3.10 Çinko sülfat çözeltisi besleme hızının numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃:1/2, pH 7, 70 °C, t:7 saat).

R6 numaralı deneyde elde edilen numune için kütle ve bileşen denkliklerinin çözümü numunenin % 10.0 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 23.2 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 66.8 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve %0 H_2O içerdiğini göstermektedir.

Bu koşulda ZnO 'e göre dönüşüm verimi ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ün çinko içeriğinin toplam çinko içeriğine oranı): $[(10.0 \times 0.3824 + 23.2 \times 0.3270) \times 100] / (100 \times 0.6613) = \% 17$ olarak belirlenmiştir.

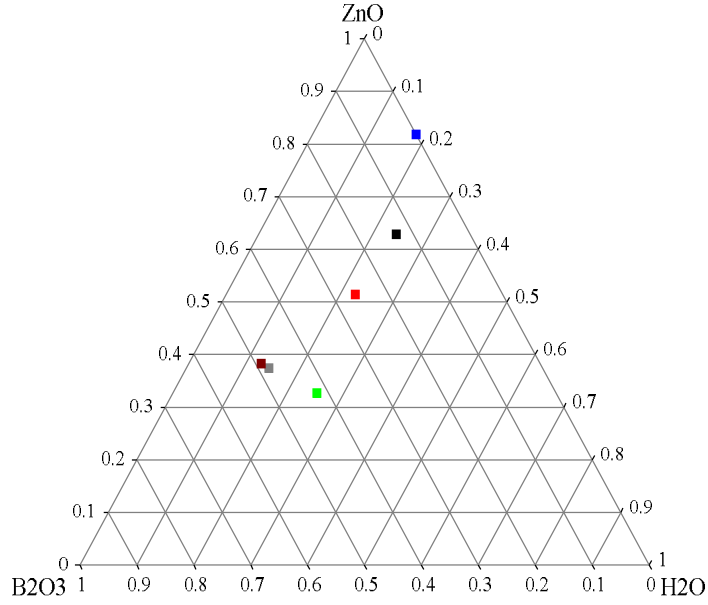


Şekil 3.11 Farklı çinko sülfat besleme hızında elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/2, pH 7, 70 °C, t:7 saat) R4: besleme hızı 5 ml/saat, R6: besleme hızı 2.5 ml/saat.

Diğer bütün koşullar aynı olmak üzere reaksiyon karışımının $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 1/3 olarak ayarlandığında (R9) karışımın başlangıç pH değeri 8 olmakta, bu koşulda 3.1-3.4 numaralı reaksiyonlara göre ortamda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oluşumu için daha fazla $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ve H_3BO_3 bulunması nedeniyle elde edilen katı fazın bileşimi belirtilen çinko borat bileşimlerine $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/2 olduğu duruma kıyasla daha fazla yaklaşmaktadır (Şekil 3.12).

R9 numaralı deneyde elde edilen numune için kütle ve bileşen denkliklerinin çözümü numunenin % 30.9 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 25.7 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 38.1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve % 5.4 H_2O içerdiğini göstermektedir.

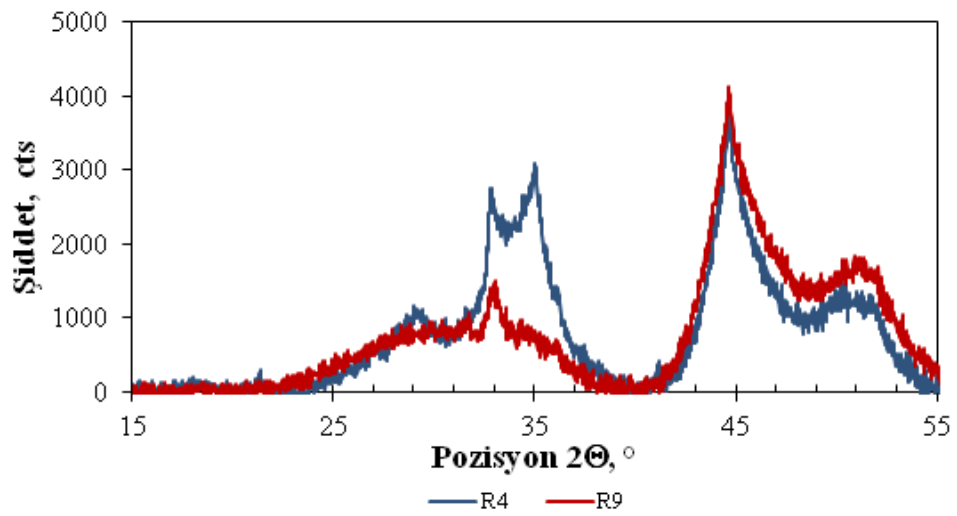
Bu koşulda ZnO 'e göre dönüşüm verimi ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'ün çinko içeriğinin toplam çinko içeriğine oranı): $[(30.9 \times 0.3824 + 25.7 \times 0.3270) \times 100] / (100 \times 0.5138) = \% 39$ olarak belirlenmiştir. Ancak kristalinite yine tamamlanmamıştır.



■ Zn(OH)_2 ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 ■ R4 ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/2, pH:7) ■ R9 ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3, pH:8)

Şekil 3.12 $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranı 1/3 olan reaksiyon karışımında elde edilen numunenin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimi (70 °C, t:7 saat).

Şekil 3.13’de R9 ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3) numaralı deneyde elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseni R4 ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/2) numaralı deneyde elde edilen numuneninki ile kıyaslanmaktadır. Sonuçlar, $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ oranının ve buna bağlı olarak artan pH’ın, Şekil 3.2 ve 3.3’de görülen $2\Theta=33^\circ$ ve $2\Theta=35^\circ$ deki temel Zn(OH)_2 piklerinin şiddetinin azalmasına neden olduğunu göstermektedir.

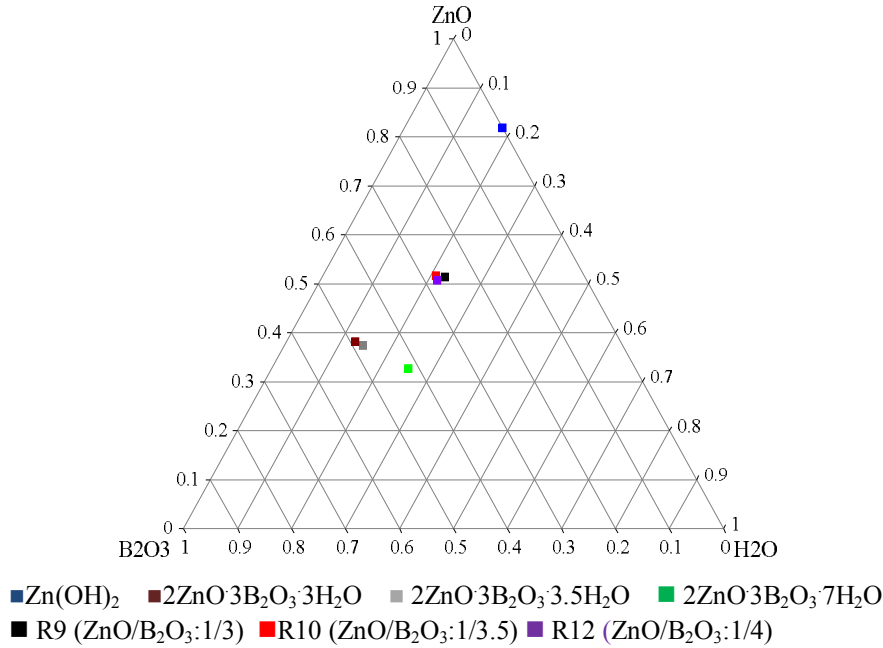


Şekil 3.13 Farklı $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranlı karışımlardan elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri (70 °C, t:7 saat) R4: $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/2-pH 7, R9: $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3-pH 8).

Reaksiyon karışımının $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1/3.5 (R10) ve 1/4 (R12) değerlerine ayarlanmasıyla karışımın başlangıç pH değeri 9 olmaktadır. Elde edilen numunelerin Şekil 3.14 ve 3.15’de verilen $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimleri ile X-Işınları kırınım desenlerinin, R9 ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3) numaralı deneyde elde edilen numuneninkilerle kıyaslanması hem bileşimde hem de kristal yapıda dikkate değer bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Bu koşullarda da kütle ve bileşen denkliliklerine göre katı fazlar R10 ve R12 için sırasıyla % 34.1 ve %34.5 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$, %25.4 ve % 25.5 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$, % 37.1 ve % 35.7 Zn(OH)_2 , % 3.4 ve % 4.3 H_2O içermekte; ZnO ’e göre dönüşüm verimi;

R10 için: $[(34.1 \times 0.3824 + 25.4 \times 0.3270) \times 100] / (100 \times 0.5171) = \% 41.3$,

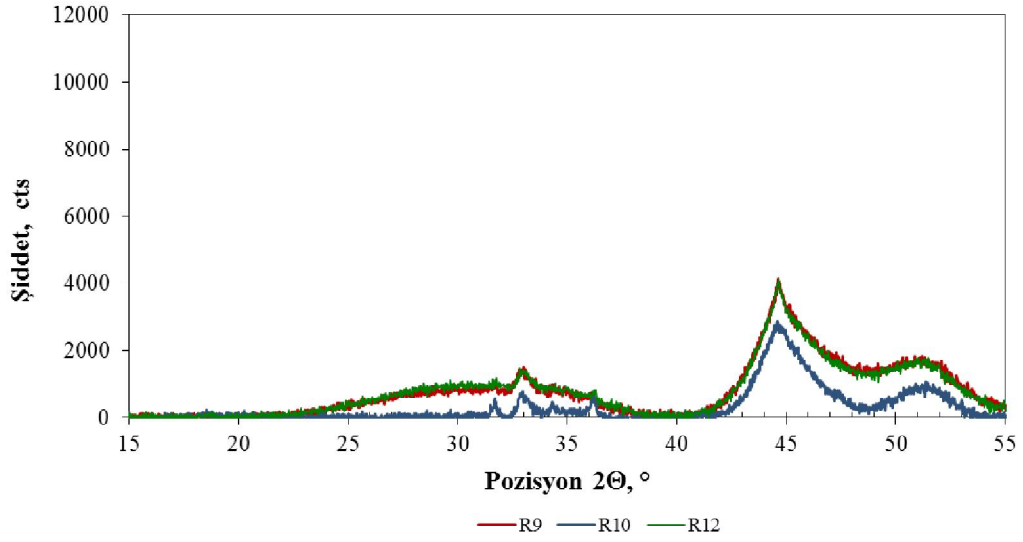
R12 için $[(34.5 \times 0.3824 + 25.5 \times 0.3270) \times 100] / (100 \times 0.5073) = \% 42.4$ olmaktadır.



Şekil 3.14 $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranları 1:3 (R9-pH 8), 1/3.5 (R10-pH 9) ve 1:4 (R12-pH 9) olan reaksiyon karışımlarından elde edilen numunelerin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimleri (70 °C, t:7 saat).

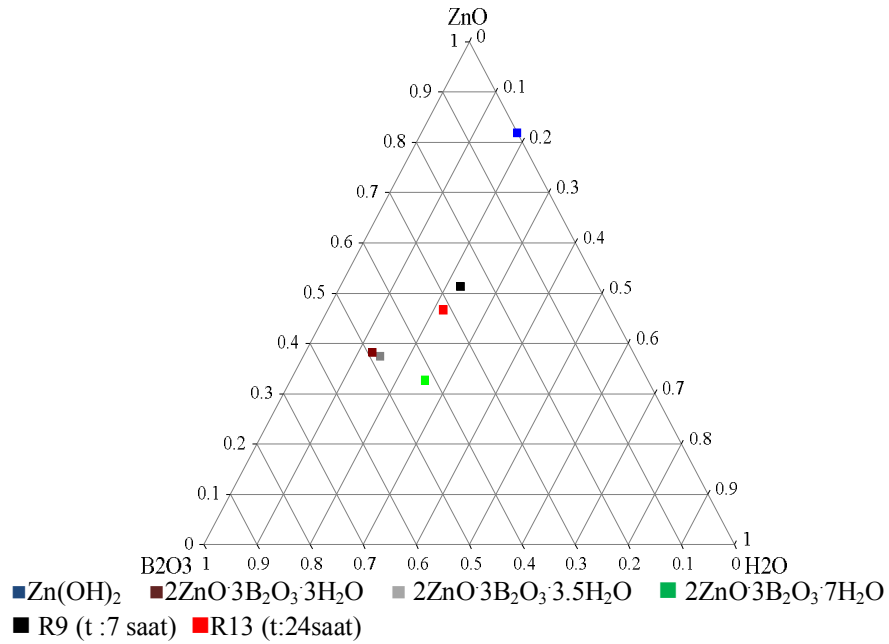
X-Işınları kırınım desenlerinde de $2\Theta=33^\circ$ ve $2\Theta=35^\circ$ deki temel Zn(OH)_2 piklerinin şiddetinin azalmış olması $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerine dönüşümün artmış olduğunu göstermektedir. $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı 1/3 olan reaksiyon karışımında $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine dönüşümün artmış olması ve oranın 1/3.5 ve 1/4 değerlerine değiştirilmesinin bileşim üzerinde bir etkisi olmaması nedeniyle, 1/3 oranındaki reaksiyon karışımı için değişen reaksiyon süresinin dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bu amaçla yapılan deneyde diğer tüm koşullar R9 ile aynı olmak üzere ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı: 1/3) reaksiyon süresi 24 saate çıkarılmıştır.



Şekil 3.15 Farklı $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranlı karışımlardan elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$, t:7 saat) R9: $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3-pH 8, R10: $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5-pH 9, R12: $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/4-pH 9.

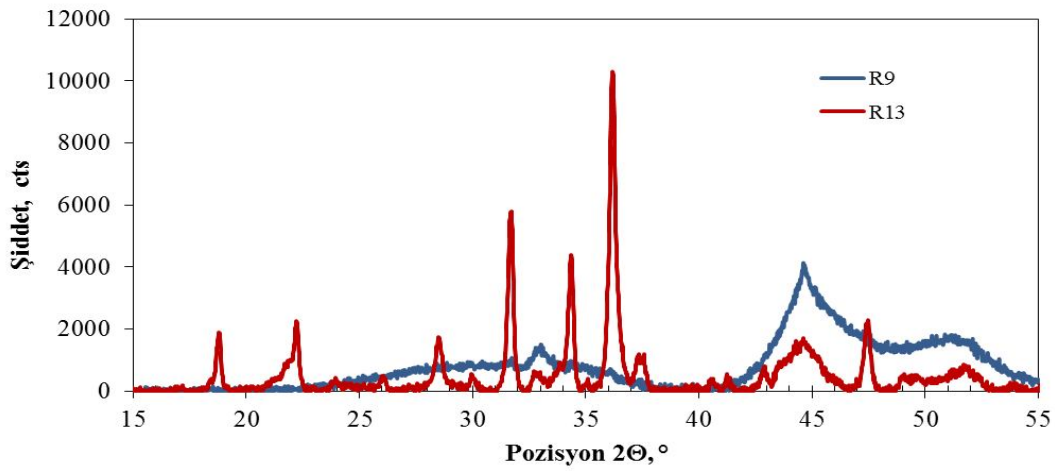
Şekil 3.16'da görülen $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimlerine göre, reaksiyon süresi artışının elde edilen katının bileşimini $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerine yaklaştırdığı söylenebilir.



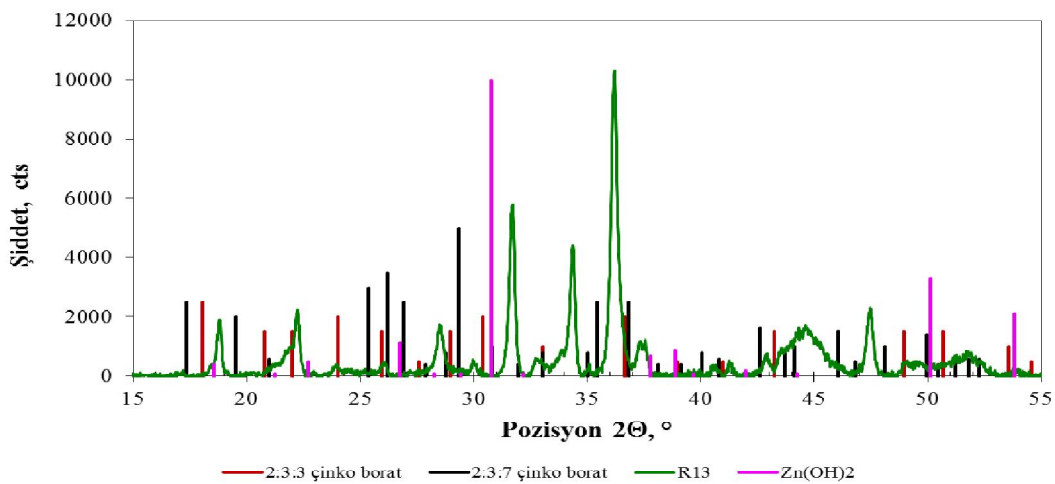
Şekil 3.16 $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranları 1/3 olan reaksiyon karışımında reaksiyon süresinin numunenin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi ($\text{pH } 8$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) R9:7 saat, R13:24 saat.

Fakat 24 saat süreyle gerçekleştirilen R13 denemesinde yeterli geri soğutma sağlanamadığından, reaksiyon ortamında önemli miktarda buharlaşma meydana gelmiştir. Bu nedenle, R13 numunesinin bileşiminde meydana gelen değişimin ortaya çıkan bu kontrolsüz sıcaklık artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

R13 ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3, t:24 saat) numaralı deneyde elde edilen numunenin kütle ve bileşen denkliklerine göre bileşimi % 42.4 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$, % 25.6 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$, % 27.0 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve % 5.0 H_2O olmak üzere, çinko boratlara dönüşüm verimi % 53 olarak elde edilmektedir. Şekil 3.17 ve Şekil 3.18’de numunelerin X-Işını kırınım desenleri verilmiştir.



Şekil 3.17 Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3, pH 8, 70 °C) R9:7 saat, R13:24 saat.



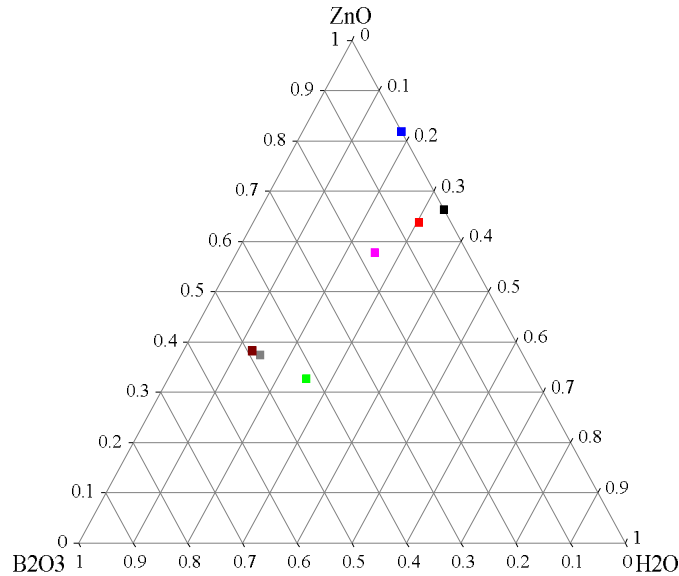
Şekil 3.18 $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3, pH:8, T:70 °C olan reaksiyon karışımından 24 saat reaksiyon süresinde elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseninin $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerindeki pikleri ile kıyaslanması.

