

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE METAL OKSİT/SÜLFÜRDEN
BAŞLANARAK METAL VE METAL BORÜR SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

Mehmet Barış DARYAL

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE METAL OKSİT/SÜLFÜRDEN
BAŞLANARAK METAL VE METAL BORÜR SENTEZİ**

DOKTORA TEZİ

**Mehmet Barış DARYAL
(506052102)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Güldem Kartal ŞİRELİ

OCAK 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506052102 numaralı Doktora Öğrencisi Barış DARYAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE METAL OKSİT/SÜLFÜRDEN BAŞLANARAK METAL VE METAL BORÜR SENTEZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Güldem Kartal ŞİRELİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Hatice Kübra AKBEN
İstanbul Gedik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 19 Kasım 2019
Savunma Tarihi : 08 Ocak 2020



ÖNSÖZ

Lisansımdan beri akıl hocam, nikah şahidim, bilimsel ve etik açıdan örnek aldığım 21 yıldır bana her konuda yol gösteren, bu 21 yıl içinde her geçen gün saygımın ve sevgimin hep arttığı, bana bu mesleği sevdiren ilk Doktora Babam Prof. Dr. Servet TİMUR' a derin minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Son tez konumu seçmemde ve tez çalışmalarımı sürdürmemde hiçbir desteği esirgemeyen, önüme çıkan engelleri kaldırmamda bana yardım eden, yolumu açan, 15 yıl süren Doktora sürecimi bana güveni ve desteği ile bitirmemi mümkün kılan sevgili Doktora Hocam Doç. Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ'ye teşekkür ederim.

Lisans bitirmemden beri büyük bir sabırla bana yol gösteren, çalışmalarımda beni yönlendiren, laboratuvar olanaklarını sınırsızca kullanmama izin veren değerli hocam Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e,

Her konuda kapısını çaldığım, bilgisine, görüşüne ve yönlendirmesine sonuna kadar güvendiğim, laboratuvar olanaklarını sınırsızca kullanmama izin veren sevgili ağabeyim, hocam Dr. Öğr. Üyesi Nuri SOLAK'a,

Multidisipliner yaklaşımın mühendislik proseslerdeki önemini anlamamı sağlayan, farklı mühendislik alanlarda derinlemesine bilgisi ile örnek aldığım ve kendimi daha iyi yetiştirmemi sağlayan Yüksek Lisans hocam, sevgili ağabeyim Prof. Dr. Kürşat KAZMANLI'ya,

Mühendislik yaklaşımını sade çalıştığım bilimsel konulara değil gündelik hayatta karşıma çıkan her problemin çözümünde nasıl kullanmam gerektiğini öğrendiğim sayın ve sevgili hocam Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a,

Laboratuvar olanaklarını sınırsızca kullanmama izin veren, akademik desteklerini, yardımlarını ve fikirlerini paylaşmaktan hiç çekinmeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, Prof. Dr. Murat BAYDOĞAN'a, Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU'na,

Lisans eğitimim'den beri üzerimde emekleri olan değerli hocalarım Prof. Dr. Süheyla AYDINA'a, Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a, Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya, Prof. Dr. Erdem DEMİRKESENE'e, Prof. Dr. Gökhan ORHAN'a, Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e, Prof. Dr. Ali Fuat ÇAKIR'a, Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya ve bütün diğer hocalarıma,

Yardımlarını ve fikirlerini paylaşmaktan çekinmeyen çalışma arkadaşlarım Dr. Levent KARTAL'a, Emin KONDAKÇI'ya, Dr. Selim ERTÜRK'e, Dr. Ayşe KILIÇ'a, Yasin KILIÇ'a, Arş. Gör. Oğuz Kağan COŞKUN'a, Arş. Gör. Mehtap ARSLAN'a,

Karakterizasyon çalışmalarım sırasında büyük destekleri olan Hüseyin SEZER'e, Arş. Gör. Erkan KAÇAR'a, Arş. Gör. Gizem SOYDAN'a, Öğr. Gör. Faiz MUHAFFEL'e, Sevgin TÜRKELİ'ne, Arş. Gör. Sıddıka MERTDİNÇ'e, Arş. Gör. Çağatay YELKARASI'na,

Tez çalışmamda yardımcı olan İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nün araştırma görevlileri ve çalışanlarına yardımları için çok teşekkür ederim.

Tezimle ilgili yoğunlaştığım dönemlerde, iş yerindeki yoğunluğumu hafifletmek için elinden geleni yapan ortağım Adem KOŞTU'ya teşekkür ederim.

Geç saatlere kadar çalışmama sabırla katlanan, güler yüzünü esirgemeyen, hayat arkadaşım, sevgili İlayda DARYAL'a,

Yatmadan önce bana sarılıp öpmek yerine telefonda görüntülü konuşmakla yetinen, güler yüzü ile bana çalışma şevki veren, gelecekte umudum sevgili kızım Deniz DARYAL'a teşekkür ederim.

Eğitimim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili babam Yaşar Murat DARYAL'a teşekkür ederim.

Son olarak çocukluğumda zorluklara rağmen yılmayarak doktorasını nasıl bitirdiğine şahit olduğum ve bana çalışma azmini aşılayan, farklı bir bakış açısı sağlayan annem Dr. Ayşe Deniz DARYAL'ı rahmetle anıyor ve teşekkür ediyorum.

Ocak 2020

Barış DARYAL
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Metal Borürler	3
2.1.1 Metal borürlerin yapıları ve genel fiziksel, kimyasal özellikleri	4
2.1.2 Titanyum diborür	7
2.1.3 Nikel borür	9
2.2 Metal Borür Sentez Yöntemleri	11
2.2.1 Elementel fazlardan direkt borür sentezi	11
2.2.2 Karbotermik redüksiyon ile metal borür üretimi	12
2.2.3 Metalotermik redüksiyon ile metal borür üretimi	13
2.2.4 Kimyasal buhar biriktirme ile metal borür üretimi	13
2.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Redüksiyon	13
2.3.1 Metaloksitlerden metal üretim yöntemleri	13
2.3.2 Ergimiş tuz elektrolizi ile metal sülfürlerden metal üretimi	17
2.3.3 Ergimiş tuz elektrolizi ile bileşik üretimi (metal borür sentezi)	19
3. GÖREV TANIMI.....	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	27
4.1 Deneylerin Yapılışı ve Kullanılan Malzemeler.....	27
4.1.1 Çevrimsel voltametri (CV) deneyleri.....	29
4.1.2 Sb ₂ S ₃ 'ten Sb Üretimi.....	30
4.1.3 NiO'ten ergimiş tuz elektrolizi ile Ni _x B üretimi	31
4.1.4 TiO ₂ ' den ergimiş tuz elektrolizi ile TiB ₂ üretimi.....	32
5. ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE TEK PROSESTE METAL VE METAL BORÜR SENTEZİ	33
5.1 Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Metal (Sb) Üretimi	33
5.1.1 Akım yoğunluğunun antimon kazanımı ve akım verimi üzerine etkisi	34
5.1.2 Elektroliz süresinin antimon kazanımına etkisi	40
5.2 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Tek Proseste Metal Borür Sentezi	42
5.2.1 Ergimiş tuz elektrolizi ile tek proseste nikel borür sentezi	43
5.2.1.1 Akım yoğunluğunun etkisi	48
5.2.1.2 Ni/B oranının Ni _x B üretimine etkisi.....	52
5.2.1.3 Sürenin etkisi.....	55
5.2.2 Ergimiş tuz elektrolizi ile tek proseste TiB ₂ sentezi	59

5.2.2.1 TiB ₂ üretiminde elektrolit bileşiminin etkisi	62
5.2.2.2 Akım yoğunluğunun etkisi	66
5.2.2.3 Sıcaklığın etkisi	70
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	77
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	91



KISALTMALAR

ETE	: Ergimiş Tuz Elektrolizi
MSE	: Molten Salt Electrolysis (Ergimiş Tuz Elektrolizi)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımı Prensipli Elementel Analiz Ünitesi
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
FFC	: Fray, Farthing, Chen Prosesi
OES	: Optik Emisyon Spektrometresi
Boraks	: Sodyum Tetraborat Dekahidrat
T_{erg}	: Ergime Sıcaklığı



SEMBOLLER

e⁻	: Elektron
E	: Potansiyel (V, mV)
Me	: Metal
MeO	: Metal Oksit
MeS	: Metal Sulfür
n	: Elektron sayısı
I	: Akım (amper)
V	: Volt
°C	: Derece Celcius
T	: Sıcaklık
R	: Gaz Sabiti (8,3145 J/(mol K))
F	: Faraday Sabiti (96485 C/mol)
μm	: Mikronmeter
η	: Ohmik Kayıplar
θ	: Bragg Açısı (derece/Cu Kα)



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metal borürlerin fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 : TiB_2 'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri	8
Çizelge 2.3 : Ni-B ikili sistemindeki yapıların kristalografik özellikleri .	10
Çizelge 2.4 : Elementlerinden MeB_x üretimi	12
Çizelge 2.5 : Toz TiB_2 'nin ergimiş tuz ortamında üretiminde kullanılan elektrolit bileşimleri ve deneysel parametreler	23
Çizelge 4.1 : Kullanılan cihazlar ve modelleri.	29
Çizelge 4.2 : Sb_2S_3 'den Sb üretiminde kullanılan malzemeler.....	30
Çizelge 5.1 : Şekil 5,5'te belirtilen bölgelerin EDS analizi [ağ.%] [600 mA/cm ² , 800°C, 10 dk. $Na_2B_4O_7$].	39
Çizelge 5.2 : Oksitli bileşiklerden alaşım üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma voltaj değerleri [1200 °C].	45
Çizelge 5.3 : Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni_3B ürünlerine ait rietveld metodu sonuçları [ağ.%] [800°C, 10 dk. $Na_2B_4O_7$].	49
Çizelge 5.4 : Farklı akım yoğunluklarında üretilen $Ni_3B\pm Ni$ -bulk numunelerine ait mikroyapı görüntüleri a) 100 mA/cm ² , b) 200 mA/cm ² , c) 400 mA/cm ² , [Ni/B : 0,5, $Na_2B_4O_7$, 1200 °C, 30 dk]	51
Çizelge 5.5 : Farklı Ni/B oranlarında üretilen $Ni_3B\pm Ni$ numunelerine ait rietveld metodu sonuçları [ağ.%] [600 mA/cm ² , 800°C, 10 dk. $Na_2B_4O_7$].	53
Çizelge 5.6 : Farklı Ni/B oranlarında üretilen $Ni_3B\pm Ni$ numunelerine ait mikroyapı görüntüleri a) 0,5, b) 1, c) 2 [$Na_2B_4O_7$ -NiO, 1200 °C, 200 mA/cm ² , 30 dk].....	54
Çizelge 5.7 : Farklı elektroliz sürelerinde üretilen $Ni_3B\pm Ni$ numunelerinin ait Ritveld analiz sonuçları [ağ.%] [200 mA/cm ² , 800°C, $Na_2B_4O_7$].	56
Çizelge 5.8 : Farklı elektroliz sürelerinde üretilen $Ni_3B\pm Ni$ numunelerinin mikroyapı fotoğrafları a) 15 dk., b) 30 dk., c) 60 dk. [Ni/B : 0,5, 200 mA/cm ² , 1200 °C, $Na_2B_4O_7$].	57
Çizelge 5.9 : Deneylere ait elektrolit bileşimleri ve B/Ti oranları.	63
Çizelge 5.10 : Farklı elektrolit bileşimlerinde gerçekleştirilen deneylerde titanyum taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş TiB_2 görüntüleri [1000 °C, 500 mA/cm ² , 20 dakika].....	65
Çizelge 5.11 : Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerdeki titanyum taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakalar [20 dakika, 1000 °C, % 18 TiO_2 + %37 NaOH + %45 $Na_2B_4O_7$].	68
Çizelge 5.12 : Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerdeki titanyum altlık malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakalar [20 dakika, 500 mA/cm ² , % 18 TiO_2 + %37 NaOH + %45 $Na_2B_4O_7$].	72



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Metal borürlerin bazılarının kullanım alanlarının periyodik tablo üzerinde gösterimi	4
Şekil 2.2 : Bor atomlarının metal borür yapısında konfigürasyonları: (a) izole atom, (b) zikzak zincirler, (c) dallı zincirler, (d) hegzagonal ağlar, (e) üç boyutlu çapraz bağlı ağlar	5
Şekil 2.3 : Metal borür kristal yapılarının periyodik tablo üzerinde gösterimi	6
Şekil 2.4 : Ti-B faz diyagramı	9
Şekil 2.5 : Ni-B faz diyagramı	10
Şekil 2.6 : Ti-B Denge Elektrokimyasal Sentez (DES) diagramı	21
Şekil 2.7 : Geçiş elementlerinin elektrokimyasal borür yapma davranışları.	22
Şekil 4.1 : Elektrokimyasal redüksiyon deneylerinde kullanılan reaksiyon hücrelerinin şematik gösterimleri a) Sb üretim sistemi b) Ni_3B üretim sistemi c) TiB_2 üretim sistemi.	28
Şekil 4.2 : Eti Bakır İşletmeleri'nden temin edilen Sb_2S_3 'e ait XRD difraktogramı.	30
Şekil 5.1 : Akım yoğunluğuna bağlı olarak Antimon kazanım verimi ve antimon kazanım miktarı değişimi [10 dk, 800°C, $Na_2B_4O_7$].	34
Şekil 5.2 : Akım yoğunluğu ile efektif katodik akım verimi ve enerji tüketimi değişimi [10 dk., 800°C, $Na_2B_4O_7$].	36
Şekil 5.3 : a) $NaSbS_2$ ara bileşiğinin X-ışınları analizi, b) soğuk bakır plaka üzerinde kondense edilen hücre gazının EDS analizi.	37
Şekil 5.4 : Akım yoğunluğu ile hücre potansiyelinin değişimi [10 dk, 800°C].	38
Şekil 5.5 : Katot ürününe ait Işık Mikroskop ve SEM görüntüleri [600 mA/cm ² , 800°C, 10 dk. $Na_2B_4O_7$].	39
Şekil 5.6 : Elektrokimyasal redüksiyonun gerçekleştiği hücrede malzemelerin konumları [600 mA/cm ² , 800°C, 30 dk. $Na_2B_4O_7$].	40
Şekil 5.7 : Elektroliz süresine bağlı antimon kazanım verimi ve antimon kazanım miktarı değişimi [600 mA/cm ² , 800°C, $Na_2B_4O_7$].	40
Şekil 5.8 : 40 dk'lık elektroliz sonunda üretilen katot ürününe ait (a) SEM görüntüsü ve (a) XRD paterni [600 mA/cm ² , 800 °C, 40 dk., $Na_2B_4O_7$].	41
Şekil 5.9 : Ni, NiO ve Ni_xB faz sınırına ait a)-makro ve b)-SEM görüntüsü.	44
Şekil 5.10 : Oksitli bileşiklerden TiB_2 üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma potansiyel değerlerinin sıcaklıkla değişimi.	45
Şekil 5.11 : $CaCl_2$ ' ün 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği [Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, $v = 200mV/s$].	46
Şekil 5.12 : $NiO-CaCl_2$ ' in 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği [Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, $v = 200mV/s$].	46
Şekil 5.13 : $Na_2B_4O_7-CaCl_2$ ' in 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği [Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, $v = 200mV/s$].	47
Şekil 5.14 : Farklı akım yoğunlarında üretilen $Ni_3B \pm Ni$ -bulk numunelerinin XRD paternleri [1200 °C, 30 dk., $Na_2B_4O_7-NiO$].	49

Şekil 5.15 : Nikel borür yapılarının Gibbs serbest enerji değişimi [<i>HSC Chemistry Ver. 6.1 programı</i>].....	50
Şekil 5.16 : Akım yoğunluğuna bağlı Ni-borür deneyleri süresince hücre voltajının elektroliz süresine bağlı değişimi [1200°C, Na ₂ B ₄ O ₇ -NiO, Ni/B : 0,5 - 30dk].....	52
Şekil 5.17 : Farklı Ni/B oranlarında üretilen Ni ₃ B±Ni numunelerinin XRD paternleri [1200 °C, Na ₂ B ₄ O ₇ , 30 dk].....	53
Şekil 5.18 : Farklı Ni/B oranı ile Ni ₃ B üretimine ait hücre voltaj değişim grafiği [Na ₂ B ₄ O ₇ -NiO, 1200 °C, 30 dk].....	55
Şekil 5.19 : Farklı proses sürelerinde üretilen Ni ₃ B±Ni numunelerinin XRD paternleri [200 mA/cm ² , 1200 °C, Na ₂ B ₄ O ₇ , 30 dk].....	56
Şekil 5.20 : Farklı sürelerde Ni _x B üretimine ait hücre voltaj değişim grafiği [1200 °C, 200 mA/cm ² , Ni/B : 0,5].	58
Şekil 5.21 : Oksitli bileşiklerden TiB ₂ üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma potansiyel değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....	59
Şekil 5.22 : TiO ₂ -CaCl ₂ 'in 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği [Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, v = 200mV/s].....	61
Şekil 5.23 : B ₂ O ₃ -Na ₂ O-TiO ₂ üçlü faz diyagramı [<i>FactSage</i>].....	62
Şekil 5.24 : Farklı B/Ti ve Na ₂ O oranları kullanılarak elde edilmiş yüzeylerden XRD analizi [1000 °C, 500 mA/cm ² , 20 dakika].....	63
Şekil 5.25 : Farklı B/Ti oranları ile gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri[1000 °C, 20 dakika, 500 mA/cm ²].	64
Şekil 5.26 : Aynı B/Ti oranları ile farklı Na ₂ O gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri[1000 °C, 20 dakika, 500 mA/cm ²].	64
Şekil 5.27 : Farklı elektrolit bileşimlerinin hücre voltajına etkisi [500 mA/cm ² , 1000 °C, 20 dakika].....	65
Şekil 5.28 : TiB ₂ yapılarının Gibbs Serbest Enerji değişimi [<i>HSC Chemistry Ver. 6.1 programı</i>].....	67
Şekil 5.29 : Farklı akım yoğunlukları altında titanyum altlık üzerinde biriktirilen TiB ₂ 'nin XRD analizleri [20 dk, 1000 °C, % 18 TiO ₂ + %37 NaOH + %45Na ₂ B ₄ O ₇].	68
Şekil 5.30 : Farklı akım yoğunluklarında üretilen titanyum diborür partiküllerine ait SEM görüntüleri[20 dakika, 1000 °C, % 18 TiO ₂ + %37 NaOH + %45Na ₂ B ₄ O ₇].	70
Şekil 5.31 : Akım yoğunluğuna bağlı TiB ₂ deneylerinde hücre potansiyelinin süreye bağlı değişimi [20 dakika, 1000 °C, % 18 TiO ₂ + %37 NaOH + %45Na ₂ B ₄ O ₇].	70
Şekil 5.32 : Farklı sıcaklıklarda titanyum altlıklar üzerinde biriktirilen TiB ₂ 'nin XRD analizleri [20 dk, 500 mA/cm ² , % 18 TiO ₂ + %37 NaOH + %45Na ₂ B ₄ O ₇].	72
Şekil 5.33 : Faklı sıcaklıklarda üretilen titanyum diborür partiküllerine ait SEM görüntüleri [20 dakika, 500 mA/cm ² , % 18 TiO ₂ + %37 NaOH + %45Na ₂ B ₄ O ₇].	73
Şekil 5.34 : Faklı sıcaklıklarda üretilen titanyum diborür partiküllerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi [20 dakika, 500 mA/cm ² , % 18 TiO ₂ + %37 NaOH + %45Na ₂ B ₄ O ₇].	74

ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE METAL OKSİT/SÜLFÜRDEN BAŞLANARAK METAL VE METAL BORÜR SENTEZİ

ÖZET

Metal borürler sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertliği, yüksek korozyon ve aşınma dayanımı, iyi kimyasal kararlılık, elektriksel ve termal iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle kesici uçlardan, aşındırıcılara, katalizörlerden, kaynak dolgusuna ve sert kaplamalara kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Metal borürlerin üretiminde çok farklı yöntemler kullanılabilmesine rağmen endüstrinin ihtiyacına cevap verebilen yüksek saflıkta ve kitlesel üretime izin veren metal borür üretim yöntemleri sınırlıdır. Metal borür üretimi; elementel fazlardan direkt olarak, karbotermik, metalotermik redüksiyon ile oksitli bileşiklerden, gaz fazından hidrojen ile redüklenerek ve ergimiş tuzlar kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılabilir.

Metal borürlerin üretiminde öne çıkan yaygın yöntem karbotermik ve metalotermik teknikleri içine alan pirometalurjidir. Pirometalurjik borür üretim yöntemlerinin en büyük dezavantajı yüksek saflıkta, homojen metal borür eldesinin zorluğu ve yüksek sera gazı emisyonudur.

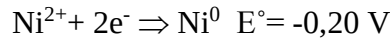
Günümüzde çevresel, kontrollü ve daha verimli üretim teknolojilerine geçiş her alanda büyük bir hızla devam etmektedir. Özellikle son yıllarda pirometalurjik üretim yöntemleri üzerindeki sera gazı emisyon baskısının da etkisiyle yüksek sıcaklık metal ve bileşiklerinin üretiminde elektrokimyasal üretim teknikleri öne çıkmaya başlamış ve metal, alaşım üretimleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Ergimiş tırtuz elektrolizi (ETE) ile borür sentezi elektrolit bileşeni, sıcaklık, akım yoğunluğu parametreleri değiştirilerek istenilen stokiometri ve formda yapılabilir.

Bu tez çalışmasında, çevresel olarak hiçbir zehirli gaz salınımı olmayan ve kararlı oksit esaslı elektrolitlerle nispeten kısa sürelerde, endüstriyel olarak talep edilen kompozisyonlarda geçiş grubu metal borürlerinin (TiB_2 , Ni_3B) elektrokimyasal üretimine yönelik bir proses geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Oksit esaslı başlangıç malzemelerden oksit esaslı elektrolit kullanımı ile elektrokimyasal olarak borür sentezinde ilk olarak boraksın ana bileşenlerinden sodyumun rolünün belirlenmesi amacıyla; borür yapmayan antimonun, Sb_2S_3 'den boraks elektrolit içerisindeki redüksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elektrolit içindeki sodyumun elektrokimyasal redüksiyonu ve metalotermik redüksiyon etkisi metalik antimon ve elektrolit ile arasındaki yoğunluk farkı sayesinde ayrıştırılan $NaSbS_2$ fazının eldesiyle ortaya konmuştur. Katodik akım veriminin incelenmesine yönelik sabit 800 °C sıcaklıkta ve 10 dk'lık sabit deney sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde uygulanan akım yoğunluğu ile katodik akım veriminin 600 mA/cm² akım yoğunluğuna kadar düşük miktarlarda olsa da arttığı, 600 mA/cm²'de % 62 ile en yüksek değere ulaştıktan sonra 800 mA/cm²'de hemen hemen değişmediği görülmüştür.

Elektrolitten metal kazanım verimlerindeki değişimin gözlenmesi amacıyla en yüksek akım veriminin elde edildiği 600 mA/cm² akım yoğunluğunda, 800 °C deney sıcaklığında 10-40 dk elektroliz sürelerinde deneyler sonucunda 40 dk sonunda antimon kazanım veriminin % 99'a ulaştığı tespit edilmiştir.

Nikel borür endüstride özellikle katalizör, kaynak alaşımı ve deoksidan olarak kullanılan önemli bir metal borürdür. Ni-Ni₃B ötektik alaşım yaparak 1087 °C ergime sıcaklığına kadar inmektedir. Ni₃B üretiminde NiO'nun redüksiyon davranışı CaCl₂ elektroliti içerisinde 1200 °C sıcaklıkta CV kullanılarak belirlenmiştir. Redüksiyonun tek adımda -0,20 V'da gerçekleştiği görülmüştür. Aynı zamanda bor sağlayıcısı görevi gören boraksın da CaCl₂ içerisinde CV analizleri yapılmış ve boraksın redüksiyonun -0,5 V'da başlayan ve -1,2'de sonlanan geniş bir pik vererek gerçekleştiği görülmüştür.



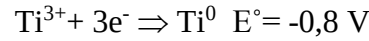
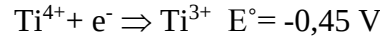
Teorik incelemeler ve CV sonuçları ile nikel oksitten başlanarak boraks elektrolit içerisinde gerçekleştirilen Ni₃B üretiminde Ni ve B'un eş zamanlı gerçekleşen metalotermik ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu redüklendiği, öncelikli olarak nikelin oluştuğu nikel oksit ile temas halinde elde edilen metalik nikel ile ortaya konulmuştur. Redüklenen nikelin borlanması sonucu oluşan Ni₃B intermetalitiği ve ardından metalik nikel ile birleşerek Ni-Ni₃B oluşmaktadır. Elektrokimyasal ve metalotermik redüksiyon ile eş zamanlı olarak sentezlenen bor, Ni-Ni₃B alaşımı içindeki nikeli borlayarak Ni₃B intermetalitiğine çevirmektedir.

Ni₃B üretimine akım yoğunluğunun (100-400 mA.cm⁻²), Ni/B oranının (0,5-2) ve sürenin (15-60 dk) etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça 0,5 Ni:B oranının, 30 dk deney süresi ve 400 mA.cm⁻² akım yoğunluğu şartlarında % 100 Ni₃B intermetalitiğinin üretiminin mümkün olduğu görülmüştür. Düşük akım yoğunluğu ve kısa deney sürelerinde Ni-Ni₃B alaşımları elde edilirken artan akım yoğunluğuna ve süreye bağlı olarak Ni-Ni₃B alaşımında Ni₃B oranının arttığı tespit edilmiştir.

Başlangıçtaki Ni/B (0,5-2) oranına bağlı artan nikel oranı ile elde edilen Ni-Ni₃B alaşımındaki Ni miktarının arttığı görülmüştür. Ni/B oranı 0,5, 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1200 °C çalışma sıcaklığında, 60 dakika çalışma süresinde Ni₃B intermetalitiğine ulaşılmıştır. Deney süresine bağlı hücre potansiyelinde kayda değer bir potansiyel değişimi görülmemiştir.

Sahip olduğu yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, yüksek aşınma ve korozyon direnci, kimyasal kararlılığı, elektrik iletkenliği, hidroklorik ve hidroflorik gibi asitlere ve ergimiş metallere karşı dayanıklılığı gibi önemli özellikleri nedeniyle TiB₂ metal borürlerin en önemlilerindendir. Boraks elektrolit içerisinde yapılan TiB₂ üretim çalışmalarında titanyum kaynağı olarak TiO₂ kullanılmıştır. İlk olarak elektrolit bileşiminde B/Ti oranı ile Na oranının TiB₂ partikülleri ve patikül temizliği üzerine etkisi incelenmiştir. B/Ti oranının artışı, Na oranının artışı ve azalışı ile TiB₂ partikül kalınlıklarının arttığı belirlenmiştir. B/Ti oranının artışı ve Na oranının azalışı ile TiB₂ patikül temizliğinin zorlaştığı, oksitli kalıntı fazların uzaklaştırılamadığı gözlenmiştir. Elektrolit bileşim deneylerinde optimum sonuçlar elde edilen elektrolit bileşiminde (mol%45 Na₂B₄O₇ + mol%18TiO₂ + mol%37NaOH) sabit deney süresinde (20 dk.), TiB₂ oluşumuna akım yoğunluğu (100-1000 mA/cm²) ve sıcaklığın (800-1200 °C) etkisi incelenmiştir.

Titanyum ile borun elektrokimyasal redüksiyonu da nikel oksitte olduğu gibi 900 °C sıcaklıkta CaCl₂ içerisinde CV ile incelenmiş ve TiO₂'in iki adımda redüklendiği belirlenmiştir.



XRD ve SEM incelemelerinde çalışılan bütün akım yoğunluklarında TiB₂ yapısının elde edildiği belirlenmiştir. Elektron mikroskobu incelemeleri akım yoğunluğunun üretilen TiB₂ tanelerinin boyutu üzerinde büyük bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Sıcaklığın TiB₂ üretimine etkisinin ortaya konulması için yapılan deneylerde 800-1200 °C sıcaklık aralığında TiB₂ sentezi gerçekleştirilmiştir. Hücre potansiyeli 900-1200 °C arasındaki sıcaklıklarda büyük bir değişiklik göstermeyerek 1,05-1,30 V aralığında değişirken, 800 °C’da büyük bir artışla 1,80 V’a çıkmıştır. 1000 °C üzerindeki deneylerde katot titanyum plakanın elektrolit yüzeyinde korozyonu gözlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler ve XRD ve SEM incelemeleri tek fazlı TiB₂ oluşumunun, Ni₃B üretiminde olduğu gibi Ni²⁺ ve B³⁺’nın sıra ile redüksiyonu ile değil de katot yüzeyinde Ti⁴⁺ ve B³⁺’nın ortak redüksiyonu sonucunda gerçekleştiğini göstermiştir.

Bu tez kapsamında geliştirilen yöntem, ucuz kimyasallardan faydalanması sebebiyle düşük maliyet ile oldukça hızlı metal borür üretimine olanak sağladığı için çevresel, düşük maliyetli ve yüksek miktarlarda üretime uygun bir metal borür üretim tekniğidir. Bu özellikleri sayesinde endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayabilecek, savunma sanayinde ihtiyaç duyulan metal borürlerin milli imkanlarla yerli hammadde ile üretilebilmesine imkan sağlayacak ve son olarak dünyanın bor rezervinin büyük bir kısmına sahip ülkemizin ileri teknoloji metal borürlerin üretiminde öne geçmesini sağlayarak daha yüksek katma değerli ürünleri ihraç eden bir ülke haline gelmesinde önemli bir basamak olacaktır.



SYNTHESIS OF METAL AND METAL BORIDE STARTING FROM METAL OXIDE / SULFIDE BY MOLTEN SALT ELECTROLYSIS

SUMMARY

Although Turkey is one of the countries with the largest boron reserves in the world, it has not yet reached the place where it should be in the development of boron products and boron-based processes. With the driving force of using our natural resources in effective and high value added products, the studies on boron compounds and production processes have gained momentum in recent years and especially on diffusion based boronization, worldwide processes have been developed.

Boron minerals are used directly in the industry as ore or as compounds such as boron oxide (B_2O_3), boric acid (H_3BO_3) or anhydrous borax ($Na_2B_4O_7$). Boron compounds are mainly used in cleaning materials, agricultural fertilizer production, ceramic materials, glass, metallurgy, wood industry and nuclear industries. For more efficient use of the country's resources, the development of processes for the production of high-value-added boron-based materials and products are needed, rather than use of boron as an additives to products in the traditional industry. In such manners, production of mettal borides can be an initial step for high-tech products.

Metal borides are being used in industry for variety of applications like cutting tools, abrasives, catalysts, solder alloys and hard coatings due to their distinguishing properties like high melting point, high hardness, high corrosion and abrasion resistance, good chemical stability. Although many different methods can be used in the production of metal borides, metal boride production methods that allow for high purity and mass production which can meet the needs of the industry are limited. Metal boride production can be made by; directly from elemental phases, carbothermic, metallothermic reduction from oxides, hydrogen reduction form gas phase and electrochemical reduction in molten salts.

The most prominent method in the production of metal borides is pyrometallurgy involving carbothermic and metallothermic techniques. The main disadvantage of pyrometallurgical boride production methods is the difficulty of obtaining high purity, homogeneous metal borides and high greenhouse gas emissions.

Nowadays, the transition to environmental, controlled and more efficient production technologies continues at a rapid pace in every field. In recent years, electrochemical production techniques have started to come into prominence in the production of high temperature metals and compounds with the effect of greenhouse gas emission pressure on pyrometallurgical production methods and intensive studies are being done on metal and alloy production. Boride synthesis can be done by molten salt electrolysis in desired stoichiometry and form by changing the electrolyte composition, temperature and current density parameters.

In this thesis, it is aimed to develop a process for the electrochemical production of transition group metal borides (TiB_2 , Ni_3B) in industrially demanded compositions at

relatively short periods of time with stable oxide based electrolytes with no environmentally toxic gas release.

During the electrochemically boride synthesis by using borax electrolyte, which is one of the oxide based starting materials, in order to determine the role of sodium, which is a main component of borax, reduction of antimony, an element that is not forming boride, experiments from Sb_2S_3 in borax electrolyte was realized. The electrochemical reduction of the sodium in the electrolyte and the effect of metallothermic reduction is proven by the production of NaSbS_2 phase, which is separated by the difference in density between the metallic antimony and the electrolyte. To inspect the cathodic current efficiency, experiments are done at constant 800 °C temperature and 10 min constant time. It has been observed that the cathodic current efficiency increased up to 600 mA /cm² current density and reached to 62%. There was no any significant increase at cathodic current efficiency when current density was increased to 800 mA /cm².

In order to observe the change in metal recovery efficiencies from electrolyte, experiments are done at 600 mA/cm² and 800 °C where the highest current efficiency is observed, 10 to 40 min. It was determined that antimony recovery efficiency reached 99% at the end of 40 min.

Nickel boride is an important metal boride used in industry especially as catalyst, welding alloy and deoxidant. Ni-Ni₃B eutectic alloy goes down to the melting temperature of 1087 ° C. Reduction behavior of NiO in Ni₃B production was determined by using CV at 1200 ° C in CaCl₂ electrolyte. Reduction was observed at -0.20 V in one step. CV analysis was performed in CaCl₂ with borax which was also a boron provider and it was observed that the reduction of borax was realized by giving a wide peak starting at -0.5 V and ending at -1.2V.



In theoretical studies and CV results, starting from nickel oxide, it is proven that the production of Ni₃B in borax electrolyte occurs by the simultaneous metallothermic and electrochemical reactions of Ni and B reduction. Primarily nickel is formed in contact with the nickel oxide has been revealed in SEM inspection. Ni₃B intermetallic, which is formed as a result of boronization of reduced nickel and then combines with metallic nickel to form Ni-Ni₃B alloy. Boron reduced simultaneously with electrochemical and metallothermic reduction converts nickel in Ni-Ni₃B alloy to Ni₃B intermetallic. Homogenous bulk Ni₃B is obtained in longer and higher current density experiments.

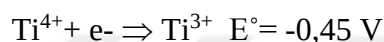
The effect of current density (100-400 mA.cm⁻²), Ni / B ratio (0.5-2) and time (15-60 min) on Ni₃B production were investigated. It was found that it is possible to produce 100% Ni₃B intermetallic under conditions of 0.5 Ni: B by weight, 30 min test time and current density of 400 mA.cm⁻². While Ni-Ni₃B alloys were produced at low current density and short test times, it was found that Ni₃B ratio increased in Ni-Ni₃B alloy due to increasing current density and time.

It was observed that the amount of Ni in the Ni-Ni₃B alloy increases with the nickel ratio in the initial Ni / B (0.5-2) ratio increased. The Ni₃B intermetallic was reached at a current density of 0.5, 200 mA /cm², at an operating temperature of 1200 ° C, and at a run time of 60 minutes. No significant potential change was observed in the cell potential at the duration of the experiment.

TiB₂ is one of the most important metal borides due to its high melting point, high hardness, high abrasion and corrosion resistance, chemical stability, electrical

conductivity, resistance to molten metals and to acids such as hydrochloric and hydrofluoric. TiO_2 was used as the source of titanium in the production of TiB_2 in borax electrolyte. Firstly, the effect of B / Ti ratio and Na ratio on TiB_2 particles and particle cleaning in the electrolyte composition was investigated. It was determined that TiB_2 particle thicknesses increased with increasing B / Ti ratio, increasing and decreasing Na ratio. It was observed that the cleaning of TiB_2 particles became more difficult with increasing B / Ti ratio and decreasing Na ratio, oxide residual coming from electrolyte could not be removed. In the experiments optimum results were obtained in electrolyte with mol 45% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + mol 18% TiO_2 + mol 37% NaOH composition, in constant test time (20 min.). The effect of current density (100-1000 mA / cm²) and temperature (800-1200 °C) on the formation of TiB_2 was investigated in the constant electrolyte composition (mol 45% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + mol 18% TiO_2 + mol 37% NaOH) and time (20 min.).

Electrochemical reduction of titanium and boron was investigated by CV in CaCl_2 at 900 °C, as in nickel oxide, and it was found TiO_2 to be reduced in two steps.



It was determined that TiB_2 was obtained in all current densities studied in XRD and SEM investigations. Electron microscopy studies showed that the current density had no significant effect on the size of the TiB_2 particles produced.

In the experiments carried out to determine the effect of temperature on TiB_2 production, TiB_2 synthesis was performed in the temperature range of 800-1200 °C. The cell potential did not vary significantly in temperatures between 900-1200 °C, it was in the range of 1.05-1.30 V, but increased to 1.80 V at 800 °C. Corrosion on the electrolyte surface of the cathode titanium plate was observed in experiments above 1000 °C. Electrochemical measurements and XRD and SEM investigations have shown that single-phase TiB_2 formation occurs as a result of the co-reduction of Ti^{4+} and B^{3+} at the cathode surface, rather than the reduction of Ni^{2+} and B3 + in sequence, as in Ni_3B production.

With the method developed within the scope of this thesis, environmental and low-cost, high volume boride production technique, which enables the production of metal borides at low cost by using cheap chemicals, meets the needs of the industry for production of high technology ceramics and defense industry. It is no doubt that it will be an important step in becoming a country that exports higher value added products.



1. GİRİŞ

Ülkemiz dünyanın en büyük bor rezervine sahip ülkelerinden birisi olmasına rağmen, bor ürünleri ve bor temelli proseslerin geliştirilmesi konusunda olması gereken yere henüz ulaşamamıştır. Doğal kaynaklarımızın efektif ve katma değeri yüksek ürünlerde değerlendirilmesi itici gücü ile son yıllarda bor bileşikleri ve üretim prosesleri üzerine yapılan çalışmalar ivme kazanmış ve özellikle difüzyon temelli borlama konusunda dünya ölçeğinde prosesler geliştirilmiştir.

Bor mineralleri endüstride doğrudan cevher olarak kullanıldığı gibi bor oksit (B_2O_3), borik asit (H_3BO_3) veya susuz boraks ($Na_2B_4O_7$) benzeri bileşikler olarak da yaygın kullanılmaktadır. Bor bileşikleri başlıca temizlik malzemesi ve tarımsal gübre üretiminde, seramik malzeme, cam, metalürji, ahşap sanayi ve nükleer olmak üzere çok farklı sanayi kollarında kullanılmaktadır [1], [2]. Bor'un geleneksel sanayide, ürünlere katkı olarak kullanımının yanında, yüksek katma değerli bor esaslı ileri teknoloji malzemelerin üretimine yönelik ve çevreci, düşük maliyetli, yüksek katma değerli ürünlerin üretimine yönelik proseslerin geliştirilmesi ülke kaynaklarının daha verimli değerlendirilmesi açısından zorunludur.

Bor ürünleri arasında önemli bir yere sahip olan geçiş grubu metal borürleri, sahip olduğu yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertliği, yüksek korozyon ve aşınma dayanımı, iyi kimyasal kararlılık, yüksek elektriksel ve termal iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle kesici uçlardan aşındırıcılara, katalizörlerden kaynak dolgusuna ve sert kaplamalara kadar birçok alanda kullanılmaktadır [1], [3].

Düşük yatırım ve işletme maliyetli, sıfır atık prensibini benimsemiş malzeme üretim proseslerinin geliştirilmesi, sera gazı emisyonunun çok yüksek boyutlara ulaşması ve doğal kaynakların hızla tükenmesi nedeniyle 21. yüzyılda büyük önem arz etmektedir. Pirometalurjik proseslerin aşırı gaz emisyonunun, hidrometalurjik proseslerin atık su ve çamur emisyonlarının tesisler için büyük problem yaratması son dönemde hemen hemen her türlü malzemenin üretiminde katı ve gaz emisyonu düşük, çevresel elektrometalurjik proseslerin geliştirilmesine çalışılmaktadır.

Bu tez çalışmasında üstün fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyen farklı metal borürlerin üretimi için öncelikle basit, temini kolay, düşük maliyetli tuzlar ve metal oksit/sülfür (MeO/MeS) bileşikleri kullanılarak çevresel bir ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile metal borür üretimi gerçekleştirilmiştir.

Sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle geçiş metal borürleri arasında yüksek öneme sahip titanyumdiborür ve nikelborür tez kapsamında araştırılmış ve üretimleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda parametrelerin üretilen ürün üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir.

Diğer taraftan halojenür içermeyen bileşikler kullanılarak gerçekleştirilen, ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile metal borür üretiminde, elektrolitin içerdiği bazik sodyumun reaksiyon mekanizması üzerindeki rolü, borürülenmeyen antimonun sülfürlü bileşiğinden başlanarak katodik antimon redüksiyon gerçekleştirilerek oluşan ara bileşikler üzerinden ortaya konulmuştur.

Tez çalışması sonucunda farklı malzemelerden başlamak suretiyle çeşitli metalborürlerin sentezin mümkün olduğu gösterilmiş ve elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları da karakterizasyon teknikleri ile tanımlanmıştır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Metal Borürler

Periyodik cetvelin III A grubunun tek ametal elementi olan borun atom numarası 5, atom kütlesi 10,81'dir. Yarı iletken özelliğe sahip olan Bor'un, amorf toz yapıdaki özgül kütlesi 2,45 g/cm³, α -rombohedral ve β -rombohedral kristal yapılarının özgül kütlesi ise 2,34 g/cm³'tür [1].

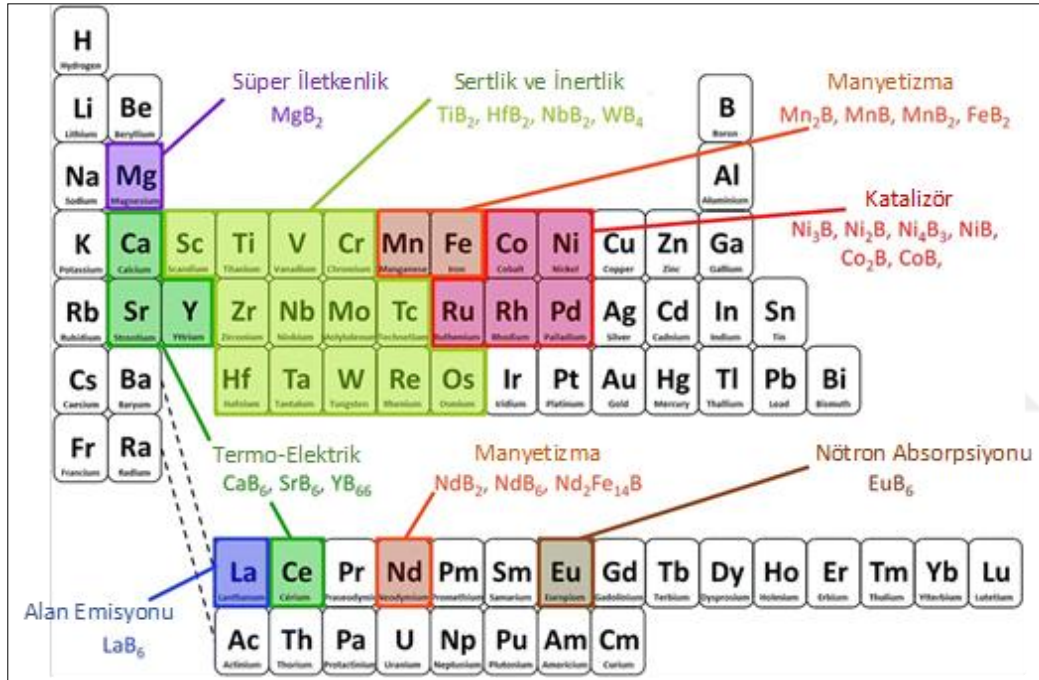
Yüksek saflıkta elementel bor ilk defa Moissan tarafından, bor oksidin (B₂O₃) magnezyum ile redüksiyonu ile üretilmiştir. Bor ametal ve metaller ile bileşikler oluşturabilmektedir. Metal borürler gibi, borun, karbon ve azot ile oluşturduğu bor karbür ile bor nitrür yapıları da yüksek termal ve mekanik özellikler göstermektedir. Bor'un azot ile yaptığı BN kristal yapısına bağlı olarak çok farklı özellik göstermektedir. Hegzagonal yapıdaki BN grafitte çok benzer mekanik özellikler gösterirken, kübik yapıdaki BN sertliğiyle öne çıkmakta ve elmastan sonra en sert malzeme olarak bilinmektedir [1].

Bor atomunun çok sayıda metal ve yarı metal ile oluşturduğu ikili veya çoklu katı bileşikler "borürler" olarak tanımlanır. Borürler, metalik karaktere sahip olup, özellikle IVB, VB, VIB ve III B grubu metaller ile farklı stokiyo metrilerde ve kristal yapılarda oluşturdukları bileşikleri yüksek elektrik iletkenliği, yüksek ergime noktası, düşük termal genleşmeye sahiptirler [1], [3]. Geçiş elementlerinin bora olan yüksek afinitesi özellikle yüksek sıcaklıkta oksidasyona karşı dayanımlı bileşikler oluşumunu sağlamaktadır. Bazı metal borürlerin fiziksel özellikleri çizelge 2,1'de verilmiştir. Bu tezinde ana konusunu oluşturan TiB₂ yüksek ergime sıcaklığı ve sertliği ile öne çıkarken, daha çok katalizör ve kaynak dolgu malzemesi olarak kullanılan Ni₃B düşük ergime ve elektrik direnci ile öne çıkmaktadır.

Çizelge 2.1'de önemli fiziksel özellikleri verilen metal borürlerin önemli uygulama alanları şekil 2.1'de verilen periyodik cetvel üzerinde görülmektedir. Farklı stokiyo metriye sahip nikel borür bileşiklerinin daha çok kataliz uygulamalarında, TiB₂'nin ise sertlik ve inertlik gerektiren uygulamalarda kullanıldığı görülmektedir.

Çizelge 2.1 : Metal borürlerin fiziksel özellikleri [1].

Borür	Yoğunluk [g/cm ³]	Ergime noktası [°C]	Elektrik direnci, [10 ⁻⁸ Ωm]	Sertlik [HV]
TiB ₂	4,52	2980	9-15	3370
ZrB ₂	6,1	3040	9,2	2250
HfB ₂	11,2	3250	10-12	2900
VB ₂	5,10	2110	16-38	2397
NbB ₂	7,21	3050	12-65	2200
Fe ₂ B	7,32	1390	38	1800- 2000
Ni ₃ B	8,26	1160	21	900
W ₂ B ₅	13,1	2300	21-56	2600
MoB ₂	9,2	~2100	40	2330

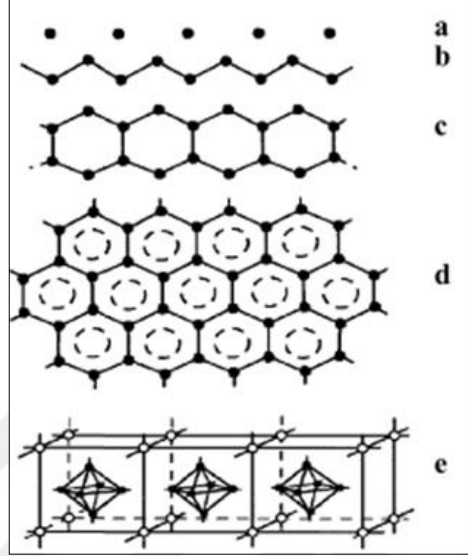


Şekil 2.1 : Metal borürlerin bazılarının kullanım alanlarının periyodik tablo üzerinde gösterimi [4].

2.1.1 Metal borürlerin yapıları ve genel fiziksel, kimyasal özellikleri

Metallerin bor ile metal/bor oranına bağlı değişen hemiborür (Me₂B) yapısından hektoborür (MeB₆₆) yapısına kadar tanımlanmış ve kullanım alanı bilinen çok farklı bileşimleri oluşturabilmektedir. Farklı borür yapıları dikkate alındığında Me/B oranları 5/1 – 1/66 arasında değişmekte olup bu bileşiklerin sayıları 24'ten fazladır. Bunlardan en yaygın ve önemlileri monobür (MeB), diborür (MeB₂), tetraborür (MeB₄), hektaborür (MeB₆), dodekaborür (MeB₁₂) ve hektoborür (MeB₆₆) yapılarıdır [1], [3], [5].

Me/B oranlarına göre metal borür sınıflandırılması ilk olarak Kiessling tarafından yapılmıştır. Başlıca metal borür yapıları: izole bor atomları (Me_2B), zikzak zincirler (MeB), dallı zincirler (Me_{11}B_8), çift zincirler (Me_3B_4), iki boyutlu hegzagonal ağlar (MeB_2), düzlem ağları (MeB_3), üç boyutlu ağlar (MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} , MeB_{66}) olarak tanımlanabilir [6].



Şekil 2.2 : Bor atomlarının metal borür yapısında konfigürasyonları: (a) izole atom, (b) zikzak zincirler, (c) dallı zincirler, (d) hegzagonal ağlar, (e) üç boyutlu çapraz bağlı ağlar [5], [7].

Me:B oranına bağlı olarak bor-bor bağları artmakta ve metal oranı borun 2 katı ve üzeri olduğu yapılarda bor izole atom halinde yapıda yer almaktadır. Artan bor oranı ile birlikte Me_3B_2 'de çiftler halinde yapıda bulunur, bu oranın 1:1 olması durumunda zikzak zincirler oluşur. Me_{11}B_8 'de dallı zincirler, Me_3B_4 'de çift zincirler, MeB_2 'de iki boyutlu hegzagonal ağlar iki boyutlu dizilim şekilleridir. MeB_4 'de metalin dört katı bor atomuna ulaşıldığında üç boyutlu dizilime geçilir ve yapıda düzlem ağlar üç boyutlu çapraz bağlı ağlara dönüşür [5].

Metal borürleri çok farklı stokiyoetrilerde bulunmalarına rağmen yapılarını iki ana katagoride incelemek mümkündür. Me_3B – MeB_2 aralığındaki stokiyoetrilerde bor atomları metal atomlarından oluşan trigonal prizmaların ortasında yer alırlar. MeB_2 – MeB_{12} aralığındaki stokiyoetrilerde ise bor atomlarının bir araya gelip rijit latis oluşturacakları sonsuz alternatif bulunmaktadır. Borürlerin keşfinden günümüze değin 1000'in üzerinde fazı, 130 üzerinde farklı yapısı tanımlanmıştır [5], [8]. Bor'un diğer elementler ile oluşturduğu kararlı bileşikler ve kristal yapıları G. Kartal tarafından literatürden toplanarak periyodik tablo üzerinde toplu olarak gösterilmiştir.

Metalce zengin borürlerin metal latisi üzerinden tanımlanan yapılar olması bu bileşimlerin ara yer fazları olarak yanlış adlandırılmasına yol açmıştır. Metaller genellikle hegzagonal yapıdadırlar. Quasi-hegzagonal metal latisleri, az ya da çok distorse olmuş bir kısmı bor atomları içeren trigonal prizmaların bir araya gelmesi ile oluşmaktadırlar. Çoğu metal için benzer yapılar karbür, silisit ve nitrürlerde de mevcuttur. Metalce zengin çoğu borür, sementit yapısı ile benzerlik gösterir. Her bor atomu dokuz metal atomu ile temas halindedir ve en düşük iki bor atomu arası mesafe 21 nm'dir. Bor miktarı MeB_2 seviyesine yükseldiğinde bor merkezli prizmalar bir araya gelerek dörtgen yüzeylerin ötesindeki metal atomlarının yerlerini alarak prizmaları bir araya getirir ve yine quasi-hegzagonal yapı korunur.

Yüksek bor içeren yapılarda yapı rijit bor ağınca baskılanmaktadır. Basit hücre yapılarının görülebilmemesine rağmen ana yapı kübik dizilimdedir. MeB_6 yapısında oktahedral yapıdaki kümeler üç boyutta kübik latis yapısını oluştururlar. Tetra borür yapılarında ise oktahedral yerine düzlemsel bor atom dizilimi görülmektedir. Dodekaborürlerde ise kübo-oktahedrelerden oluşan bor atomlarının kübik olarak ifade edilebilecek bir dizilimde olduğu daha kompleks yapılar söz konusudur.

Metal borürlerin farklı sıcaklıklardaki stabiliteleri ve sentezleri o sıcaklıktaki oluşum standart serbest enerjilerine (ΔG°_T) bağlıdır. IVB ve VB gruplarındaki elementlerin borürlerinin stabiliteleri diğer geçiş elementlerinin borürlerine oranla daha yüksektir. En stabil borür yapılarının IVB grubundaki elementlerin MeB_2 yapısındaki borürleri olduğu bilinmektedir. VIB grubunda ise MeB yapıları MeB_2 yapılarından daha stabildir. VB grubu için ise farklı stokiometrideki borür yapıların aynı termal stabiliteye sahip oldukları görülmektedir. Genel olarak ergime sıcaklığının aynı grup içinde artan atomik ağırlığa göre arttığı, aynı periyot içinde artan atomik ağırlığa bağlı olarak düştüğü görülmektedir [1], [3], [5], [8], [10].

2.1.2 Titanyum diborür

Geçiş grubu metallerin borürleri sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özellikler nedeniyle farklı uygulamalarda kullanıma yönelik yoğun araştırmalar bir asırdan uzun süredir yapılmaktadır. Sahip olduğu yüksek ergime noktası, yüksek sertlik, mükemmel aşınma ve korozyon direnci, elektrik iletkenliği, yüksek ısı ve kimyasal stabilitesi, ergimiş metallere ve koroziv ortamlara karşı yüksek direnci (alkaliler, nitrik ve sitrik

asit ile reaksiyon verir) gibi benzersiz özellikleri nedeniyle titanyum diborür metal borürlerin en önemlilerindendir [5], [11].

Titanyum diborürün sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerin bazıları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

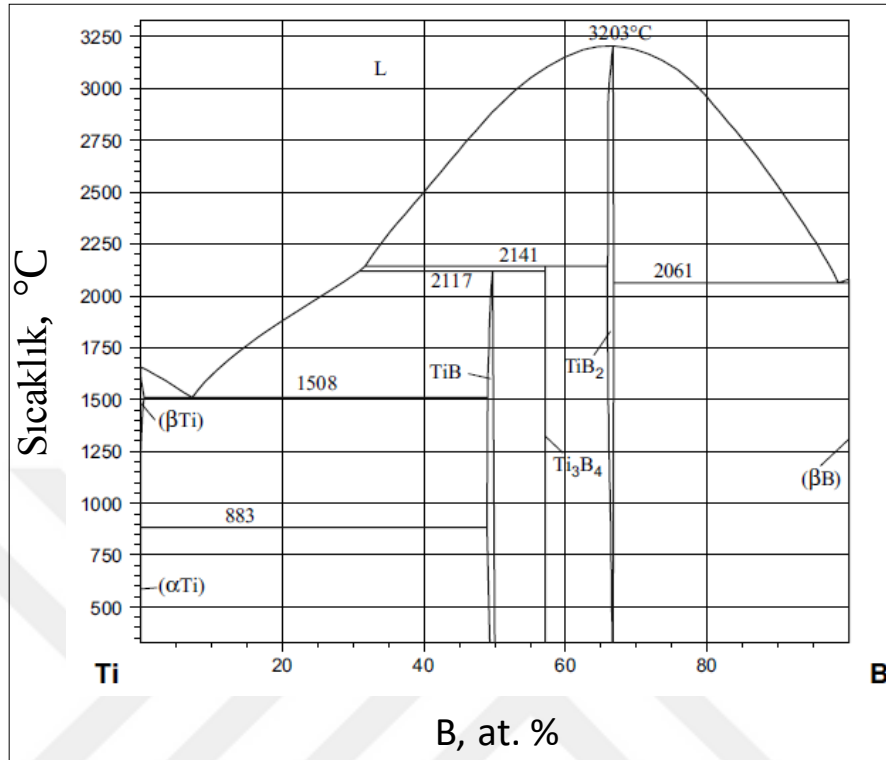
Çizelge 2.2 : TiB₂’nin fiziksel ve kimyasal özellikleri [11].

Kristal Yapı	Hegzagonal
Yoğunluk [g/cm ³]	4,52
Latis Parametresi [Å]	a=3,030; c=3,23
Ergime Sıcaklığı [°C]	2980
Molekül Ağırlığı [g/mol]	69,522
Oluşum Entalpisi [kJ/mol]	-323,84 (25 °C) -326,59 (727 °C)
Gibbs Serbest Enerjisi [kJ/mol]	-319,69 (25 °C) -308,34 (727 °C)
Isı Kapasitesi, Cp [J/kg.K]	44,28 (25 °C) 76,89 (727 °C)
Isıl İletkenlik [W/m.K] Sertlik	96 (20 °C) 81 (500 °C) 78,1 (1000 °C)
Elektriksel Direnç [10 ⁻⁸ Ω.cm]	9 (25 °C)
Sertlik [GPa]	25
Vickers Sertliği [HV]	3370
Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})	6,2 (20 °C)
Renk	Gri
Isıl Genleşme Katsayısı [10 ⁻⁶ /K]	6,4 (20 °C) 7 (500 °C) 7,7 (1000 °C)

Şekil 2.4’te verilen titanyum ve bor ikili faz diyagramı incelendiğinde titanyum ve borun ortorombik TiB (FeB yapısı), ortorombik Ti₃B₄ (Ta₃B₄ yapısı) ve hegzagonal TiB₂ (AlB₂ yapısı) yapısında olduğu görülmektedir [5].

Titanyum diborür geçiş metal borürler arasında yüksek sertlik ve elektrik iletkenliği ile öne çıkmaktadır. Erozyon direnci çok yüksektir. Bunun yanı sıra titanyum diborürün erimiş kriyolite ve metalik alüminyuma karşı gösterdiği yüksek korozyon direnci nedeniyle alüminyum üretiminde kullanılan Hall-Heroult hücrelerinde elektrot malzemesi olarak kullanımı üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunun dışında, aşınma dayanımlı parçalarda, kesici takım uçlarında, askeri uygulamalarda seramik

zırh, türbin bıçaklarında, pota, koruyucu kılıf gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır [5], [11], [12].

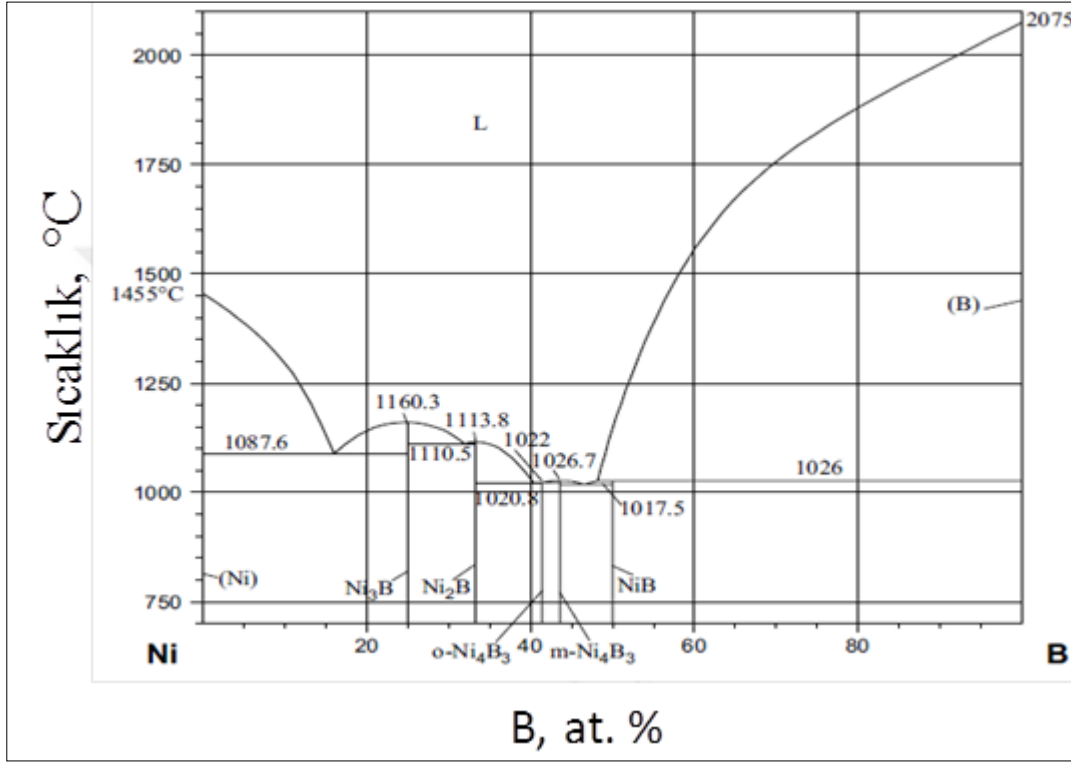


Şekil 2.4 : Ti-B faz diyagramı [5].

2.1.3 Nikel borür

VIII B grubu elementleri yapılarında at. % 1'in altında bor çözebilmekte ve çözebildikleri limitin üzerinde metalce zengin bor intermetalikleri yapmaktadırlar. Borca zengin intermetalikler ile metal fazı, ötektik reaksiyon sonucu metale oranla daha düşük ergime sıcaklığına sahip çift fazlı bir yapı oluşturmaktadır [13]. VIII B grubunda bulunan nikel yapısında Ni-Ni₃B ötektik sıcaklığında at. % 0,29 B çözebilmektedir. Borun yapıda daha yüksek olması durumunda Ni₃B fazı oluşmaktadır. Orthorombik yapıya sahip Ni₃B ilk olarak 1950 yılında tanımlanmıştır [14]. Bu tarihten sonra Nikel-Bor alaşımları üzerine yapılan çalışmalar ve ticari kullanımların çoğunluğu Ni₃B ve Ni-Ni₃B yapısı üzerinedir. Nikel Borürlerin kullanım alanları ve üzerine yapılan çalışmalar yüksek sertliği, korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımı, katalitik özellikleri temellidir ve endüstride özellikle katalizör, kaynak dolgu malzemesi ve deoksidan olarak kullanılmaktadır. Nikel bazlı bor alaşımlarının kap ve saat kordonu olarak kullanıldığı da bilinmektedir [16], [17], [20], [21], [22].

Nikel-Bor faz diyagramı ilk olarak Teppa [20] tarafından termodinamik yaklaşımla oluşturulmuştur. Sonrasında Campbell tarafından termodinamik veriler ile oluşturulan denge diyagramı ile farklılıklar göstermektedir. Ni_2B ve o- Ni_4B_3 arasındaki ötektik sıcaklığı o- Ni_4B_3 'ün ergime sıcaklığından daha yüksek olarak gösterilmiş ve ötektik yapı o-o- Ni_4B_3 'den daha az bor içerecek şekilde kaymıştır. Bu yüzden Teppa tarafından yapılan çalışma daha yaygın kabul görmektedir.



Şekil 2.5 : Ni-B faz diyagramı [20].

Şekil 2.5'de verilen faz diyagramından da görüldüğü üzere nikel bor ikili sisteminin dört ötektiği ve beş tane intermetalik yapısı bulunmaktadır. Ni-B ikili sistemindeki yapılara ait kristalografi özellikleri çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Ni-B ikili sistemindeki yapıların kristalografik özellikleri [20].

Faz	Kristal Yapı	Uzay Grubu
Ni	Yüzey Merkezli Kübik	Fm3m
Ni ₃ B	Ortorombik	Pnma
Ni ₂ B	Tetragonal	I4/mcm
Ni ₄ B ₃ (o)	Ortorombik	Pnma
Ni ₄ B ₃ (m)	Monoklinik	Pnma
NiB	Ortorombik	Cmcm
B	Rhombohedral	R-3mr

2.2 Metal Borür Sentez Yöntemleri

Metal borürlerin üretiminde çok farklı yöntemler kullanılabilmesine rağmen endüstrinin ihtiyacına cevap verebilen yüksek saflıkta metal borür üretim yöntemleri sınırlıdır. Literatürde metal borürlerin üretiminde genel olarak pirometalurjik yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Pirometalurjik borür üretim yöntemlerinde yüksek saflıkta metal borür eldesi yapıdaki karbür ve oksit kalıntıları nedeniyle ek saflaştırma adımları gerektirmektedir. Genel olarak metallerin bor atomuna afinitelerinin silis ve karbona afinitelerinden yüksek olması metal borür üretimini kolaylaştırmakta ve metal borürleri üretiminde bu itici faktörden yararlanılmaktadır. Metal borür üretimi; elementel fazlardan direkt olarak, karbotermik, metalotermik redüksiyon ile oksitli bileşiklerden, gaz fazından hidrojen ile redüklenerek ve ergimiş tuzlar kullanılarak elektrokimyasal olarak yapılabilmektedir [21] - [25].