X-Işınları kırınım desenlerinin kıyaslanması (Şekil 3.17), R9 ve R13 numunelerinin kristal yapısı ve bileşiminde önemli farklılıklar olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.18’de görüldüğü gibi elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseninde de kimyasal bileşimi ile uyumlu olarak hem $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, hem de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ pikleri ile uyan pikler görülmektedir.

Reaksiyon karışımının sodyum borat çözeltisi yerine borik asit çözeltisi kullanılarak hazırlandığı ve $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/2, T:70 °C, t:7 saat, pH:4 koşullarında yürütülen iki deneyde (R7: aşı kristalsiz, R8: aşı kristali ile) karışım pH’ının uygun olmaması nedeniyle herhangi bir katı faz oluşmamıştır.

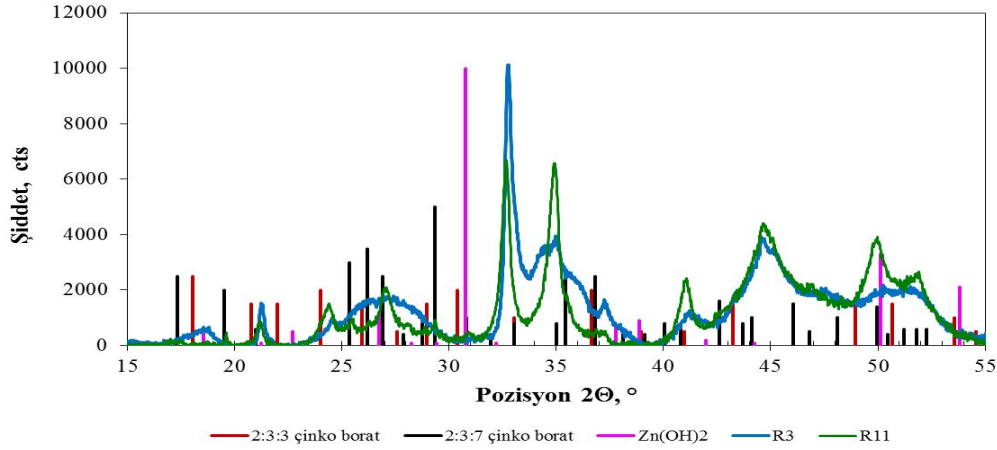
Reaksiyon karışımının $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı 1/3.5 olacak şekilde hem sodyum borat hem de borik asit içeren bir çözelti kullanılarak hazırlandığı deneyde (R11) karışımın başlangıç pH değeri (pH 5), $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı 1/1 ve pH:6 olan R2 numaralı deneye göre düşük olmasına karşın, çinko borat oluşumu gerçekleşmiştir (Şekil 3.19). Bu durum, R11 numaralı deneyde reaksiyon karışımına başlangıçta borik asit ilavesinden dolayı, 3.4 numaralı reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli miktarda H_3BO_3 derişiminin sağlanmasına bağlanabilir.



■ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 ■ R2 (pH:6) ■ R3 (pH:8) ■ R11 (pH:5)

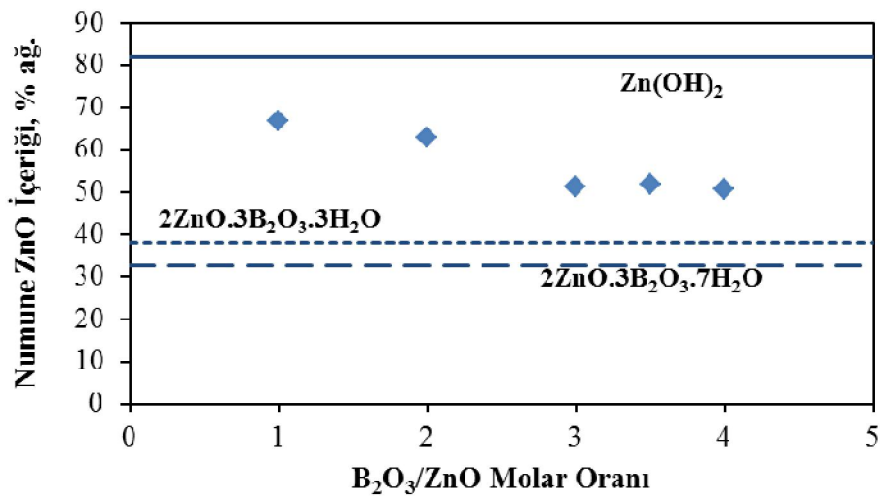
Şekil 3.19 Reaktan cinsinin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi (70 °C, t:7 saat), R2: $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/1- reaktan boraks -pH 6, R3: $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/1- reaktan boraks -pH 8 (NaOH ile ayarlama), R11: $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5- reaktan boraks+borik asit -pH 5.

Şekil 3.20’de verilen X-Işınları kırınım desenlerinden, reaksiyon karışımında başlangıçta borik asit bulunması durumunda, elde edilen numunede $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerine ait piklerin daha belirgin hale geldiği görülmektedir.

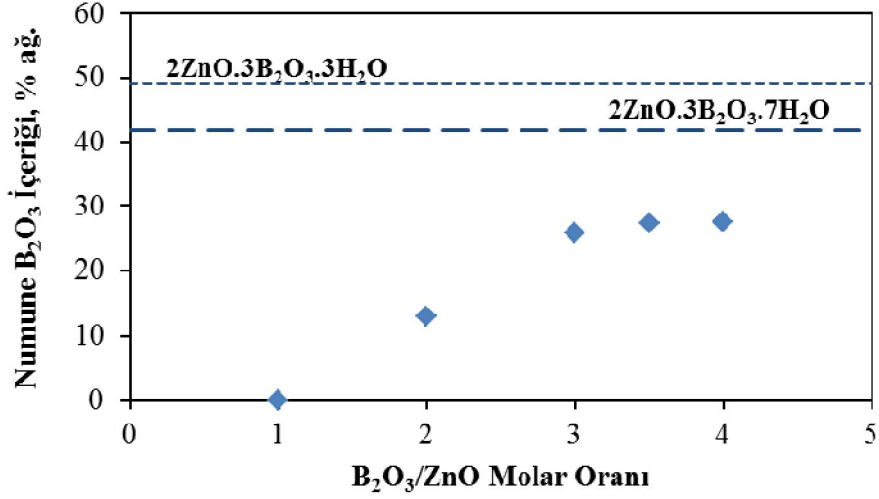


Şekil 3.20 R3 ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/1-reaktan boraks – pH:8 NaOH ile ayarlama), R11 ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5- reaktan boraks+borik asit -pH 5) deneylerinde elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenlerinin kıyaslanması.

Buraya kadar tartışılmış olan sonuçlara göre, reaksiyon karışımının $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı ve buna bağlı olarak değişen pH değeri, numunenin bileşimi ve dönüşüm verimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 3.21 ve 3.22’de farklı $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranlı reaksiyon karışımlarından elde edilen numunelerin ZnO ve B_2O_3 içerikleri görülmektedir.

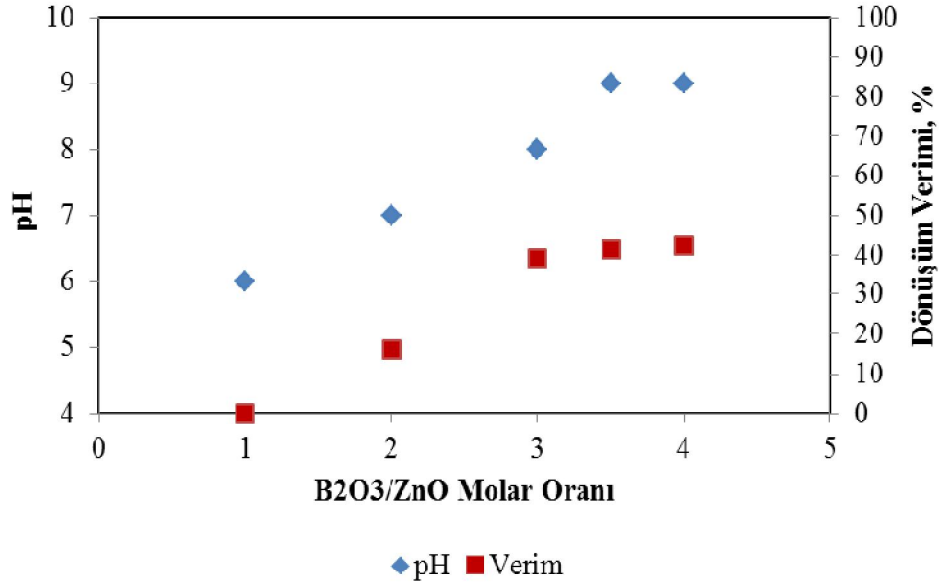


Şekil 3.21 Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin ZnO içeriğinin reaksiyon karışımının $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı ile değişimi.



Şekil 3.22 Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin B₂O₃ içeriğinin reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ molar oranı ile değişimi.

Şekil 3.23’de ZnO/B₂O₃ molar oranına bağlı olarak dönüşüm veriminin değişimi görülmektedir. ZnO/B₂O₃ molar oranının 1/3 değerinden sonra, 70 °C sıcaklıkta elde edilen numunelerin ZnO ve B₂O₃ içerikleri değişmemektedir. Ayrıca, bu bileşimler elde edilmek istenen çinko borat bileşimine yakınlaşmamaktadır.



Şekil 3.23 Tek adımda çöktürme yönteminde reaksiyon karışımının pH değerinin ve çinko borat bileşiklerine dönüşüm veriminin reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ molar oranı ile değişimi.

Çizelge 3.3’te ise farklı mol oranlarında üretilen numunelerin yapısında bulundurduğu bileşiklerin oranları gösterilmektedir.

Çizelge 3.3 Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarının $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı ile değişimi.

Deney No	Reaksiyon Karışımı $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ Molar Oranı -pH	Numune Bileşimi, % ağırlık			
		$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Zn(OH)_2	H_2O
R1	1/1 - 6	0.0	0.0	81.6	18.4
R4	1/2 - 7	14.9	13.7	64.4	7.1
R9	1/3 - 8	30.9	25.7	38.1	5.4
R10	1/3.5 - 9	34.1	25.4	37.1	3.4
R12	1/4 - 9	34.5	25.5	35.7	4.3

3.1.1 Tek adımda çöktürme yöntemiyle sabit $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin bileşimine reaksiyon sıcaklığının etkisi

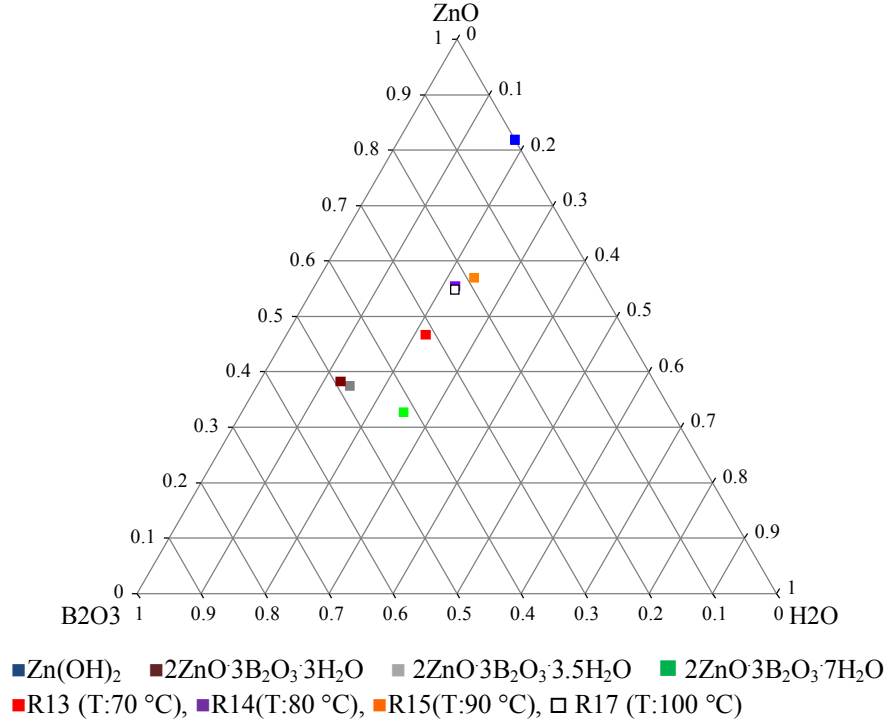
Bu bölümde, Çizelge 3.2'deki R13, R14 R15 ve R17 numaralı deneylerde elde edilen numunelerin bileşim ve yapıları karşılaştırılarak sıcaklığın etkisi tartışılacaktır.

Bu deneylerde $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı 1/3, reaksiyon süresi 24 saat olmak üzere sabit tutulup; reaksiyon sıcaklığı sırasıyla 70, 80, 90 ve 100 °C olarak değiştirilmiştir.

Çizelge 3.4'de elde edilen sentez numunelerinin $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve Zn(OH)_2 içerikleri ve çinko boratlara dönüşüm verimleri, Şekil 3.24'de ise $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimleri görülmektedir.

Çizelge 3.4 Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve Zn(OH)_2 içerikleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3, pH:8, t:24 saat).

Deney No	Sıcaklık °C	Numune Bileşimi % ağırlık				Verim %
		2:3:3	2:3:7	Zn(OH)_2	H_2O	
R13	70	42.4	25.6	27.0	5.0	52.6
R14	80	26.7	22.5	46.3	4.5	31.6
R15	90	21.8	19.3	51.7	7.1	25.4
R17	100	27.1	22.9	45.1	4.8	32.6



Şekil 3.24 Reaksiyon sıcaklığının ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃:1/3, pH 8, t:24 saat), R13: 70 °C, R14: 80 °C, R15: 90 °C, R17: 100 °C.

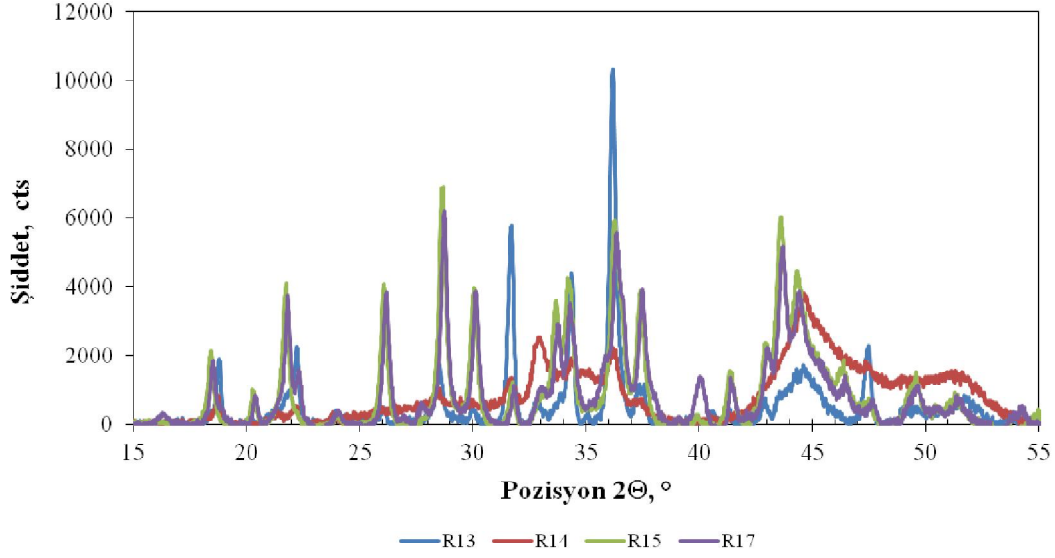
Şekil 3.24 ve Çizelge 3.4 de verilen sonuçlar reaksiyon sıcaklığının artırılmasının, beklenenin aksine tek adımda çöktürme yönteminde (atmosferik basınçta) çinko boratlara dönüşümü azalttığını göstermektedir.

Ancak R13 numaralı deneyde 24 saat sonunda karışımda buharlaşma nedeniyle sıvı faz kaybının çok olduğu, kontrolün sağlanamadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu deneyde dönüşüm veriminin yüksek çıkması sıcaklığın gece boyunca kontrolsüz bir şekilde artmış olmasına bağlanabilir.

X-Işınları kırınım desenleri karşılaştırıldığında da (Şekil 3.25) kontrolsüz sıcaklık artışı gerçekleşen bu denemeden elde edilen R13 numunesinin oldukça kristal bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

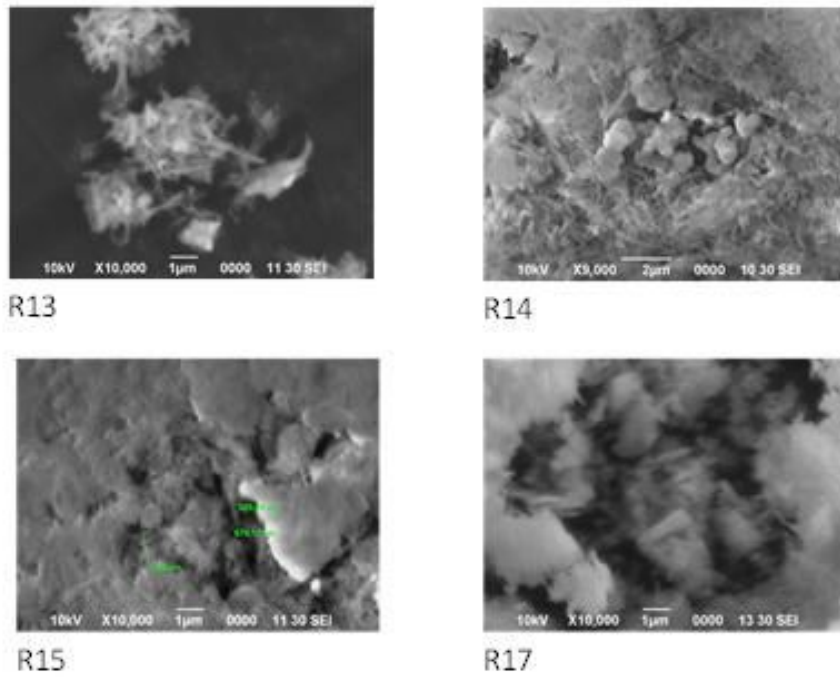
Aynı şartlarda, 80 °C’de üretilen R14 numunesinde kristal yapı oluşumunun tamamlanmamış olması, R13 numunesindeki kristal yapının kontrolsüz gerçekleşen sıcaklık artışından kaynaklandığını ispatlamaktadır.

Sıcaklığın 80 °C’den 90 °C’ye artışı, ürünün kristalinitesinde önemli bir artışa neden olmakta; 90 °C ve 100 °C üretilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri birbiriyle büyük ölçüde örtüşmektedir.



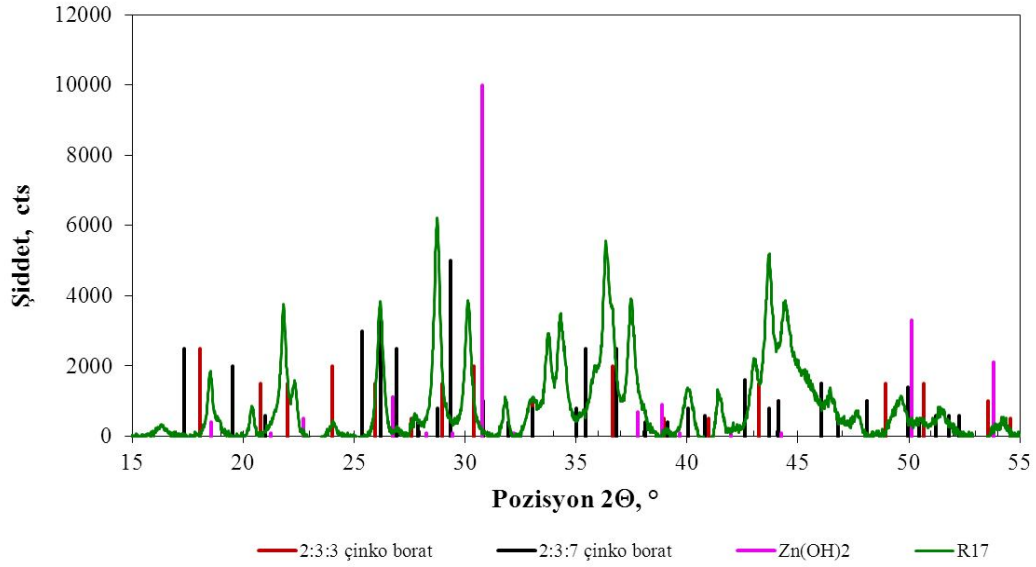
Şekil 3.25 Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin X-Işınlari kırınım desenleri (ZnO/B₂O₃:1/3, pH:8, t:24 saat,), R13: 70 °C, R14: 80 °C, R15: 90 °C, R17: 100 °C.

Hem elde edilen numunelerin birden fazla bileşik içermesi, hem de nanometre boyutundaki çubuksu yapılardan oluşmasına (Şekil 3.26) bağlı olarak piklerde genişleme ve pik pozisyonlarında, nano boyutta olmayan standartlara göre kayma meydana gelmektedir.



Şekil 3.26 Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri (ZnO/B₂O₃:1/3, pH:8, t:24 saat,), R13: 70 °C, R14: 80 °C, R15: 90 °C, R17: 100 °C.

Bu nedenle X-Işınları desenlerini, ölçüm yapılan cihazın faz analiz programının (X'Pert HighScore) veri tabanında yer alan çinko borat bileşiklerinin pikleriyle kıyaslayarak yapı hakkında kesin karar vermek kolay değildir. Ancak, Şekil 3.27'de sadece R17 için verilen X-Işınları kırınım deseninden görüleceği gibi yine de oluşan bileşiklerin kimyasal analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Zn}(\text{OH})_2$ içerdiği söylenebilir.



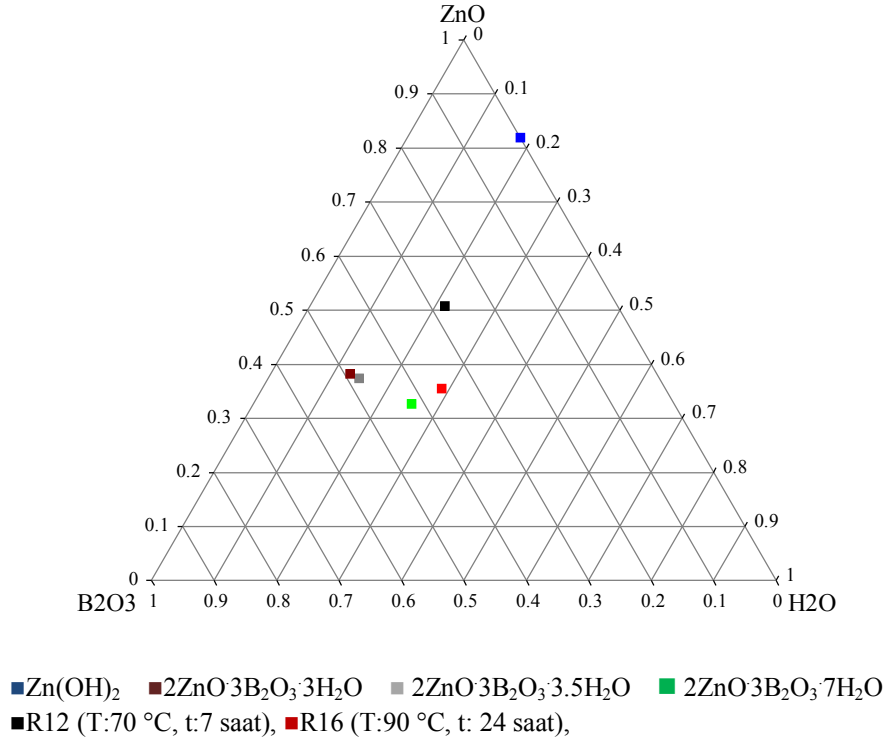
Şekil 3.27 100 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilen numunenin X-Işınları kırınım deseninin $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşikleri pikleri ile kıyaslanması.

Reaksiyon karışımı $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı sabit (1/4) olduğunda hem reaksiyon sıcaklığının hem de reaksiyon süresinin artırılmasının etkisi R12 (T:70 °C, t:7 saat) ve R16 (T:90 °C, t:24 saat) numaralı deneylerde elde edilen numunelerin kıyaslanması ile belirlenmiştir.

Şekil 3.28'de görüldüğü gibi sıcaklık ve sürenin artırılması bileşimi $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine yaklaştırmıştır.

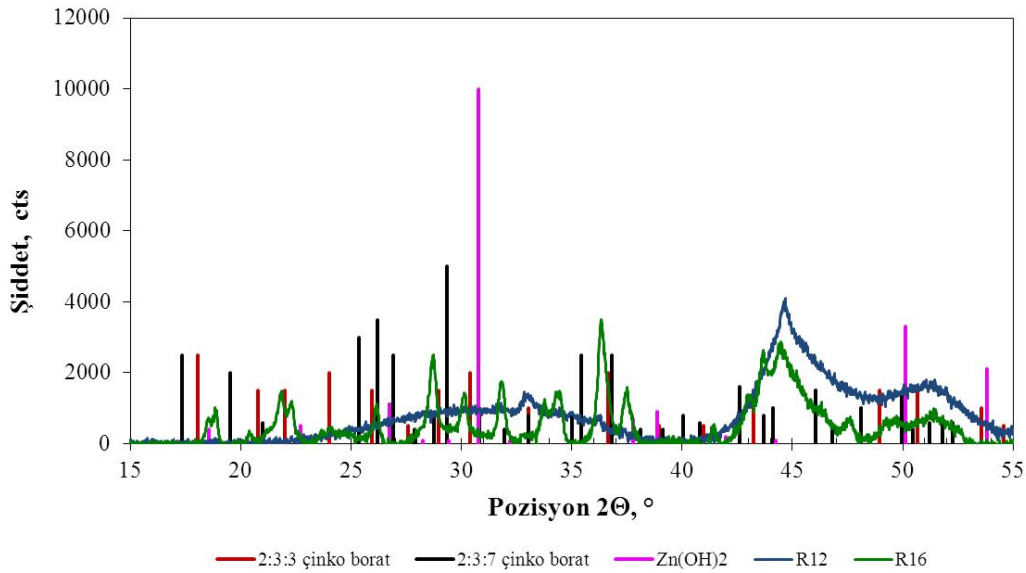
Fakat R16 denemesinde de R13 denemesinde olduğu gibi aşırı buharlaşma gözlemlendiğinden, bileşimde meydana gelen değişim yine kontrolsüz sıcaklık artışından kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.29'daki X-Işınları kırınım deseninde de hem piklerin R12'ye göre daha belirgin hale gelmesi kristalinitenin arttığı, hem de $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği pikleri ile uyumun daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 3.28 Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artırılmasının $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/4, pH 9), R12: 70 °C-7 saat, R16: 90 °C-24 saat.

Kütle ve bileşen denkliklerinden yapılan hesaplama, R16 numaralı deneyde elde edilen numunenin % 85.3 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 9.3 Zn(OH)_2 ve % 5.4 H_2O içerdiğini; dönüşüm veriminin de % 78.5 olduğunu göstermektedir.



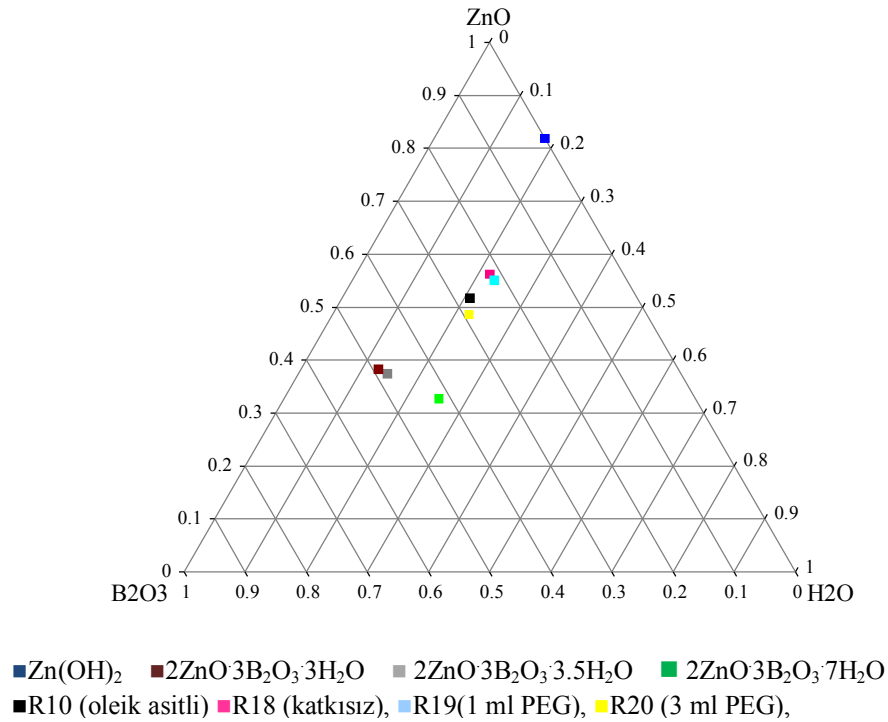
Şekil 3.29 Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artırılmasının elde edilen numunenin X-Işınları kırınım desenine etkisi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/4, pH 9), R12: 70 °C-7 saat, R16: 90 °C-24 saat.

3.1.2 Tek adımda çöktürme yöntemiyle sabit ZnO/B₂O₃ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin yapısına kristal yapı düzenleyici madde etkisi

Literatürde bu konudaki çalışmalarda, tek adımda çöktürme yönteminde oleik asit, elde edilen ürünün hidrofobik özelliğini arttırarak polimer matrisi içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Daha önce sonuçları verilen tüm deneylerde reaksiyon sabit miktarda oleik asit (elde edilecek teorik 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O miktarının % 1'i kadar) varlığında gerçekleştirilmiştir.

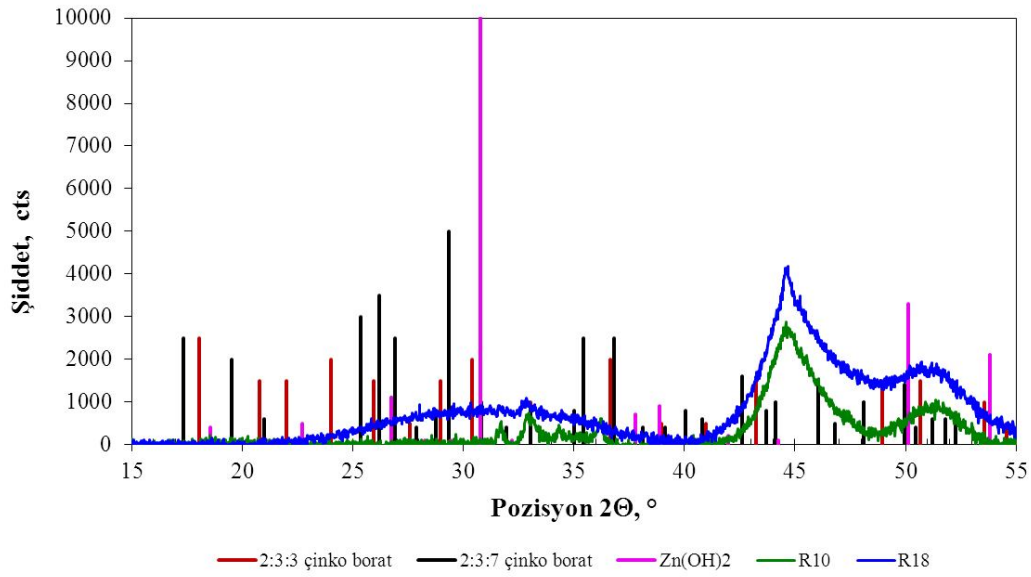
Oleik asit ilavesinin ürün bileşimi ve yapısı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, R18 deneyi oleik asit ilavesi olmadan, 70 °C'de, 1/3.5 ZnO/B₂O₃ mol oranında, 7 saat süreyle gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar aynı şartlar altında oleik asit varlığında gerçekleştirilen R10 denemesinin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır (Şekil 3.30).



Şekil 3.30 Kristal yapı düzenleyici maddelerin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃:1/3.5, pH 9, 70 °C, t:7 saat) R10: oleik asitli, R18: katkısız, R19: 1 ml PEG, R20: 3 ml PEG.

Oleik asit ilavesi ile üretilen numunenin yapısındaki ZnO ve B₂O₃ yüzdeleri, oleik asitsiz üretilen numuneye kıyasla, bilinen çinko borat bileşiklerinin yüzdelere daha

yakındır. Bu durum çok belirgin olmamakla birlikte X-Işınlari kırınım desenlerinin kıyaslanmasından da (Şekil 3.31) görölmektedir. Ayrıca 2θ : 20 ve 40 dereceler arasındaki piklerin belirginleşmesi oleik asit varlığında elde edilen yapının daha kristalin olduğunu göstermektedir. R10 (Oleik asitli) ve R18 (Katkısız) numaralı deneylerde elde edilen numuneler sırasıyla % 34.1 ve 25.9 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; % 25.4 ve 21.8 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; % 37.1 ve 47.9 $\text{Zn}(\text{OH})_2$; % 3.4 ve 4.4 H_2O içermekte ve dönüşüm verimleri yine sırasıyla % 41.3 ve 30.3 olmaktadır.



Şekil 3.31 Oleik asitli ve katkısız reaksiyon karışımlarından elde edilen numunelerin X-Işınlari kırınım desenleri ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH 9, 70 °C, t: 7 saat), R10: oleik asitli, R18: katkısız.

Elde edilen numunelerin hidrofobikliğinin belirlenmesi için özel bir ölçüm yapılmamakla birlikte; numunelerin süzülmesi, yıkanması ve analiz için çözündürülmesi sırasında oleik asitli numunelerin tümünün sulu sıvı fazda yüzeye çıkarak yüzdüğü gözlemlenmiştir.

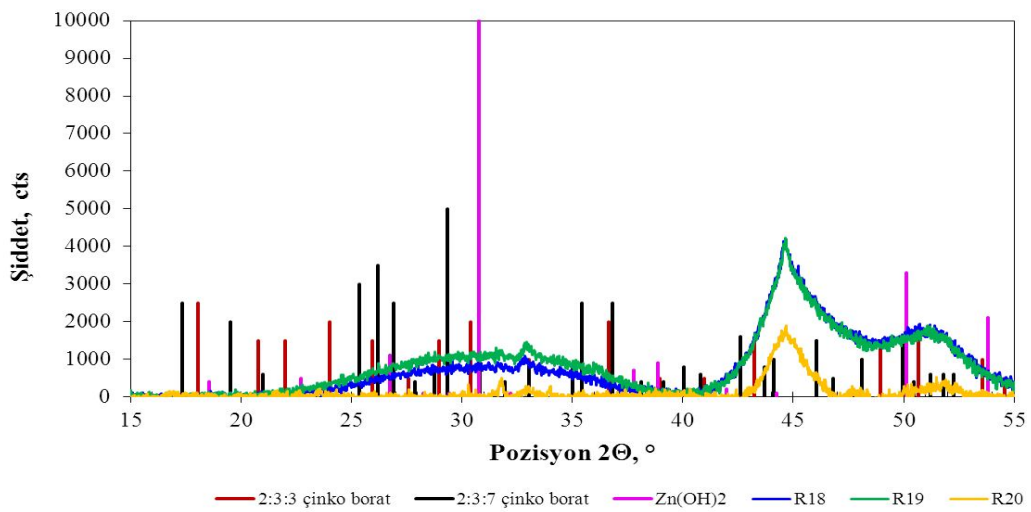
Shi, X. ve arkadaşlarının ZnSO_4 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddeleri kullanılarak hidrotermal sentez yöntemi ile $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat elde ettikleri çalışmada kristal yapı düzenleyici madde olarak PEG-300 kullanılmış; elde edilen çinko boratın kristal morfolojisinin hem sentez sıcaklığı hem de PEG-300 miktarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle bu çalışmada da hem tek kademedeki çöktürme yönteminde, hem de hidrotermal sentez yönteminde katkı malzemesi olarak PEG-300 kullanılmıştır. Her iki yöntemde de reaksiyon karışımına deney başlangıcında 1 ve 3ml PEG-300 ilave edilmiştir. Tek adımda çöktürme yönteminde

reaksiyon koşulları $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH 9, T:70 °C, t: 7 saat olmak üzere, katkısız olarak yürütülen deneye (R18) benzer olarak seçilmiştir. Şekil 3.30'da ve Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi 1 ml PEG-300 (55 ml reaksiyon karışımı) ilavesi elde edilen numunenin bileşimini etkilememektedir. Ancak PEG-300 miktarı 3 ml'ye çıkarıldığında çinko borat oluşumu artmaktadır.

Çizelge 3.5 PEG-300 katkısının tek adımda çöktürmede elde edilen numunelerin $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve Zn(OH)_2 içeriklerine etkisi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH 9, 70 °C, t:7 saat).

Deney No	PEG (ml)	Numune Bileşimi % ağı				Verim %
		2:3:3	2:3:7	Zn(OH)_2	H_2O	
R18	-	25.9	21.8	47.9	4.4	30.3
R19	1	25.5	21.9	46.7	6.0	30.7
R20	3	37.3	25.7	31.7	5.4	46.6

Ayrıca bu numunelerinin X-Işını kırınım desenlerinin karşılaştırıldığı Şekil 3.32'de R20 numunesinin 2θ : 20 ve 40 dereceler arasındaki piklerinin, diğer numunelerinkine oranla biraz daha belirgin olduğu görülmektedir. Buradan, 1 ml PEG-300 ilavesinin kristalinite üzerinde bir etkisi olmadığı, PEG-300 ilavesi 3 ml'ye çıkarıldığında ise kristalinitede ufak bir artışın görüldüğü sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 3.32 PEG-300 katkılı ve katkısız reaksiyon karışımlarından elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH 9, 70 °C, t: 7 saat), R18: katkısız, R19: 1ml PEG-300, R20: 3 ml PEG-300.