2.2.1 Elementel fazlardan direkt borür sentezi

Elementel bor ve saf metallere başlanarak metal borür üretimi en yaygın metal borür üretim tekniklerindendir. İleri teknoloji malzemeleri olan metal borürlerden birçok uygulamada yüksek safiyet istenmektedir. Bor içerisindeki uçucu safsızlıklar proses sırasında sistemi terk ettiğinden bu yöntemde metal borür safiyetini genellikle kullanılan metalin saflığı belirlemektedir. Üretimde potadan gelebilecek safsızlıkların önüne geçebilmek için genellikle BN'den imal edilmiş potalar kullanılmaktadır. Metal borür üretimi koruyucu atmosfer altında yapılmakta, hidrojen atmosferi altında çalışılarak yapıya oksijenin girmesi engellenebilmektedir [26]. Elementel malzemelerden başlanarak borür üretiminin en büyük dezavantajı uçucu metallerin borürlerinin üretiminde buharlaşma kayıpları nedeniyle arzu edilen stokiometrinin yakalanamamasıdır. Prosesin nihai ürün üretim prosesleri sıcak ekstrüzyon vb. proseslerle birleştirilmesi ile kullanım amacına göre nihai kullanım formu oluşturulmuş ürün eldesi mümkündür [26].

Elementel başlangıç malzemelerden metal borür üretiminde kullanılan prosesler ve proses şartları çizelge 2.4'de verilmiştir.

Elementel bor ve metal kullanılarak metal borür üretiminde birlikte ergitme, sinterleme ve sıcak ekstrüzyon yanında düşük miktarda ihtiyaçlar için mekanik alaşımlama da kullanılmaktadır. Mekanik alaşımlamada bilyeler arasında kalan tozlar soğuk kaynak yaparak katı eriyik oluşturmakta, 80 saat gibi uzun süreler sonucunda

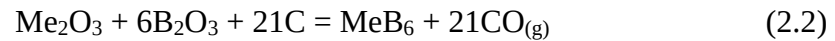
da nihai faz eldesi gerçekleşmektedir. Proses süresinin uzunluğu nedeniyle kitlesel metal borür üretiminde tekno-ekonomik bir yöntem değildir [28].

Çizelge 2.4 : Elementlerinden MeB_x üretimi [27].

Proses	Reaksiyon	Sıcaklık (°C)	Süre
Birlikte Ergitme	$Me_S + B_{S,K} \rightarrow MeB_S$	1200-3000	5-40 dak.
Sinterleme	$Me_K + B_K \rightarrow MeB_K$	1300-2050	10-30 dak.
Sıcak Ekstrüzyon	$Me_{S,K} + B_{S,K} \rightarrow MeB_K$	1350-2850	30 sn.

2.2.2 Karbotermik redüksiyon ile metal borür üretimi

Oksit esaslı malzemelerden başlayarak karbotermik redüksiyon ile metal borür üretimi en yaygın metal borür üretim yöntemlerinden birisidir. Oksitlerden indirgeme reaksiyonları endotermik reaksiyonlardır ve bor bileşikleri için genellikle 1400 °C'nin üzerinde gerçekleşmektedir. Karbotermik redüksiyonda üretim hızını arttırmak için genellikle oluşum sıcaklığının yaklaşık 500 °C üzerinde çalışılır. CrB₂ üretiminde ergime sıcaklığının düşük olmasından ötürü daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmekle birlikte diğer diborürler ve hegza-borürlerin ergime sıcaklıklarının 2000 °C'nin üzerinde olmasından dolayı bu sıcaklıklarda üretilebilmektedirler. Karbotermik redüksiyonla metal borür üretim reaksiyonları üç ana tiptedir [23], [29], [30], [31], [32]:



Karbotermik redüksiyonda genellikle elektrik direnç, indüksiyon ve ark fırınları kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda düşük buharlaşma entalpisine sahip bor bileşiklerinin buharlaşarak bor kaybına sebep olması ve nihai ürünün karbon ve bor karbür ile kirlenmesi karbotermik redüksiyonun en büyük dezavantajlarıdır [23], [26], [32], [33], [34].

Karbotermik redüksiyonda ucuz B₄C'e ulaşımı olan üreticiler metal borürlerin üretiminde redükleyici olarak B₄C'ü yaygın olarak tercih etmektedirler [23], [26], [30], [35].



2.2.3 Metalotermik redüksiyon ile metal borür üretimi

Metalotermik yöntemde, alüminyum ve magnezyum gibi oksijen afinitesi yüksek metal tozları kullanılarak metal/ametal oksitlerinden redüksiyon ile metal ve metal alaşımları üretilmektedir. Metalotermik redüksiyon ile metal borür üretiminde genellikle reaksiyon sıcaklığının 3000 °C üzerine çıkması nedeniyle metal borür ergimekte ve bulk formda üretilmektedir. Çok hızlı ve basit bir yöntem olan metalotermik redüksiyonda proses kontrolünün zorluğu nedeniyle oksit içermeyen homojen malzeme eldesi zordur. Bu yöntemde redükleyici olarak oksitlerinden ve cüruflardan ayrıştırmanın kolaylığı nedeniyle genellikle magnezyum tercih edilmekte bu da maliyeti arttırmaktadır [27], [29], [36], [37].



2.2.4 Kimyasal buhar biriktirme ile metal borür üretimi

Gaz fazdan üretim gaz halindeki bor ve metal bileşiklerinin (genellikle klorürlü bileşikler) redükleyici ile reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Kimyasal buhar biriktirmede metal ve bor kaynağı olarak yaygın olarak MeCl_4 ve BCl_3 , redükleyici olarak genellikle hidrojen kullanılmaktadır [25]. CVD bir düşük sıcaklık üretim tekniğidir ve çok saf ürünler üretilebilmektedir. Bu teknik daha çok ince film kaplamaları üretmeye yöneliktir ve karmaşık düzenekleri içermektedir. Genellikle araştırmacıların kullandığı reaksiyon 2.6'daki gibidir [25].



Sıcaklık, basınç ve reaktanların gaz debisi ürünlerin kompozisyonu ile yapısını etkileyen temel süreç parametreleridir. Birikme oranı genellikle artan hidrojen miktarı ve sıcaklıkla artış göstermektedir [25], [27], [38].

2.3 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Redüksiyon

2.3.1 Metaloksitlerden metal üretim yöntemleri

Oksitli ve sülfürlü bileşiklerden direkt metal üretimi ve saflaştırılmasında elektrokimyasal yöntemler ilk olarak İngiliz kimyacı H. Davy tarafından 1807 yılında sodyumun NaOH 'dan (Na_2O) eldesi ve aynı zamanlarda Davy'nin teknisyeni olarak çalışan Michael Faraday'ın elektroliz çalışmaları ile başlamıştır [1], [39]. 19. Yüzyılın sonunda ABD'li C.M Hall ve Fransız P.L.T. Heroult kriyolit-alümina karışımını

elektrolit olarak kullanarak ergimiş tuz elektrolizi ile alüminyum oksitten alüminyum üretmeyi başarmışlardır [39] - [41]. Bu gelişmelerden sonra ergimiş tuz elektroliz yöntemi hızla gelişmiş ve birincil metal üretimi (Al, Mg, Na, K, Li), alaşım üretimi elektrolitik rafinasyon (Al, Cd, Mg), nadir toprak metallerinin üretimi, elektronik atıklardan metal kazanımı, nükleer atıkların bertarafı gibi pek çok alanda kullanılmaya başlamıştır [9], [40]. Çoğu metal ve bileşiklerinin tuzlarından üretimi ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile mümkün olmakla birlikte, ergimiş tuz elektrolizi ile kitlesel metal üretimi sadece reaktif metaller ve özel bileşikler ile sınırlıdır [40], [42] .

Alkali ve toprak alkali halejenürler yüksek negatif oluşum serbest enerjileri nedeniyle sahip oldukları yüksek parçalanma voltajından dolayı ergimiş tuz elektroliz proseslerinde elektrolit olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bu tip elektrolitler yüksek iyonik iletkenlikleri ve düşük viskoziteleri ile de proseste sıcaklık kontrolünü kolaylaştırmakta ve enerji kaybını azaltmaktadır [42].

Genel olarak ergimiş tuz elektroliz proseslerinde kullanılacak elektrolitlerin sahip olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir;

- Yüksek parçalanma voltajı
- Düşük fiyat
- Düşük buhar basıncı
- İyi çözünürlük
- Düşük korozivite
- Düşük viskozite
- Yüksek iyonik iletkenlik
- Düşük ergime sıcaklığı

Ergimiş tuz elektrolizinde çalışma sıcaklığının belirlenmesinde elektrolitlerin ergime noktaları/sıcaklık aralıkları büyük önem arz etmektedir. Genellikle tek bir tuz yerine elektrolitin çalışma sıcaklığını düşürmek için tuzların ikili, üçlü karışımları kullanılabilir. Elektrolitler, anyonları yeterince çözebilmeli, hızlı difüzyona izin verebilmelidir. CaCl_2 ve BaCl_2 yüksek O^{2-} difüzyonu sağlaması nedeniyle elektrolit olarak yaygın olarak kullanılan tuzlardan birkaçıdır [43], [44].

Oksit ve sülfürlerin ergimiş tuz ortamında redüksiyonun gerçekleşmesi için gerekli teorik potansiyelin belirlenmesinde Denklem 2.8 kullanılmaktadır [42], [45], [46].

$$E^\circ_{\text{reaksiyon}} = -\Delta G^\circ / nF \quad (2.7)$$

E° = Reaksiyonun standart oluşum potansiyeli

ΔG° = Gibbs Serbest Enerji Değişimi

n= Elektron sayısı

$F = \text{Faraday sabiti (96485 C/mol)}$

Ergimiş tuzların iyi inorganik çözücü olmaları hücre malzemesi ve elektrot seçiminde kısıtlayıcı olmaktadır. Proseste kullanılacak hücre ve elektrotların elektrolit ile reaksiyona girerek çözünmemesi, yüksek sıcaklık ve yüksek koroziviteye dayanıklı olması gerekmektedir. Bu nedenle hücreler genellikle oksidasyon dirençleri yüksek, paslanmaz çelik, inconel, alümina ya da magnezyum oksit gibi refrakter malzemelerden ya da grafitten üretilmektedir. Anot olarak ise genellikle farklı özelliklerde üretilen karbon esaslı malzemeler tercih edilmektedir [40], [42], [45], [47], [48].

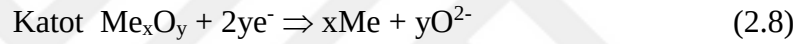
Ergimiş tuz elektroliz prosesleri ile daha çok reaktif metaller ve bileşiklerin üretimi yapıldığından yüksek sıcaklıkta, üretilen malzemenin havadaki oksijenle reaksiyona girmesi ve safiyetinin düşmemesi için koruyucu atmosfer altında çalışmak gerekmektedir.

Endüstriyel olarak en yaygın kullanılan ergimiş tuz elektroliz yöntemi Hall-Heroult Prosesi kullanılarak Alüminyum üretimidir. Alüminyum oksit hammadde ile başlanılan bu yöntemde, elektroliz kriyolit tabanlı florürlü elektrolit içerisinde gerçekleştirilmektedir. Hücre potansiyeli 960°C 'de 1,19 V olmasına rağmen direnç kayıpları ve anodik fazla voltaj da eklendiğinde proses 4,0 - 4,6 V aralığında gerçekleşmektedir. Enerji tüketimi bir kilogram alüminyum için 12,9 - 13,5 kWh seviyesinde gerçekleşmektedir [39], [40], [41], [45].

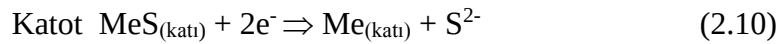
Bir diğer ticari ergimiş tuz elektrolizi ile metal üretim prosesi de magnezyum üretimidir. Deniz suyunda bulunan magnezyum kalsiyum oksit ilavesi ile magnezyum hidroksit olarak çöktürülüp filtre edilmekte ve hidroklorik asit ile magnezyum klorüre dönüştürülmektedir. %25 MgCl_2 - %15 CaCl_2 - %60 NaCl içeren elektrolitte $700-750^{\circ}\text{C}$ 'da 2,52 V hücre potansiyelinde magnezyumun elektrokimyasal redüksiyonu gerçekleştirilmektedir. Grafit anot ve katot kullanılan bu sistemde, direnç kayıplarıyla sıvı halde magnezyum üretimi 4,5 - 7,2 V'da $0,4 - 0,7 \text{ A/cm}^2$ akım yoğunluklarında gerçekleştirilmektedir. Bir kilogram magnezyum üretimi için kullanılan enerji bu sistemde 10,5 - 18 kWh mertebelerindedir. Sistemden çıkan klor gazı, ön işlemler için gerekli hidroklorik asit üretiminde kullanılmaktadır [40], [49].

1990'ların sonunda Cambrige üniversitesinde Z. Chen ve arkadaşları yüksek sıcaklık ergimiş tuz elektrolizi olan FFC Cambrige Prosesi katı haldeki oksit yapıların

elektrokimyasal olarak metale indirgenebileceğini ortaya koymuştur. FFC Cambrige Prosesinde katodik reaksiyonda metal oksit elektron alarak parçalanmakta ve indirgenmiş metal ile oksijen iyonu ortaya çıkmaktadır. Anodik reaksiyonda ise elektrolit içindeki oksijen iyonu karbon ile birleşerek karbon monoksit ve karbon dioksit oluşturmaktadır. Titanyum dioksitten, metalik titanyuma giden indirgeme reaksiyonun kalsiyum klorürün kimyasal parçalanması veya yapıya dışardan ilave edilen kalsiyum oksit ile titanat yapısı oluşturması üzerinden ilerlediği ve kalsiyotermik indirgeme etkisi farklı çalışmalarla ortaya konmuştur. FFC Cambridge prosesinin geliştirilmesi ile metal oksitlerin elektrolit içerisinde ergime ve çözünmesine gerek olmadan üretimlerinin mümkün olduğunun anlaşılması üzerine özellikle yüksek ergime sıcaklığına sahip Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, W vb. metallerin ergimiş tuz elektrolizi ile üretimleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Oksitli bileşiklerin elektro-redüksiyonunda anot ve katot reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde gerçekleşmektedir [39], [44], [50].



Sülfürlü bileşiklerden başlanarak direkt elektrokimyasal metal üretimi özellikle ana üretim cevherleri sülfürlü bileşikler olan bakır (Cu_2S , CuFeS_2), tungsten (WS_2), molibden (MoS_2), ve antimon (Sb_2S_3) gibi demir dışı metallerin üretimi üzerine yoğunlaşmıştır [51] - [57]. Sülfürlü bileşiklerin elektro-redüksiyonunda anot ve katottaki reaksiyonlar aşağıda verildiği şekilde gerçekleşmektedir [52],[57].



Sülfürlü bileşiklerin ergimiş tuz elektrolizi ile redüksiyonunda, oksitli bileşiklerin redüksiyonunda anotta CO, CO_2 emisyonuna olanak veren grafit anot, sülfürlü bileşiklerin elektrolizinde inert davranmakta ve geleneksel proseslerin önemli bir problemi olan CO, CO_2 ve SO_2 gibi zararlı gaz emisyonunu ortadan kaldırmaktadır [52], [53], [57].

Farklı metal ve bileşiklerin elektrokimyasal üretimi bu yöntem üzerinden gerçekleştirilmiştir. Nikel oksitten bu yöntemle metalik nikel üretiminin mümkün olduğu O. Suzuki ve arkadaşları [58] tarafından ortaya konmuştur. Ancak kalsiyum

klorür elektrolitin parçalanma voltajının 3,1 V olması ve elektrolitin direncinin yüksekliği nedeniyle sistemden geçen akımın düşük oluşu en hızlı oluşan nikel için bile 3 saati bulan reaksiyon süresi gerekmektedir. Aynı redüksiyon süresi 2 g titanyum için 16 saati bulmakta, akım verimi en yüksek % 40'a çıkmakta ve oksijen miktarı en düşük 2000 ppm'e inmektedir.

Titanyumun oksitli bileşiklerinden redüksiyonunda, muhtemelen titanyumun oksijene olan yüksek afinitesi nedeniyle oksitli elektrolitler ile yapılan çalışmalara rastlanılmamıştır. Çoğu yalıtkan olan metal oksitlerde iletkenlik, elektroliz başlangıcında iletken toz ara yüzeyinde meydana gelen non-stokiyometrik iletken fazın oluşumu ile gerçekleşmektedir. Üretimi üzerine en çok çalışılan yalıtkan titanyum dioksitin redüksiyonu akım verilmesi ile oluşan iletken TiO_{2-x} non-stokiyometrik magnelli fazları ve oluşan düşük değerli oksitleri üzerinden ilerlemektedir. Mikroyapı kinetik araştırmaları redüksiyon hızının sadece elektrokimyasal reaksiyon veya difüzyona bağlı olmadığını, kalsiyumlu ara bileşiklerinin oluşumuna da bağlı olduğunu göstermiştir. $CaTiO_3$ oluşumu TiO_2 'nin $CaCl_2$ içerisinde redüksiyon hız ve verimini önemli derecede arttırdığından elektroliz öncesinde CaO ve TiO_2 'nin karıştırılması ve yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile perovskit üretilip redüksiyon hızları arttırılmaya çalışılmaktadır [44]. TiO_2 'nin redüksiyonu üzerine çalışmalar yapan Wang ve arkadaşları [59] sabit voltaj altında yaptıkları çalışmalar sonucunda TiO_2 'nin 2 adımda indirgendiğini ($TiO_2 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$) ileri sürmüşlerdir. Schwandt ve arkadaşları [60] ise yine sabit voltaj altında daha ayrıntılı yaptıkları çalışmalarda TiO_2 'nin 4 adımda redüklendiğini iddia etmişlerdir. İlk adımda TiO_2 'nin Ca^{2+} ile reaksiyona girerek düşük değerlikli oksitleri ve perovskitleri oluşturduğunu, daha sonra düşük değerlikli oksitlerin Ca^{2+} ile reaksiyon sonucu TiO 'yu oluşturduğunu ve perovskit oluştuğunu iddia etmişlerdir. TiO ve $CaTiO_3$ 'ün reaksiyonu sonucunda düşük değerlikli kalsiyum titanat ($CaTi_2O_4$) oluşmaktadır. Son aşamada ise $CaTi_2O_4$ elektrokimyasal olarak TiO 'ya ve daha sonrada TiO 'nun redüksiyonu ile titanyumun üretildiğini belirtmektedirler.

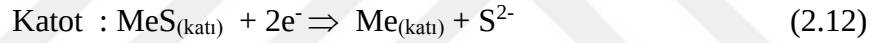
2.3.2 Ergimiş tuz elektrolizi ile metal sülfürlerden metal üretimi

Demir dışı metal cevherlerinin büyük çoğunluğunu sülfürlü cevherler oluşturmaktadır. Konvansiyonel yöntemlerle sülfürlü cevherlerden metal üretimi ilk yatırım maliyeti, işletme maliyeti ve sera gazı salınımı yüksek prosesler ile yapılmaktadır. Geleneksel

yöntemlerle üretim esnasında çevreye salınan SO₂ büyük çevresel problemlere sebep olmaktadır. Metal ve elementel sülfürün eş zamanlı kazanımına olanak sağlayan teknolojilerin geliştirilmesi sürdürülebilir metal üretimi ve doğal yaşam için çok önemlidir.

Düşük teorik enerji gereksinimi nedeniyle sülfürlü cevherlerden elektrokimyasal yöntemlerle metal üretimi ticari olarak uzun yıllar ilgi odağı olmuştur. Birçok metal sülfürün teorik parçalanma voltajı metal klorür ve metal oksitlerinden oldukça düşüktür. Buna rağmen geçiş metallerinin sülfürlü bileşikler ergimiş halde çok yüksek elektronik iletkenliğe sahip olduğundan saf sülfürlü bileşiklerinden ergimiş tuz elektroliz ile üretilenmemektedirler. Akım verimini düşüren, çok fazla enerji tüketimine neden olan kısa devre meydana gelmektedir. Bu problem ergimiş metal sülfürlerin iyonik eriyikler ile karıştırılması ile oluşturulan ergiyikler üzerinden elektrolizinin yapılması ile aşılmaya çalışılmaktadır [45], [52], [55].

Sülfürlü bileşiklerin elektro-redüksiyonunda anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [52], [53], [57].



Oksitli bileşiklerinin ergimiş tuz ortamında redüksiyonunda kullanılan grafit anotta CO, CO₂ salınımı gerçekleşirken, grafitin sülfür ile reaksiyona girmemesi sülfürlü bileşiklerin elektrolizinde zehirli sülfürlü gaz emisyonunu ortadan kaldırmaktadır. Özellikle ana üretim cevheri sülfürlü bileşikler olan bakır, çinko, kurşun, molibden, antimon ve tungsten gibi metallerin ergimiş tuz içerisinde elektrokimyasal redüksiyonları üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır [51], [52], [57], [61].

Antimon üretiminde SO₂ ve CO₂ emisyonuna izin vermeyen, metalik antimon ve elementel kükürdün eş zamanlı üretimi için ergimiş tuz elektrolizi ile üretimi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Antimon sülfürden ergimiş tuz elektrolizi ile antimon üretiminin farklı elektrolitler (Na₂S-Sb₂S₃, NaCl-KCl-Na₂S, Sb-Sb₂S₃) kullanılarak yapılan çalışmalar dikkat çekicidir. Antimon sülfür (550 °C) ve antimonun (630 °C) ergime sıcaklığının düşük olması nedeniyle redüksiyon sıcaklığında sıvı formda olmaları, sülfürlü yapılardan başlayarak tek adımda hızlı metal üretimine olanak sağlamaktadır. Sülfürlü bileşikler yarı iletken özellik göstermekte ve bu özelliklerinden dolayı özellikle güneş pillerinde ince film kaplama şeklinde kullanımı

üzerine çalışmalar yapılmaktadır [62], [63]. Antimon sülfürün sahip olduğu bu özellik elektrokimyasal redüksiyonunda ortaya çıkan en önemli problemlerin kaynağını oluşturmaktadır. Sülfürlü fazların yarı iletken olması nedeniyle yüksek elektronik iletkenlikten dolayı gerçekleşen kısa devre ve yan reaksiyonlar nedeniyle akım verimleri düşük gerçekleşmektedir [61], [64], [55]. Sadoway ve arkadaşları [65] Sb_2S_3 elektrokimyasal redüksiyonu için $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{S}$ elektroliti içerisinde $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sıcaklık ve 500 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda çalışmışlar ve 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda $1,5\text{ kWh/kg}$ enerji tüketimi ile antimon üretiminin mümkün olduğunu görmüşlerdir. Qu ve arkadaşları [66] ise pelet haline getirdikleri Sb_2S_3 bileşiklerini $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de NaOH elektrolitinde redüklemişler ve % 90 akım veriminde toz antimon üretmişlerdir.

2.3.3 Ergimiş tuz elektrolizi ile bileşik üretimi (metal borür sentezi)

Günümüzde çevresel, kontrollü ve daha verimli üretim teknolojilerine geçiş her alanda büyük bir hızla devam etmektedir. Özellikle son yıllarda pirometalurjik üretim yöntemleri üzerindeki sera gazı emisyon baskısının da etkisiyle yüksek sıcaklık metal ve bileşiklerinin üretiminde elektrokimyasal üretim teknikleri öne çıkmaya başlamış ve metal, alaşım üretimleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

Elektrokimyasal borür sentezinin diğer üretim yöntemlerine göre başlıca avantajları; düşük kurulum maliyeti, kontrollü üretim, birikme hızında klasik elektrokimyasal borlamadan farklı olarak difüzyon bariyeri engelinin olmaması olarak sayılabilir. Ergimiş tuz elektrolizi ile borür sentezi akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrolit bileşeni, parametreleri değiştirilerek farklı stokiometri ve formda yapılabilir.

Ergimiş tuz banyolarının kullanımı ile elektrokimyasal metal borür sentezi ilk olarak L. Andrieux tarafından 1929 yılında yapılmaya başlamıştır ve nihai borür yapısını oluşturan bileşenlerin taban malzeme üzerine istenilen stokiometride biriktirilmesine dayanmaktadır [21], [46], [67].

G. Kaptay ve S. A. Kuznetsov [21] borürlerin elektrokimyasal olarak üretimini ikiye ayırmıştır: Metalik taban malzemeler üzerinde sadece bor veya istenilen borür yapısında yer alan bor ve metalin birlikte redüksiyonu,

Elektrokimyasal borür sentezine ilişkin termodinamik ve kinetik esaslı olmak üzere iki farklı yaklaşım öne sürülmüştür;

- Termodinamik kontrollü borür sentezi, borür yapısındaki diğer bileşenin standart potansiyellerinin yakın olduğu ($\Delta E^\circ \leq 0,2V$) koşullarda gerçekleşmektedir. Termodinamik kontrollü borür oluşumu bileşenlerin potansiyellerinden daha pozitif bir potansiyelde gerçekleşmektedir. Bileşenlerin potansiyellerinin birbirine yakın olması nedeniyle borür tozları uygulanan akım yoğunluğundan bağımsız çok farklı stokiometrilere üretilmektedir.
- Kinetik kontrollü borür sentezi ise termodinamik kontrollünün tersi şeklinde, borür yapısındaki bileşenlerin potansiyellerinin birbirinden uzak olduğu ($\Delta E^\circ \geq 0,2V$) koşullarda oluşmaktadır. Kinetik kontrollü borür sentezinde kompozisyon, potansiyel farkından bağımsız olup, akım yoğunluğuna ve elektrolitteki elektropozitif potansiyele sahip bileşenin iyon konsantrasyonuna bağlıdır.

Elektrokimyasal metal borür sentezinin termodinamik kontrollü olduğu açıklanan kinetik ve termodinamik yaklaşımdan net olarak görülmektedir. Me_xB_y denge sentez potansiyelinin belirlenebilmesi için gerekli formül Denklem 2.14’de verilmiştir [21]:

$$E_{Me_xB_y} = E_{Me}^{inert} + \frac{-\Delta_f G_{Me_xB_y}^o + x.n.F.(E_B^{inert} + E_{Me}^{inert})}{(x.n + y.m).F} \quad (2.14)$$

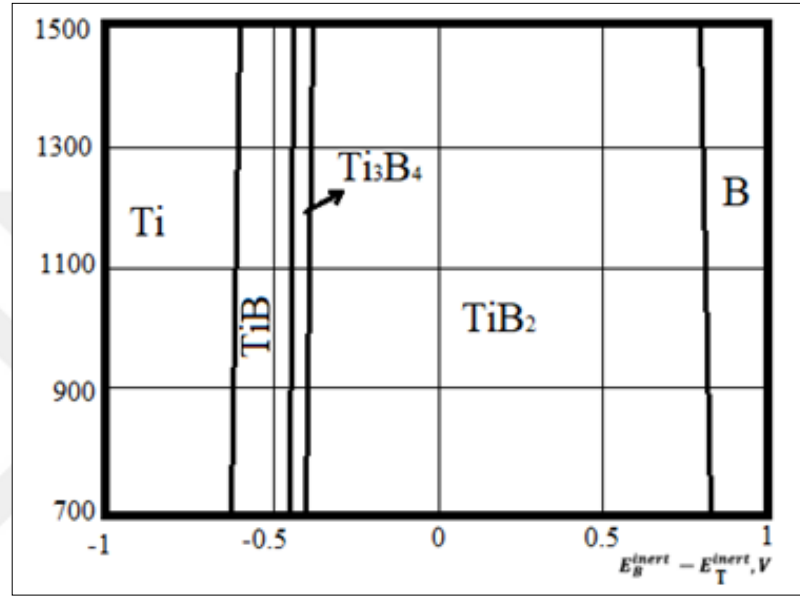
n, m = iyon değeri

E^{inert} = Bor ve metalin inert katot üzerindeki indirgenme potansiyeli

Borürlerin birlikte sentezlenmesi stabil veya stabil olmayan stokiometrilere gerçekleştirilebilmektedir. Denklem 2.14’de hesaplanan borür oluşturma potansiyelinin daha elektropozitif potansiyele sahip bileşenin birikme potansiyelinden daha pozitif olması halinde geniş akım yoğunluğu aralığında stabil borürlerin oluşumu gerçekleşmektedir. Buradan hareketle daha elektronegatif olan borür yapısının oluşumunun daha az olacağını söylemek mümkündür. Elektronegatif borür yapılarının oluşumu akım yoğunluğunun artırılması ile artırılabilir. Stabil stokiometrilere sentezi limit akım yoğunluğunun altında kalınarak elde edilebilmektedir.

G. Kaptay ve arkadaşları [21], elektrokimyasal borür sentezinde uygun potansiyel ve sıcaklık uygulandığında tercihi olarak sırasıyla hangi denge fazlarının oluşacağını

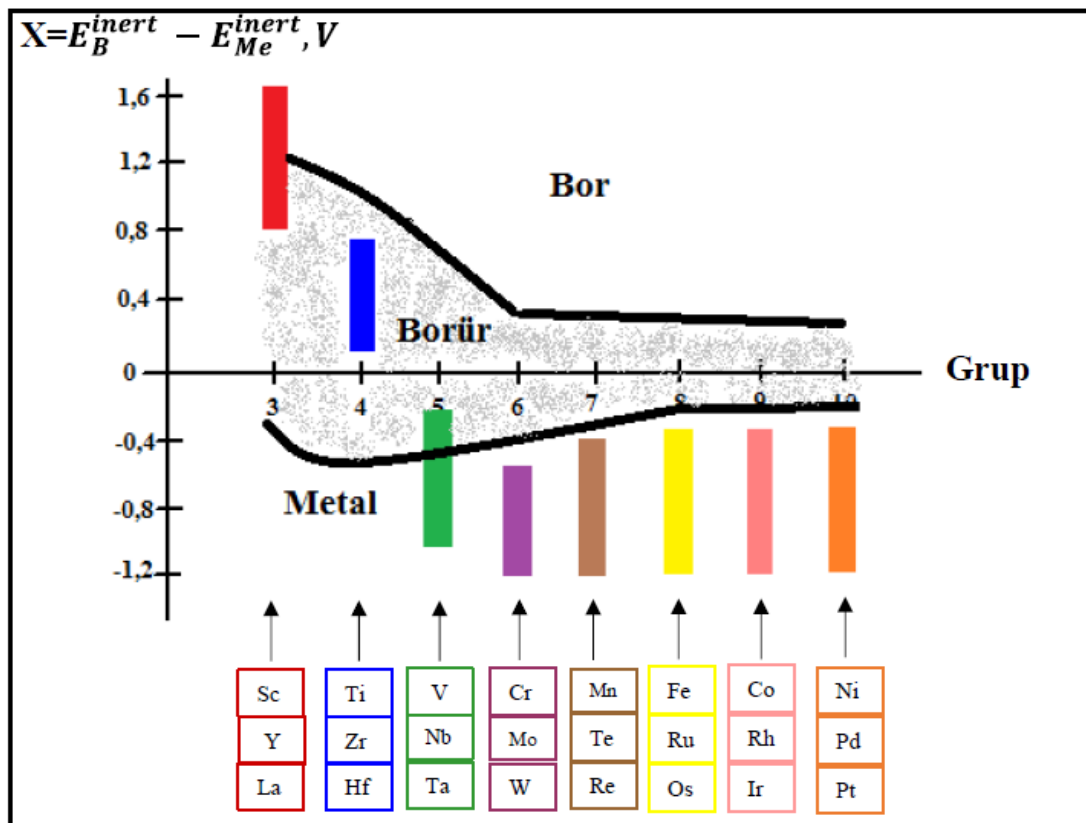
gösteren ‘Denge Elektrokimyasal Sentez Diagramları’ (DES) geliştirmiştir. Denge Elektrokimyasal Sentez (DES) diagramı titanyum-bor ikili sistemi için NaCl-KCl-NaF-K₂TiF₆-KBF₄ ergimiş tuz sistemi için verilmiştir. Bu diyagram farklı ergimiş tuzlar için temel olarak geçerli olmakla birlikte bor ve metalin redüksiyon potansiyelleri arasındaki fark tuz bileşimi ve sıcaklığa bağlı olduğundan ötürü biriktirilecek fazın değiştirilmesi mümkündür. Bu diyagramlar, hemen hemen her türlü ergimiş tuz için geçerlidir.



Şekil 2.6 : Ti-B Denge Elektrokimyasal Sentez (DES) diagramı [21].

B ve Ti için oluşturulan ikili DES diagramı şekil 2.6 da görülmektedir. Diyagramda en geniş potansiyel aralığı ve en yüksek kimyasal kararlılığa sahip TiB₂ ilk oluşacak bileşiktir. G. Kaptay ve arkadaşları [21] termodinamik denklemlerle hesaplayarak bor ve aynı grupta yer alan metaller arasındaki en düşük ve en yüksek birikme potansiyeli farklarına göre(x parametresi) sentezlenecek borür fazlarını gösteren bir diyagram oluşturmuşlardır.