3.2 Hidrotermal Reaksiyon Yöntemiyle 100 °C Reaksiyon Sıcaklığında Yapılan Deneylerde Elde Edilen Numunelerin Bileşimine Reaksiyon Koşullarının Etkisi

Hidrotermal reaksiyon yöntemi kullanılarak, ZnO/B₂O₃ mol oranı, pH, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin katı numunenin bileşimi üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, yapılan kimyasal analizler sonucu elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6’da gösterilmektedir.

Çizelge 3.6 Hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen ürünlerin kimyasal analiz sonucu belirlenen bileşimleri.

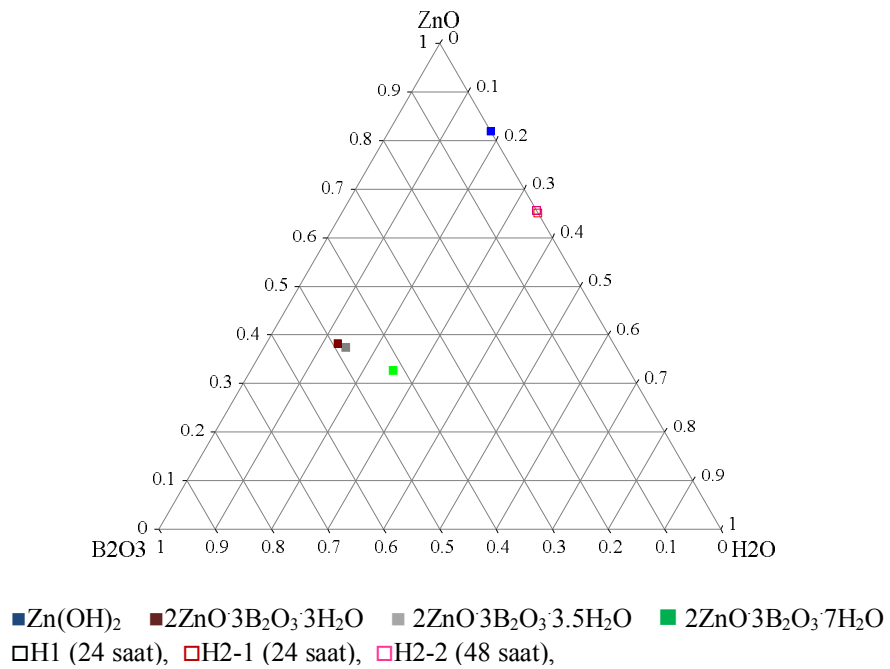
Deney No	Otoklava Yüklenen Madde Miktarı (g)	Kurutulmuş Katı Miktarı (g)	ZnO İçeriği (% ağı.)	B ₂ O ₃ İçeriği (% ağı.)	H ₂ O İçeriği (% ağı.)
H1	26.00	0.1921	65.62	0.00	34.38
H2-1	29.80	0.2953	65.09	0.00	34.91
H2-2	29.50	0.2956	65.57	0.00	34.43
H3-1	27.97	0.4139	69.71	6.13	24.16
H3-2	28.68	0.4238	69.82	6.68	23.50
H4-1	30.32	0.5677	61.94	20.09	17.96
H4-2	29.12	0.5536	59.40	18.92	21.68
H5-1	30.05	0.6903	51.91	24.46	23.63
H5-2	30.39	0.6538	52.78	24.46	22.76
H6-1	31.33	0.5167	60.95	18.33	20.72
H6-2	31.00	0.5383	59.03	16.83	24.14
H7-1	29.04	0.532	57.73	22.10	20.18
H7-2	28.59	0.5012	60.18	20.73	19.10
H8-1	30.25	0.4654	76.06	17.13	6.81
H8-2	27.65	0.4235	76.00	16.12	7.88
H9-1	33.02	0.4453	76.90	16.32	6.78
H9-2	31.68	0.4289	77.27	17.53	5.20
H10-1	29.51	0.4697	76.51	17.28	6.21
H10-2	29.08	0.4528	76.48	15.88	7.64
H11	31.90	0.5007	75.44	20.12	4.44
H12	30.74	0.4734	71.48	18.64	9.88
H13-1	33.18	0.4506	75.54	13.94	10.52
H13-2	32.61	0.4589	77.37	12.94	9.70

Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon karışımları tek adımda çöktürme yöntemindekilerle aynı olmak üzere, sıcaklık 70 °C yerine 100 °C ve reaksiyon süresi 7 saat yerine 24 saat olarak ayarlanmıştır.

Bu bölümde, öncelikle Çizelge 3.6’da listelenen deneylerden sabit sıcaklıkta (100 °C) gerçekleştirilmiş olanlarında elde edilen numunelerin bileşimlerine, karışımın başlangıç ZnO/B₂O₃ mol oranının, buna bağlı olarak pH değerinin ve reaksiyon süresinin etkileri tartışılacaktır.

Çizelge 3.6’da görüldüğü gibi, 1/1 (ZnO/B₂O₃) mol oranında, 100 °C’de, 24 ve 48 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde elde edilen ürünlerin yapısında, yapılan kimyasal analizler sonucunda tek adımda çöktürme ile benzer şekilde B₂O₃ bulunmadığı belirlenmiştir.

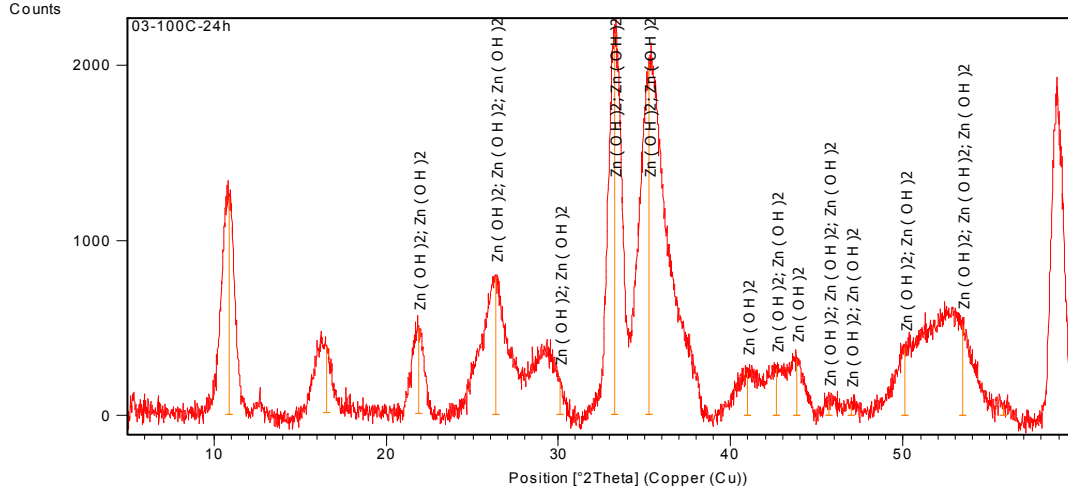
H1, H2-1 ve H2-2 numaralı deneylerde elde edilen numunelerin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimleri Şekil 3.33 ve X-Işını kırınım analizi desenleri 3.34 ve 3.35’de görülmektedir.



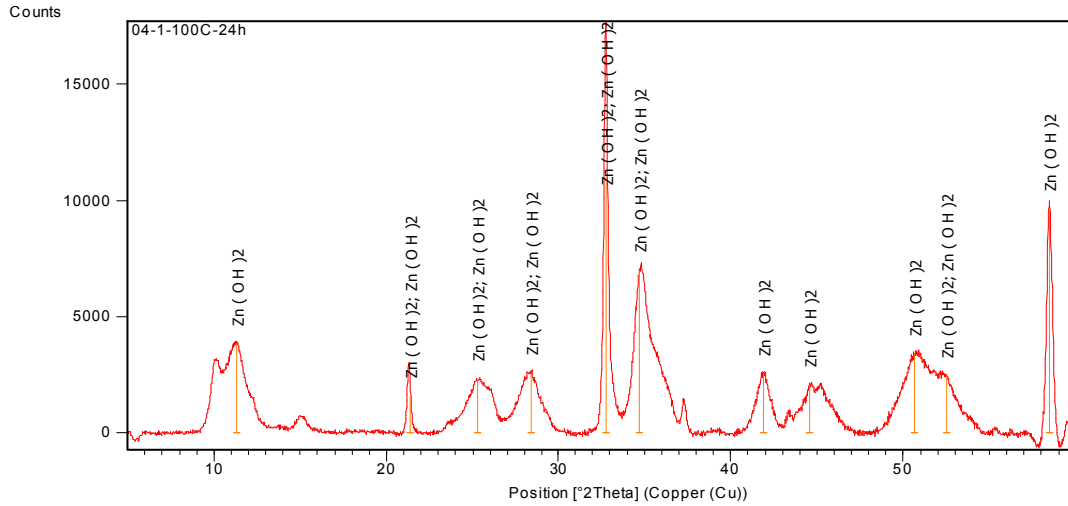
Şekil 3.33 Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimleri (ZnO/B₂O₃=1/1, pH:6, 100 °C,) H1:24 saat, H2-1: 24 saat, H2-1: 48 saat.

Bu sonuçlar, çinko boratların elde edilmesinde en önemli parametrenin karışımın pH değeri olduğunu bir kez daha göstermektedir. Reaksiyon karışımında ZnO/B₂O₃ mol oranının 1/1 olduğu durumda (pH:6) herhangi bir çinko borat bileşiği oluşmamakta ve

katı sadece nemli Zn(OH)_2 'den oluşmaktadır. Aynı mol oranı ve pH değerinde, hidrotermal reaksiyon yönteminde reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon sürelerinin, tek adımda çöktürme yönteminde uygulanan değerlerden daha yüksek olması elde edilen sonucu değiştirmemiştir. Ayrıca, üçgen diyagramdan, H2-1 ve H2-2 numunelerinin aynı kimyasal bileşime sahip oldukları, 24 saatten 48 saate çıkarılan reaksiyon süresinin ürünün bileşiminde bir değişime neden olmadığı da görülmektedir.

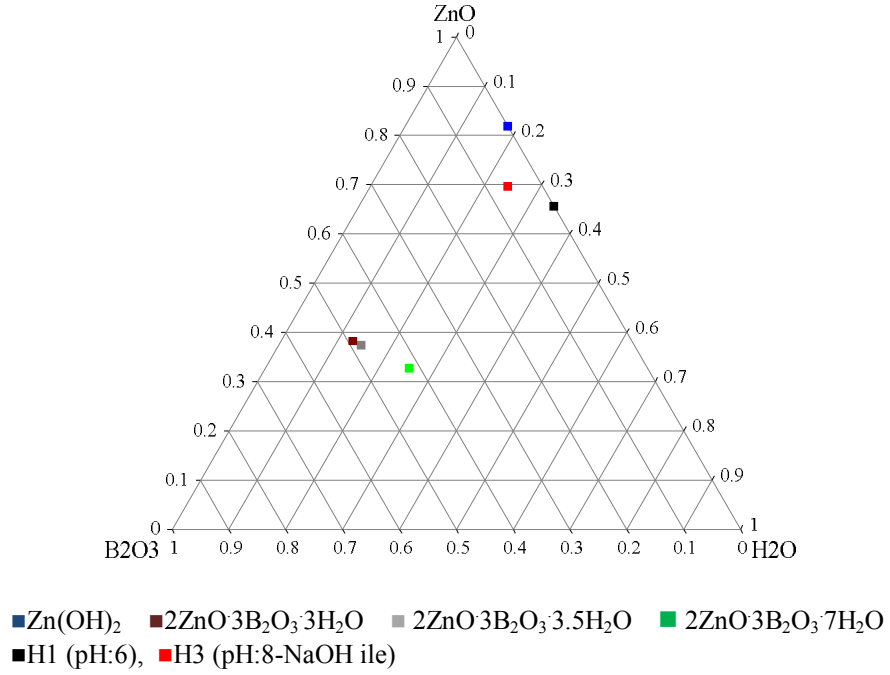


Şekil 3.34 Hidrotermal sentez yöntemiyle, 100°C’de ve 24 saat reaksiyon süresinde üretilen H1 numunesinin X-Işını kırınım deseni.



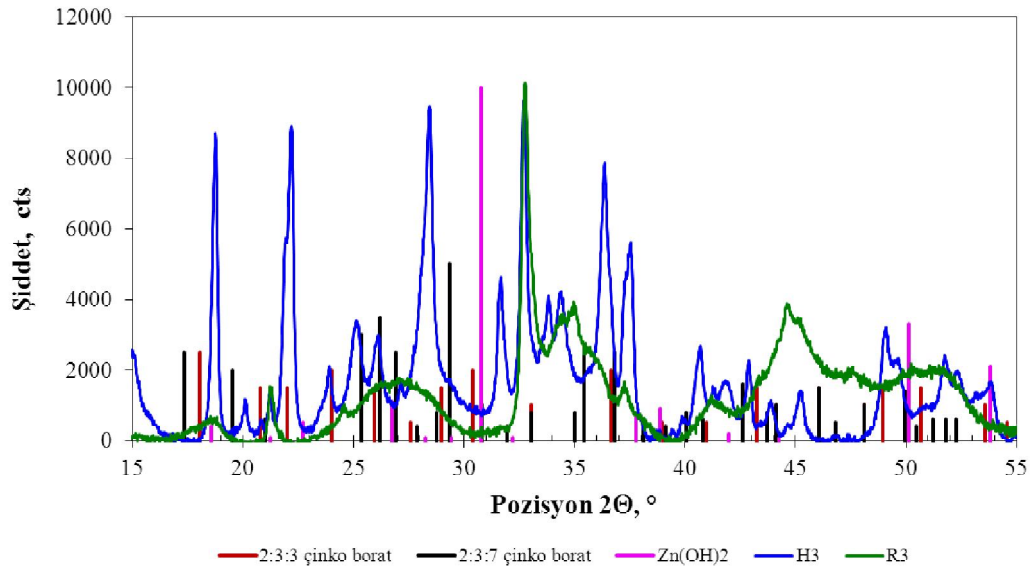
Şekil 3.35 Hidrotermal sentez yöntemiyle, 100°C’de ve 48 saat reaksiyon süresinde üretilen H2 numunesinin X-Işını kırınım deseni.

$\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/1 olduğu durumda, reaksiyon karışımının pH değerinin NaOH ilavesi 8’e ayarlandığı H3 numaralı deneyde elde edilen numunenin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimi Şekil 3.36’da H1 ile kıyaslanarak gösterilmiştir.



Şekil 3.36 Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimleri (ZnO/B₂O₃:1/1, 100 °C, t:24 saat) H1-pH:6, H3-pH:8.

Tek kademeli çöktürme reaksiyonunda olduğu gibi hidrotermal yöntemde de pH'ın 8'e çıkarılması çinko borat oluşumunu başlatmaktadır. Şekil 3.37'de görüleceği gibi hidrotermal yöntemde sıcaklığın etkisi pikleri daha belirgin hale getirmekte, yani kristaliniteyi artırmaktadır.

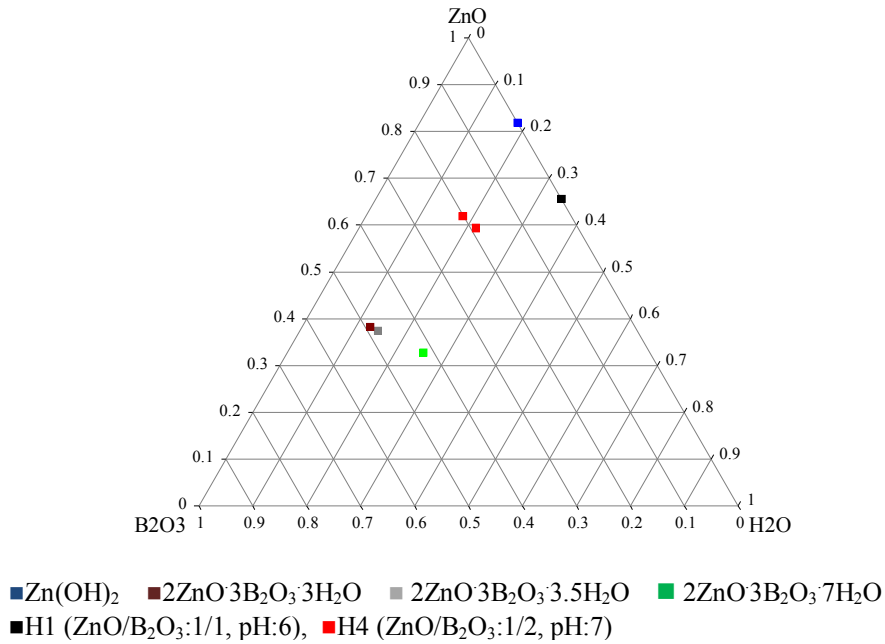


Şekil 3.37 NaOH ile pH'ın 8'e ayarlandığı, hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (ZnO/B₂O₃:1/1, 100°C, t:24 saat).

Elde edilen numune % 6.5 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 7.0 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, % 79.3 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, % 7.2 H_2O içermekte ve dönüşüm verimi % 6.9 olmaktadır. Bu değerler tek adımda çöktürme yönteminde elde edilenlerle hemen hemen aynıdır.

Reaksiyon karışımı $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 1/2 olarak ayarlandığında ve başlangıç pH değeri 7 olduğunda elde edilen katı fazın B_2O_3 içeriği tek adımda çöktürme yöntemine çok benzer olarak artmaktadır (Çizelge 3.6-H4).

Şekil 3.38’de elde edilen katı bileşiminin $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının 1/1 olduğu karışımdan elde edilene kıyasla $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşimlerine daha yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre de değişim eğilimi tek adımda çöktürme yöntemi ile aynıdır.

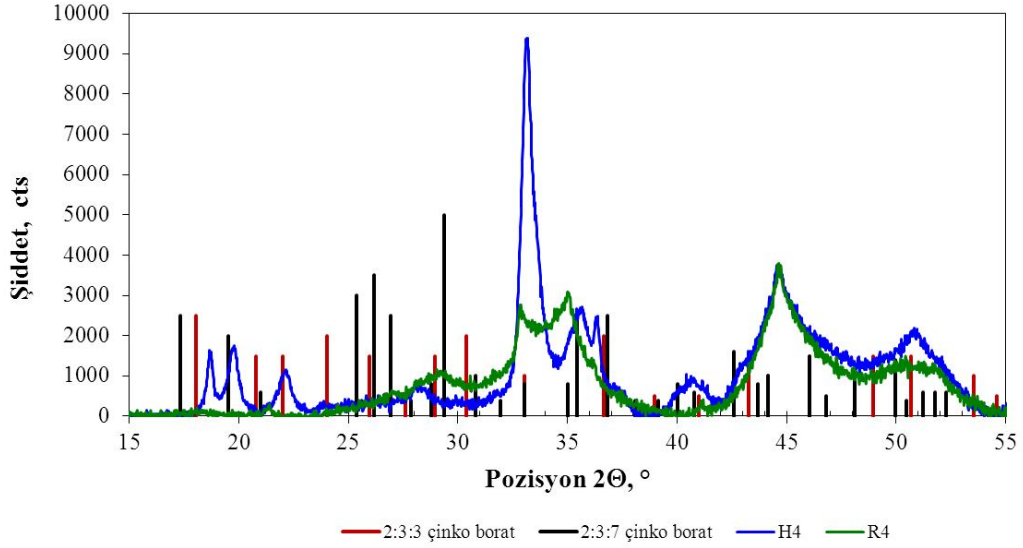


Şekil 3.38 Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranının numunenin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi (100 °C, t:24 saat) H1: $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/1-pH:6, H4: $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/2-pH:7.

$\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3=1/2$ ve pH 7 olan reaksiyon karışımından hidrotermal yöntemle elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseninin, aynı $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ ve pH değerindeki karışımdan tek kademedeki çöktürmede elde edilen numuneninki ile kıyaslanması da (Şekil 3.39) sıcaklığın 70’den 100 °C’ye sonucunda kristalinitenin arttığını göstermektedir.

Elde edilen numune (H4-1 ve H4-2 için ortalama değer) % 24.1 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 18.2 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, %55.5 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, % 2.1 H_2O içermektedir. Aynı reaksiyon

karışımından tek kademedeki çöktürmede çinko borata dönüşüm % 16.2 iken hidrotermal yöntemde dönüşüm verimi yine artan sıcaklığın etkisi ile % 25.1 olmaktadır.



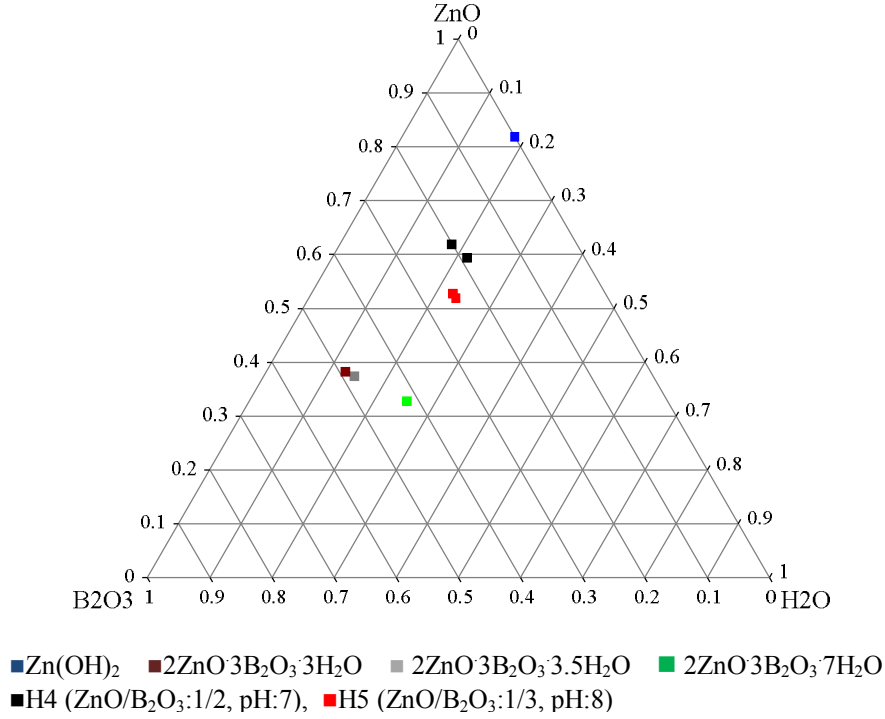
Şekil 3.39 Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/2, pH:7, 100°C, t:24 saat).

Reaksiyon karışımı $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranı 1/3 ve başlangıç pH değeri 8 olarak ayarlandığında elde edilen numunenin (H5-1 ve H5-2) $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimi Şekil 3.40, X-Işınları kırınım diyagramı Şekil 3.41’de verilmiştir. X-Işınları kırınım diyagramı benzer reaksiyon karışımından tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerinki ile kıyaslanmıştır.

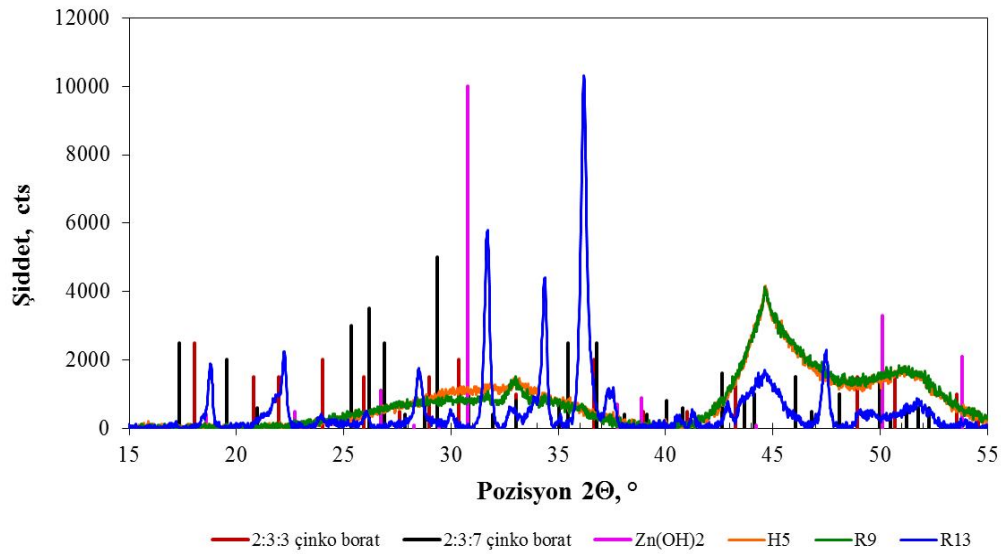
H5-1 ve H5-2 numaralı paralel iki denemede elde edilen numunelerin kütle ve bileşen denklıklarından belirlenen kimyasal yapıları sırasıyla % 28.8 ve 28.9 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$, % 24.7 ve 24.5 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$, % 40.1 ve 41.2 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, % 6.5 ve 5.4 H_2O şeklinde belirlenmiştir. Dönüşüm verimi ise H5-1 için % 37 ve H5-2 için % 36’dır. Aynı reaksiyon karışımından, tek adımda çöktürmede verim, R9 (70 °C, 7 saat) için % 39, R13 (70 °C, 24 saat) için % 53 olarak belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemde yüksek sıcaklık ve süre (100 °C ve 24 saat) nedeniyle verimin daha yüksek olması beklenmesine karşın R9 ile verimin aynı seviyede olduğu, R13 e göre ise daha düşük olduğu görülmektedir.

Bölüm 3.1.1 de açıklandığı gibi R13 numaralı deneyde gece boyunca buharlaşmanın çok olması ve sıcaklığın tam olarak kontrol edilememiş olması nedeniyle verimin yüksek olduğu düşünülmektedir. H5 ve R9 numunelerinin X-Işını kırınım

desenlerinin aynı olmasına karşın R13 numunesinin X-Işınları kırınım deseninde piklerin daha belirgin olması ve dolayısıyla kristalinitenin artmış olması da bu düşüncüyü doğrulamaktadır.



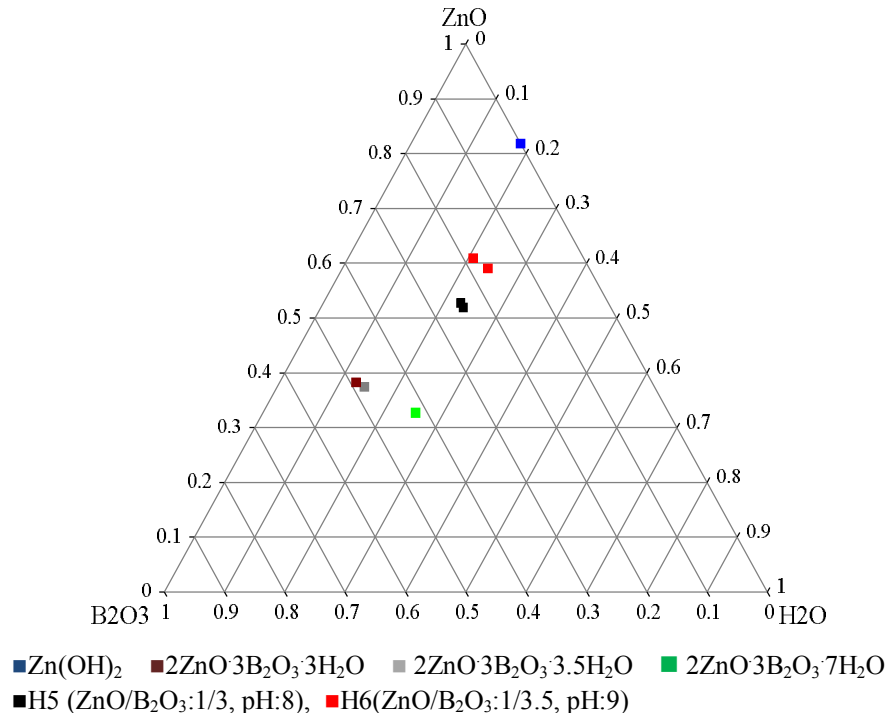
Şekil 3.40 Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı ZnO/B₂O₃ mol oranının numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (100 °C, t:24 saat) H4: ZnO/B₂O₃1/2-pH:7, H5: ZnO/B₂O₃:1/3-pH:8.



Şekil 3.41 Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni (ZnO/B₂O₃:1/3, pH:8, 100°C, t:24 saat).

Diğer taraftan H5 numaralı deneyde sıcaklık ve sürenin daha yüksek olmasına rağmen R9 numaralı deneyle benzer sonuç elde edilmesinin nedeni, hidrotermal yöntemde otoklavda bekletme süresince karıştırma uygulanmamış olmasına bağlanabilir.

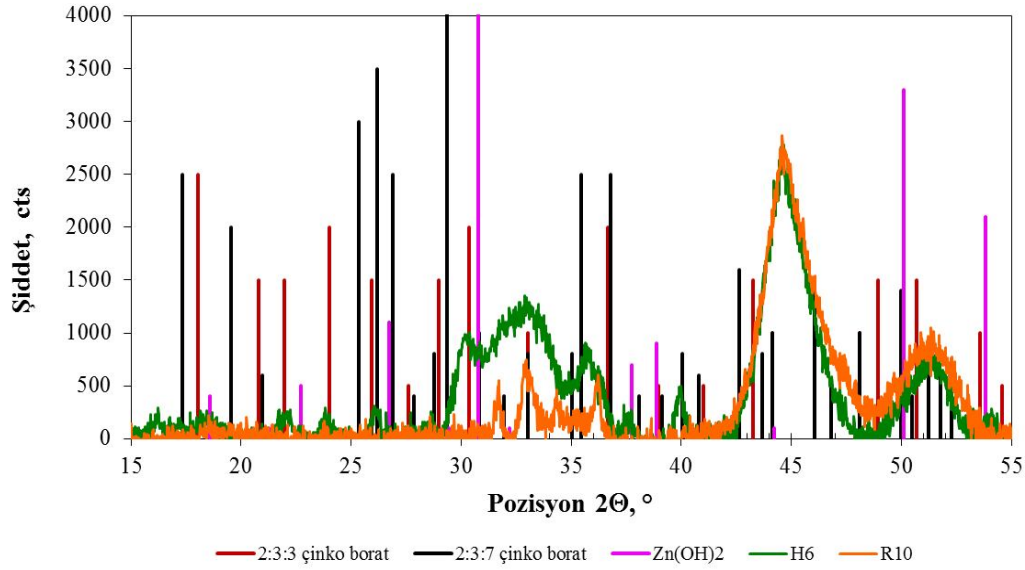
ZnO/B₂O₃=1/3.5 ve pH 9 olan reaksiyon karışımından hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin (H6-1 ve H6-2) ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimi Şekil 3.42’de görülmektedir. ZnO/B₂O₃=1/3 ve pH 8 olan reaksiyon karışımında elde edilen H5 numunesine kıyasla dönüşümün daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 3.42 Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı ZnO/B₂O₃ mol oranının numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (100 °C, t:24 saat) H5: ZnO/B₂O₃:1/3-pH:8, H6: ZnO/B₂O₃:1/3.5-pH:9.

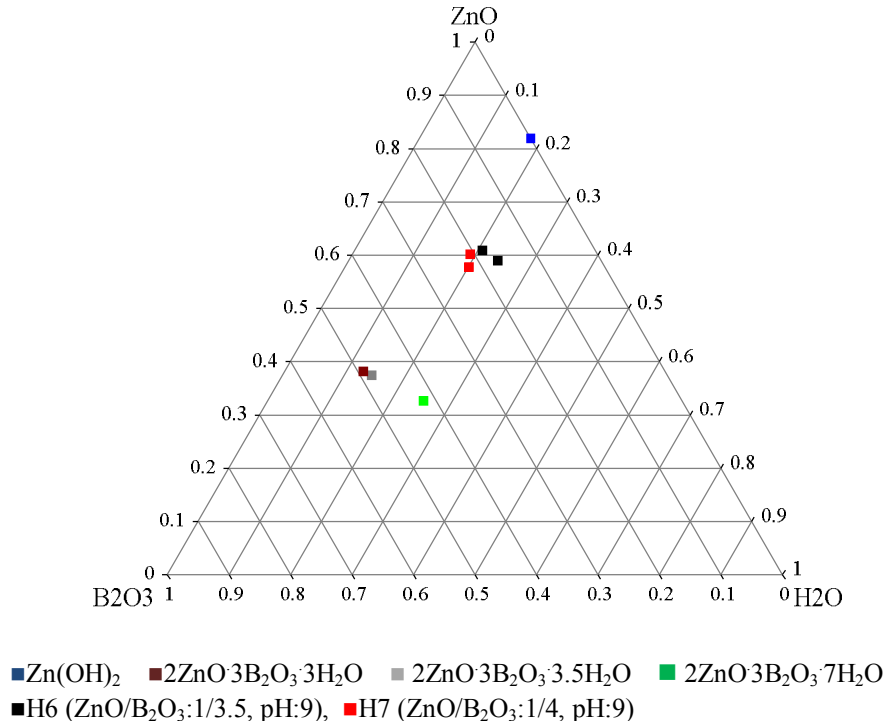
Kütle ve bileşen denkliliklerine göre H6-1 ve H6-2 numuneleri % 21.8 ve 19.5 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O, % 18.2 ve 17.3 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O, % 57.0 ve 56.1 Zn(OH)₂, % 3.0 ve 7.1 H₂O içermekte ve dönüşüm verimleri de sırasıyla % 23.4 ve % 22.2 olmaktadır. Aynı reaksiyon karışımından tek adımda çöktürmede (R10) dönüşüm % 41 olarak belirlenmişti.

H6 numunesinin X-Işınları kırınım deseninin R10 numaralı numune ile kıyaslanması da numuneler arasında çok büyük farklılık olmadığını, ancak tek adımda çöktürmede çinko borat piklerinin daha belirgin olduğunu göstermektedir (Şekil 3.43).



Şekil 3.43 Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, 100°C , t:24 saat).

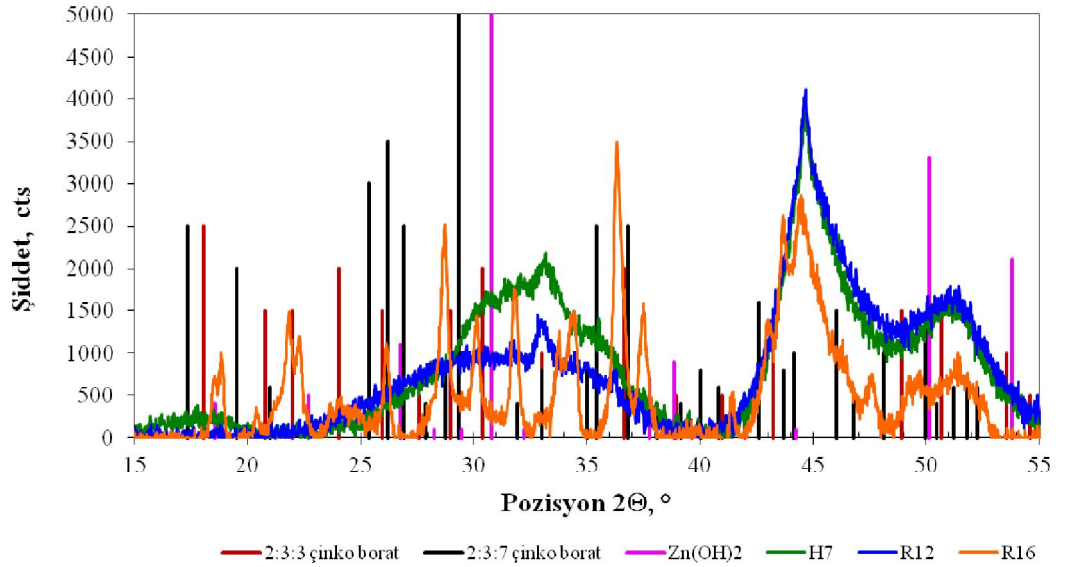
$\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ =1/4 ve pH 9 olan reaksiyon karışımından hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin (H7-1 ve H7-2) $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimi Şekil 3.44’de görülmektedir.



Şekil 3.44 Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranının numunenin $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi (100°C , t:24 saat) H6: $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ =1/3.5, H7: $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ =1/4.

$\text{ZnO/B}_2\text{O}_3=1/3.5$ ve pH 9 olan reaksiyon karışımında elde edilen H6 numunesi ile bileşimin çok farklı olmaması karışımın başlangıç pH değerinin aynı olmasına bağlanabilir. Ancak, H7-1 ve H7-2 numunelerinin kimyasal bileşimleri % 26.4 ve 24.9 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$, % 21.8 ve 20.3 $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$, % 49.5 ve 53.8 Zn(OH)_2 , % 2.3 ve 1.1 H_2O ; dönüşüm verimleri ise % 29.8 ve % 26.8 olup $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ mol oranının artmasının dönüşümü az da olsa artırdığı görülmektedir.

Karışımın $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1/3 olduğu durumdakine çok benzer olarak $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1/4 olduğu durumda da hidrotermal sentezle yürütülen denemede (H7) sıcaklık ve süre tek adımda çöktürmeye göre (R12) daha yüksek olmasına rağmen Şekil 3.45’de görülen, numunelerin X-Işınları kırınım desenlerine göre bileşim ve kristalinite önemli bir değişiklik olmamaktadır.

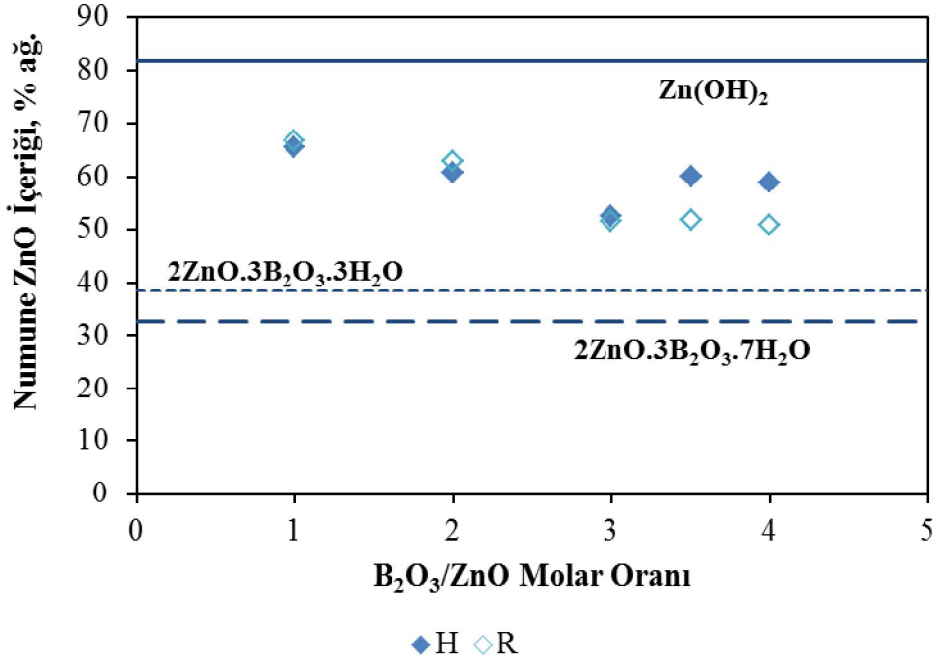


Şekil 3.45 Hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin X-Işını kırınım deseni ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3:1/4$, pH:9, 100°C , t:24 saat).