Geçiş elementlerinin borürlerinin ergimiş tuzlardan elektrokimyasal olarak sentezinde şekil 2.7’de de görüldüğü üzere, termodinamik hesaplamada X katsayısının yüksek artı değer alması durumunda bor öncelikli sentezlenecektir. Aynı şekilde X katsayısının yüksek negatif değer alması durumunda ise metal öncelikle sentezlenecektir.



Elektrokimyasal sentez yöntemleri partikül ve kaplama formunda metal borür üretiminde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Elektrokimyasal yöntemlerle üretilen metal borür bileşiklerinden en çok tercih edileni ve en çok çalışma yürütülen metal borürlerden biri titanyum diborürdür.

Titanyum diborür üretimi ilk defa L. Andrieux tarafından 1929 yılında elektrokimyasal olarak gerçekleştirmiştir. Kristalin veya toz yapıya sahip MgO , TiB_2MgF_2 , B_2O_3 , TiO_2 ve CaO , CaF_2 , B_2O_3 , TiO_2 bileşenlere sahip iki farklı elektrolitten $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de grafit katot üzerinde atmosfer kontrolüne ihtiyaç duymadan üretilmiştir. L. Andrieux bazik kalsiyum içeren elektrolit kullanarak TiB_2 'nin oluşum mekanizmalarını incelemiş ve ilk olarak kalsiyum metalinin redüklendiğini; daha sonra redüklenen kalsiyumun elektrolitte bulunan oksitli yapıları (TiO_2 ve B_2O_3 'ü) redükleyerek TiB_2 oluşumunu gerçekleştirdiğini belirtmiştir [21], [67], [68], [69]. Titanyumun elektrokimyasal borlanması üzerine çalışmalar yapan G. Kartal boraks elektroliti kullanımında elektrolitte bulunan sodyumun, borun redüksiyonunda kalsiyuma benzer rol oynadığını tespit etmiştir.

Metal borürlerin elektrokimyasal üretiminde sadece oksitli bileşenlerden oluşan, sadece halojenürlerden oluşan ve halojenür-oksit karışık bileşenlerden oluşan elektrolitler olmak üzere 3 farklı elektrolit sisteminin kullanıldığı görülmektedir.

Çizelge 2.5 : Toz TiB_2 'nin ergimiş tuz ortamında üretiminde kullanılan elektrolit bileşimleri ve deneysel parametreler [70].

Elektrolit	Akım Yoğunluğu [A/cm^2]	Sıcaklık [K]
$NaBO_2-TiO_2- LiBO_2 -(Li,Na)_2TiO_3$ Anot: Ti/TiB_2	0,008-2,32	1148-1198
$KCl- NaCl-KBF_4-K_2TiF_6$ Anot: $B_4C, TiC,$		993-1003
$NaOH- Na_3AlF_6-Na_2B_4O_7-TiO_2$	0,1-2,5	1173-1373
$NaCl- Na_3AlF_6-Na_2CO_3-Na_2B_4O_7- TiO_2$	1,5	1273
$KCl- NaCl-TiCl_3-KBF_4$	>0,3	973
$KCl- NaCl- K_2TiF_6-NaF- KBF_4$	0,1-0,5	1023 1073
$KF- LiF-B_2O_3-TiO_2$	0,1-0,8	973-1223
$NaF- LiF-KF-KBF_4-K_2TiF_6$	0,2-3	873-973
$Na_2B_4O_7-TiO_2$	0,01-2	1173
$K_2TiF_6- KBF_4- Na_3AlF_6$	>0,25	1223
$Na_3AlF_6)-(NaCl)-TiO_2-B_2O_3(Na_2B_4O_7$	0,25-1	1243

Katalizör, kaynak dolgu malzemesi vb. farklı alanlarda kullanılan kristalin ve amorf nikel borürler elementel hallerinden mekanik alaşımlama, yanma sentezi, sıvı bileşiklerinden kimyasal çöktürme, metalotermik redüksiyon, RF plazma ve elektrokimyasal yöntemlerle üretilmektedir [3], [71], [72], [73]. Nikel borürlerin elektrokimyasal üretim yöntemleri ile üretimi üzerine fazla çalışma olmadığı dikkat çekmektedir. Elektrokimyasal nikel borür üretimini ilk defa L. Andriex metal borürler üzerine 1929 yılında yaptığı çalışmalar ile göstermiştir. G. Kaptay ve S. A. Kuznetsov [21], 1999 yılında $NaCl-NaBF_4$ elektrolitini kullanarak yaptıkları çalışmalarda yüksek akım yoğunluklarında nikel borür üretiminin mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Peng ve arkadaşları[71] 2015 yılında $2Ni_3(BO_3)_2/B_2O_3$, $Ni_3(BO_3)_2/NiO$ ve $Ni_3(BO_3)_2/3NiO$ kompozit başlangıç malzemelerinden başlayarak $CaCl_2-NaCl$ 700 °C'de farklı Ni_3B ve Ni_2B partiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yaklaşık 1,2 mm kalınlığında hazırlanan peletlere 3.0 V hücre voltaj uygulanarak redüksiyonları gerçekleştirilmiştir.



3. GÖREV TANIMI

Metal borürlerin sahip olduğu önemli özellikler (yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek kimyasal kararlılık, yüksek elektrik ve termal iletkenlik, vb.) göz önüne alındığında, metal borürlerin anlamı ve önemi her geçen gün daha da artmaktadır. Dünyada endüstriyel metal borür üretimi için çok farklı üretim yöntemleri geliştirilmesine rağmen karbotermik ve metalotermik yöntemlerin hakim üretim teknolojisi olduğu görülmektedir. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajı ürünün karbür ve oksitlerce kirlenmesi yüzünden sonrasında ilave asitte temizleme adımları gerektirmesidir. İşlem adımlarının artması atık emisyonunu, maliyeti ve proses sürelerini arttırarak ürünün yaygınlaşmasını sınırlamakta ve potansiyel uygulama alanlarını kısıtlamaktadır.

Bu tez çalışmasında, kararlı oksit esaslı elektrolitlerle çevresel olarak zehirli gaz salınımı olmayan ve nispeten kısa sürelerde, endüstriyel olarak talep edilen kompozisyonlarda geçiş grubu metal borürlerinin (TiB_2 , Ni_3B) elektrokimyasal eldesinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlara ulaşmak üzere,

- Elektrolit olarak boraks kullanımında sodyumun rolünün belirlenmesi amacıyla; borür yapmayan Sb_2S_3 'ün boraks elektrolit içerisindeki redüksiyon mekanizmasının muhtemel reaksiyonlar ışığında tanımlanması, akım yoğunluğu, deney süresi vb. parametrelerin akım verimi ile antimon kazanım verimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi,
- Sıvı fazda Ni_xB üretimi amacıyla; NiO 'dan başlanarak boraks içerisinde galvanodinamik şartlarda Ni_xB üretimine ötektik sıcaklığın üzerinde Ni_xB 'nin sıvı fazda Nikelin ise katı fazda kalacağı $1200\text{ }^{\circ}C$ 'da akım yoğunluğu, süre ve Ni/B oranının etkisinin incelenmesi,
- Farklı boyutlarda toz TiB_2 üretimi amacıyla; TiO_2 'den başlanarak boraks içerisinde galvanostatik şartlarda TiB_2 üretimine elektrolit bileşimi, akım yoğunluğu ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi görev tanımı olarak belirlenmiştir.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, halojenür esaslı elektrolitler kullanılan ergimiş tuz elektroliz proseslerinden farklı olarak, çevresel kararlı oksit esaslı bir elektrolit olan boraks kullanılarak sülfürlü bileşiklerden metal ve oksitli bileşiklerden metal borür üretimine akım yoğunluğu, deney süresi, reaksiyon sıcaklığı, B/Me oranı gibi farklı parametrelerin etkisi sistematik olarak incelenmiştir.

Boraks elektrolitinin bileşeni olan, proste kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlarda görev alan bazik sodyumun, metal oksit ve metal sülfürlerin elektrokimyasal redüksiyonundaki rolü, borür oluşturmaya bir kaç metalden biri olan antimonun ergimiş tuz elektrolizi ile antimon sülfürden üretimi ile incelenmiştir.

Farklı borür yapılarının üretilebilirliğinin gösterilebilmesi için endüstride yaygın kullanılan, farklı yapı ve özelliklere sahip TiB_2 ve Ni_3B üretimi galvanostatik şartlarda gerçekleştirilmiştir.

4.1 Deneylerin Yapılışı ve Kullanılan Malzemeler

Deney şartları, kullanılan hammaddeler, üretilecek malzemeler, çevreye etkileri ve malzemelerin endüstriyel üretim şartları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir.

İlk grup deneyler antimon sülfürden başlanarak sodyumun boraks elektroliti içerisinde ergimiş tuz elektrolizindeki rolünün belirlenmesi için galvanostatik şartlarda, antimon ($630,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve antimon sülfürün ($550\text{ }^{\circ}\text{C}$) ergime sıcaklıkları dikkate alınarak $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılmıştır.

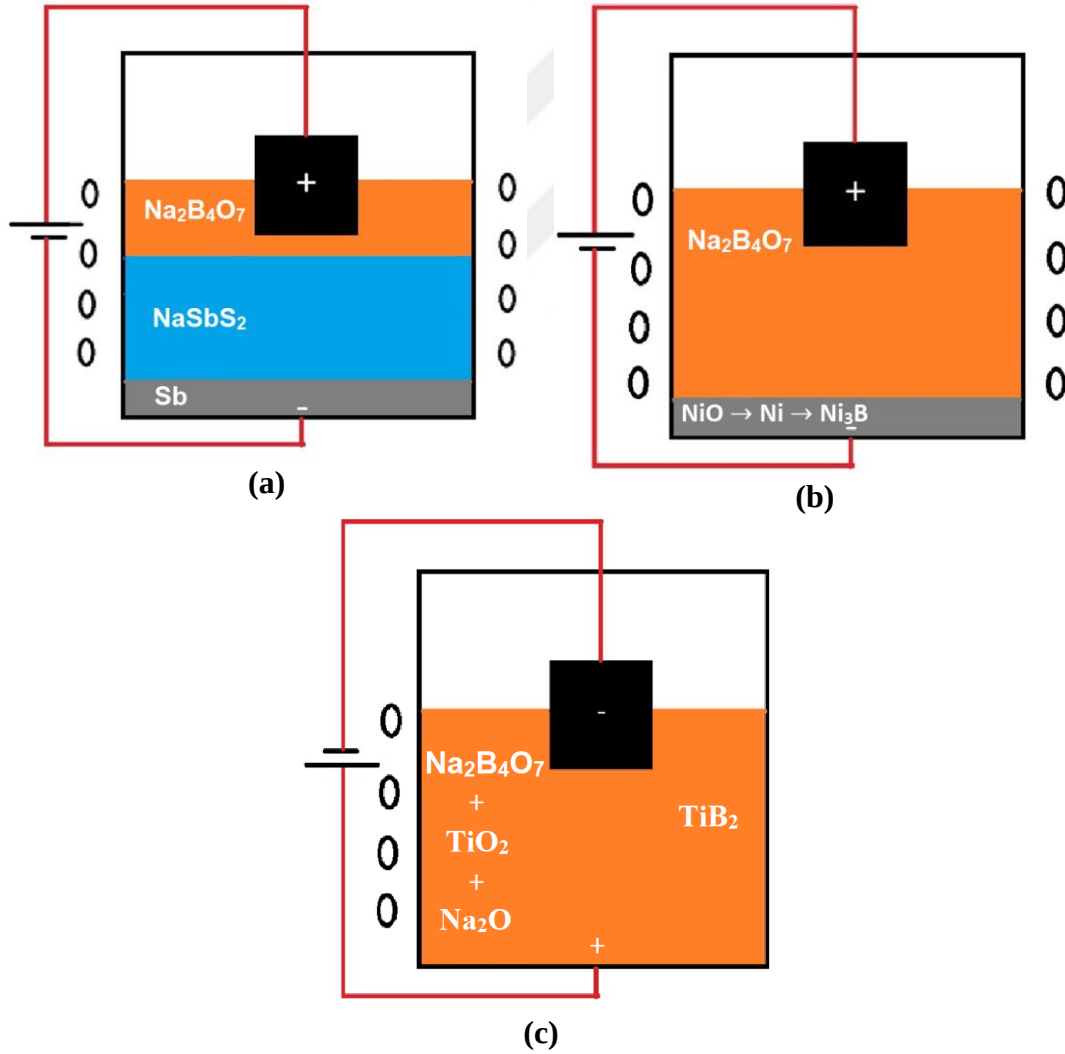
İkinci grup deneylerde tezin nihai amacını oluşturan farklı yapıda ve özellikte metal borür bileşiklerinin üretiminde, Ni_xB üretiminde NiO , TiB_2 üretimi amacıyla TiO_2 kullanılarak Ni_xB üretimi $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta, TiB_2 üretimi ise $800\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında galvanostatik şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal redüksiyon deneylerinde klasik 2 elektrotlu sistem kullanılmıştır. Deneylerde hücre olarak iç çapı 45 mm, yüksekliği 100 mm olan seramik kılıflı grafit pota kullanılmıştır. Grafit pota polarize edilerek aynı zamanda anot veya katot görevi

görmüştür. Katot ve anot konumu özellikle iletken/yarı iletken hammaddelerle çalışırken kısa devre oluşmaması için çok önemlidir. Hammaddelerin yoğunluklarına göre konumları hesaba katılarak anot konumu her deney için pota tabanından 2,5 cm yüksekte olacak şekilde sabit tutulmuştur. Deneylerde ısıtma 50 kHz frekansa sahip 30 kW gücünde orta frekanslı indüksiyon fırını (50 kHz, 40A) ile sağlanmıştır.

Sb ve Ni_3B üretim deneylerinde elde edilen ürünlerin ergime sıcaklıkları göz önünde bulundurularak grafit pota, TiB_2 üretiminde ise $10 \times 1 \times 100$ mm ölçülerinde titanyum katot olarak polarize edilmiş, Ni_xB üretiminde anot olarak 16 mm çapında grafit çubuk, TiB_2 üretiminde ise grafit pota kullanılmıştır.

Elektrokimyasal sentez deneylerinde kullanılan hücreler ve beslenen malzemelerin konumları Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 : Elektrokimyasal redüksiyon deneylerinde kullanılan reaksiyon hücrelerinin şematik gösterimleri a) Sb üretim sistemi b) Ni_3B üretim sistemi c) TiB_2 üretim sistemi.

Deneylerde, sıcaklık pota gövdesinden K-tipi termokupl ve elektrolit yüzeyinden lazer termometre ile ölçülmüştür. Elektrokimyasal metal/metal borür üretim deneyleri ve karakterizasyonunda kullanılan cihaz marka ve modelleri Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : Kullanılan cihazlar ve modelleri.

Cihaz	Marka / Model
Orta Frekans Redüksiyon deneylerinde İndüksiyon Fırını	Reterm
Doğru Akım Güç Kaynağı	Agilent 6683A (32V/160A İnstek PSS-2005 $\pm$ 0,001 A)
Veri Toplama Sistemi - Yazılım	Coda Locomotive
Işık Mikroskop	Olympus TGH – BH2
Lazer Termometre	Raytek ($\pm$ 1 °C)
X-ışınları analiz	Philips Xpert2
Taramalı elektron mikroskobu	JSM-7000F Model Field Emission SEM ve Oxford instrument INCA x-sight EDS ünitesi

Bulk formda üretilen Sb ve Ni₃B saf su ve alkol ile yıkanmış, toz formda üretilen TiB₂'ye ise üzerindeki oksit kalıntılarının giderilmesi için ek olarak HCl liçi uygulanmıştır. Liç işlemi 9,3 M HCl içerisinde, 25 °C sıcaklıkta 1/5 katı/sıvı oranı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Numuneler 105 °C' de kurutulduktan sonra metalografik işlemlere tabi tutulmuş, mikro yapıları ışık mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), içerdiği fazlar ise XRD kullanılarak incelenmiştir.

4.1.1 Çevrimsel voltametri (CV) deneyleri

Katot üzerinde gerçekleşen elektrot reaksiyonları çevrimsel voltametri kullanılarak belirlenmiştir. CV özellikle deneysel olarak oksitli bileşiklerden alaşım üretiminde, bileşiklerin redüksiyon potansiyellerinin tayininde kullanılmıştır.

Çevrimsel voltametri deneylerinde hücre olarak elektrokimyasal redüksiyon deneylerinde kullanılan grafit pota kullanılmıştır. CV deneylerinde sentez deneylerinden farklı olarak ısıtma rezistans dirençli elektrik fırını ile gerçekleştirilmiştir. Referans ve karşı elektrot olarak 8 mm çapında grafit elektrot, çalışma elektrodu olarak 1 mm çapında 10 mm uzunluğunda tungsten tel üzerine kaplanmış oksitli malzeme, güç kaynağı olarak ise Gamry PCI4/750TM marka potansiyostat kullanılmıştır.

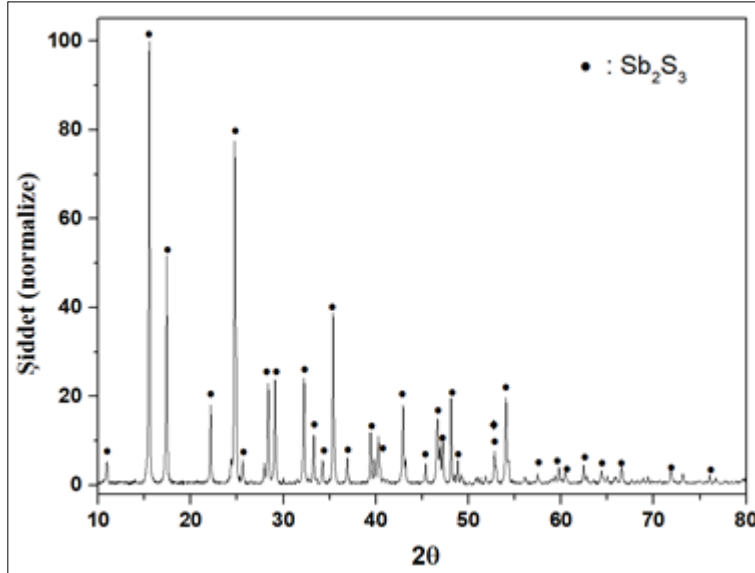
4.1.2 Sb₂S₃'ten Sb Üretimi

Antimon borür oluşturmayan birkaç metalden biridir ve üretimde kullanılan yaygın cevheri sülfürlü stibnittir (Sb₂S₃). Antimon, elektrokimyasal olarak redüklenen sodyum ile yer değiştirme reaksiyonu yaparak oda sıcaklığında kararlı olan NaSbS₂ (Na₂S.Sb₂S₃) fazını oluşturabilmektedir. Sülfürlü bileşiklerden elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile antimon üretimi boraksta yer alan sodyumun kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlardaki rolünün belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

Deneyler elektrokimyasal redüksiyon deneyleri başlığı altında ayrıntılı açıklanan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir (bkz. Şekil 4.1). Kullanılan malzemeler ve özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Antimon sülfür kaynağı olarak kullanılan antimon konsantresi, Eti Bakır Halıköy İşletmesi'nden temin edilmiş ve bir miktar da kurşun, silisyum ve demir içermektedir. Konsantrenin XRD difraktogramı Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Sb₂S₃'den Sb üretiminde kullanılan malzemeler.

Malzeme	Bileşim/Özellik
Stibnit [Sb ₂ S ₃ (T _{erg} = 550 °C)]	% 69 Sb, % 1 Fe, % 0,15 Pb, % 0,95 Si, kalan S
Boraks [(Na ₂ B ₄ O ₇)(T _{erg} = 743°C)]	Teknik kalite



Şekil 4.2 : Eti Bakır İşletmeleri'nden temin edilen Sb₂S₃'e ait XRD difraktogramı.

Antimon sülfürden antimon üretim deneylerinde elektrolit olarak çevresel ve geri dönüşüm olanakları dikkate alınarak boraks kullanılmıştır. Boraksın parçalanması

sonucunda herhangi bir zehirli gazın çıkmaması ve katotta redüklenen bor ve sodyum ile antimonun alaşım oluşturmaması ve elektrolit ana bileşenlerinin olası katodik reaksiyon ürünlerinin de antimondan daha bazik karakterli olmaları nedeni ile kimyasal redüktan olarak işlev görecekları dikkate alınmıştır. Diğer taraftan elektroliz koşullarında stabil davranan boraks elektrolitin kullanımında çalışma akım ve voltaj sınırlaması yoktur. Elektrolit kaynaklı voltaj sınırlamasının olmaması nedeniyle antimon sülfürden, antimon üretim deneyleri galvanostatik şartlarda yapılmıştır. Üretilen antimon ve redüksiyonu yapılan Sb_2S_3 'in ergime sıcaklıkları göz önünde bulundurularak çalışma sıcaklığı 800 °C olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu (100-800 mA/cm²) ve deney süresinin (10-40 dk) antimon üretimi üzerine etkisi incelenerek optimum koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Antimon sülfürden antimon üretiminde antimon sıvı olarak elde edildiği için grafit kalıba dökülmekte, soğuduktan sonra üzerindeki elektrolitten kolayca ayrılabilir. Antimon üzerinde kalan az miktardaki boraksın giderilmesi için 100 °C suda 15 dk bekletilmiştir.

4.1.3 NiO'ten ergimiş tuz elektrolizi ile Ni_xB üretimi

Oksit başlangıç (NiO) malzemelerinden başlanarak Ni_xB üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneyler elektrokimyasal redüksiyon deneyleri başlığı altında ayrıntılı açıklanan deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir (bkz. Şeki 4.1).

Nikel borür üretimi muhtemel nikel borür bileşiklerinin makul ergime sıcaklıklarına sahip olması nedeniyle, sıvı fazda olacıkları 1200 °C' de gerçekleştirilmiş ve sentezlenen borür yapılarının üretimi bulk formunda sağlanmıştır. Akım yoğunluğu (100-400 mA/cm²), deney süresi (15-60 dk) ve Ni:B (0,5-2) oranının nikel borür üretimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Ni₃B-Ni alaşımlarında Ni₃B ve Ni oranları rietveld yöntemi ile belirlenmiştir. Rietveld yöntemi günümüzde XRD verileri üzerinden bilgisayar programları ile gerçekleştirilirken dayandığı ana prensip aşağıda verilen formül ile açıklanmaktadır [74];

$$R_v = \sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

R_v = Gözlenen ve hesaplanan pik şiddetlerinin farkı

I : Pik şiddeti

w_i : En küçük kareler artırımı

y_i^{obs} : Gözlenen pik şiddeti

y_i^{calc} : Hesaplanan pik şiddeti

Nikel oksit başlangıç malzemeleri kullanılarak üretilen nikel borür yapıları da antimon gibi bulk olarak elde edildiğinden elektrolitten ayrımı kolay olmakta ve üzerindeki az miktardaki safsızlığın giderimi kaynar saf su içerisinde bekletme yöntemi ile boraksın çözünmesi sağlanmaktadır.

4.1.4 TiO₂' den ergimiş tuz elektrolizi ile TiB₂ üretimi

TiB₂ üretimi, TiB₂'nin ergime sıcaklığı ve elektrolitten ayrışma problemlerinin azaltılması amacıyla Ni₃B üretiminden farklı olarak hücre içerisinde titanyum levha üzerinde biriktirilmesi sağlanmıştır. Kurulan deney sistemin genel şematik görünümü Şekil 4.1 de verilmiştir. TiB₂ üretimine elektrolit bileşimi (B/Ti oranı, yüksek ve düşük Na₂O), akım yoğunluğu (100-1000 mA/cm²) ve sıcaklığın (800-1200 °C) etkisi incelenmiştir. TiB₂'nin HCl de çözünürlüğünün çok düşük oluşu, yapıda suda çözünmeyen titanyumun oksitli komplekslerinin bulunması ve toz formunda üretilen malzemelerin temizliği bulk malzemelere oranla daha zor olduğundan Sb ile Ni₃B'den farklı olarak TiB₂'lerin temizliğinde HCl liçi kullanılmıştır. TiB₂ tozları titanyum altlık üzerinden ayrılmalarını takriben sıcak su ile temizlenmiş ardından oksitli yapıların giderilmesi için HCl liçi uygulanmıştır. Üretimi yapılan toz formundaki ürünlerinin liç öncesi ve sonrasındaki faz, kimyasal ve morfolojik incelemeleri için XRD ve SEM karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. TiB₂ tozlarının kristal boyutu X-ışınları difraksiyon paternlerini kullanarak Scherrer formülü ile hesaplanmıştır [74].

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Scherrer formülünde K, 0,85 ile 0,9 arasında değişen sabit bir değeri, λ , kullanılan X-ışınının dalga boyunu (Cu K α 1 = 1,541874 Å), B, pikin radyan cinsinden genişliğini, θ , Bragg açısını ve t, kristal boyutunu ifade etmektedir.

5. ERGİMİŞ TUZ ELEKTROLİZİ İLE TEK PROSESTE METAL VE METAL BORÜR SENTEZİ

5.1 Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Metal (Sb) Üretimi

Isı ve elektrik iletimi çok zayıf gümüş beyazı renginde, kolay kırılabilen, bir metal olan antimon, alaşımlarda sertleştirici ve korozyonu önleyici gibi bazı özellikleri nedeniyle birçok sanayinin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Antimon özellikle bakır, kalay, kurşun yatak alaşımlarında ve kurşun anotların mukavemetlerinin artırılmasında kullanılmaktadır. Doğada 200'den fazla antimon minerali bulunmakla birlikte Stibnit (Sb_2S_3) en yaygın bulunanı ve antimon üretiminde en çok kullanılan antimon mineralidir [75], [76].

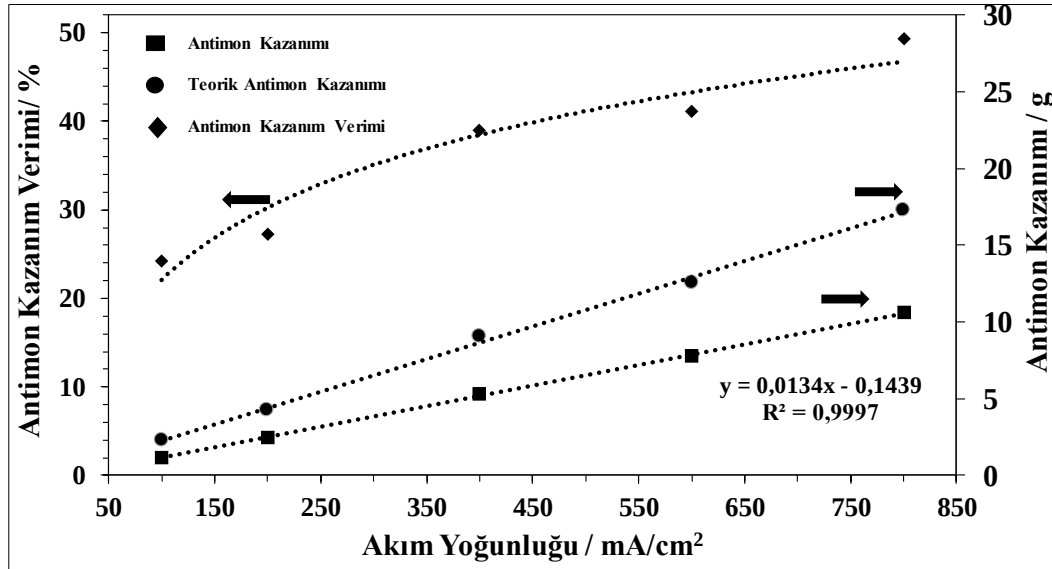
Antimon sülfürden ergimiş tuz elektrolizi ile antimon üretiminde farklı elektrolitler (Na_2S - Sb_2S_3 , NaCl - KCl - Na_2S , Sb - Sb_2S_3) kullanılarak yapılan çalışmalar dikkat çekicidir. Antimon sülfür ($550\text{ }^\circ\text{C}$) ve antimonun ($630\text{ }^\circ\text{C}$) ergime sıcaklığının düşük olması nedeniyle redüksiyon sıcaklığında sıvı olmaları, sülfürlü yapılardan başlayarak tek adımda hızlı metal üretimine olanak sağlamaktadır. Antimon sülfürün elektrokimyasal redüksiyonu ile metalik antimon üretimi üzerine yapılan çalışmalarda bugüne kadar genellikle halojenürlü elektrolitler kullanılmıştır. Antimon sülfürün elektrokimyasal redüksiyonu üzerine çalışmalar yapan Vivian [64] Sb_2S_3 - Na_2S elektroliti kullanarak $650\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 300 mA/cm^2 akım yoğunluğunda çalışmış ve akım veriminin %10'larda kaldığını belirtmiştir. Yanagase ve arkadaşları [77] ise Sb - Sb_2S_3 ergiyiği ile antimonun ergime noktasının üzerinde farklı sıcaklıklarda yaptıkları çalışmalarda en yüksek akım verimini $635\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 56 olarak elde etmişlerdir. Sadoway ve arkadaşları [65] Sb_2S_3 'ün redüksiyonu için NaCl - KCl - Na_2S elektroliti kullanarak $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 500 mA/cm^2 sabit akım yoğunluğunda ilerleyen redüksiyon süreçlerinde hammaddenin azalması ile katot potansiyelinin daha negatif değerlere kaydığını ve hücre voltajının arttığını tespit etmişlerdir. 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda % 88 akım verimi ve enerji tüketiminin ise $1,5\text{ kWh/kg Sb}$ olduğunu belirtmektedirler. Qu ve arkadaşları [66] pelet haline getirdikleri Sb_2S_3 bileşiklerini

120 °C’de NaOH elektrolitinde redüklemişler ve % 90 akım veriminde toz antimon ürettiklerini belirtmişlerdir.

Oksit/sülfür bileşiklerinin redüksiyon çalışmalarında yaygın kullanılan klorürlü elektrolitlerin parçalanma voltajı göz önünde bulundurularak potansiyostatik şartlarda çalışıldığı bilinmektedir. Bu tezde, stibnit konsantresinden antimon üretimi, ucuz, stabil ve elektroliz koşullarında stabil kalan boraks elektroliti içerisinde doğrudan elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile galvanostatik şartlarda üretilmiştir. Halojenür esaslı $BaCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, gibi elektrolitlerle karşılaştırıldığında, ergimiş boraks düşük buhar basıncı, düşük korozivite ve nispeten yüksek sıcaklıklardaki kararlı yapısı nedeniyle kolay kullanım imkânı sunmaktadır.

5.1.1 Akım yoğunluğunun antimon kazanımı ve akım verimi üzerine etkisi

Elektrokimyasal redüksiyon proseslerinde Faraday Yasası uyarınca akım miktarı doğrudan redüklenen metal miktarını belirlediğinden, farklı akım yoğunluklarında redüklenen antimon miktarı, sabit 800 °C sıcaklıkta ve 10 dk’lık sabit deney sürelerinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.1’de verilmiştir. Antimon kazanım verimi, elektroliz sonunda üretilen antimon miktarının, antimon konsantresinin içerdiği başlangıç antimon miktarına oranı ile belirlenmiştir.



Şekil 5.1 : Akım yoğunluğuna bağlı olarak Antimon kazanım verimi ve antimon kazanım miktarı değişimi [10 dk, 800°C, $Na_2B_4O_7$].

Akım yoğunluğu buna bağlı olarak uygulanan akım miktarının artması ile redüklenen metal miktarı artarken yüksek akım yoğunluklarında akım verimi az da olsa artmaya

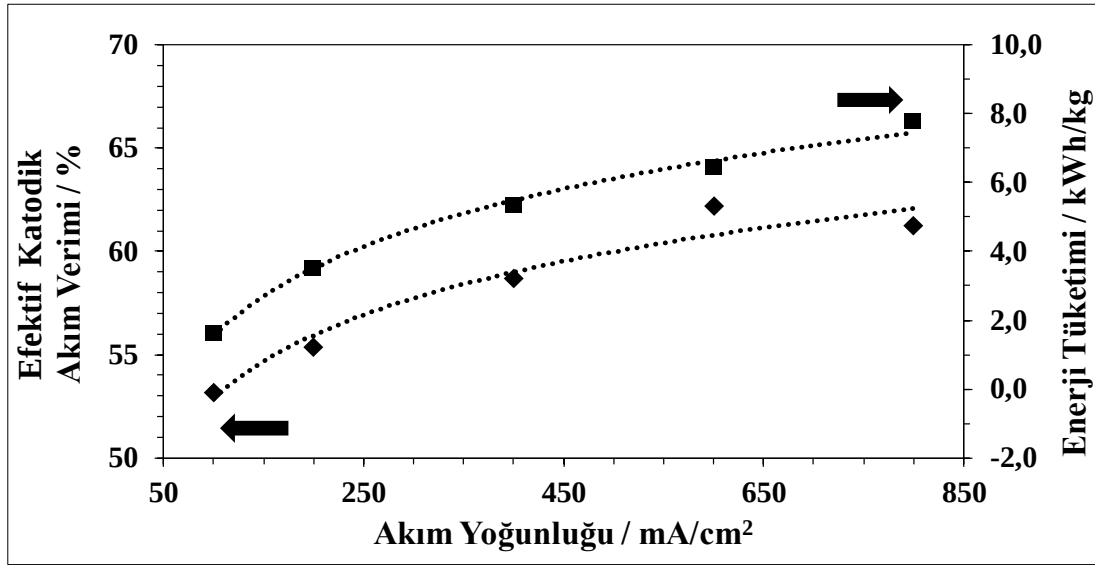
devam etmiştir. Düşük akım yoğunluklarında teorik hesaplanan ile birbirine yakın sonuçlar elde edilirken, akım yoğunluğunun artışı ile teorik ve deneysel değerler arasındaki farkın arttığı görülmüştür. Redüklenen metal miktarı ile uygulanan akım yoğunlukları arasında ampirik 5.1 nolu denklem türetilmiştir.

$$M_{Sb} = 0,0134i - 0,1439 \quad 100 \text{ mA/cm}^2 \leq i \leq 800 \text{ mA/cm}^2; (800 \text{ }^\circ\text{C}, 10 \text{ min.}) \quad (5.I)$$

Akım yoğunluğuna bağlı olarak katodik akım verimi ve enerji tüketimi değişimi Şekil 5.2' de verilmiştir. Uygulanan akım yoğunluğu ile katodik akım veriminin değişimi incelendiğinde katodik akım veriminin 600 mA/cm^2 'e akım yoğunluğuna kadar düşük miktarlarda olsa da arttığı, 600 mA/cm^2 'de % 62 ile en yüksek değere ulaştıktan sonra 800 mA/cm^2 'de hemen hemen değişmediği görülmektedir. Olası katodik reaksiyonlar açısından ele alındığında uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olarak artan polarizasyon değerlerinin daha bazik olan, ancak elektrot/elektrolit sınırında sonsuz bulunan sodyumun redüksiyonu için aktive edici rol oynadığı düşünülmektedir. Yanagase ve arkadaşları [77] Sb-Sb₂S₃ elektroliti kullanarak yaptıkları çalışmada en yüksek akım verimini 500 mA/cm^2 akım yoğunluğunda en yüksek % 55 olarak elde ettiklerini belirtmektedirler. Colom ve arkadaşları [78] farklı oranlarda Na₂S ekleyerek Na₂S-Sb₂S₃ elektroliti kullanarak yaptıkları çalışmada, elektrolitte gereğinden fazla bulunan sodyum iyonun akım veriminde düşüşe neden olduğunu tespit etmişlerdir. Literatürde elektrolitte sodyum iyonu bulunan çalışmalarda akım verimlerinin % 60' ın üzerine çıkılamadığı, bunun tek istisnası olarak gözüken Sadoway ve arkadaşlarının [65] galvanostatik şartlarda yaptıkları çalışmada hücre voltaj değerleri Na₂S redüksiyonuna ulaşmadan elektrolizin sonlandırıldığı çalışmadır. Şekil 5.2' de akım yoğunluğu ile enerji tüketim miktarı incelendiğinde, akım verimi ile enerji tüketiminin 600 mA/cm^2 'ye kadar paralel devam ettiği 800 mA/cm^2 ' de akım verimi düşerken enerji tüketiminin artmaya devam ettiği görülmüştür. Bunun üzerine akım yoğunluğunu daha fazla arttırmaya gerek olmadığı görülmüş ve daha yüksek akım yoğunluklarında inceleme yapılmamıştır.

Redüklenen metal miktarı, katodik akım verimi ve uygulanan akım yoğunluğu arasındaki ilişki dikkate alındığında akım veriminin daha fazla arttırılamamasının nedeni, antimon redüksiyonu ile birlikte elektrolit içinde Na₂S ara bileşiğinin oluşumu ve bu bileşik nedeni ile katotta Na⁺ redüksiyonun gerçekleşmesidir. Bu durum boraks elektrolitine özgü olmayıp halojenür (CaCl₂) esaslı elektrolitler kullanılarak yapılan

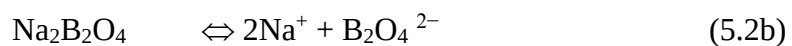
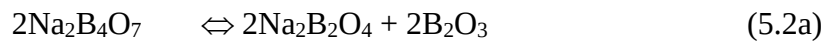
oksitli/sülfürlü bileşiklerin elektrokimyasal redüksiyonlarında da genellikle oluşan ara bileşikler (örneğin katı CaS) redüksiyonda rol almaktadır.



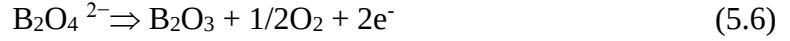
Şekil 5.2 : Akım yoğunluğu ile efektif katodik akım verimi ve enerji tüketimi değişimi [10 dk., 800°C, Na₂B₄O₇].

Bu çalışmada, boraks esaslı elektrolit kullanıldığı ve redüksiyon sonucu oluşan tüm ürünlerin aşağıda verilen reaksiyonlar (reak. 5.2-5.4) uyarınca çalışma sıcaklığında sıvı formda ve iyonik oldukları dikkate alındığında, katodik redüksiyon sonucu oluşan S²⁻ iyonunun faz sınırında Na⁺ ile reaksiyona girerek (reak. 5.4) sıvı Na₂S oluşumu olasıdır. Oluşan Na₂S'in yine sıvı formdaki Sb₂S₃ ile reaksiyona girerek elektrolit yapısında NaSbS₂ (Na₂S.Sb₂S₃)'yi (reak. 5.9) oluşturduğu ergimiş antimon üzerinde bulunan antimon matına yapılan XRD analizi (Şekil 5.3a) ile net olarak belirlenmiştir (Şekil 5.3a). Faz sınırında oluşan düşük viskoziteli yeni sıvı fazın da katodik redüksiyonu nedeni ile katodik olarak sodyum redüksiyonu (reak. 5.9) gerçekleştiği ve buna bağlı olarak da antimon için efektif akım veriminin hedeflendiği oranda artmadığı görülmektedir. Sistemde antimon redüksiyonu eş zamanlı gerçekleşen elektrokimyasal ve metalotermik reaksiyonlardır.

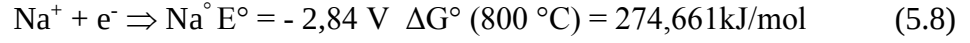
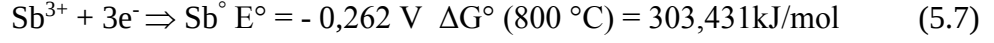
Disosiasyon- İyonizasyon



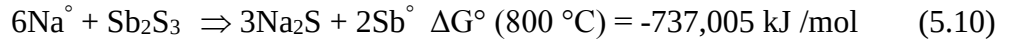
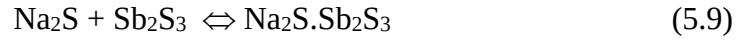
Anot :



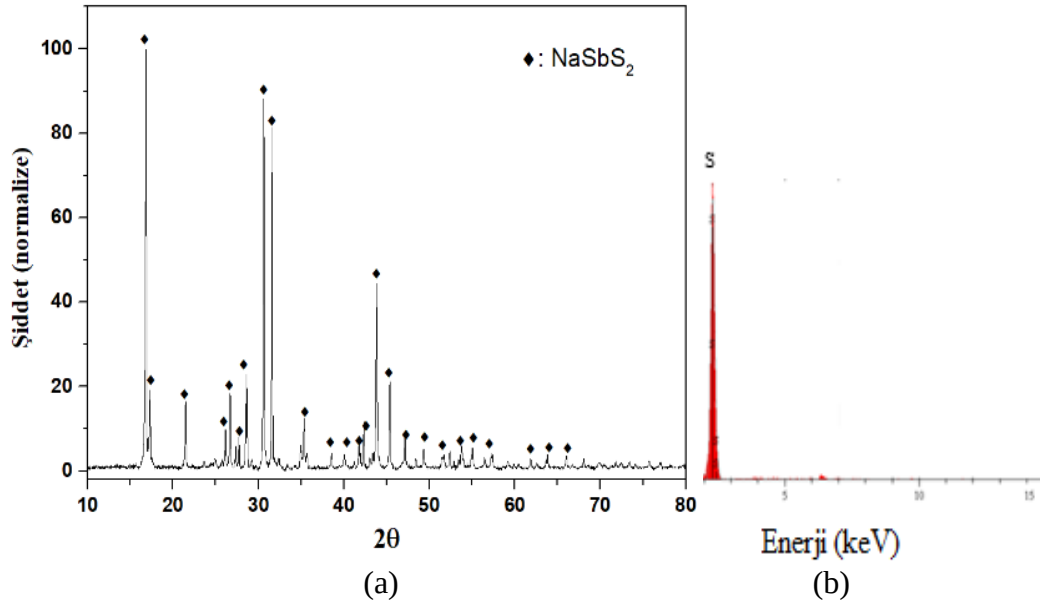
Katot :



Kimyasal Reaksiyon

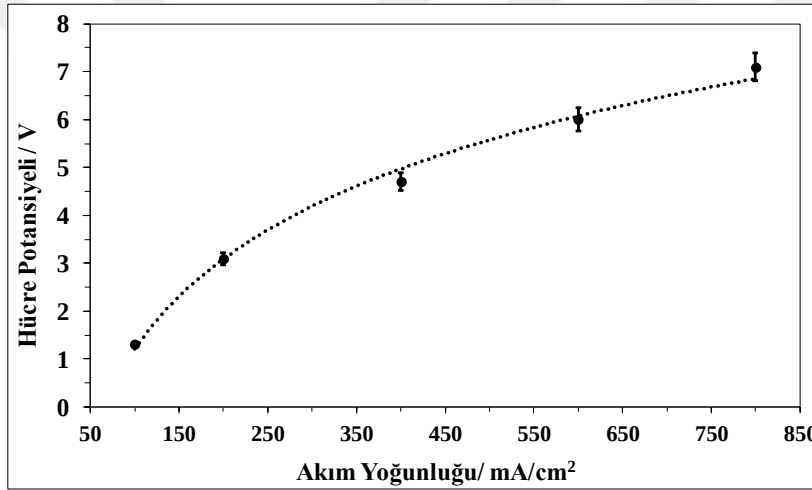


Sistemde oluşması muhtemel gaz emisyonları termodinamik ve literatür verileri ışığında ayrıntılı olarak incelenmiştir. Katotta iyonize olan S^{2-} anoda ulaşmakta ve burada $S_{2(g)}$ 'ye yükseltgenmektedir. Düşük buharlaşma sıcaklığı nedeniyle kolay buharlaşan kükürdün de çalışılan sıcaklıklarda bileşik oluşturmada elemental olarak deşarjı mümkündür. Hücrenin gaz emisyonu, özellikle düşük buharlaşma sıcaklığı nedeniyle gaz fazına geçen ve kolay kondanse olan kükürdün tespiti amacıyla soğuk bakır plaka üzerine kondanse edilerek EDS ile incelenmiştir. Oluşması muhtemel karbon ve sülfür oksit bileşikleri plaka üzerinde kondanse olmadığından EDS sonuçlarından sadece elemental kükürt emisyonu tespit edilmiştir (Şekil 5.3b).



Şekil 5.3 : a) NaSbS₂ ara bileşiğinin X-ışınları analizi, b) soğuk bakır plaka üzerinde kondanse edilen hücre gazının EDS analizi.

Elektrometalurjik antimon üretiminde halojenür ve alkali esaslı elektrolitler kullanılarak yapılan çalışmalarda elektrolitin parçalanma voltajı altında çalışma gerekliliği akım yoğunluğunu buna bağlı olarak da üretim hızını önemli oranda etkilemektedir. Buna karşın boraks esaslı elektrolit kullanımından dolayı geliştirilen bu sistemde hücre potansiyel sınırlaması bulunmamaktadır. Galvanostatik şartlarda artan akım yoğunluklarında oluşan hücre potansiyel değişimleri, elektroliz süresi boyunca dijital olarak kaydedilmiştir. Deney süresince uygulanan akım yoğunluğunun 100 mA/cm^2 'den 800 mA/cm^2 'ye arttırılması ile hücre voltajının $1,6 \text{ V}$ 'dan $7,1 \text{ V}$ 'a arttığı ve deney sürelerinde ($\pm 0,3 \text{ V}$) salınım sınırlı kalmıştır (bkz. Şekil 5.4). Tüm akım yoğunlukları aralığında hücre potansiyeli stabil bir değişim göstermiş olup pasivasyonu işaret eden beklenmedik voltaj yükselmesi tespit edilmemiştir.

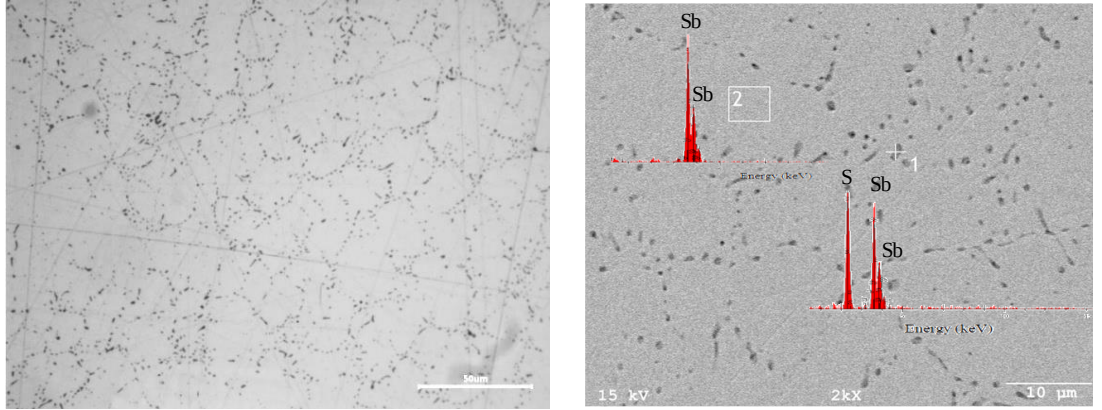


Şekil 5.4 : Akım yoğunluğu ile hücre potansiyelinin değişimi [10 dk, 800°C].

Ergimiş tuz elektroliz proseslerinde hücre potansiyelini anot, katot konumu, elektrot yüzey alanları gibi birçok faktör etkileyebilmektedir. Bu çalışmada standart ergimiş tuz sistemi kullanılmış olup, daha uygun gelişmiş bir hücre dizaynı ile hücre potansiyellerinin daha düşük değerlere çekilebileceği ve birim enerji tüketiminin azaltılabilmesi mümkündür.

600 mA/cm^2 akım yoğunluğunda en yüksek akım veriminde elde edilen numunenin mikroyapısı ışık ve elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiş ve yapıda rastgele dağılmış noktasal yapıların varlığı tespit edilmiştir (bkz. Şekil 5.5). Bu yapılar EDS ile incelendiğinde redüklenmemiş antimon sülfür yapıları olduğu görülmüştür (bkz. Çizelge 5.1) Noktasal yapılar % 76 antimon, %24 sülfür içerirken, ana matriksin %100

Sb olduğu ve başlangıç konsantrinde mevcut olan empürite ağır metalleri içermediği görülmüştür.



Şekil 5.5 : Katot ürününe ait Işık Mikroskop ve SEM görüntüleri [600 mA/cm², 800°C, 10 dk. Na₂B₄O₇].

Çizelge 5.1 : Şekil 5,5'te belirtilen bölgelerin EDS analizi [ağ. %] [600 mA/cm², 800°C, 10 dk. Na₂B₄O₇].

Bölge	Sb	S
1	76	24
2	100	0

Antimonun sülfürlü yapılar içermesi yoğunluk farkı nedeniyle antimon, antimon sülfür ve elektrolitin keskin sınırlarla ayrılıp ayrılmadığı şüphesi doğurmuş ve bir deney yarıda kesilerek malzemelerin potadaki konumları incelenmiştir. Şekil 5.6'da verilen kesit görüntüsünden antimon, mat fazı ve elektrolitin malzemelerin hücrede yoğunluk farkına göre yer aldığı, Sb₂S₃'ün Na₂S'ile kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan NaSbS₂'ün (3,5g/cm³) yoğunluğunun antimon ve boraks elektroliti arasında yer alarak fazların keskin şekilde ayrımında sorun teşkil etmediği belirlenmiştir. Şekil 5.6'da verilen hücre kesit görüntüsünden yoğunluk farkından dolayı hücre içerisinde antimon, sodyum antimon sülfür (NaSbS₂) ve elektrolitin düşünüldüğü şekilde keskin sınırlarla ayrıldığı gözükmesine rağmen Şekil 5.5 'de verilen elektron mikroskop görüntülerinden de açıkça görüldüğü üzere redüklenmemiş yapıların bulunması, bu fazların hücre içinde oluşan hareketler ve kalıba döküm sırasında fiziksel etkilerle antimon yapısına girdiğine işaret etmektedir.

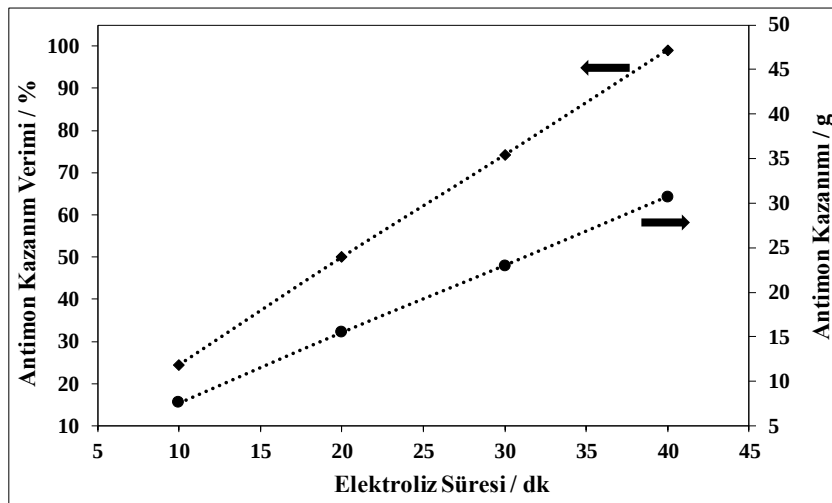


Şekil 5.6 : Elektrokimyasal redüksiyonun gerçekleştiği hücrede malzemelerin konumları [600 mA/cm², 800°C, 30 dk. Na₂B₄O₇].

5.1.2 Elektroliz süresinin antimon kazanımına etkisi

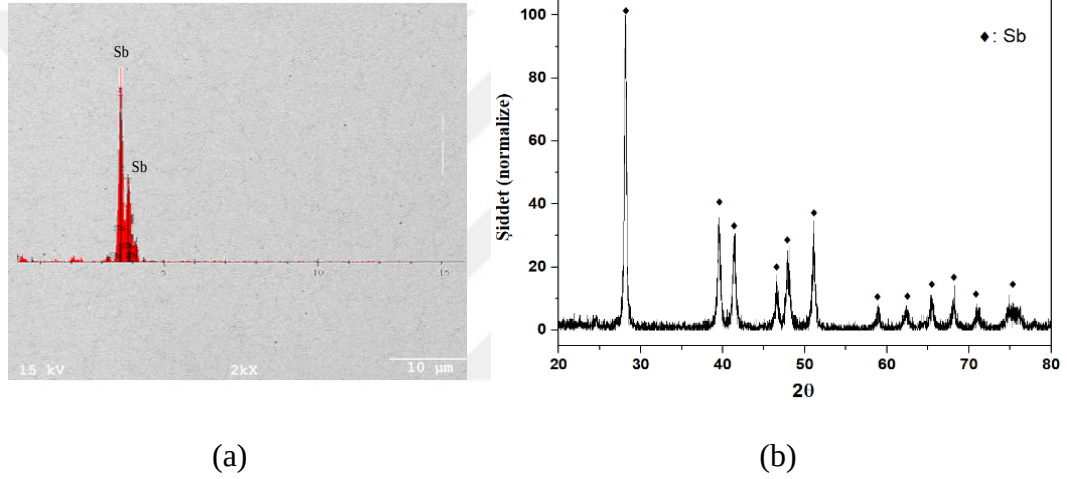
Uzun deney süresinde meydana gelebilecek anodik pasivasyon, akım verim değişimi ve metal kazanım verimlerindeki değişimin gözlenmesi amacıyla en yüksek akım veriminin elde edildiği 600 mA/cm² akım yoğunluğunda, 800°C deney sıcaklığında 10-40 dk elektroliz sürelerinde deneyler yapılarak elektroliz süresinin etkisi incelenmiştir. Deneyler sırasında özellikle hücre voltajı izlenmiş anodik pasivasyonu işaret eden herhangi bir olgu gözlenmemiştir.

Antimon kazanım verimi ve kazanılan metal miktarı (bknz. Şekil 5.7) artan elektroliz süresi ile lineer olarak artmış ve 40 dk'lık elektroliz süresi sonunda antimon kazanım verimi % 99'a, 44 g şarj edilen Sb₂S₃ den kazanılan antimon miktarı ise yaklaşık 31 g'a ulaşmıştır.



Şekil 5.7 : Elektroliz süresine bağlı antimon kazanım verimi ve antimon kazanım miktar değişimi [600 mA/cm², 800°C, Na₂B₄O₇].

40 dk. sonunda hücreye beslenen stibnit konsantrasyonunun tamamının redüklenmesi ile elde edilen numunenin yapısı elektron mikroskobu ve XRD ile incelenmiştir. Şekil 5.8’de verilen elektron mikroskop görüntülerinden ve XRD sonucundan antimonun herhangi bir metalik, oksitli ve sülfürlü safsızlık içermediği görülmektedir. Elektroliz süresinin 40 dk’ya arttırılması ile hücrede redüklenmemiş sülfürlü faz kalmadığından kalıba döküm sırasında sülfürlü fazlar tarafından kirlenmediği ve Şekil 5.5 de açıkça gözüken redüklenmemiş sülfürlü yapıların kaybolduğu görülmektedir. Bu endüstriyel üretimde fazların ayrılması için yeterli sürenin tanınması ve ergimiş metalik antimonun hücrenin alt tarafından alınması ile sülfürlü fazlar tarafından kirlenmemiş kontinü metalik antimon üretiminin sağlanacağını göstermesi bakımından önemlidir.



Şekil 5.8 : 40 dk’lık elektroliz sonunda üretilen katot ürününe ait (a) SEM görüntüsü ve (a) XRD paterni [600 mA/cm², 800 °C, 40 dk., Na₂B₄O₇].

Sb₂S₃’den ETE ile Sb üretiminde elde edilen sonuçlar:

Bu çalışma ile literatürde ilk kez Sb₂S₃’den doğrudan elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile antimon üretiminin oksit esaslı halojenür içermeyen boraks elektrolit kullanımı ile mümkün olduğu görülmüştür. Sülfürlü elektrolitler, düşük sıcaklıkta ergimelerine rağmen elektronik iletkenliklerinin yüksek oluşu sebebi ile ikincil bir elektrolit kullanılmadan elektrolizleri mümkün değildir. Literatürde sülfürlü bileşiklerin elektrolizi halojenürlü elektrolitler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ilk kez tamamı oksitli bir elektrolit içerisinde sıvı fazdan Sb₂S₃’den Sb eldesi gerçekleştirilmiştir.

Boraks içerisindeki Sb₂S₃’ün redüksiyonunun, eşzamanlı gerçekleşen elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların sonucunda meydana geldiği görülmüştür. Uygulanan

potansiyel fark ile boraksın iyonizasyonu sonucu oluşan Na^+ iyonunun katodik redüksiyonuyla oluşan metalik sodyumun, Sb_2S_3 'ü kimyasal olarak redüklemesi elde edilen NaSbS_2 fazı ile ispatlanmıştır.

Akım yoğunluğunun etkisi $100\text{-}800\text{ mA/cm}^2$ arasında taranmıştır. En yüksek akım veriminin 600 mA/cm^2 akım yoğunluğunda % 62 olarak gerçekleştiği, 800 mA/cm^2 akım yoğunluğunda akım veriminin neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Yan reaksiyonlar sebebi ile akım verimi halojenürlü elektrolitlere göre nispeten düşük kalmıştır. Artan akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin katotta redüklenen metal miktarı üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Redüklenen metal miktarının artan akım yoğunluğu ve süre ile arttığı, 40 dk'lık deney süresi sonunda hammaddedeki antimonun % 99'unun kazanıldığı görülmüştür.

Hücre voltajının, $100\text{-}800\text{ mA/cm}^2$ arasında artan akım yoğunluğuna bağlı 1,6 V'dan 7,1 V'a arttığı, deney süresince çok az dalgalandığı ($\pm 0,3\text{ V}$) ve elektrotlarda pasivasyon oluşmadığı gözlenmiştir. Elde edilen metalik antimon içerisinde kalan sülfürün elektroliz süresinin artması ile yapıdan uzaklaştığı gözlenmiştir.

5.2 Ergimiş Tuz Elektrolizi ile Tek Proseste Metal Borür Sentezi

Literatürde, ergimiş tuz elektrolizi ile farklı borür bileşiklerinin üretimi, özellikle de farklı metallerin borlanması, borür kaplanması üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bazı öne çıkan çalışmalar tez çalışmasında irdelenmiştir ve kaynak gösterilmiştir [21], [67], [79], [80]. Özellikle taban malzeme yüzeyine kaplamanın tutunmasının halojenürlü elektrolitlerde daha iyi olması yüzünden literatürde ergimiş tuz elektroliz ile yapılmış borür kaplama çalışmaları bu alanda yoğunlaşmıştır [81] - [83]. Tamamen oksitli elektrolitler üzerine literatürdeki kaplama çalışmaları çok kısıtlıdır. Bu tez çalışmasında, metallerin borlanma ve borür kaplanmalarından ziyade çevresel elektrolit kullanımı ile bulk ve toz formunda metal borürlerin üretimi üzerine çalışılmıştır.

Karıştırma ve homojen sıcaklık sağlaması gibi avantajları dikkate alınarak çalışmalarda indüksiyon fırını kullanılmıştır. Reaksiyon hücresi olarak kullanılan grafit pota üretilecek metal borürlere göre anot veya katot olarak polarize edilerek, katot ürünlerinin grafit ve titanyum altlık malzeme üzerinde üretimi sağlanmıştır. Elektrolit olarak çevresel açıdan hiçbir zehirli gaz salınımı olmayan, yüksek

sıcaklıklarda kararlı, aynı zamanda bor kaynağı olarak görev görebilen ve elektroliz sonrasında suda çözünerek kolay uzaklaştırılabilen boraks seçilmiştir.

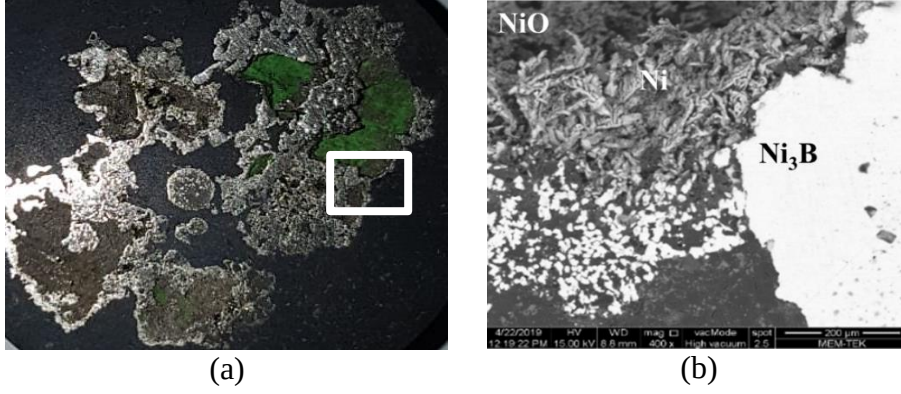
Metal oksitlerin elektroliz ile redüksiyonunda uygulanan akım ve voltaj kadar metal oksidin karakteristik özellikleri de etkili olmaktadır. Ürün bileşim ve formunu eş zamanlı gerçekleşen kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar belirlemektedir. Aşırı stabil bileşiklere (TiO_2 , SiO_2 vb.) nazaran daha kolay redüklenen bileşikler (NiO , CuO) üzerinden gerçekleştirilen elektrokimyasal redüksiyonda, borun redüksiyonunun yavaş kalmasına bağlı metal borür yerine Me-MeB alaşımları ortaya çıkabilmektedir. Bunun en güzel örneklerinden birini NiO oluşturduğu için Ni_3B üretim deneylerinde metal borür bileşimini etkileyen en önemli parametreler olan Me:B oranı, akım yoğunluğu ve süre değiştirilerek etkileri incelenmiştir.

TiB_2 'nin titanyum bor faz diyagramında oluşabilecek en kararlı yapı oluşu ve deney sıcaklıklarının katı halde birbirleri içinde çözünürlükleri olmayan bor ile TiB_2 'ün ergime sıcaklıklarının çok altında oluşu sebebi ile elde edilen tozların morfolojilerine ve tane boyutlarına sıcaklık ve akım yoğunluğunun etkisinin incelenmesine yönelik deneyler planlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Ergimiş tuz elektrolizi ile tek proseste nikel borür sentezi

Bu çalışmada Ni_xB sentezinde Ni ve B kaynağı olarak ucuz, kolay bulunabilen ve toksisitesi düşük oksitlerden yararlanılmıştır. Nikel borür üretiminde ana bileşeni $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - NiO oksit esaslı elektrolitler hazırlanarak kullanılmıştır.

Hücreye beslenen hammaddelerin elektrolit içerisinde çalışma koşullarında katı veya sıvı halde oluşunun nihai ürün üzerine etkileri büyüktür. Boraks yapısındaki sodyum oksit ve bor oksit farklı oksitler ile metal borat veya sodyum metalatlar yapabilmektedir. Literatürde nikel borat sentezinin yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında gerçekleştirildiği görülmektedir[84]. Hücreye beslenen NiO 'in boraks ile reaksiyonu sonucu oluşan yapı, makro ve SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Şekil 5.9' da verilen görüntülerden NiO 'in boraks ile reaksiyona girmeyerek borat yapmadığı deney sonunda yapıda ayrı faz olarak kaldığı görülmüştür. 3 faz sınır bölgesinden alınan (bkz. Şekil 5.9-a'da beyaz kutu ile gösterilen) SEM görüntülerinde de nikel oksitin redüksiyonu sonucu oluşan dendritik nikel tozları, nikel oksit ve bulk Ni_xB yapıları bir arada görülmektedir.

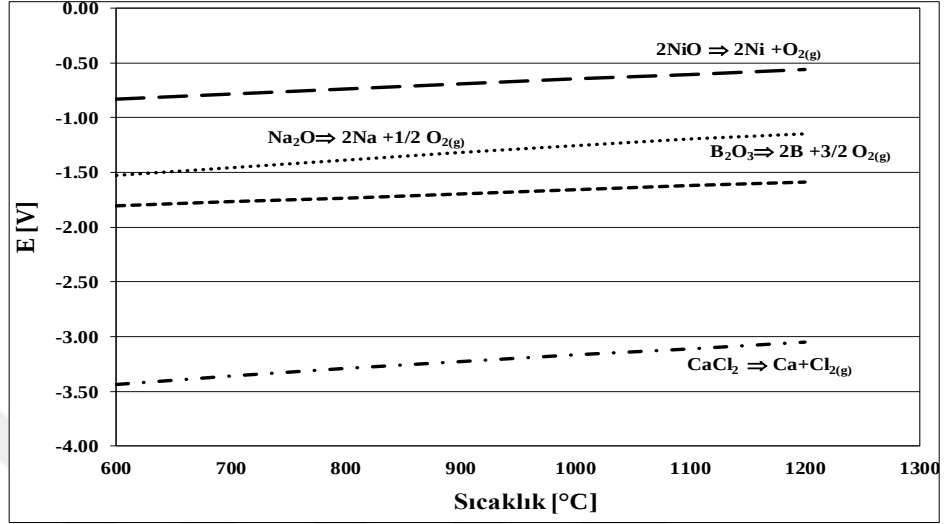


Şekil 5.9 : Ni, NiO ve Ni_xB faz sınırına ait a)-makro ve b)-SEM görüntüsü.