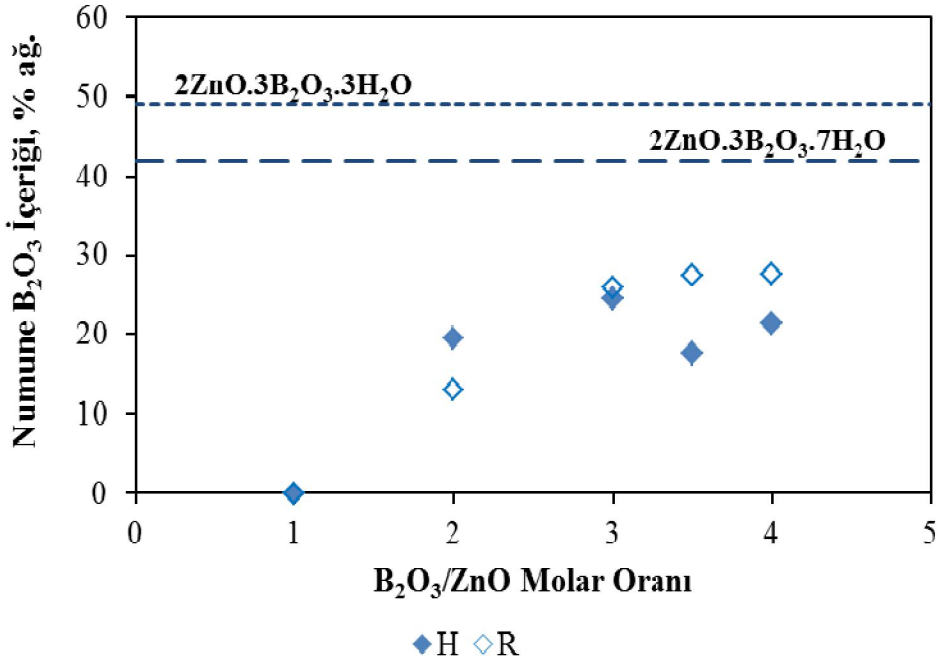
Tek adımda çöktürmede sürenin 24 saate çıkarılıp ve sıcaklığın artırıldığı R16 numaralı deneyde de yine gece boyunca aşırı buharlaşmanın ve karışım sıcaklığının kontrol edilmemesine bağlı olarak elde edilen katının bileşimi ve kristalinitesinde önemli farklılık oluşmakta ve dönüşüm oldukça artmaktadır.

Buraya kadar tartışılmış olan sonuçlara göre, hidrotermal yöntemde de reaksiyon karışımının $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı ve buna bağlı olarak değişen pH değeri numunenin bileşimi ve dönüşüm verimi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Şekil 3.46 ve 3.47 farklı $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranlı reaksiyon karışımından elde edilen

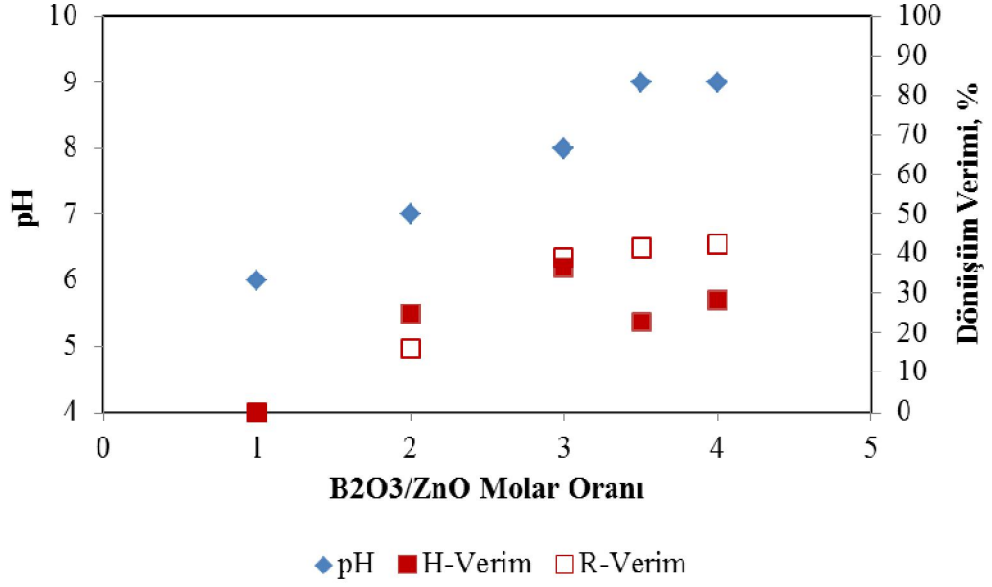
numunelerin ZnO ve B₂O₃ içeriklerini, Şekil 3.48 ise ZnO/B₂O₃ molar oranına bağlı olarak dönüşüm veriminin değişimini göstermektedir. Bu şekillerde tüm sonuçlar tek adımda çöktürme denemeleriyle kıyaslanarak verilmektedir.



Şekil 3.46 Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin ZnO içeriğinin reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ molar oranı ile değişimi.



Şekil 3.47 Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin B₂O₃ içeriğinin reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ molar oranı ile değişimi.



Şekil 3.48 Hidrotermal yöntemde reaksiyon karışımı pH değerinin ve çinko borat bileşiklerine dönüşüm veriminin reaksiyon karışımının ZnO/B_2O_3 molar oranı ile değişimi.

Farklı mol oranlarında üretilen numunelerin yapısında bulundurduğu bileşiklerin oranları Çizelge 3.7’de görülmektedir.

Çizelge 3.7 Hidrotermal yöntemle ve tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarının ZnO/B_2O_3 molar oranı ile değişimi.

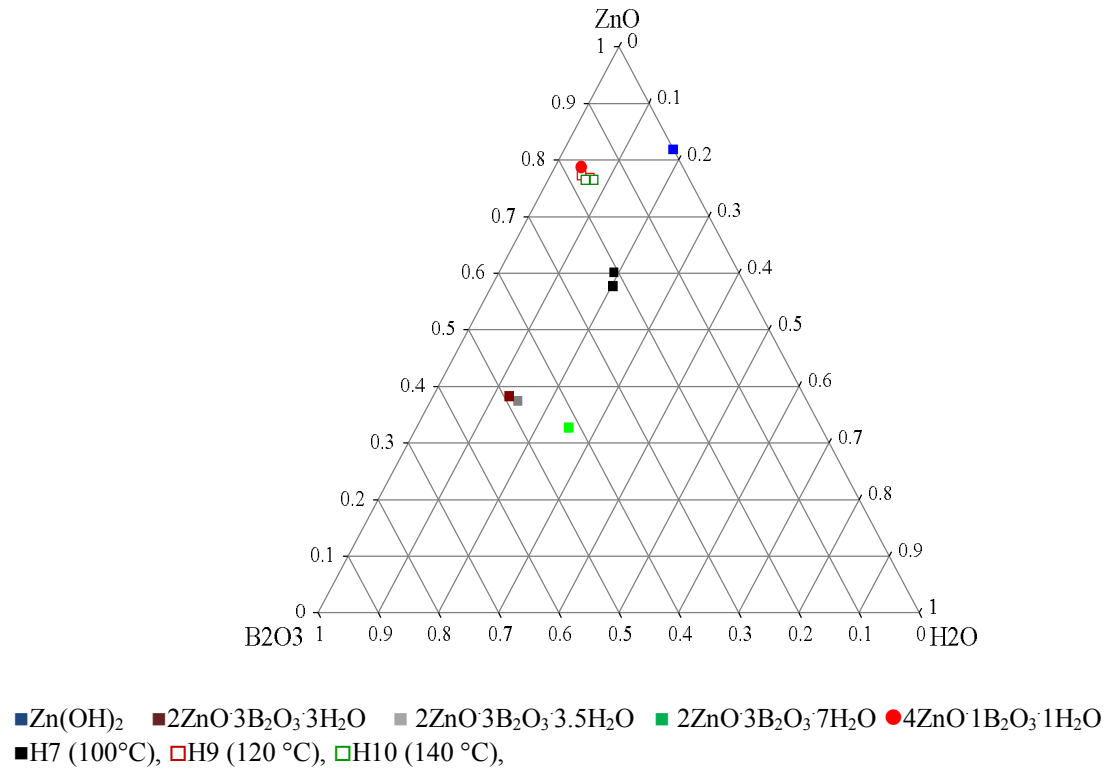
Deney No	Reaksiyon Karışımı ZnO/B_2O_3 Molar Oranı -pH	Numune Bileşimi, % ağırlık			
		$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$	$2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$	$Zn(OH)_2$	H_2O
H1	1/1 - 6	0.0	0.0	80.1	19.9
R1		0.0	0.0	81.6	18.4
H4	1/2 - 7	24.1	18.2	55.5	2.1
R4		14.9	13.7	64.4	7.1
H5	1/3 - 8	28.8	24.6	40.6	6.0
R9		30.9	25.7	38.1	5.4
H6	1/3.5 - 9	20.6	17.8	56.5	5.1
R10		34.1	25.4	37.1	3.4
H7	1/4 - 9	25.7	21.0	51.6	1.7
R12		34.5	25.5	35.7	4.3

Hidrotermal yöntemde (100 °C sıcaklıkta) ZnO/B₂O₃ molar oranının 1/3 değerinden sonra dönüşüm azalmaktadır. Ayrıca yine ZnO/B₂O₃ molar oranının 1/3 değerinden sonra, reaksiyon sıcaklığı ve süresi daha uzun olmasına rağmen tek adımda çöktürme yöntemine kıyasla da dönüşüm daha düşük olmaktadır.

Sonuçlar, tek adımda çöktürmeye çok benzer olarak, elde edilen bileşiklerin kimyasal bileşiminin ve dönüşümün, reaksiyon karışımının ZnO/B₂O₃ oranına ve pH değerine bağlı olduğunu göstermektedir. Çizelge 3.7’de verilen bileşimlere göre de ZnO/B₂O₃ molar oranının 1/3 değerinden sonra, hidrotermal yöntemde çinko boratların oluşumu tek adımda çöktürmeye göre daha azdır.

3.2.1 Hidrotermal yöntemle sabit ZnO/B₂O₃ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin bileşimine reaksiyon sıcaklığının etkisi

ZnO/B₂O₃ molar oranı 1/4 ve pH değeri 9 olan reaksiyon karışımlarında reaksiyon süresi 24 saat olmak üzere reaksiyon sıcaklığı 100 °C (H7), 120 °C (H9) ve 140 °C olarak (H10) değiştirilmiştir. Bu deneylerde elde edilen numunelerin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimleri Şekil 3.49’da verilmektedir.



Şekil 3.49 Hidrotermal yöntemde reaksiyon sıcaklığının numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃:1/4, pH:9, t:24 saat) H7: 100 °C, H9: 120°C, H10: 140°C.

Şekil 3.49’da verilen sonuçlara göre 100 °C sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyonda oluşan numune $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ve H_2O ’dan oluşurken, 120 ve 140 °C’lerde elde edilen numuneler hemen hemen aynı bileşimde olup, yapıları $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğine oldukça uymaktadır.

Bu durum dikkate alınarak numunelerin kütle-bileşen denkliklerinden belirlenen kimyasal yapıları Çizelge 3.8’de kıyaslanmaktadır.

Çizelge 3.8 Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/4, pH:9, t:24 saat).

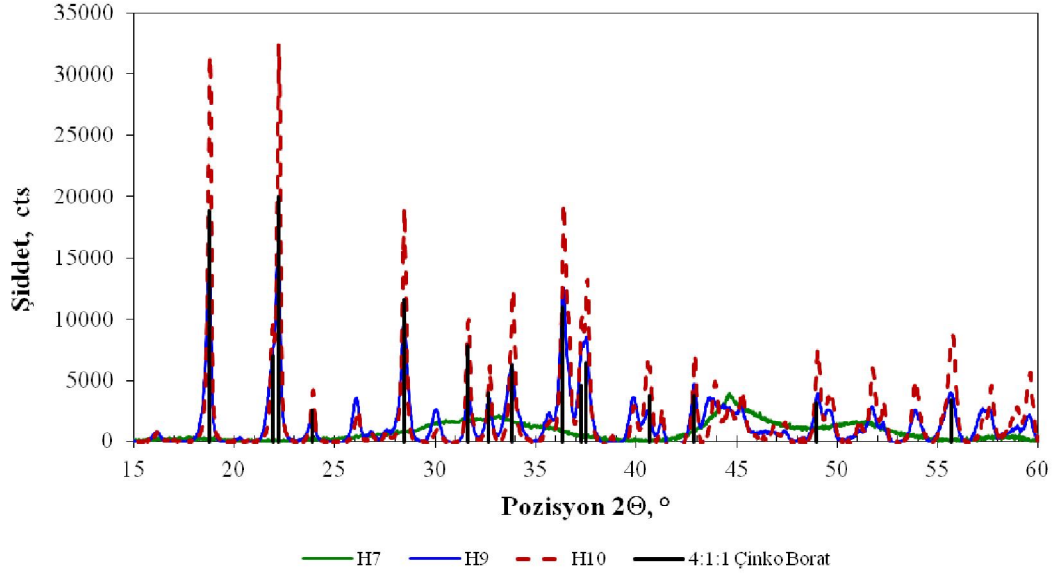
Deney No	Sıcaklık, °C	Numune Bileşimi, % ağı				
		2:3:3	2:3:7	4:1:1	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	H_2O
H7	100	28	18.2	--	51.6	2.1
H9	120	1.1	0	97.3	--	1.6
H10	140	0.5	0	96.8	--	2.6

Çizelge 3.8’de verilen sonuçlara göre, reaksiyon sıcaklığının 100 °C’nin üstünde bir sıcaklığa artırılması, 24 saatlik reaksiyon süresinde bir hidrate çinko borat bileşiği oluşumuna neden olmaktadır.

Oluşan bileşiğin kimyasal bileşimi $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısına uymakta ve çok az miktarda $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği de içermektedir Hem 120 hem de 140 °C’de çinko borat bileşiklerine tam dönüşüm elde edilmekte, $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısına dönüşüm ise sırasıyla % 99.5 ve % 99.7 olmaktadır.

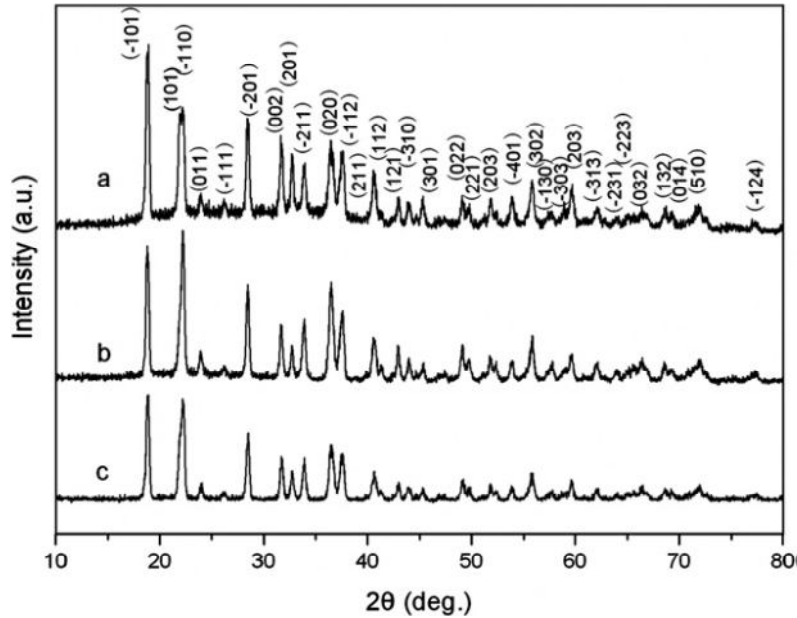
Şekil 3.50’de farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin X-Işınları kırınım desenleri kıyaslanmaktadır.

Şekilde EP0613451 B1 numaralı patentte [20] $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği için verilmiş olan X-Işınları kırınım pikleri de gösterilmiştir. Bu piklerin hidrotermal sentezle 120 ve 140 °C’lerde elde edilen numunelerin birçok piki ile uyum göstermesi de Çizelge 3.8’de verilen ve kimyasal analize göre belirlenen bileşimlerin doğru olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.50 Hidrotermal yöntemle farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3:1/4$, pH:9, t:24 saat) H7:100 °C, H9:120 °C, H10:140 °C.

Şekil 3.51’de ise X.Shi ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada [3] aynı başlangıç maddelerinden, hidrotermal yöntemle elde edilen $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko boratın X-Işınları kırınım desenleri yine karşılaştırma amacıyla verilmiştir.

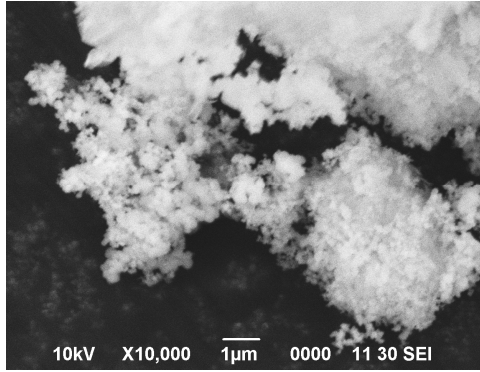


Şekil 3.51 Hidrotermal yöntemle elde edilmiş $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki çinko borat numunelerinin X-Işını kırınım desenleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3:1/2$) a: 90 °C, 24 saat, 1 ml PEG katkısı, b: 120 °C, 9 saat, 3 ml PEG katkısı, c: 100 °C, 48 saat, 3 ml PEG katkısı [3].

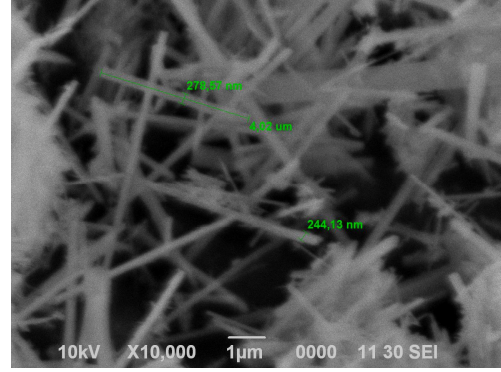
Bu karşılaştırma da H9 ve H10 numaralı deneylerde elde edilen numunelerin $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.52’de H7, H9 ve H10 numaralı deneylerde elde edilen numunelerin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) alınan görüntüleri verilmiştir. Kimyasal bileşimler ve X-Işınları kırınım desenlerine uyumlu olarak 100 °C’de elde edilen numunenin 120 ve 140 °C’lerde elde edilenlerden farklı bir kristal yapısı olduğu görülmektedir. 100 °C’de çok küçük (200-300 nm) taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan düzensiz taneler elde edilirken, 120 ve 140 °C’de çubuksu yapıdaki düzgün kristallerin bir araya gelmesiyle meydana gelen saçaklı bir yapı oluşmaktadır.

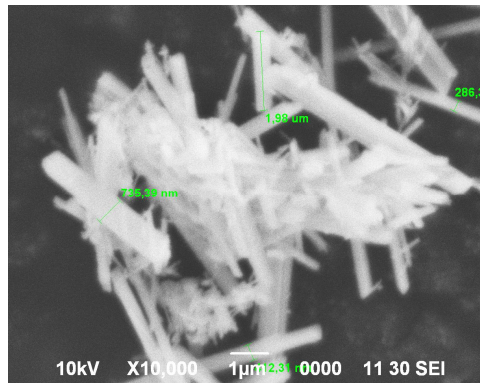
120 °C’de oluşan çubuk yapıları kristallerin yaklaşık olarak genişlikleri 200-300 nm ve boyları 4-5 µm iken 140 °C’de genişlikleri 700-800 nm’ye kadar artmakta uzunlukları ise 1-5 µm arasında değişmektedir. Görüntülerden 120 °C’de oluşan kristallerin daha homojen bir yapı gösterdikleri görülmektedir.



H7



H9



H10

Şekil 3.52 Farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/4, pH:9, t:24 saat), H7: 100 °C, H9:120 °C, H10:140 °C.

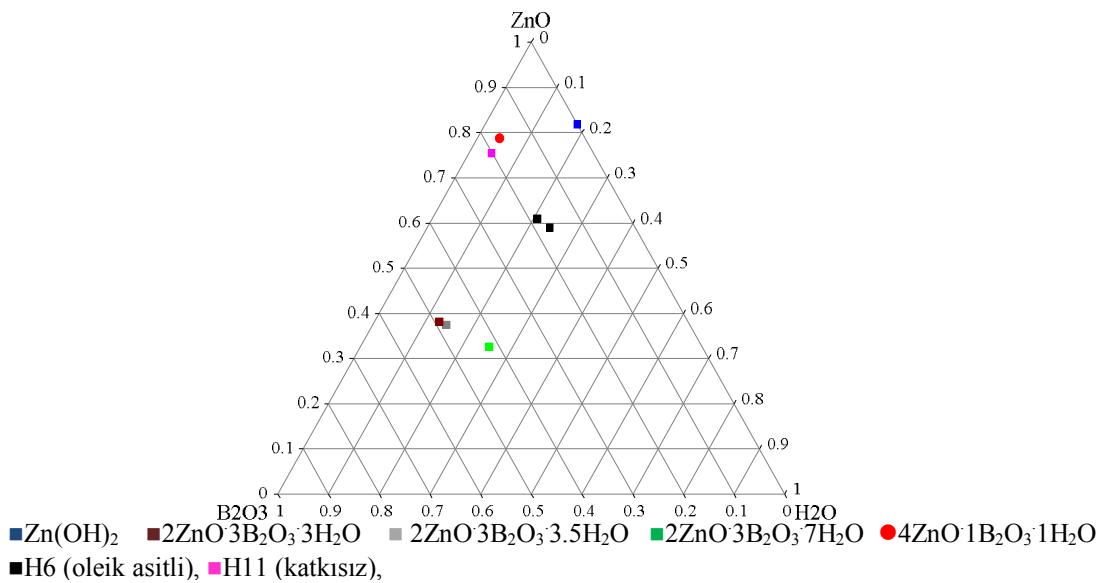
3.2.2 Hidrotermal yöntemle sabit ZnO/B₂O₃ molar oranlı karışımlarda elde edilen numunelerin yapısına kristal yapı düzenleyici madde etkisi

ZnO/B₂O₃ molar oranı 1/3.5 ve pH değeri 9 olan reaksiyon karışımlarında, reaksiyon süresi 24 saat olmak üzere, 100 °C sıcaklıkta hiç katkı maddesi kullanılmadan (H11) ve oleik asit katkılı (H6) olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerden elde edilen numunelerin kütle-bileşen denkliklerinden belirlenen kimyasal yapıları Çizelge 3.9’da, aynı numunelerin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimleri ise Şekil 3.53’te verilmektedir.

Çizelge 3.9 Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarına oleik asit katkısının etkisi (ZnO/B₂O₃:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat).

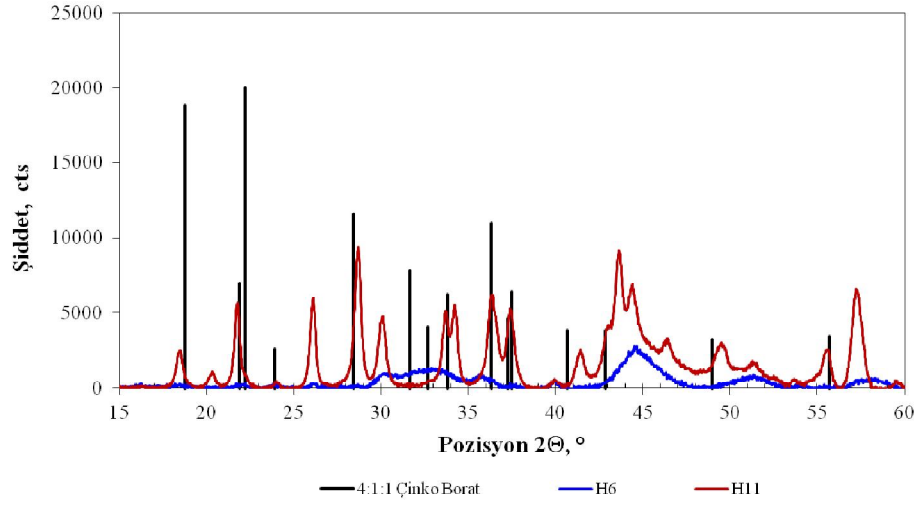
Deney No	Katkı	Numune Bileşimi, % ağırlık				
		2:3:3	2:3:7	4:1:1	Zn(OH) ₂	H ₂ O
H11	---	9.8	0	90.2	--	0
H6	Oleik asit	21.8	18.2	--	57	3

Tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen sonuçlara benzer şekilde oleik asit ilavesi ile üretilen numunenin yapısı 2ZnO·3B₂O₃·3H₂O, 2ZnO·3B₂O₃·7H₂O ve Zn(OH)₂ bileşiklerinin karışımı iken, oleik asitsiz üretilen numune bu kez 4ZnO·B₂O₃·H₂O yapısındaki çinko borata uymaktadır.

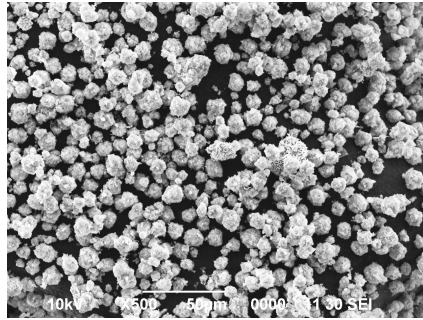


Şekil 3.53 Hidrotermal yöntemde oleik asit katkısının numunenin ZnO-B₂O₃-H₂O bileşimine etkisi (ZnO/B₂O₃:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat) H6: oleik asitli, H11: katkısız.

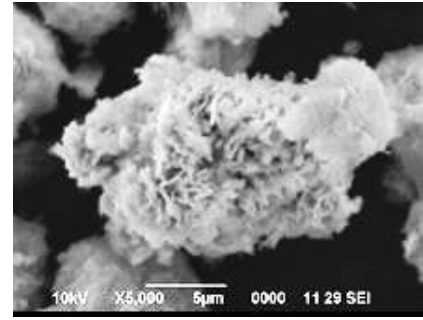
Numunelerin X-Işınları kırınım desenleri Şekil 3.54'te, SEM görüntüleri ise Şekil 3.55'te görülmektedir.



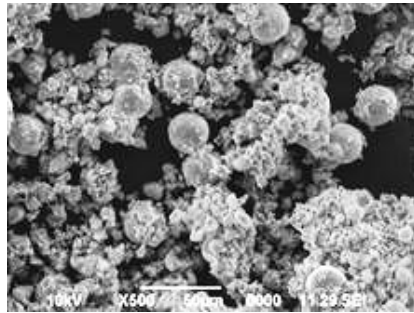
Şekil 3.54 Oleik asit katkılı ve katkısız olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat) H6: oleik asitli, H11: katkısız.



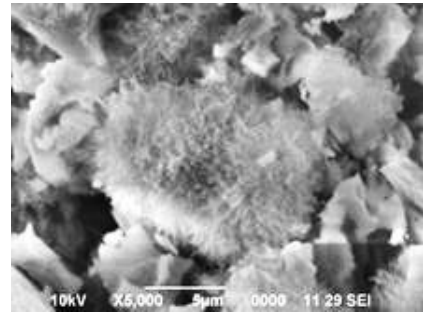
H6



H6



H11



H11

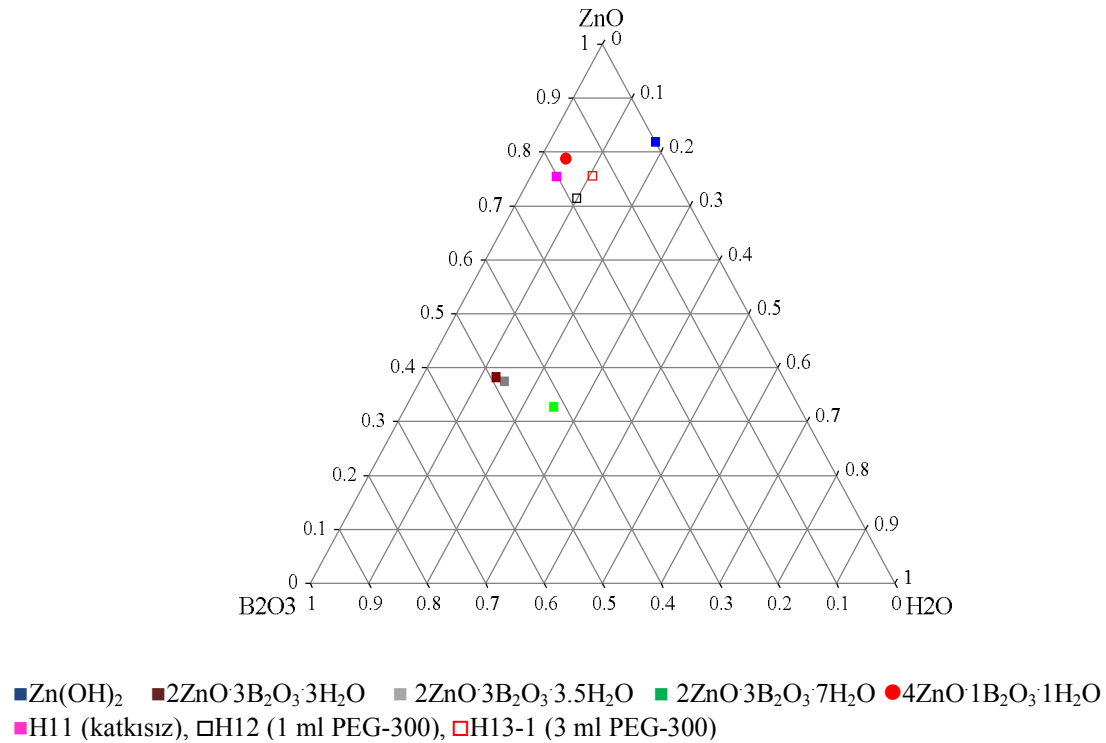
Şekil 3.55 Oleik asit katkılı ve katkısız olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat), H6: oleik Asitli, H11: katkısız.

Şekil 3.54'te verilen X-Işınları desenlerinden de oleik asit katkısı olmadan elde edilen numunenin $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısına benzer olduğu ancak $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ait bazı piklerin oluşmadığı görülmektedir.

Oleik asit varlığında elde edilen numunede (H6) 15 μm 'den küçük küresel şekilli taneler, genişlikleri 250-300 nm olan plakaların düzensiz bir şekilde bir araya gelmesiyle oluşmaktadır.

Hiç katkı olmayan reaksiyon karışımında ise numunenin (H11) daha düzensiz yapıda olduğu görülmektedir. Esas olarak hidrofobik yapı sağlamak amacıyla kullanılan oleik asit, kristal yapı oluşumunu geciktirmekte ancak oluşan tanelerin daha düzenli bir yapıda olmasını sağlamaktadır.

$\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranı 1/3.5 ve pH değeri 9 olan reaksiyon karışımlarında, reaksiyon süresi 24 saat olmak üzere, 100 °C'de PEG-300 katkısı (H12-1ml, H13-3 ml) kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda elde edilen numunelerin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimleri Şekil 3.56'da, katkısız reaksiyon karışımından elde edilen numuneninki (H11) ile kıyaslanmaktadır.



Şekil 3.56 Hidrotermal yöntemde PEG-300 katkısının numunenin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimine etkisi ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat) H11: katkısız, H12: 1 ml PEG-300, H13-1: 3 ml PEG-300.

Aynı numunelerin kütle-bileşen denkliliklerinden belirlenen kimyasal yapıları Çizelge 3.10’da verilmektedir.

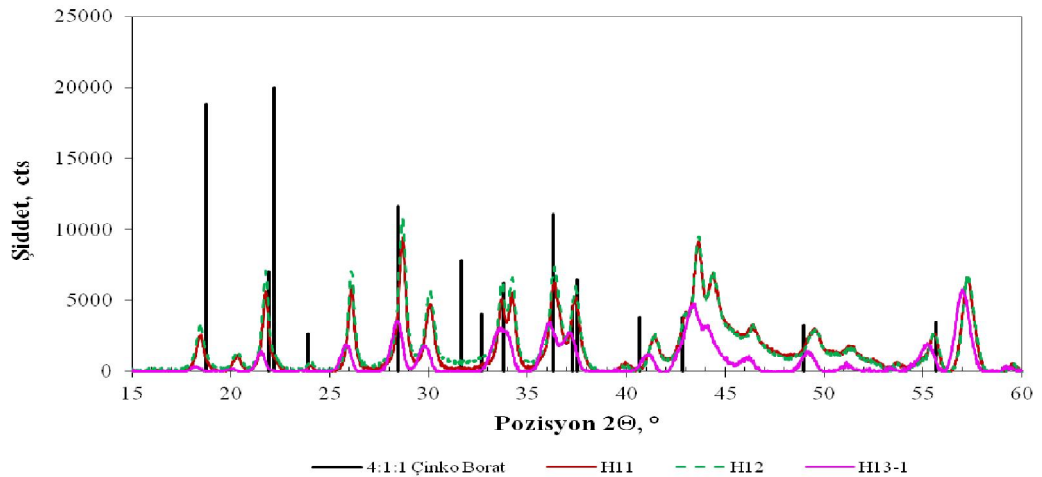
Çizelge 3.10 Hidrotermal yöntemle elde edilen numunelerin kimyasal yapılarına PEG-300 katkısının etkisi ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat).

Deney No	Katki	Numune Bileşimi, % ağı				
		2:3:3	2:3:7	4:1:1	Zn(OH)_2	H_2O
H11	---	9.8	0	90.2	--	0
H12	1 ml PEG-300	20.2	0	51.9	27.9	0
H13-1	3ml PEG-300	10.9	0	50.9	38.2	0

Numunelerin kimyasal bileşimleri değerlendirildiğinde, PEG-300 katkısının da oleik aside benzer şekilde başlangıçta oluşan Zn(OH)_2 ’nin çinko boratlara dönüşümünü azalttığı söylenebilir.

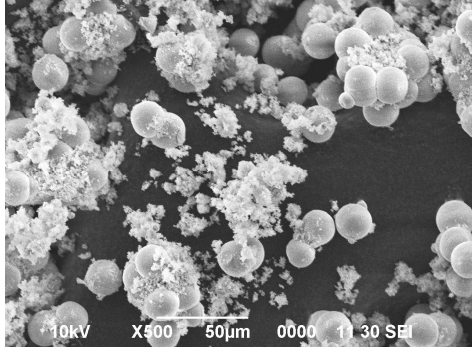
Ancak aynı koşullarda oleik asit varlığında oluşan katı numune $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$ ve Zn(OH)_2 bileşiklerinden oluşurken, PEG-300 varlığında $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısında çinko borat oluşmaktadır.

Şekil 3.57’deki X-Işınları kırınım desenleri de Çizelge 3.10’daki sonuçlarla uyumlu olarak hem katkısız hem de PEG-300 katkılı koşullarda elde edilen numunelerin büyük oranda $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğunu göstermektedir.

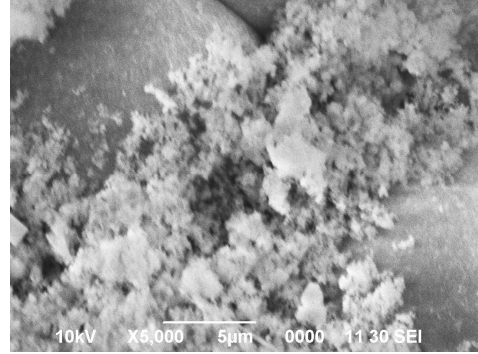


Şekil 3.57 PEG-300 katkılı ve katkısız olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat) H11: katkısız, H12:1ml PEG-300, H13-1:3ml PEG-300.

Şekil 3.58’de, diğer tüm koşullar aynı olmak üzere 100 °C’de, 3 ml PEG-300 varlığında elde edilen numunenin SEM görüntüsünün, katkısız reaksiyon karışımında elde edilenle çok benzer, düzensiz bir yapıda olduğu görülmektedir.



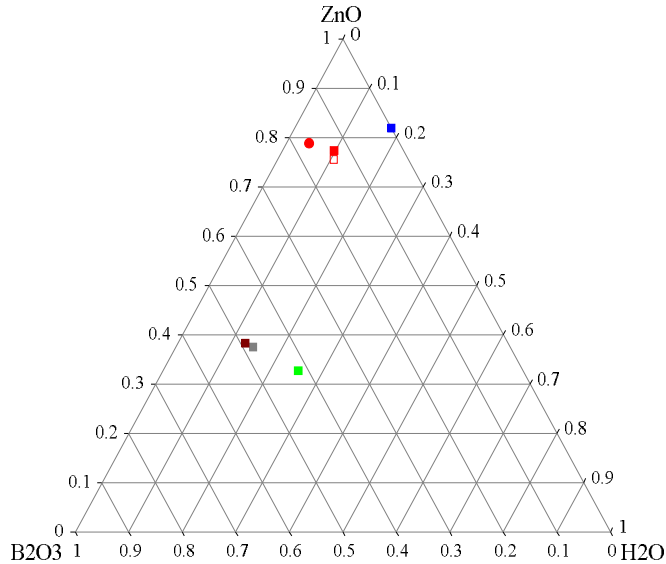
H13-1



H13-1

Şekil 3.58 PEG-300 katkılı olarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, 100 °C, t:24 saat), H13: 1 ml PEG-300.