Hücrede öncelikli olarak nikelin olduğu üçlü faz sınırında metalik nikel oluşumu ve elementel B eş zamanlı gerçekleşen kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu olduğu anlaşılmaktadır. Yine NiO'nun çalışılan sıcaklıklardaki teorik bozunum potansiyeli incelendiğinde, hücrede ilk redüklenen olduğu net olarak görülmektedir. Diğer taraftan indirgenen boraksın redüksiyonu ile sentezlenen bor ile metalik nikelin reaksiyonu sonucu borür fazları oluşmaktadır. Şekil 2.5'de verilen faz diagramında da görüldüğü üzere nikelin ilk oluşturduğu borür yapısı Ni_3B 'dir. %100 Ni_3B 'ye ulaşılan kadar Ni- Ni_3B alaşım yapısı görülmektedir. Ni_3B 'ye tamamı ile ulaşılmasının ardından yapıda artan bor miktarı ile birlikte Ni_2B yapısının oluşumu gözlenebilir. Nikelin ergime sıcaklığı $1455\text{ }^{\circ}\text{C}$ olması nedeniyle seçilen çalışma sıcaklığında ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) katı haldedir. Redüklenen nikelin borlanması sonucu oluşan Ni_3B intermetalikliği ve Ni- Ni_3B ötektik alaşımının ergime sıcaklığı Şekil 2.5'de de görüldüğü üzere $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan çalışma sıcaklığının altında kalmaktadır. Redüklenen nikel borlanarak Ni_3B oluşturmakta ve ergimektedir. Ergimiş Ni_3B metalik nikel ile alaşım yaparak oluşan metalik nikeli de kısmi olarak ergitmektedir. Sıvı faz üzerinde elektrolitten redüklenen bor eş zamanlı olarak Ni- Ni_3B alaşımı içindeki nikeli borlayarak yapı içindeki Ni_3B miktarını arttırmaktadır. Nikel oksit ile temas eden bölgelerin nikelce zengin oluşu sebebi ile Ni_3B 'ce zengin bölgedeki gibi bir ergime görülmemektedir.

Elektrokimyasal sentez proseslerde sistemde yer alan iyonların davranışı istenen ürünlerin eldesi, safiyeti ve harcanacak enerji açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle iyon davranışlarının belirlenmesi amacıyla teorik veriler kullanılarak yapılan termodinamik hesaplamalara (bkz. Şekil 5.10) ilave olarak bu değerler genellikle sapma gösterdiği için çalışılan şartlar için doğru değerlerin elde edilmesi amacıyla çevrimsel voltametri yöntemi kullanılmıştır. Nikel borür üretiminde elektrolit olarak kullanılan boraksın iyonik ve elektronik iletkenliğinin yüksek olması nedeniyle

hücrede redüksiyon sırasının belirlenmesi amacıyla çevrimsel voltametri deneyleri CaCl_2 içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bileşenlerin teorik parçalanma potansiyellerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 5.10’da verilmiştir. Çalışma sıcaklığı için, kullanılan hammaddelerin teorik parçalanma voltajları Çizelge 5.2’de verilmiştir.

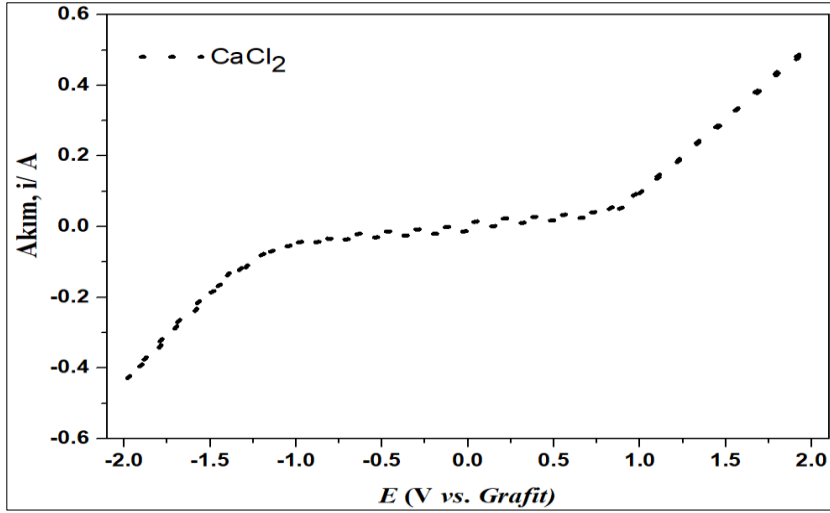


Şekil 5.10 : Oksitli bileşiklerden TiB_2 üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma potansiyel değerlerinin sıcaklıkla değişimi (aktivite=1) [HSC Chemistry Ver. 6.1 programı].

Çizelge 5.2 : Oksitli bileşiklerden alaşım üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma voltaj değerleri [1200 °C].

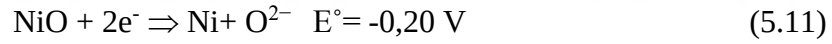
Reaksiyon	Gibbs serbest oluşum enerjisi $\Delta G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	Teorik Parçalanma Voltajı /V
$\text{CaCl}_2 \Rightarrow \text{Ca} + \text{Cl}_{2(g)}$	588,414	-3,05
$\text{NiO} \Rightarrow \text{Ni} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$	107,878	-0,56
$\text{B}_2\text{O}_3 \Rightarrow 2\text{B} + 3/2 \text{O}_{2(g)}$	918,518	-1,59
$\text{Na}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{Na} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$	220,837	-1,14

CV çalışmalarında her deneyden önce elektrolitin çevrimsel voltametri analizi yapılarak elektrolitin herhangi bir safsızlık içermediği teyit edildikten sonra diğer malzemeler eklenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Elektrolite ait CV grafiği Şekil 5.11’de verilmiştir. CaCl_2 ’nin -2 V ve +2 V arasında çizilen çevrimsel voltametri grafiği incelendiğinde elektrolitin parçalanma potansiyel değerlerine ulaşılmadığı herhangi bir reaksiyon pikinin görülmemesinden anlaşılmaktadır.

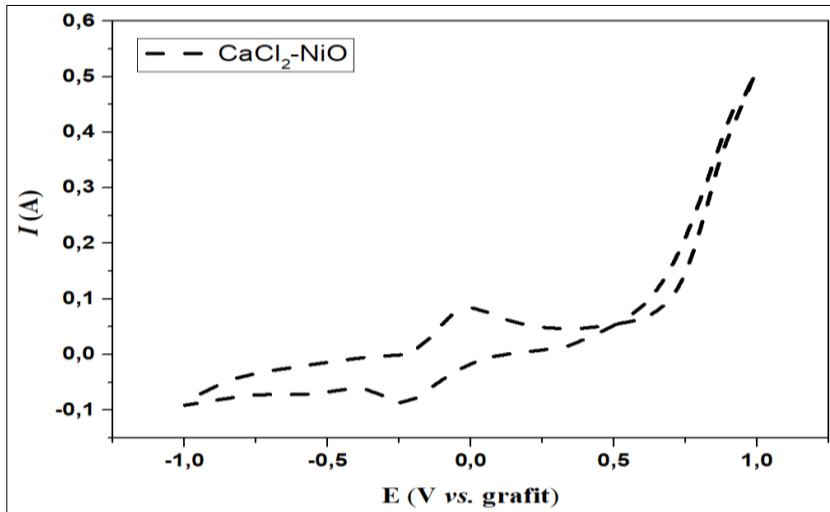


Şekil 5.11 : CaCl_2 ' ün 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği [Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, $\nu = 200\text{mV/s}$].

NiO 'nun redüksiyon davranışı CaCl_2 elektroliti içerisinde 1200 °C sıcaklıkta CV kullanılarak belirlenmiştir. NiO 'in redüksiyon davranışında piklerin net olarak tespit edilebilmesi amacıyla -1 V ve +1 V aralığında çalışılmıştır. Şekil 5.12'de verilen CV voltamogramı incelendiğinde NiO 'nun redüksiyon ve oksidasyonunun tek adımda gerçekleştiği, oksidasyon pikinin 0 V'ta, redüksiyon pikinin ise -0,20 V'ta yer aldığı görülmüştür.

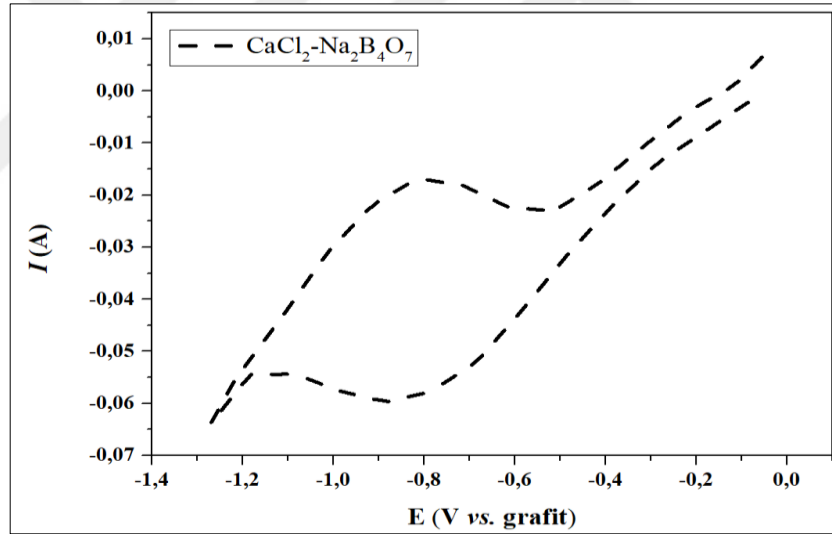


Qui ve arkadaşları NiO 'in CaCl_2 içerisindeki elektrokimyasal davranışlarını 900 °C'de Ca/Ca^{2+} referans elektrotuna göre incelemişler ve 0,8 V altında redüksiyonun gerçekleştiğini belirtmişlerdir [85].



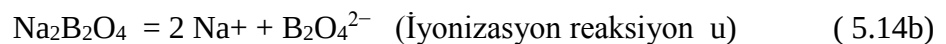
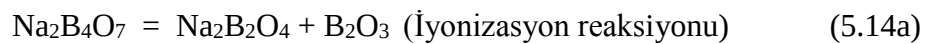
Şekil 5.12 : NiO-CaCl_2 ' in 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği [Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, $\nu = 200\text{mV/s}$].

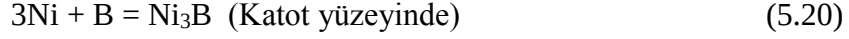
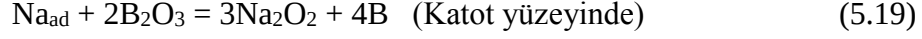
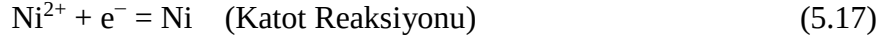
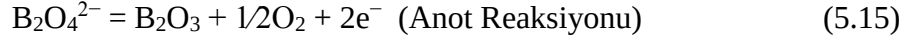
B₂O₃'ün elektrokimyasal redüksiyonu üzerine yapılan çalışmaların hemen hemen hepsinde B³⁺'nin tek adım redüklendiği belirtilmektedir [86], [87]. Suzumura ve arkadaşları [86] 3 elektrotlu sistemde tüm elektrotları Pt kullanarak Cu, Sb, Mn, As ve Cr'un davranışını boraks elektroliti içerisinde yaptıkları çalışmada, boraksın davranışını incelemişler ve oluşan geniş katodik pikin -0,8 V'da başlayıp yaklaşık -1,2 V'da sonlandığını görmüşlerdir. Devyatkin [87] 3 elektrotlu sistem kullanarak B₂O₃'ün redüksiyonunu Na₃AlF₆-Al₂O₃ elektrolitinde Pt elektrot kullanarak incelemiş ve B₂O₃ tek adım da -1,730 V'da redüklendiğini görmüştür. Yaptığımız CV analizinde boraksın redüksiyon davranışı da CaCl₂ içerisinde -1,3 V- 0 V arasında incelenmiştir. Şekil 5.13'de redüksiyonun -0,5 V'da başlayan ve -1,2'de sonlanan geniş bir pik vererek gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 5.13 : Na₂B₄O₇-CaCl₂' in 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği
[Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, $\nu = 200\text{mV/s}$].

Muhtemel Ni_xB oluşum reaksiyonları Denklem (5.14)-(5.20)'da verilmiştir. Bu reaksiyonlarda elektroliti oluşturan bileşikler öncelikle ayrışmakta (Denklem 5.14a-5.14b) ve iyonize olarak elektrokimyasal reaksiyonları oluşturmaktadır. Anotta B₂O₄²⁻'nin oksidasyonu ve katotta B³⁺'nin, Na⁺'nin ve Ni²⁺'nin redüksiyonu gerçekleşmektedir (Denklem 5.16-5.17).





Elektrokimyasal redüksiyon sonucu üretilen bor ve yüzeye adsorbe olmuş sodyumun, bor oksitle reaksiyona girerek katot yüzeyinde redükleyerek atomal bor oluşturduğu yine borun redüklenen Ni ile birleşerek Ni₃B stokiyometrik intermetalik oluşturduğu düşünülmektedir.

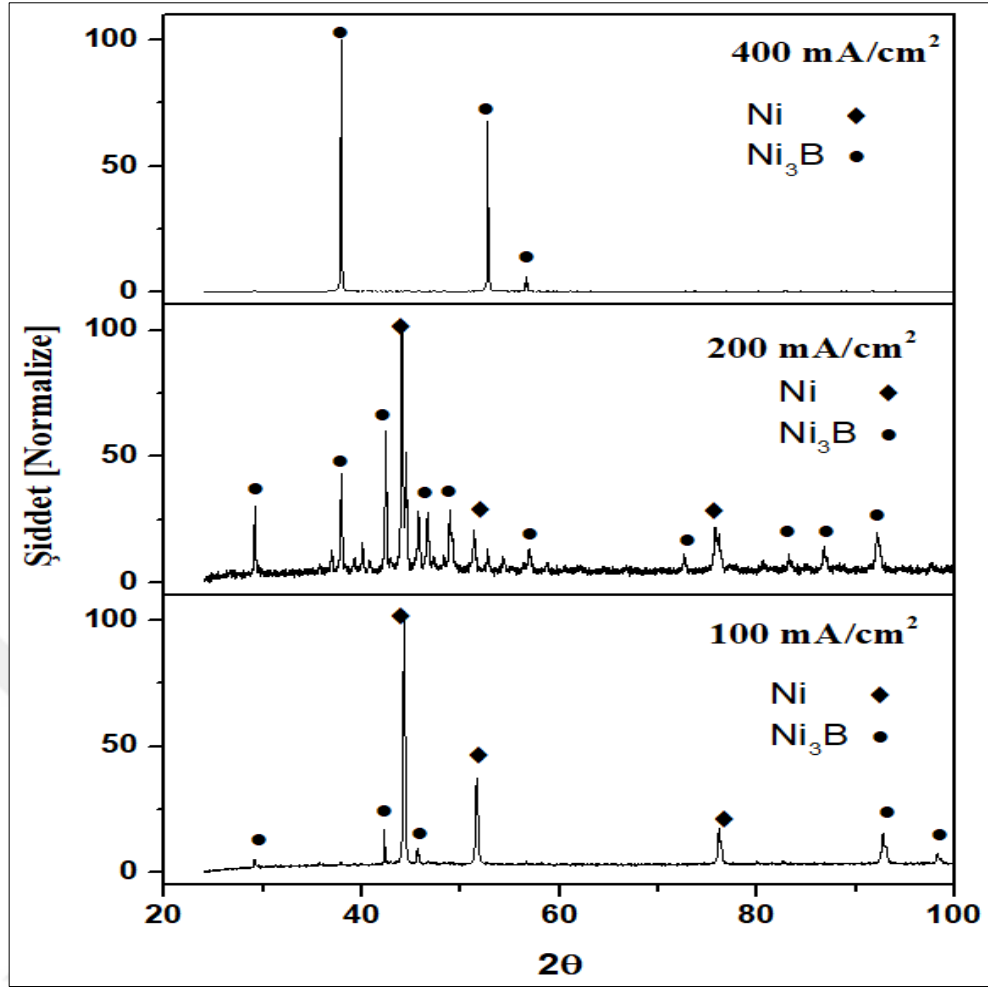
5.2.1.1 Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrolizde geçen akım miktarına bağlı olarak indirgenen madde miktarı artmakta ve bu durum metal borür bileşimi üzerine de etki etmektedir. Bu çalışmada hedef, elektrolit bileşiminde bulunan oksitli yapılardan redüksiyon ile Ni₃B yapısının oluşturulmasıdır.

Elektrokimyasal üretim yöntemi kullanılarak Ni₃B üretimi amaçlanırken sabit sıcaklıkta (1200 °C) ve sürede (30 dk), Ni/B : 0,5, elektrolit (Na₂B₄O₇ -NiO) bileşimi seçilerek farklı akım yoğunluklarının (100-200-400 mA/cm²) etkisi araştırılmıştır.

Deneyler galvanostatik şartlar altında gerçekleştirilerek hedeflenen Ni_xB bileşiğinin oluşumu için optimum akım yoğunluğu ve hücre voltaj değeri belirlenmiştir. Elektrokimyasal redüksiyon proseslerinde hangi yapıların oluşacağı bor miktarına bağlı olarak değişmektedir. Sabit parametreler seçilirken oluşması muhtemel nikel borür bileşiklerin ergime noktalarının üzerinde bir sıcaklık tercih edilerek elektrolitten kolay temizlenebilen bulk malzeme eldesi hedeflenmiştir.

Akım yoğunluğunun etkisinin incelendiği deneylerde üretilen malzemelerden XRD analizi yapılmış ve uygulanan her akım yoğunluğunda Ni₃B elde edildiği görülmüştür (bkz. Şekil 5.14). Düşük akım yoğunluklarında yapıda borür oluşturmamış Ni fazları ağırlıklı olarak görülürken, yüksek akım yoğunluklarında nikel pikleri kaybolmuş Ni₃B'ye ait pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür.



Şekil 5.14 : Farklı akım yoğunlarında üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ -bulk numunelerinin XRD paternleri [1200 °C, 30 dk., $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NiO}$].

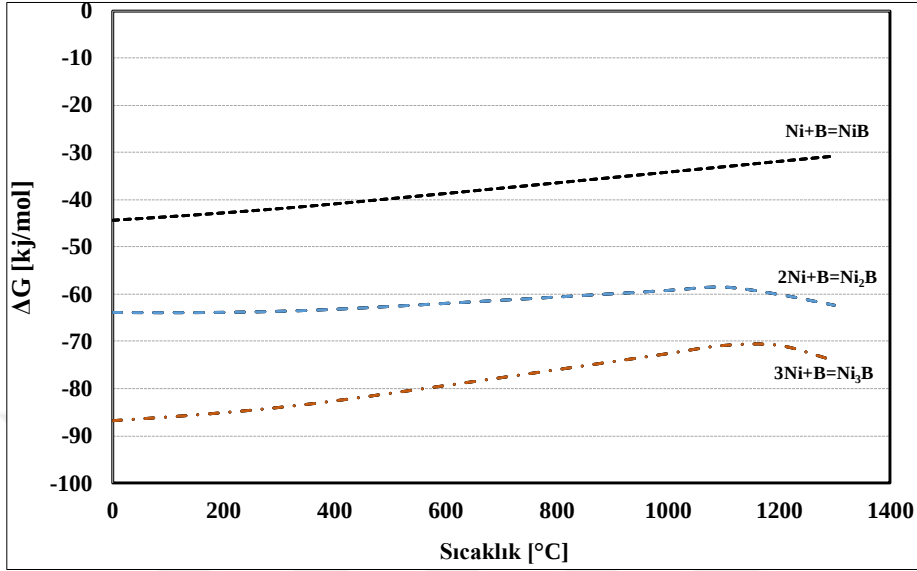
Farklı akım yoğunluklarında elde edilen numunelerin faz dağılım oranları XRD analiz verilerinden yararlanılarak rietveld metodu ile irdelenmiştir. Çizelge 5.3 de verilen sonuçların gösterdiği üzere akım yoğunluğu artışı ile numunedeki nikel oranının azaldığı, Ni_3B oranının arttığı bir kere daha ortaya konulmuştur.

Çizelge 5.3 : Farklı akım yoğunluklarında üretilen Ni_3B ürünlerine ait rietveld metodu sonuçları [ağ.%] [800°C, 10 dk. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].

Akım Yoğunluğu	Ni_3B	Ni
100	14,7	85,3
200	75,7	24,3
400	100	0

Ni ve B'un muhtemel oluşturacağı farklı Ni_xB yapıları için oluşturulan Gibbs serbest enerji değişim grafikleri incelendiğinde (Şekil 5.15), Ni_3B fazının en negatif serbest değişim enerjisi (1473 K $\approx$ -70,921 kJ/mol) ile nikelin bor ile oluşturduğu bileşikler arasında en kararlı bileşik olduğu görülmektedir. Ni_3B , Ni-B faz diyagramında da artan

bor oranına bağı olarak ilk oluşan bileşiktir ve artan B oranı ile Ni_2B ve NiB yapıları oluşmaktadır. Bu doğrultuda yapılan Ni_xB üretiminde Ni_3B fazının ana faz olarak çıkmasını açıklamaktır.

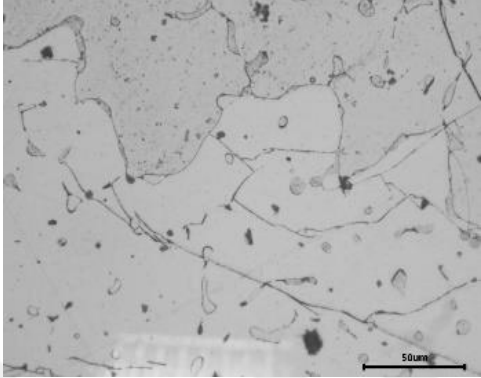
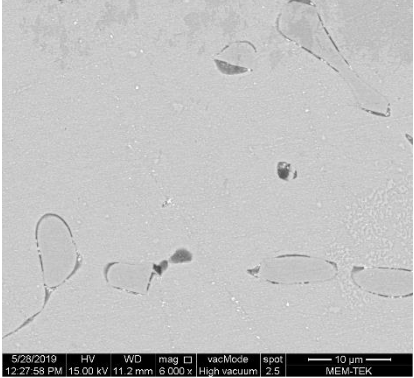
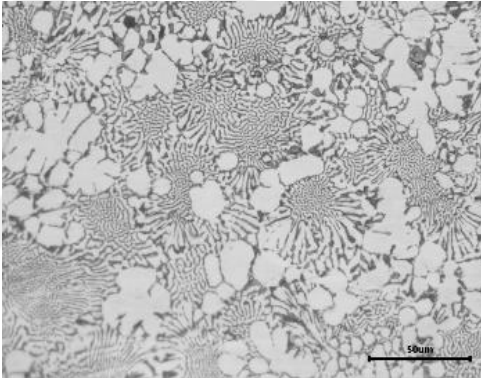
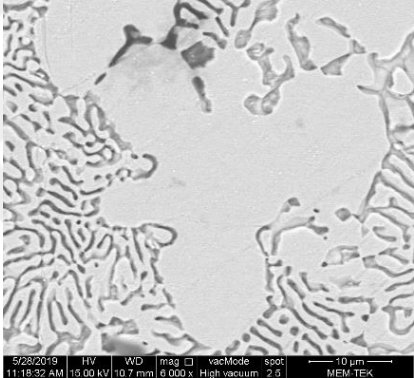
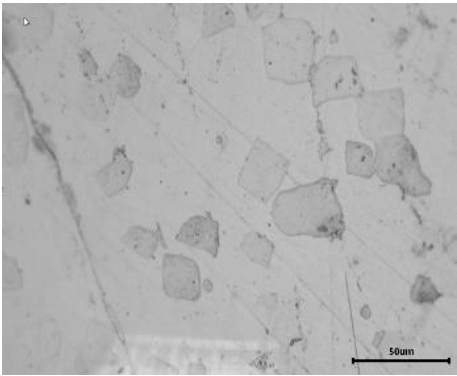
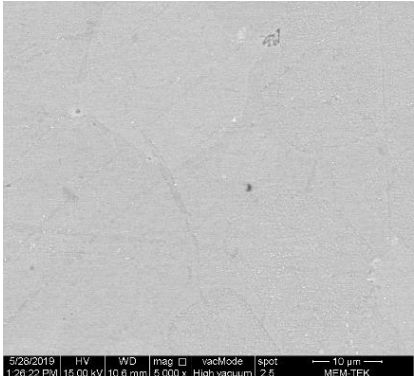


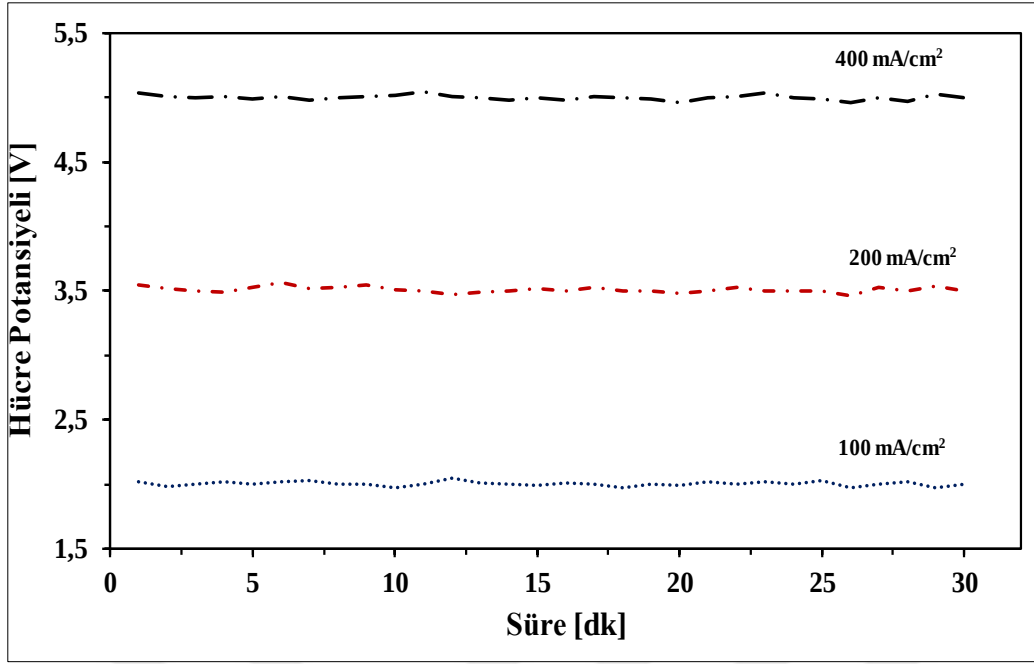
Şekil 5.15 : Nikel borür yapılarının Gibbs serbest enerji değişimi (aktivite=1) [HSC Chemistry Ver. 6.1 programı].

Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneyler sonucu elde edilen numunelere ait optik mikroskop ve SEM-EDS sonuçları Çizelge 5.4’de verilmiştir. Açık olarak görüldüğü üzere düşük akım yoğunluklarında bor oluşumu yeterli olmadığından nikelin önemli bir kısmı borlanmamış o yüzden bulk borür malzeme oluşumunun kısmen gerçekleştiği görülmüştür. Akım 400 mA/cm^2 akım yoğunluğuna artırıldığında Ni_3B yapıları SEM görüntülerinde aşırı belirgin bir hal almıştır. Bileşime bağlı demir-ementit mikro yapılarına benzer literatür ile uyumlu yapılar elde edilmiştir. Literatürde mikro yapılarda soğuma hızı ve diğer alaşım elementlerinin de etkili olduğu belirtilmiştir [15], [88], [89].

Farklı akım yoğunluklarında elde edilen hücre voltaj değerleri kaydedilmiş ve hücre potansiyel değerlerinin artan akım yoğunluğu ile arttığı, fakat deney süresince hemen hemen değişmediği görülmüştür (Şekil 5.16). Hücre voltajı değerindeki genel sabitlik, elektroliz sistemin istikrarlı hale geldiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 5.4 : Farklı akım yoğunluklarında üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ -bulk numunelerine ait mikroyapı görüntüleri a) 100 mA/cm^2 , b) 200 mA/cm^2 , c) 400 mA/cm^2 , $[\text{Ni}/\text{B} : 0,5, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 1200^\circ\text{C}, 30 \text{ dk}]$.

Akım Y. mA/cm^2	Işık Mikroskop	SEM
400		
200		
100		

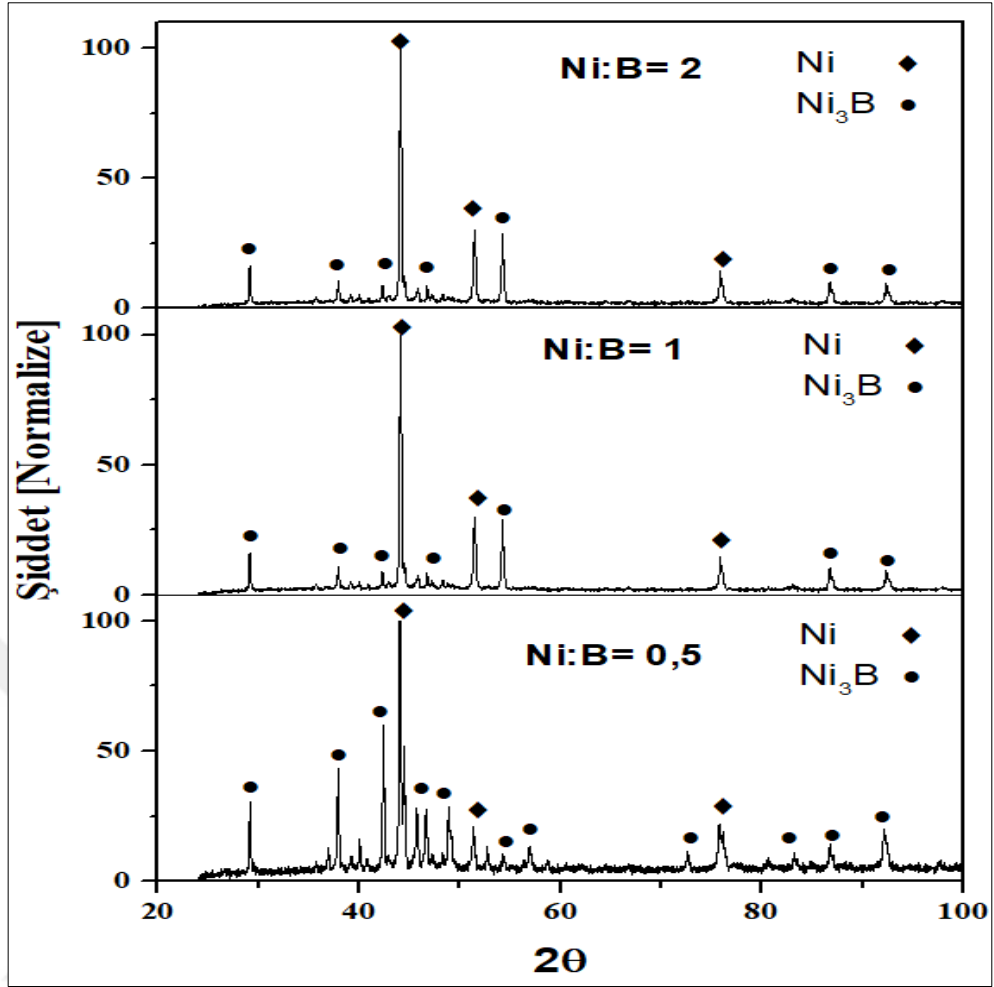


Şekil 5.16 : Akım yoğunluğuna bağlı Ni-borür deneyleri süresince hücre voltajının elektroliz süresine bağlı değişimi [1200°C, Na₂B₄O₇-NiO, Ni/B : 0,5 -30dk].

5.2.1.2 Ni/B oranının Ni₃B üretimine etkisi

Ni/B oranının etkisinin incelenmesinde, susuz boraks tuzuna analitik kalitedeki NiO'ten farklı miktarlarda eklenerek farklı kompozisyonda elektrolitler oluşturulmuş ve elde edilen katot ürünlerinin faz ve morfolojik değişimleri incelenmiştir. Bu seride, 200 mA/cm² akım yoğunluğu, 1200 °C reaksiyon sıcaklığı ve 30 dakika deney süresi koşulları sabit tutularak ağırlıkça Ni/B oranı 0,5'den 1 ve 2'ye arttırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Farklı Ni:B oranlarında elde edilen Ni-borür tozlarının XRD analizi yapılmıştır. Genel olarak Ni ve Ni₃B fazlarına ait pikler elde edilmiştir (bknz. Şekil 5.17). Ni/B oranının artmasına bağlı olarak elde edilen tozların XRD difraktogramları incelendiğinde, Ni/B oranı artışına bağlı olarak Ni pik şiddetlerinin arttığı Ni₃B pik şiddetlerinin ise azaldığı tespit edilmiştir. Çizelge 5.5 de verilen rietveld metodu sonuçlarında Ni/B oranının azalışı ile Ni₃B miktarının artışı görülmektedir.



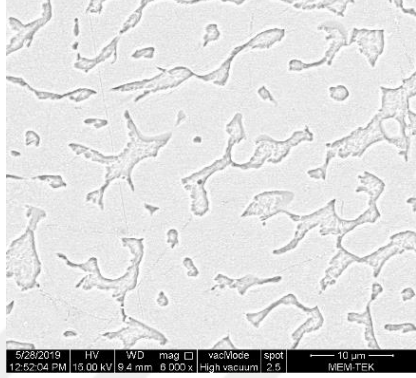
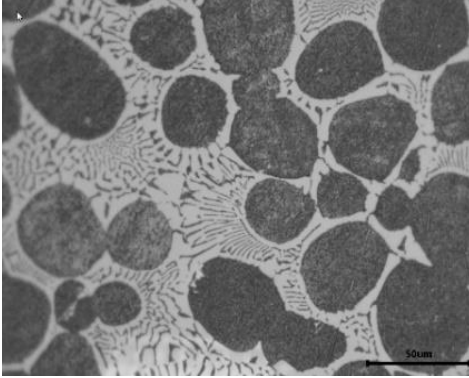
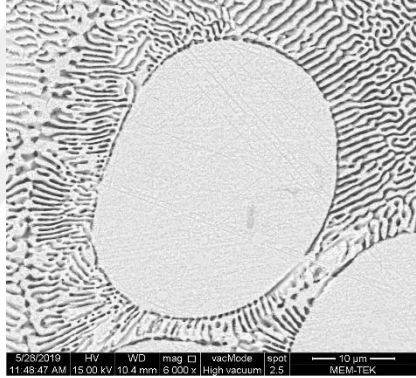
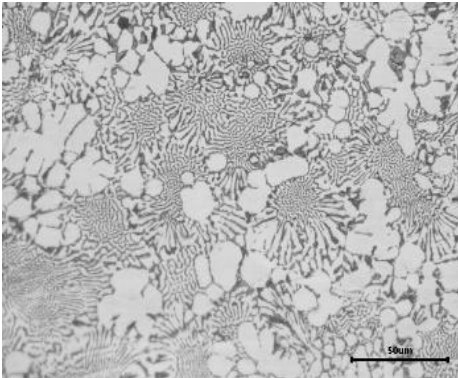
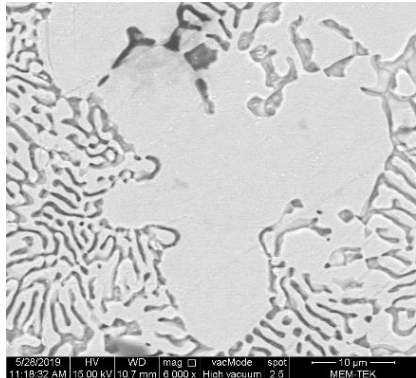
Şekil 5.17 : Farklı Ni/B oranlarında üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ numunelerinin XRD paternleri [1200 °C, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 30 dk].

Çizelge 5.5 : Farklı Ni/B oranlarında üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ numunelerine ait rietveld metodu sonuçları [ağ. %] [600 mA/cm², 800°C, 10 dk. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].

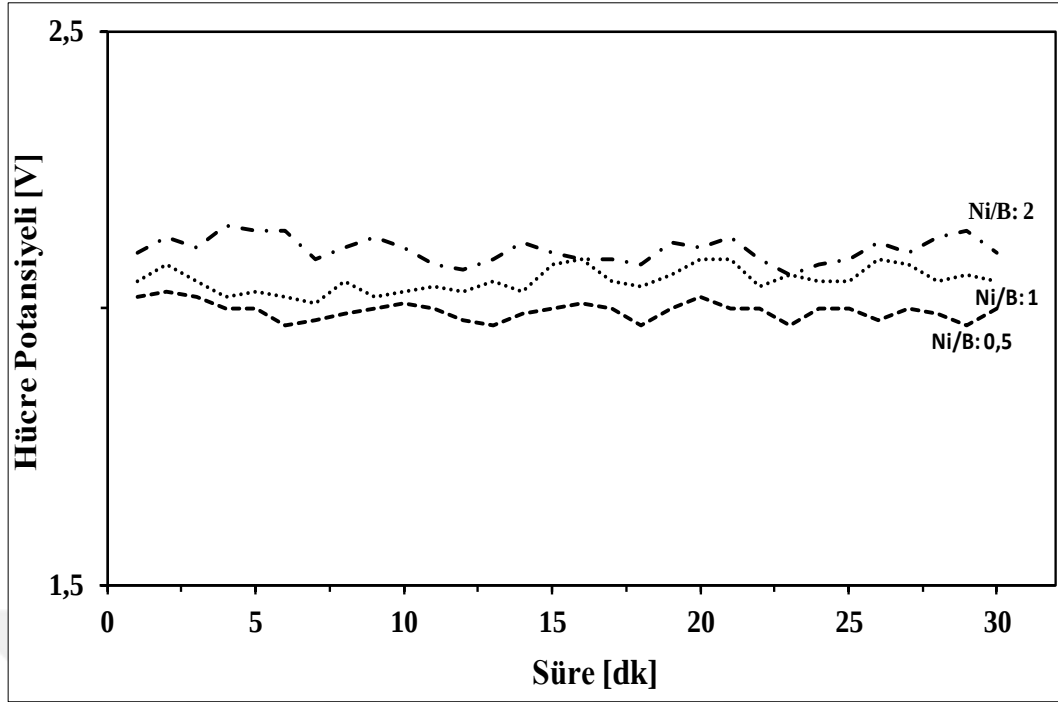
Ni/B oranı	Ni_3B	Ni
2	66,6	33,4
1	72,6	27,4
0,5	97,7	2,3

Farklı Ni/B oranlarında yapılan deneylerde elde edilen bulk Ni-borürlerin mikroyapı görüntüleri Çizelge 5.6’da verilmiştir. Ni/B oranının 2’ye arttırılması ile yapıdaki Ni oranı artmış Ni_3B oranı azalmıştır. Bu elde edilen ürünün ergime sıcaklığını arttırmış ve çalışılan sıcaklıkta homojen bulk malzeme eldesini imkânsız hale getirmiştir.

Çizelge 5.6 : Farklı Ni/B oranlarında üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ numunelerine ait mikroyapı görüntüleri a) 0,5, b) 1, c) 2 [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NiO}$, 1200 °C, 200 mA/cm², 30 dk].

Ni/B Oranı	Işık Mikroskop	SEM
2		
1		
0,5		

Farklı Ni:B oranlarında elde edilen hücre voltajı değerleri veri toplayıcılar ile anlık olarak izlenmiş ve hücre potansiyel değerlerinin artan Ni:B oranı ile çok az arttığı belirlenirken, deney süresine bağlı olarak çok fazla değişmediği görülmüştür (Şekil 5.18).



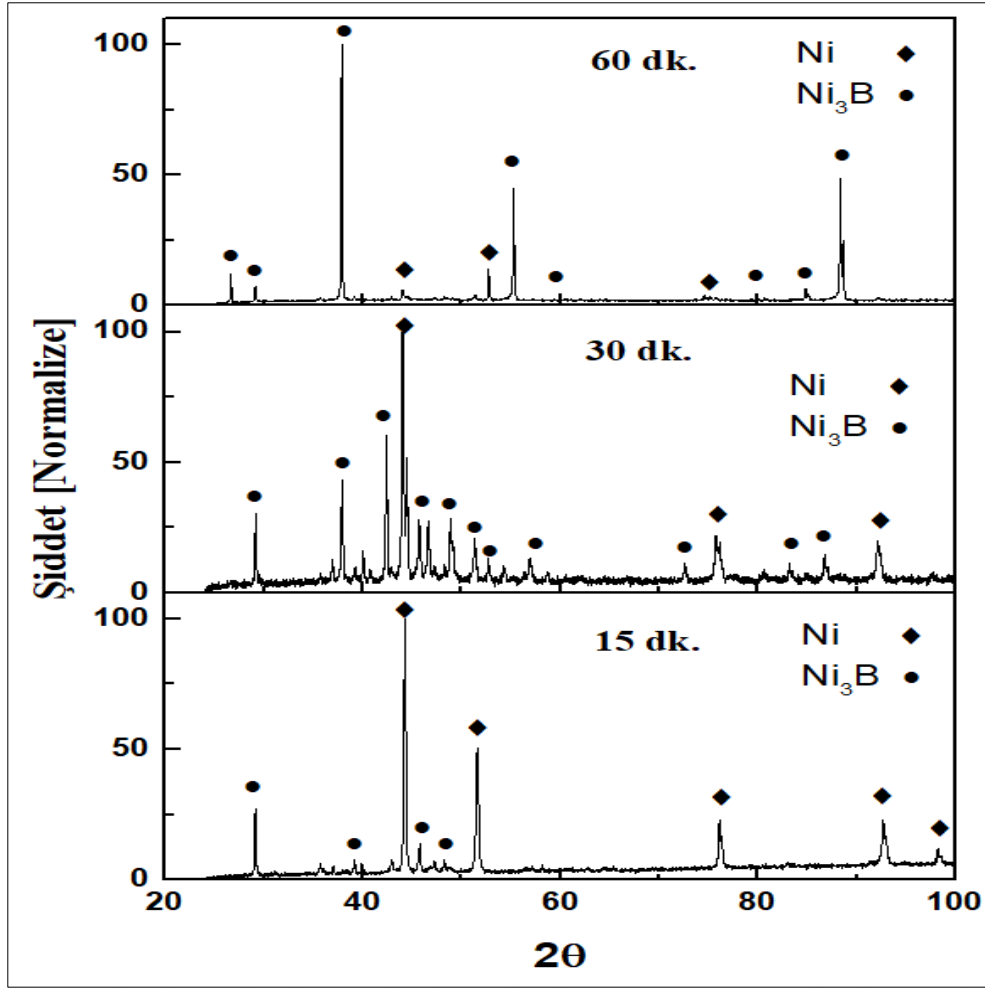
Şekil 5.18 : Farklı Ni/B oranı ile Ni_3B üretimine ait hücre voltaj değişim grafiği [$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NiO}$, 1200°C , 30 dk].

5.2.1.3 Sürenin etkisi

Elektrokimyasal sentez yöntemi ile Ni_xB oluşumuna sürenin etkisinin incelendiği deneylerde 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NiO}$ elektrolit bileşiminde 1200°C sıcaklıkta 15-30-60 dakika sürelerinde deneyler yapılmış ve sürenin katot ürünü bileşimine ve ürün morfolojisine etkisi incelenmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen numunelere X-ışınları analizi yapılmış (Şekil 5.19) ve 15, 30, 60 dakikada nikel borür yapılarının oluştuğu görülmüştür. Deney süresinin artışıyla yapıdaki Ni_3B oranının artışına bağlı olarak Ni_3B pik şiddetleri artmış Ni'in pik şiddetleri azalmış, 60 dk sonunda Ni piklerinin pik şiddetlerinin kaybolma mertebesine geldiği görülmüştür.

Farklı elektroliz sürelerinde üretilen numuneler Rietveld analizi yapılarak numune içerisindeki Ni_3B ve Ni oranları incelenmiş ve artan elektroliz süresi ile ilk oluşan nikel metalinin Ni_3B 'ye dönüşümün arttığı tespit edilmiştir. 15 dk'lık süre sonunda malzemedeki nikel oranı 84,2 iken, 60 dk sonunda bu değer 18,3'lere kadar düşmüştür.



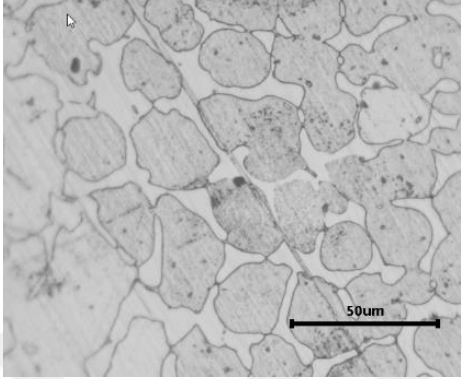
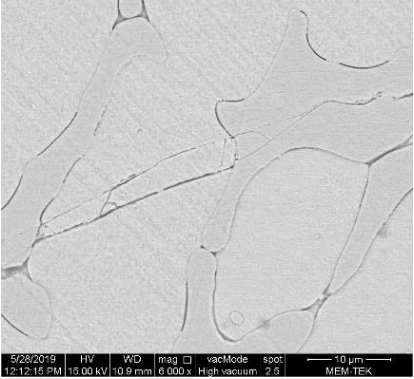
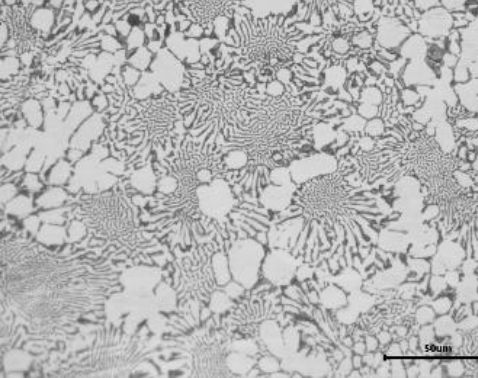
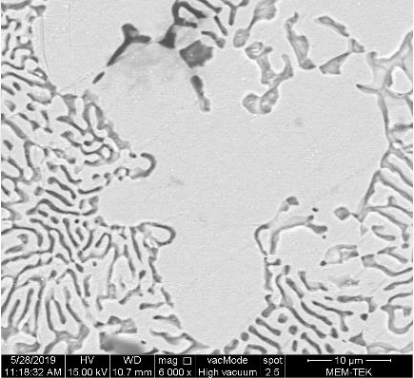
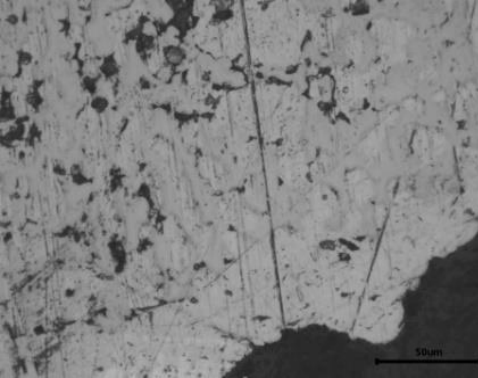
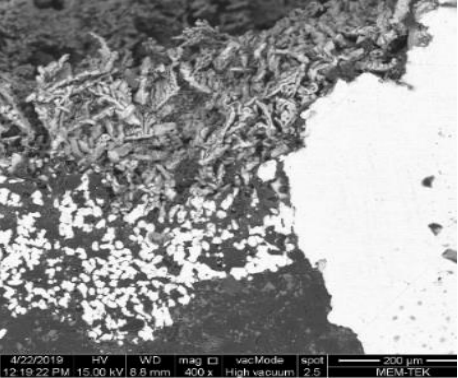
Şekil 5.19 : Farklı proses sürelerinde üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ numunelerinin XRD paternleri [200 mA/cm^2 , 1200°C , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 30 dk].

Çizelge 5.7 : Farklı elektroliz sürelerinde üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ numunelerinin ait Ritveld analiz sonuçları [ağ.%] [200 mA/cm^2 , 800°C , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].

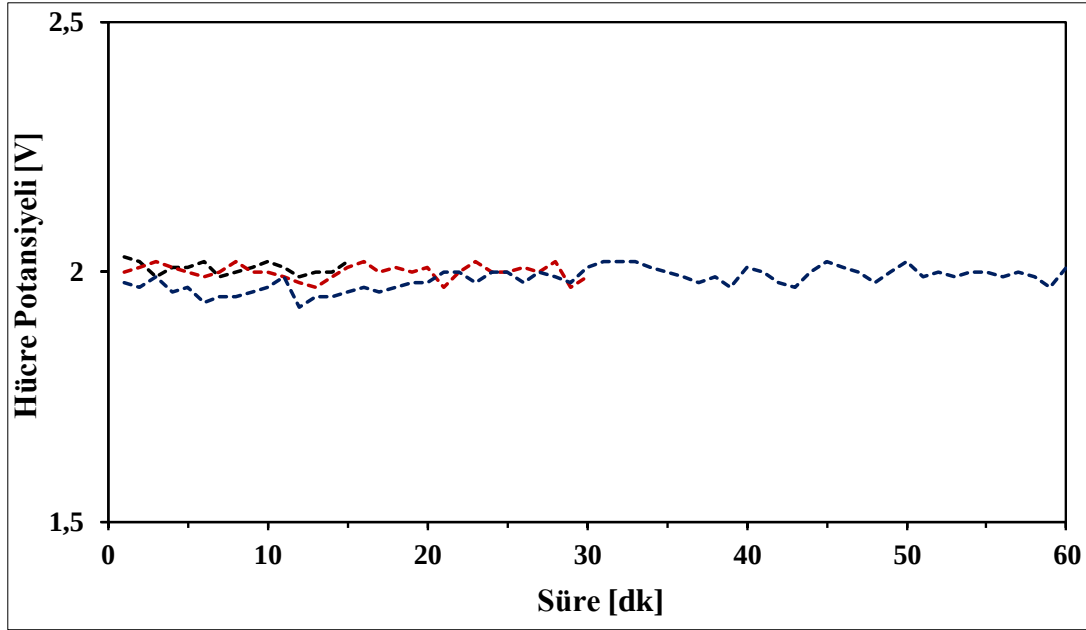
Elektroliz süresi	Ni_3B	Ni
15	15,8	84,2
30	75,7	24,3
60	81,7	18,3

Farklı sürelerde elektrokimyasal sentez yöntemi ile üretilmiş Ni_3B yapılarına ait makroyapı ve SEM görüntüleri çizelge 5.8’de verilmiştir. 15 dk’lık deney süresinin NiO ’ın tamamının redüklenmesi için yetersiz olduğu ve homojen bir yapının elde edilemediği gözlenmiştir. Metalik ve kısmi homojenize olmuş bölgeden yapılan X-ışınları analizinde 15 dk gibi kısa deney süresi sonucunda elde edilen numunelerin yapısında borlanmamış Ni ve Ni_3B yapılarının bir arada bulunduğu görülürken deney süresinin artmasıyla Ni- Ni_3B alaşımının oluştuğu görülmüştür.

Çizelge 5.8 : Farklı elektroliz sürelerinde üretilen $\text{Ni}_3\text{B}\pm\text{Ni}$ numunelerinin mikroyapı fotoğrafları **a)** 15 dk., **b)** 30 dk., **c)** 60 dk. [$\text{Ni/B} : 0,5, 200 \text{ mA/cm}^2, 1200^\circ\text{C}, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$].

Süre [dk]	Işık Mikroskop	SEM
60		
30		
15		

Şekil 5.20 de farklı sürelerde elde edilen deneylere ait hücre potansiyelleri görülmektedir. Hücre potansiyelleri deney süresince çok az salınım göstermiş ve artan deney süresi ile pasivasyona işaret eden herhangi bir emare göstermemiştir.



Şekil 5.20 : Farklı sürelerde Ni_3B üretimine ait hücre voltaj değişim grafiği [1200°C , 200 mA/cm^2 , $\text{Ni/B} : 0,5$].

NiO'den ETE ile Ni_3B üretiminde elde edilen sonuçlar:

Bu çalışma ile literatürde ilk kez NiO' den halojenür içermeyen boraks elektrolit içerisinde Ni- Ni_3B alaşımı ve Ni_3B üretilmiştir. NiO'in boraks elektrolit içerisinde çözünmediği katı NiO'den Ni'e indirgendiği, indirgenen nikelin borlanarak nikel borür oluşturduğu ortaya konmuştur. Rüksiyon ve borür oluşumunun katı faz üzerinden gerçekleştiği görülmüştür.

NiO'in redüksiyon mekanizması 1200°C sıcaklıkta, çalışılan sıcaklık ve taranan voltaj aralığında reaksiyon vermeyen CaCl_2 içerisinde CV ile incelenmiş $-0,2 \text{ V}$ 'da tek adımda redüklendiği görülmüştür.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ' ın NiO' e benzer şekilde CaCl_2 içerisinde yapılan CV analizlerinde redüksiyonun $-0,5 \text{ V}$ 'da başlayan ve $-1,2$ 'de sonlanan geniş bir pik vererek gerçekleştiği görülmüştür.

Elektrokimyasal redüksiyon sonucu üretilen bor ve yüzeye adsorbe olmuş sodyum, bor oksitle reaksiyona girerek katot yüzeyinde redükleyerek atomal bor oluşturmaktadır. Yine bor redüklenen Ni ile birleşerek Ni_3B 'yi oluşturmakta olduğu belirlenmiştir.

NiO'in galvanostatik şartlarda yapılan redüksiyon çalışmalarında, 1200°C ' de, 30 dakika çalışma süresinde Ni- Ni_3B alaşımının homojenen 100 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda hücre voltajının 2 V olması durumunda üretilbildiği gözlenmiştir.

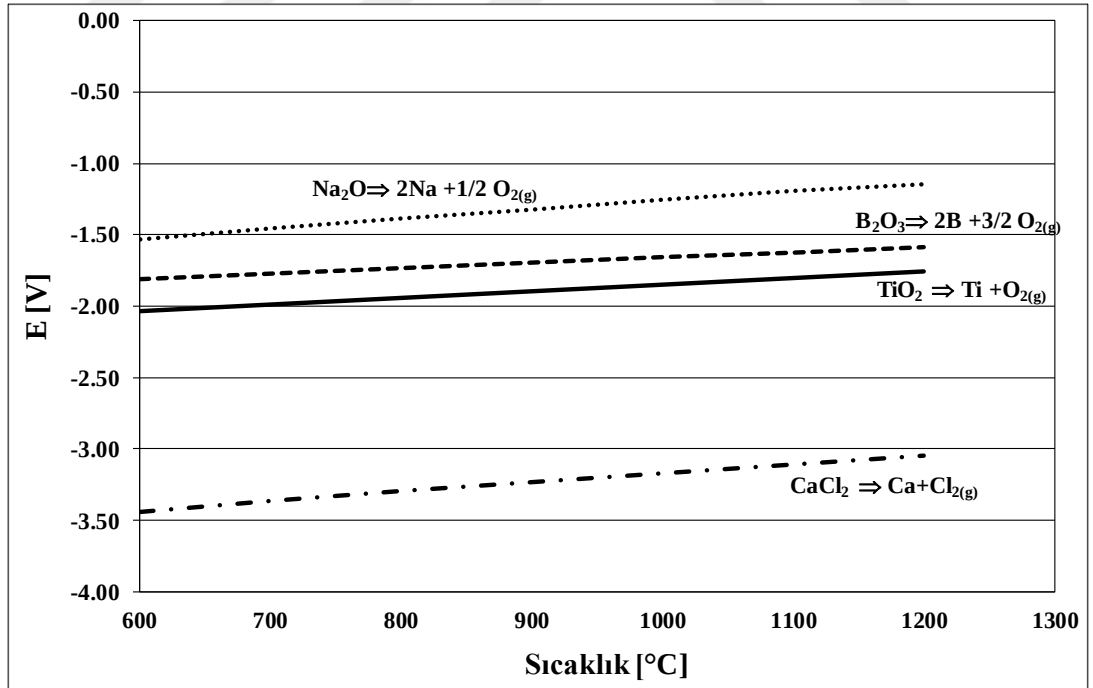
Artan akım yoğunluğu yapıdaki Ni_3B miktarını arttırmıştır. 400 mA.cm^{-2} akım yoğunluğunda, 5 V hücre voltajında %100 Ni_3B intermetalliğine ulaşılmıştır.

Elektrolit içerisinde Ni/B oranının etkisi üzerine yapılan çalışmalarda artan Nikel oranına bağlı oluşan Ni- Ni_3B alaşımının nikel yönüne kaydığı gözlenmiştir.

Sabit Ni/B oranında Ni- Ni_3B alaşımının süreye bağlı Ni_3B yönüne ilerlediği görülmektedir. Ni/B oranı 0,5 , 200 mA/cm^2 akım yoğunluğunda, 1200°C çalışma sıcaklığında, 60 dakika çalışma süresinde Ni_3B intermetalliğine ulaşılmıştır.

5.2.2 Ergimiş tuz elektrolizi ile tek proseste TiB_2 sentezi

Bu tez de ana bileşeni boraks olan elektrolite NaOH ve TiO_2 eklenerek oluşturulan elektrolit kullanılmıştır. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaOH elektrolitine TiO_2 'nin eklenmesi ile elektrolitte çalışma şartlarında sıvı ve serbest Ti^{4+} iyon kaynağı sağlayıcısı olarak sodyum titanat oluşmaktadır. Öncelikle teorik veriler yardımı ile reaksiyon adımları anlaşılmalı çalışılmış bu amaçla elektrokimyasal hücrede bulunan bileşiklerin sıcaklıkla değişen parçalanma potansiyel değerleri termodinamik olarak hesaplanarak şekil 5.21'de verilmiştir.



Şekil 5.21 : Oksitli bileşiklerden TiB_2 üretiminde kullanılan bileşiklerin teorik parçalanma potansiyel değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

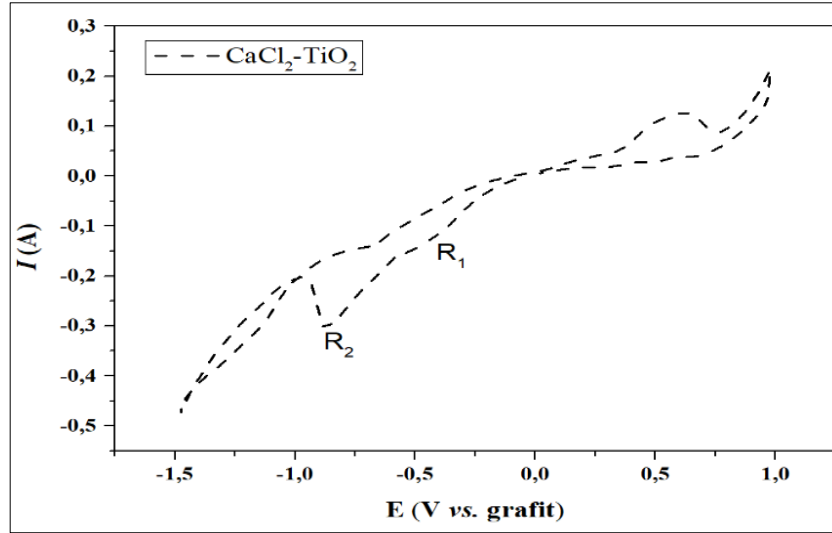
Bu tez kapsamında TiB_2 üretiminde kullanılan malzemelerin elektrokimyasal davranışları yüksek sıcaklıkta kalsiyum klorür içerisinde belirlenmiştir. Deneysel

çalışmalarda öncelikle elektrolitin çevrimsel voltametri analizi yapılmış ve elektrolite sıra ile diğer malzemeler eklenerek incelenmiştir. Elektrolite ait CV grafiği Şekil 5.11’de boraksa ait CV grafiği ise Şekil 5.13 de verilmiştir.

Elektrokimyasal sistemlerde iyon davranışları istenilen bileşik stokiometrilere elde edilmesi ve oluşum prensiplerinin doğru anlaşılabilmesi açısından çok önemlidir. Titanyum iyonlarının farklı elektrolitlerde redüklenme mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalarda genellikle Ti^{4+} ’ün 2 adımda redüklendiği belirtilmektedir. Florürlü ve sadece oksit esaslı elektrolitlerde Ti^{4+} iyonlarının $Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(0)$ şeklinde iki reaksiyon adımıyla gerçekleştiği belirtilmektedir [82], [90] - [94]. TiO_2 ’nin $CaCl_2$ içerisindeki redüksiyon mekanizması üzerine çalışan Chen ve arkadaşları [50] da titanyum redüksiyonunun florürlü ve oksitli elektrolitlerde olduğu gibi 2 adımda indirgendiğini belirtmişlerdir. Titanyum dioksitin elektrokimyasal redüksiyonunu karakterize ettikleri çalışmalarında, yüzeyi oksitlenmiş titanyum ve metalik titanyum elektrotlar kullanarak çevrimsel voltametri deneyleri yapmışlardır. Oksitli elektrot yüzeyinde $950^\circ C$ ’de $-0,85 V$ da yaptıkları redüksiyon deneylerinde metalik titanyum elde ettiklerini göstermişlerdir. Bu potansiyelin titanyum dioksitin iyonizasyonu için yeterli olduğu ama metalik titanyum içerisindeki oksijenin giderilmesi için metalik titanyum elektrotta da $1 V$ değerinin üzerine çıkılması gerektiğini belirtmişlerdir.

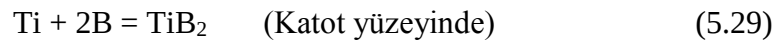
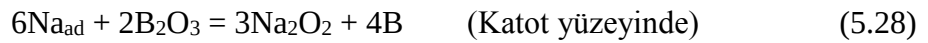
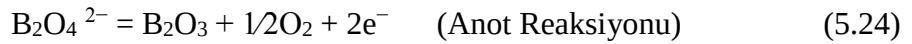
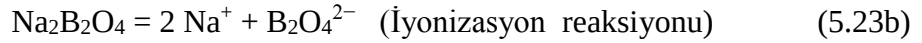
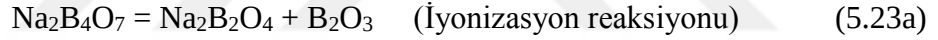
$CaCl_2$ elektroliti kullanılarak $900^\circ C$ ’de elde edilen CV voltamogramı şekil 5.22’de verilmiştir. TiO_2 ’nin CV voltamogramı incelendiğinde 2 adet redüksiyon piki vererek redüklendiği görülmektedir. Şekil 5.22’de verilen voltamogramda R_1 ile gösterilen ve $-0,45 V$ ’ta yer alan redüksiyon piki Ti^{4+} ’nın Ti^{3+} ’ya redüksiyonunu, $-0,8 V$ ’ta yer alan ve R_2 ile gösterilen pik ise Ti^{3+} ’nin Ti^0 ’ye redüksiyonunu temsil ettiği düşünülmektedir. Sonuçlar Chen ve arkadaşlarının [50] $CaCl_2$ içerisinde $950^\circ C$ ’de elde ettikleri ile uyum göstermektedir.





Şekil 5.22 : TiO₂-CaCl₂'in 1200 °C sıcaklıktaki çevrimsel voltametri grafiği
[Çalışma Elektrodu: W, Karşı Elektrot : Grafit, v = 200mV/s].