Bölüm 3.2.1’de açıklanan sıcaklık etkisini, PEG-300 varlığında da incelemek üzere yine 3 ml PEG ilavesiyle gerçekleştirilen hidrotermal sentezde reaksiyon sıcaklığı 120 °C’ye çıkarılmıştır. Elde edilen numunenin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşim Şekil 3.59’da 100 °C’de elde edilen numune ile karşılaştırılmıştır.

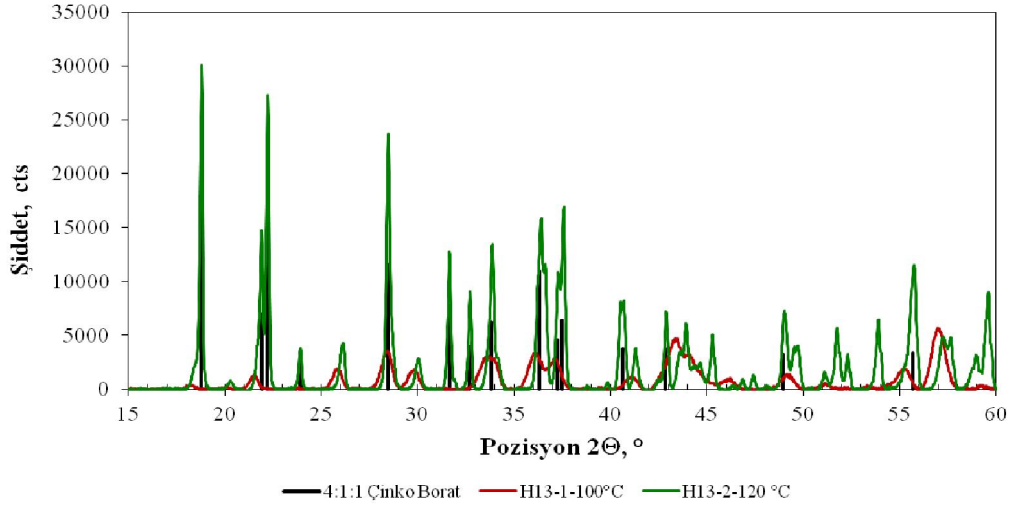


■ $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ■ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ● $4\text{ZnO} \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
 □ H13-1 (3 ml PEG300-100 °C), ■ H13-2 (3 ml PEG300-120 °C)

Şekil 3.59 PEG-300 katkılı hidrotermal yöntemde, numunenin $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sıcaklığın etkisi ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, t:24 saat, 3 ml PEG-300) H13-1: 100 °C, H13-2: 120 °C.

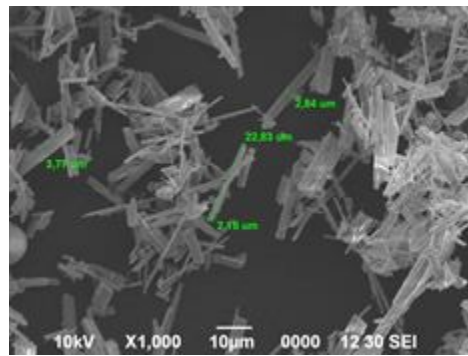
120 °C’de elde edilen numune de 100 °C’dekine çok benzer bir şekilde % 6.2 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, % 58.8 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve % 35 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bileşiklerinden oluşmaktadır.

Ancak, X-Işınları kırınım desenlerinin kıyaslanması, sıcaklığın 120 °C’ye çıkarılması ile kristalinitenin çok belirgin olarak arttığını göstermektedir (Şekil 3.60).

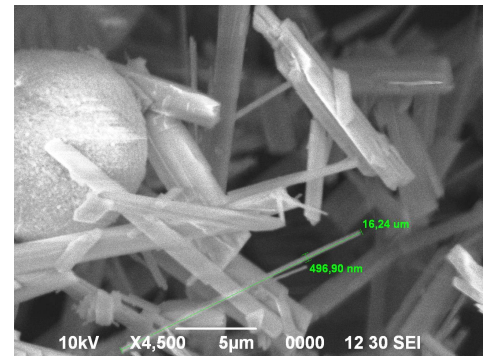


Şekil 3.60 PEG-300 katkılı hidrotermal yöntemde farklı sıcaklıkta elde edilen numunelerin X-Işını kırınım desenleri ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH:9, t: 24 saat, 3 ml PEG-300) H13-1: 100 °C, H13-2: 120 °C.

Şekil 3.61’de verilen SEM görüntüleri, reaksiyon sıcaklığının 120 °C’ye artırılmasının, kristal yapısını düzensiz topaklanmalardan daha düzgün çubuksu yapıya dönüştürdüğünü göstermektedir.



H13-2-120 °C



H13-2-120 °C

Şekil 3.61 PEG-300 katkılı olarak hidrotermal yöntemle 120 °C’de gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen numunenin SEM görüntüleri ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$:1/3.5, pH 9, 120 °C, t:24 saat), H13-2: 3 ml PEG-300.

4.VARGILAR

Sodyum borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve çinko sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bileşiklerinin sulu ortamdaki reaksiyonları ile $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat üretiminde, değişen reaksiyon parametrelerinin ürün üzerindeki etkilerinin incelendiği bu çalışmada;

1. Tek adımda çöktürme yöntemiyle, $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1/1, 1/2, 1/3, 1/3.5 ve 1/4; reaksiyon sıcaklığının 70 °C, 80 °C, 90 °C, 100 °C; reaksiyon süresinin 7 saat ve 24 saat olarak değiştirildiği; oleik asitle, katkısız ve değişik miktarlarda polietilen glikol ilavesiyle gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlara göre:

- 70 °C ve 7 saat reaksiyon süresinde, mol oranının 1/1 (pH 6) olarak ayarlandığı durumda, yeterli B_2O_3 derişimi ve uygun pH değeri sağlanamadığından, çinko borat bileşiği oluşmamaktadır. Bu şartlarda elde edilen ürün nemli $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bileşiğinden ibarettir. NaOH ilavesiyle ortamın pH değerinin 8'e yükseltilmesi sonucu çinko borat bileşiğinin oluşmaya başlaması, pH değerinin çinko borat oluşumu için önemli bir parametre olduğunu göstermektedir.
- $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ molar oranının, H_3BO_3 başlangıç maddesi kullanılarak 1/2 (pH 4) olarak ayarlandığı durumda ise yine pH değerinin çinko borat oluşumu için yetersiz olmasından ötürü reaksiyon neticesinde katı madde çökmemektedir.
- Yukarıda bahsedilen denemeler haricinde, incelenen tüm koşullarda elde edilen ürün $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve üretilmek istenen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin bir karışımı halindedir.
- 1/2 mol oranında (pH 7) gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen dönüşüm verimi % 16.2 iken, mol oranının 1/3 (pH 8) olarak ayarlanması reaksiyon verimini % 39'a çıkarmaktadır. 1/3 olan mol oranının 1/3.5 (pH 9) ve 1/4 (pH 9) olarak değiştirilmesi ise reaksiyon veriminde önemli bir değişime neden olmamaktadır. Elde edilen bu sonuçlar, çinko borat

oluşumu için sağlanması gereken en uygun pH değerinin 8 olduğunu göstermektedir.

- ZnO/B₂O₃ molar oranının, başlangıç maddesi olarak Na₂B₄O₇·10H₂O ve H₃BO₃ çözeltilerinin karışımından oluşan bir başlangıç maddesi kullanılarak 1/3.5 (pH 5) olarak ayarlandığı durumda, ortamın pH değeri düşük olmasına rağmen, yüksek B₂O₃ konsantrasyonu sebebiyle az miktarda da olsa çinko borat bileşiği oluşmaktadır.
- Diğer deney parametreleri (ZnO/B₂O₃: 1/3, pH 8, t: 24 saat) sabit tutulmak koşuluyla, reaksiyon sıcaklığının 80 °C'den, 90 °C ve 100 °C'ye artırılması reaksiyon veriminde önemli bir değişime neden olmamaktadır. Aynı reaksiyon koşullarında 70 °C'de gerçekleştirilen denemede yetersiz geri soğutma sebebiyle kontrolsüz ısı artışının meydana gelmesi, reaksiyon veriminde (% 53) ve ürünün kristal yapı oluşumunda önemli bir artışa sebep olmuştur.
- 70 °C ve 80 °C olarak ayarlanan reaksiyon sıcaklıkları, ürünün kristal yapı oluşumunun tamamlanması için yeterli olmamaktadır. Bu reaksiyon sıcaklıklarında kristal yapı oluşumu başlamakta fakat tam olarak gerçekleşmemektedir. Reaksiyon sıcaklığının 80 °C'den 90 °C'ye artırılması ise ürünün kristalinitesinde önemli bir artışa neden olmaktadır.
- 70 °C'de, 7 saat reaksiyon süresinde ve 80 °C'de 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu, reaksiyon sıcaklığı ve süresinde meydana gelen artışa rağmen benzer reaksiyon verimi ve benzer kristaliniteye sahip ürünlerin elde edilmesi, 7 saat olan reaksiyon süresinin 24 saate uzatılmasının verim ve ürünün kristalinitesi üzerinde bir etkisi olmadığını göstermektedir.
- Oleik asit varlığı hidrofobik yapıda ürün oluşumuna yol açarken, reaksiyon veriminde ve ürünün kristal yapı oluşumunda da çok az bir artışa neden olmaktadır.
- 1 ml polietilen glikol ilavesi yetersiz kalırken, 3 ml polietilen glikol ilavesi, oleik asit ilavesine benzer şekilde, reaksiyon veriminde ve ürünün kristalinitesinde çok küçük bir artışa neden olmaktadır. Oleik asitle üretilen numunelerden farklı olarak polietilen glikol katkılı ürünler hidrofobik yapıda değildir.

2. Hidrotermal sentez yöntemiyle, $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1/1, 1/2, 1/3, 1/3.5 ve 1/4; reaksiyon sıcaklığının 100 °C, 120 °C, 140 °C; reaksiyon süresinin 24 saat ve 48 saat olarak değiştirildiği; oleik asitle, katkısız ve değişik miktarlarda polietilen glikol ilavesiyle gerçekleştirilen denemelerden elde edilen sonuçlara göre:

- Tek adımda çöktürme yönteminde $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranı – reaksiyon verimi arasında gözlenen ilişkiye benzer şekilde, hidrotermal sentez yönteminde de 100 °C’de 24 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 1/1 mol oranında (pH 6) çinko borat bileşiği meydana gelmemekte, pH değerinin NaOH ilavesiyle 8’e çıkarılması sonucu çinko borat bileşiği oluşmaya başlamaktadır. 1/1 mol oranında (pH 6), 48 saate çıkarılan reaksiyon süresi sonucu değiştirmemekte ve yine çinko borat bileşiği elde edilememektedir.
- Aynı şartlarda, 1/2 mol oranında (pH 7) elde edilen dönüşüm verimi % 25.1 iken, $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1/3 (pH 8) olarak değiştirilmesiyle verim % 36.5’e çıkmaktadır. 1/2 mol oranında hidrotermal sentezle elde edilen verim (% 25.1), aynı mol oranında tek adımda çöktürme yöntemiyle elde edilen verime (%16.2) kıyasla daha yüksektir. Ancak 1/3 mol oranında her iki yöntemle elde edilen dönüşüm verimleri (% 36.5, % 39) arasında önemli bir fark bulunmamaktadır.
- Tek adımda çöktürme yönteminden farklı olarak, hidrotermal sentez yönteminde 1/3 olan $\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$ molar oranının 1/3.5 (pH 9) ve 1/4 (pH 9) olarak değiştirilmesi reaksiyon veriminde düşüşe yol açmaktadır. Yine de elde edilen sonuçlar, hidrotermal sentez yöntemi için de çinko borat oluşumunun gerçekleştirilebileceği en uygun pH değerinin 8 olduğunu göstermektedir.
- 100 °C’de, oleik asit varlığında gerçekleştirilen denemelerde (1/1 mol oranında gerçekleştirilen deneme haricinde), incelenen tüm koşullarda elde edilen ürün Zn(OH)_2 , $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve üretilmek istenen $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin karışımından oluşmaktadır.
- 120 °C ve 140 °C reaksiyon sıcaklıklarında ($\text{ZnO/B}_2\text{O}_3$: 1/4, pH 9, t: 24 saat) tam reaksiyon dönüşümü gerçekleşmekte ve $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde, yüksek dehidratasyon sıcaklığına sahip (415 °C) çinko borat

bileşigi elde edilmektedir. Elde edilen ürün $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin yanı sıra az miktarda $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğini de içermektedir.

- 100 °C’de üretilen numunelerde tam bir kristal yapı oluşumu gözlenemezken, reaksiyon sıcaklığının 120 °C ve 140 °C’ye çıkarılması kristal yapı oluşumunda önemli bir artışa sebep olmaktadır. 100 °C’de elde edilen ürün, çok küçük taneciklerin bir araya gelmesiyle oluşan düzensiz bir yapıdayken, 120 °C ve 140 °C’de çubuksu kristallerin bir araya gelmesiyle oluşan saçaklı bir yapı meydana gelmektedir. Daha homojen bir yapının sağlandığı 120 °C’de çubuk kalınlıkları 200-300 nm civarındayken, 140 °C’de 700-800 nm’ye kadar çıkmaktadır.
- Oleik asit ilavesiz ve farklı miktarlarda polietilen glikol ilavesiyle gerçekleştirilen denemelerde, $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşimine sahip çinko borat 100 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilebilmektedir. Bu reaksiyon sıcaklığında ($\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$: 1/3.5, pH 9, t: 24 saat) katkısız gerçekleştirilen denemede tam reaksiyon dönüşümü sağlanmaktadır. Fakat polietilen glikol ilavesi reaksiyon verimini düşürmekte; ürün bileşimindeki $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ oranının azalmasına, $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oranının artmasına yol açmaktadır.
- Aynı şartlar altında, katkısız numunede kristal yapı oluşumu, oleik asit içeren numuneye kıyasla daha fazladır. Fakat katkısız numune düzensiz bir yapıya sahipken, oleik asitli numune 250-300 nm’lik plakalardan oluşan küresel yapılardan meydana gelmektedir. Oleik asit varlığı, kristal yapı oluşumunu geciktirmekte; ancak daha düzenli bir yapının oluşmasına yol açmaktadır.
- Oleik asitli numunelerle benzer şekilde, polietilen ilavesiyle gerçekleştirilen denemelerde de reaksiyon sıcaklığının 120 °C’ye çıkarılmasıyla ürünün kristalinitesinde önemli bir artış meydana gelmektedir. 120 °C’de elde edilen yapı düzgün çubuksu kristallerden oluşmaktadır; ancak çubuksu taneciklerin boyutları (2-3 µm kalınlığında, 15-20 µm uzunluğunda), oleik asitli numunelerinkine (200-300 nm kalınlığında, 4-5 µm uzunluğunda) kıyasla oldukça büyüktür.

KAYNAKLAR

- [1] **Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, M., Lopez-Cuesta, J.M., Dubois, Ph.** (2009). New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Material Science and Engineering R*, 63, 100 – 125.
- [2] **Gao, X., Guo, Y., Tian, Y., Li, S., Zhou, S., Wang, Z.** (2011). Synthesis and characterization of polyurethane/zinc borate nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, 2 – 8.
- [3] **Shi, X., Xiao, Y., Yuan, L., Sun, J.** (2009). Hydrothermal synthesis and characterization of 2D and 3D $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ nano/microstructures with different morphologies. *Powder Technology*, 189, 462 – 465.
- [4] **Piskin, M.B., Baran Acarali, N.** (2010). A comparison of ulexite mineral and borax decahydrate to synthesize zinc borate. *Proceedings of the World Congress on Engineering 2010 Vol III*, London, U.K, 30 Haziran-2 Temmuz.
- [5] **Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Gang, F.** (2009). Preparation and characterization of nano-zinc borate by a new method. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 4076 – 4079.
- [6] **Li, S., Long, B., Wang, Z., Tian, Y., Zheng, Y., Zhang, Q.** (2010). Synthesis of hydrophobic zinc borate nanoflakes and its effect on flame retardant properties of polyethylene. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 957 – 962.
- [7] **Shen, K.K., Kochesfahani, S., Jouffret, F.** (2008). Zinc borates as multifunctional polymer additives. *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 469 – 474.
- [8] **Tian, Y., He, Y., Yu, L., Deng, Y., Zheng, Y., Sun, F., Liu, Z., Wang, Z.** (2008). In situ and one-step synthesis of hydrophobic zinc borate nanoplatelets. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 99 – 103.
- [9] **Koca, Y., Eroğlu, M., Mergen, A.** (2009). Nano zinc borate production with emulsion method. *IV. International Boron Symposium*, Eskişehir, Turkey, 15-17 Ekim.
- [10] **Ting, C., Jian-Cheng, D., Long-Shuo, W., Fan, Y., Gang, F.** (2008). Synthesis of a new netlike nano zinc borate. *Materials Letters*, 62, 2057 – 2059.
- [11] **Ramazani, S.A.A, Rahimi, A., Frounchi, M., Radman, S.** (2008). Investigation of flame retardancy and physical - mechanical properties of zinc borate and aluminum hydroxide propylene composites. *Materials and Design*, 29, 1051 – 1056.

- [12] **Chen, X., Yu, J., He, M., Guo, S., Luo, Z., Lu, S.** (2009). Effect of zinc borate and microcapsulated red phosphorus on mechanical properties and flame retardancy of polypropylene/magnesium hydroxide composites. *J Polym Res*, 16, 357 – 362.
- [13] **Yıldız, B., Seydibeyoğlu, M.Ö., Güner, F.S.** (2009). Polyurethane – zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1072 – 1075.
- [14] **Tian, Y., Guo, Y., Jiang, M., Sheng, Y., Hari, B., Zhang, G., Jiang, Y., Zhou, B., Zhu, Y., Wang, Z.** (2006). Synthesis of hydrophobic zinc borate nanodiscs for lubrication. *Materials Letters*, 60, 2511 – 2515.
- [15] **Zhang, Y., Xue, L., Liu, Z.** (2010) Preparation of cluster-like nanostructure and nanoribbon for $4\text{ZnO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and the evaluation of their flame retardant properties by a thermal analysis method. *Thermochimica Acta*, 506, 52 – 56.
- [16] **Zheng, Y., Tian, Y., Ma, H., Qu, Y., Wang, Z., An, D., Guan, S., Gao, X.** (2009). Synthesis and performance study of zinc borate nanowhiskers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 339, 178 – 184.
- [17] **Holmberg, K.** (2004). Surfactant – templated nanomaterials synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 355 – 364.
- [18] **Köytepe, S., Vural, S., Seçkin, T.** (2009). Molecular design of nanometric zinc borate – containing polyimide as a route to flame retardant materials. *Materials Research Bulletin*, 44, 369 – 376.
- [19] **Franson, M.A.H.** (1992). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. 2/36 – 2/38, Greenbers, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D. (Eds.), American Public Health Association Water Environment Federation.
- [20] **Schubert, David M.** (1998). Zinc Borate, *European Patent*, No: EP0613451B1, tarih 16.09.1998.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Yeşim İNAN

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul – 16.04.1987

Adres: Gayrettepe Mah. Hattat Halim Sk. No:5 D:15 Beşiktaş / İstanbul

E-posta: yesim_inan@hotmail.com

Lisans: İstanbul Üniversitesi – Kimya Mühendisliği