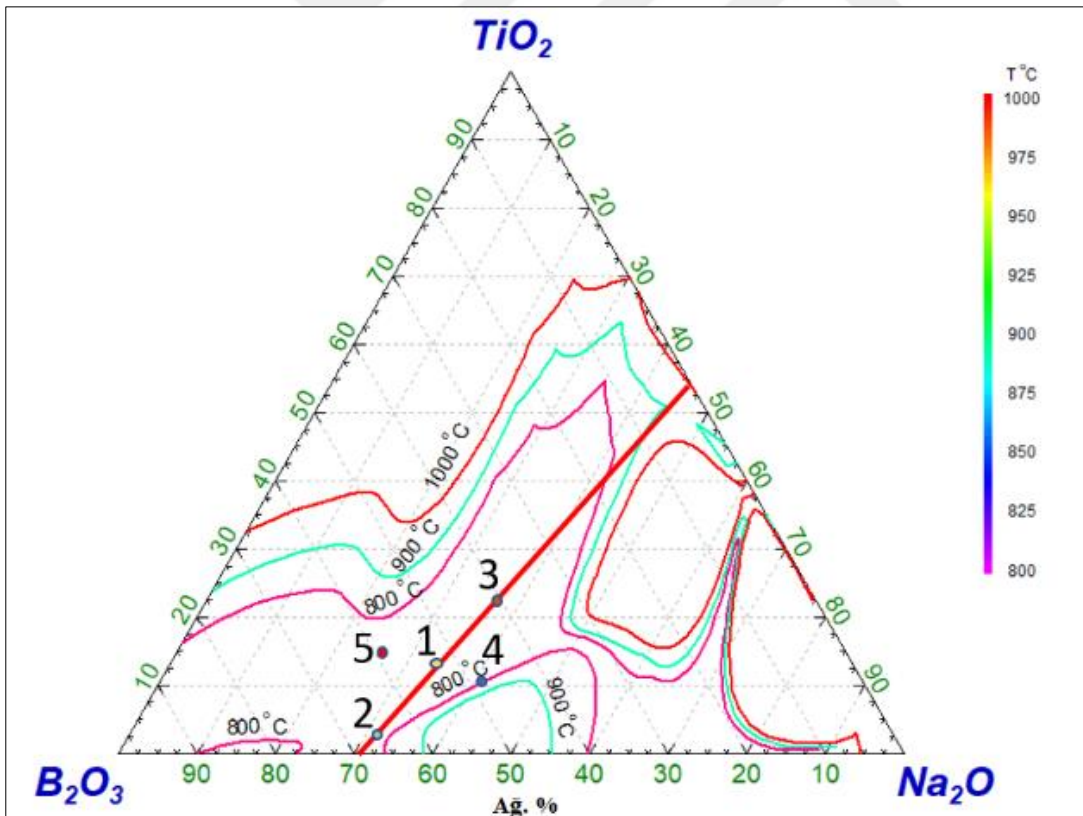
Muhtemel borür oluşum reaksiyon adımları teorik veriler, literatür verileri ve CV deneyleri göz önünde bulundurularak Denklem (5.23)-(5.29)'da verilmiştir. Elektroliti oluşturan bileşenler ilk olarak ayrışmakta (Denklem 5.23a-2.23b) ve iyonize olarak elektrokimyasal reaksiyonları oluşturmaktadır. Anotta B₂O₄²⁻'nin oksidasyonu ve katotta Na⁺'nın ve Ti⁴⁺'nin redüksiyonu gerçekleşmektedir (Denklem 5.24-5.27).



CV verilerinde B₂O₃ ve TiO₂ elektrokimyasal olarak hemen hemen aynı potansiyelde redüklenerek B ve Ti birlikte redüksiyonu gerçekleşmektedir. Kimyasal olarak ise yüzeye adsorbe olmuş sodyumun, bor oksitle reaksiyonu sonucunda katot yüzeyinde atomal bor oluşturduğu yine borun redüklenen Ti ile birleşerek TiB₂'yi oluşturduğu düşünülmektedir.

5.2.2.1 TiB₂ üretiminde elektrolit bileşiminin etkisi

Ticari olarak en yaygın olan ve Na₂O'e göre düşük ergime sıcaklığına sahip Na₂B₄O₇ bileşiği ile titanyum içeriği yüksek ergime sıcaklığı düşük Na₂TiO₃ bileşimlerinin arasında kalan farklı B/Ti oranları belirlenmiştir. Belirlenen optimum B/Ti oranında artan ve azalan Na₂O'in üretim koşulları ile TiB₂ morfolojisine olan etkisi incelenmiştir. Şekil 5.23'de verilen TiO₂-Na₂O-B₂O₃ üçlü faz diyagramı incelenerek, elektrolitin ergime noktası da göz önünde bulundurularak 900 °C izotermi içerisinde, B/Ti oranı yanında Na₂O oranı da değiştirilerek farklı elektrolit bileşimleri belirlenmiştir. Faz diyagramında seçilen bileşim noktaları Şekil 5.23'de, elektrolit bileşimleri ve B/Ti oranları ise çizelge 5.9'de verilmiştir. Çalışma sıcaklığı seçilen bileşimin ergime noktasının 100°C üzerinde viskozitenin azalmasına bağlı olarak daha homojen olacağı öngörüsü ile 1000 °C olarak belirlenmiştir. Akım yoğunluğu ve deney süresi ön deneylerde karakterizasyon ve saflaştırma bakımından başarılı sonuçlar elde edilen 500 mA/cm² ve 20 dakika olarak belirlenmiştir.

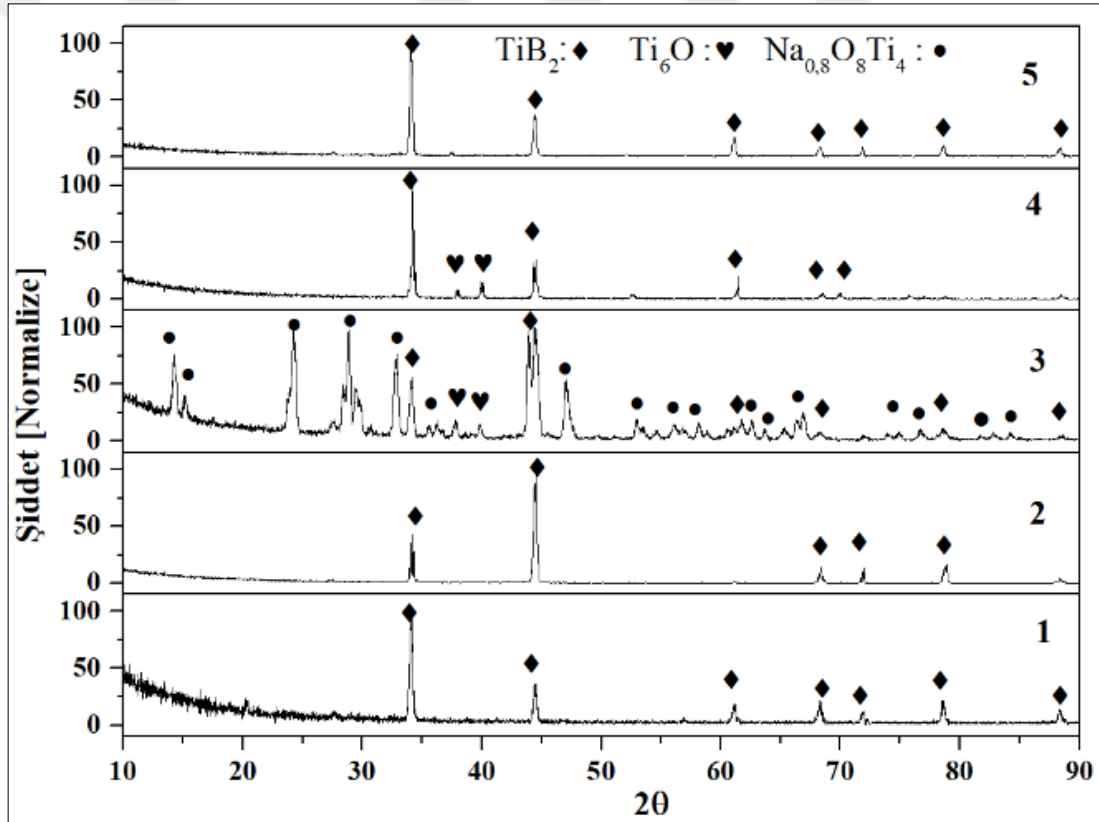


Şekil 5.23 : B₂O₃-Na₂O-TiO₂ üçlü faz diyagramı [FactSage].

Çizelge 5.9 : Deneylere ait elektrolit bileşimleri ve B/Ti oranları.

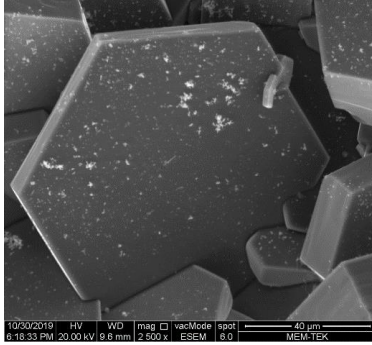
	B/Ti	Ağ. % Na ₂ O	Ağ. % B ₂ O ₃	Ağ. % TiO ₂
1	10	34	54	12
2	55	31	66	3
3	5	38	42	20
4	10	41	48	11
5	10	27	59	14

Farklı B/Ti oranlarında ve optimum B/Ti oranı için düşük ve yüksek Na₂O ile yapılan deneylerde elde edilen ürünlere ait XRD sonuçlarından(Şekil 5.24) tüm B/Ti oranları ile B/Ti =10 da yüksek ve düşük Na₂O için TiB₂'nin oluştuğu gözlemlenmiştir. TiO₂ oranı yüksek yani B/Ti oranı düşük ve B/Ti =5 de düşük Na₂O ile yapıdan 3 ve 5 no'lu deneylerde TiB₂ ile birlikte oksitli titanyum bileşiklerine rastlanılmıştır.

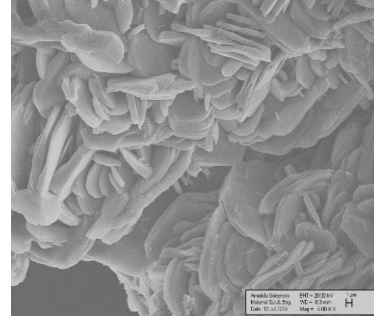


Şekil 5.24 : Farklı B/Ti ve Na₂O oranları kullanılarak elde edilmiş yüzeylerden XRD analizi [1000 °C, 500 mA/cm², 20 dakika].

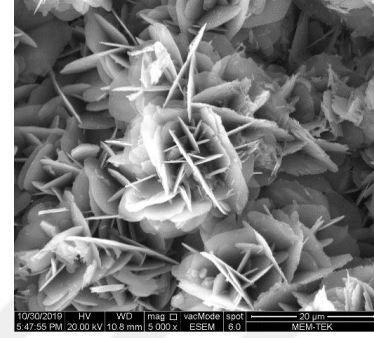
Farklı B/Ti oranlarına sahip elektrolitlerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen tabakaların taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı incelemesi sonuçları Şekil 5.25'te verilmiştir. Artan B/Ti oranı ile birlikte oluşan partiküllerin kalınlığı ve genişliğinin arttığı tespit edilmiştir.



(a) B/Ti = 55 (elektrolit no 2)



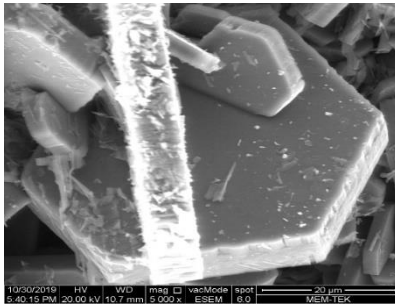
(b) B/Ti = 10 (elektrolit no 1)



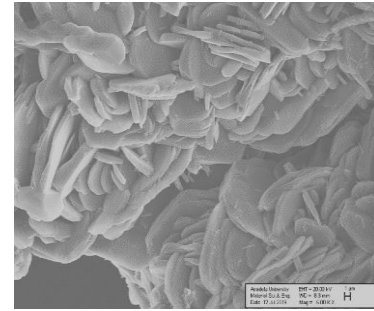
(c) B/Ti = 5 (elektrolit no 3)

Şekil 5.25 : Farklı B/Ti oranları ile gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri[1000 °C, 20 dakika, 500 mA/cm²].

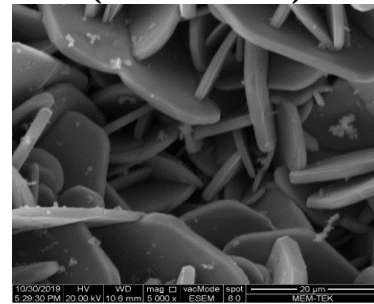
Şekil 5.26’da Na₂B₄O₇-Na₂TiO₃ fazları arasındaki bölgenin üzerinde ve altında Na₂O içeren bileşiklerde aynı B/Ti=10 oranı için partikül kalınlıklarının ve genişliklerinin arttığı görülmektedir.



(c) Yüksek Na₂O (elektrolit no 4)



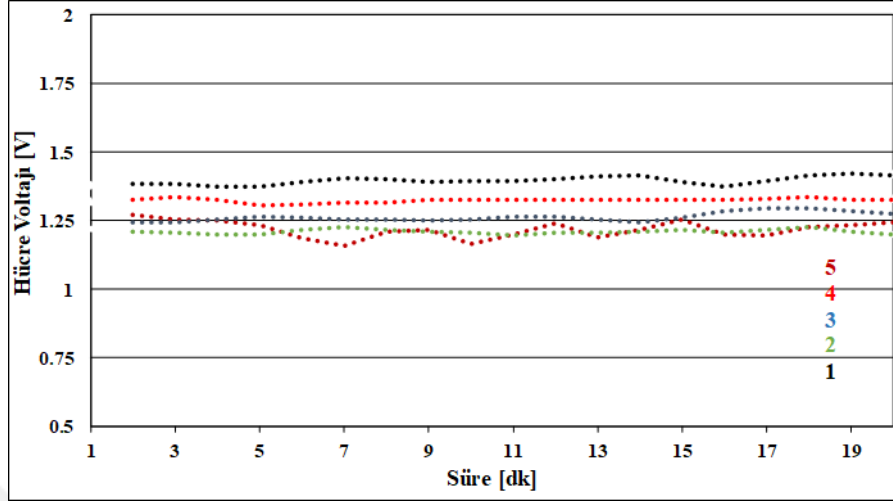
(b) Na₂B₄O₇ -Na₂TiO₃ fazları arası (elektrolit no 1)



(d) Düşük Na₂O (elektrolit no 5)

Şekil 5.26 : Aynı B/Ti oranları ile farklı Na₂O gerçekleştirilen deneylerin SEM görüntüleri[1000 °C, 20 dakika, 500 mA/cm²].

Farklı elektrolit bileşimlerinde yapılan deneylerde hücre voltajı değerleri incelenmiş ve çok küçük dalgalanmalar olmasına rağmen kendi içerisinde çok önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.27).



Şekil 5.27 : Farklı elektrolit bileşimlerinin hücre voltajına etkisi [500 mA/cm^2 , 1000°C , 20 dakika].

Çizelge 5.10'da farklı elektrolit bileşimlerinde gerçekleştirilen deneylerdeki numunelerin elektroliz sonrası görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 5.10 : Farklı elektrolit bileşimlerinde gerçekleştirilen deneylerde titanyum taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş TiB_2 görüntüleri [1000°C , 500 mA/cm^2 , 20 dakika].

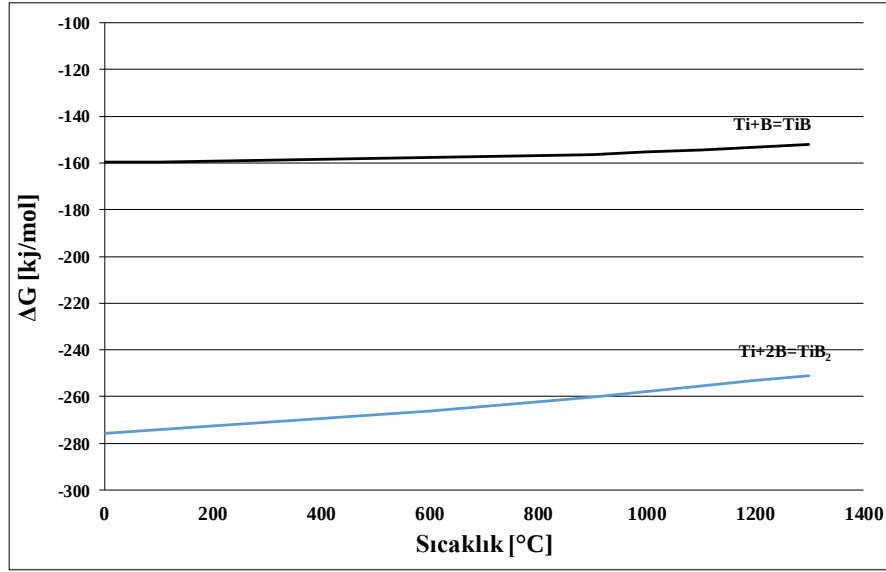
Bileşim No	1	2	3	4	5
Elektroliz Sonrası Katot Görüntüsü					

Artan Na_2O miktarına bağı 4 numaralı deneyde elektrolitin yüzeyde daha agresif bir hal aldığı ve katota yüksek oksidasyona sebep olduğu görülmektedir. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_2TiO_3 fazları arasındaki bölgede kalan 1 ile 2 numaralı, B/Ti oranı 10 ve üzerinde kaldığı deneylerde homojen bir oluşum görünmektedir. Asitle temizleme sonrası yüzeyde gözle görünür oksitli bir kalıntı kalmamaktadır. Düşük B/Ti oranına sahip 3 numaralı deneyde elektrolit içerisinde artan Na_2TiO_3 temizleme aşamasında yapıdan tamamen uzaklaştırılamamaktadır. 5 numaralı düşük Na_2O 'lu deneyde ise yine temizleme sonrası yapıda temizlenmemiş oksitli kalıntılar görülmektedir. X-ışınları analizinde de kalıntı fazlara ait pikler şekil 5.24'de görülmektedir. Elektrolitteki yüksek titanyumun büyük ölçekli üretimlerde üretim hızını arttırıcı avantaj sağlamasından ötürü 1 numaralı deneydeki B/Ti oranının 10 olduğu $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - Na_2TiO_3 fazları arasındaki bölge sıcaklık ve akım yoğunluğunun incelenmesi amacı ile en uygun bileşim olarak seçilmiştir.

5.2.2.2 Akım yoğunluğunun etkisi

Elektrokimyasal yöntemlerde Faraday kanunu uyarınca akım miktarına bağı olarak katotta indirgenen madde miktarı değişmekte ve uygulanan akım miktarı oluşum morfolojisini ciddi şekilde etkileyebilmektedir. Bu tez çalışmasında amaç, elektrolit bileşenleri arasında bulunan oksitli bileşenlerden tek fazlı TiB_2 yapısının sentezlenmesidir.

Borür yapının en önemli bileşenlerinden B elektrolit olarak kullanılan boraks yapısında bulunan B_2O_3 'ten gelirken, titanyum kaynağı olarak elektrolite TiO_2 eklenmektedir. Borür yapısının oluşumu birbirlerinden bağımsız ve/veya paralel gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda hedeflenen titanyum borür tabakasını oluşturmaları beklenmektedir. Şekil 5.28 'de verilen sıcaklıkla Gibbs Serbest Enerji grafiğı incelendiğinde ilk oluşacak bileşik hedeflemiş olduğumuz TiB_2 yapısıdır. Hedeflenen bileşimin eldesi kullanım yerine göre kritik öneme sahip olduğundan dolayı uygulanan akıma bağı değişen potansiyel nedeni ile gerçekleşecek ikincil reaksiyonların da gerçekleşme ihtimali göz önüne alınmış ve akım yoğunluğunun etkisi ilk olarak incelenmiştir.



Şekil 5.28 : TiB₂ yapılarının Gibbs Serbest Enerji değişimi (aktivite = 1) [HSC Chemistry Ver. 6.1 programı].

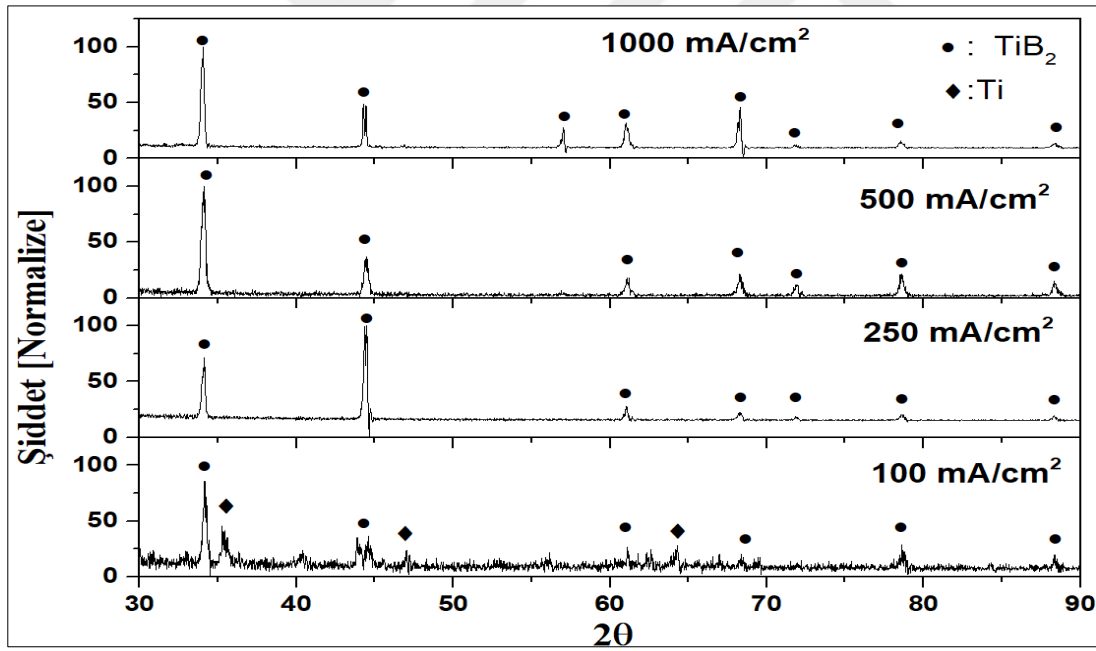
Ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile titanyum altlık üzerinde TiB₂ üretimi amaçlanırken ilk olarak sabit sıcaklıkta (1000 °C) ve sabit sürede (20 dk), çevresel bir elektrolit bileşimi (mol%45 Na₂B₄O₇ + mol%18TiO₂ + mol%37NaOH) oluşturularak farklı akım yoğunluklarının (100-1000 mA/cm²) etkisi incelenmiştir.

Elektrokimyasal redüksiyon uygulamalarında hangi yapıların sentezleneceği gerçekleşen reaksiyonlar sonucu yüzeyde sentezlenen ürünün bileşimine, reaksiyon sıcaklığına ve bor miktarına göre farklılık göstermektedir. Borür yapılarının oluşumu, en düşük stokiometrik bileşime yetecek miktarda bor atomunun katot yüzeyine adsorbe olarak bağlanmasına, yani ara yüzeyin bor atomları ile doygunluğa eriştiği “kritik akım” değerine bağlıdır. Bu değer üzerinde ise sentezlenecek titanyum borür miktarı, ara yüzeyde paralel gerçekleşen titanyum redüksiyonu ve oluşan aktif B atomlarının birbirleriyle etkileşimine bağlı olarak akımdan bağımsız gerçekleşmektedir.

Çizelge 5.11’de farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerdeki numunelerin elektroliz sonrası görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde de net olarak görüldüğü gibi yüksek akım yoğunluklarında birim zamanda daha kalın bir borür tabakası biriktiği, sivri köşe bölgelerinde dendiritik oluşumların gözlemlendiği potadan çıkarma ve yıkama işlemleri sırasında yüzeyden kopmalara müsait olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.11 : Farklı akım yoğunluklarında gerçekleştirilen deneylerdeki titanyum taban malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakalar [20 dakika, 1000 °C, % 18 TiO₂ + %37 NaOH + %45Na₂B₄O₇].

Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	100	250	500	1000
Katot Görüntüsü				



Şekil 5.29 : Farklı akım yoğunlukları altında titanyum altlık üzerinde biriktirilen TiB₂'nin XRD analizleri [20 dk, 1000 °C, % 18 TiO₂ + %37 NaOH + %45Na₂B₄O₇].

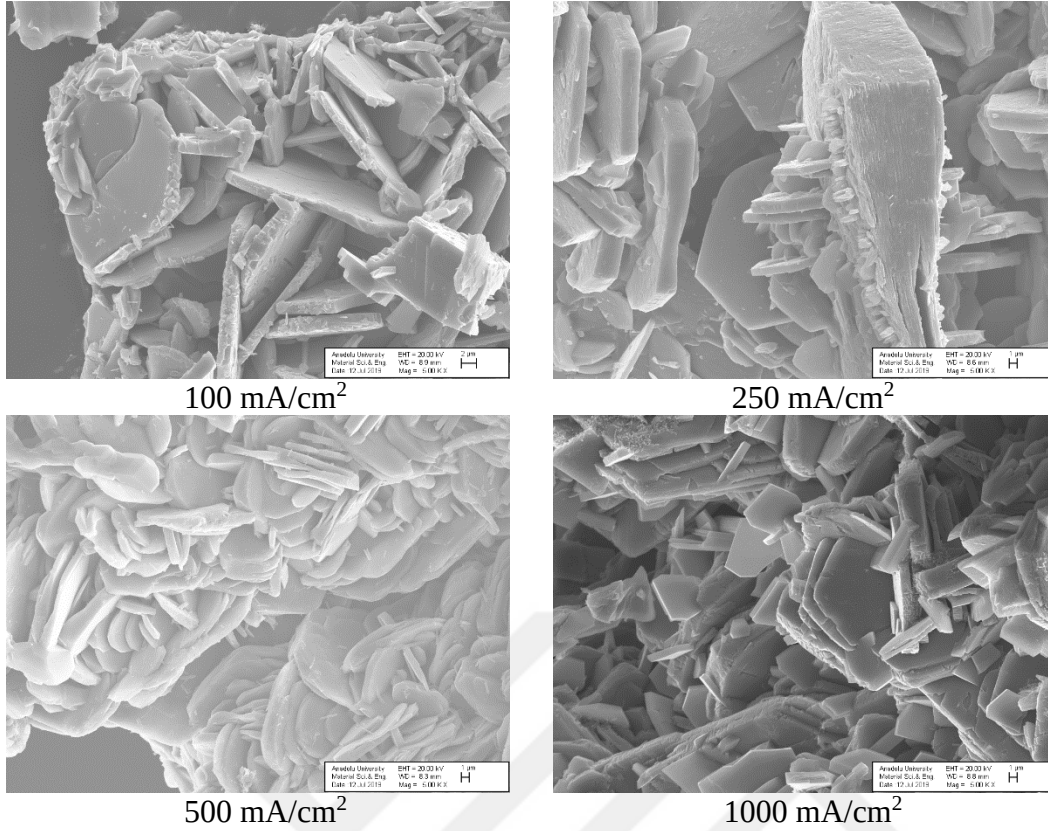
Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneylerde elde edilen ürünlere ait XRD sonuçlarından (Şekil 5.29) uygulanan akım yoğunluğundan bağımsız olarak tüm akım yoğunluklarında TiB₂'nin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu G. Kaptay'ın [40] TiB₂ sentezinin termodinamik olarak oluştuğu ve kritik akım sınırı üzerinde geniş bir aralıkta akım yoğunluğundan bağımsız olduğu tezi ile uyum göstermektedir. TiB fazı

oluşumu denenilen hiç bir akım yoğunluğunda gözlenmemiştir. 250 mA/cm² akım yoğunluğunun altında 20 dakikada yüzeyde biriken TiB₂ miktarının nispeten düşük oluşu sebebi ile X-ışınları analizinde titanyum altlık malzemedan kaynaklı pikler görülmektedir. Artan akım yoğunluğuna bağlı 250 mA/cm²'den sonra 100 pikiindeki değişim akım yoğunluğunun büyüme düzlemlerinde değişime yol açtığını göstermektedir.

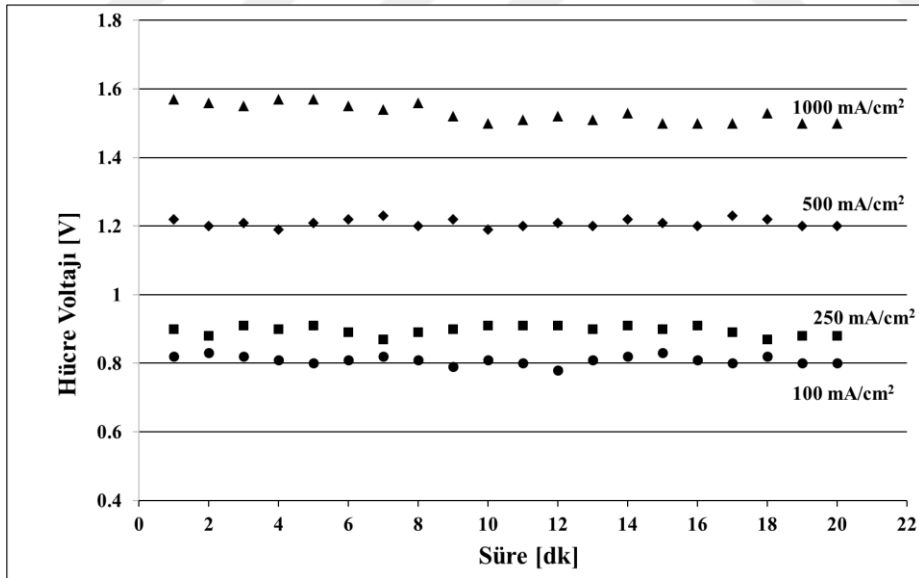
Şekil 5.30'de Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneylerde elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden uygulanan tüm akım yoğunluklarında hegzagonal TiB₂ tanelerin oluştuğu, akım yoğunluğunun 100 mA/cm²'den 1000 mA/cm²'ye yükseltilmesi ile üretilen altıgen yapılarının önce kalınlıklarının arttığı ve sonra stabil devam ettiği görülmüştür. 100 mA/cm² akım yoğunluğunda yapılan çalışmalarda TiB₂ tanelerinin kalınlığı 1-3 mikron, genişlikleri ise 10-30 mikron arasında değişmektedir. 500 mA/cm² akım yoğunluğuna çıkıldığında TiB₂ tanelerinin kalınlığı değişmezken, tanelerin genişliklerinin daha homojen hale geldiği ve ortalamasının 15 mikron olduğu gözlenmiştir. Akım yoğunluğu 1000 mA/cm² çıkıldığında TiB₂ tanelerinin kalınlığında ve genişliğinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Akım yoğunluğunun SEM görüntülerine dayanarak elde edilen TiB₂ tanelerinin yapısı üzerinde ciddi bir morfolojik etkisi olduğunu söylemek mümkün değildir.

Farklı akım yoğunluklarında yapılan deneylerde hücre voltajı değerleri incelenmiş ve hücre potansiyeli değerlerinin artan akım yoğunluğu ile yükseldiği kendi içerisinde ise çok önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.31).

Akım yoğunluğunun 1000 mA/cm²'ye yükseltilmesi üretilen TiB₂ morfolojisinde önemli bir etki yapmaz iken yüzeyde özellikle katodun keskin köşelerinde çok kolay ayrılabilen aşırı toz birikimine sebep olmuştur. Katodun üzerindeki tozların hücreden sağlıklı şekilde alınması, akım yoğunluğu artışının morfoloji ve TiB₂ kristal yapısında önemli bir etki yapmamasından ötürü bu deney koşulları için ideal akım yoğunluğu 500 mA/cm² olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.30 : Farklı akım yoğunluklarında üretilen titanyum diborür partiküllerine ait SEM görüntüleri[20 dakika, 1000 °C, % 18 TiO₂ + %37 NaOH + %45Na₂B₄O₇].



Şekil 5.31 : Akım yoğunluğuna bağlı TiB₂ deneylerinde hücre potansiyelinin süreye bağlı değişimi [20 dakika, 1000 °C, % 18 TiO₂ + %37 NaOH + %45Na₂B₄O₇].

5.2.2.3 Sıcaklığın etkisi

Elektrokimyasal olaylarda sıcaklık termodinamik ve kinetik verileri değiştiren en önemli etkenlerden olduğundan üretim parametrelerinden birini oluşturmaktadır.

Düşük sıcaklıklar, viskozitenin yükselmesine, difüzyon hızının düşmesine ve buna bağlı olarak yüzeyde birikmede yavaşlamaya sebep olmaktadır. Sıcaklık elektrokimyasal sistemlerde elektrolit içinde gerçekleşen reaksiyonların termodinamiğini de etkilemektedir. Şekil 5.28’de verilen TiB_2 ’nin Gibbs serbest enerji değişim grafiği incelendiğinde düşük sıcaklıklarda reaksiyonların daha kararlı hale geldiği görülmektedir. Sıcaklıkla Gibbs Serbest Enerji Değişim grafikleri incelendiğinde (Şekil 5.23), TiB_2 nin negatif serbest değişim enerjisi ile oluşumu muhtemel borür yapıları içerisinde en stabil bileşik olduğu açıkça görülmektedir.

Bahsedilen nedenler göz önünde bulundurularak, titanyum altlık malzemeler üzerine TiB_2 biriktirilmesi deneylerinde TiB_2 morfolojisine sıcaklığın etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Akım yoğunluğu deneylerinde ideal olarak seçilen sabit 500 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 20 dk ile deneyler yapılmış, elektrolit olarak sabit $\text{mol}\%45 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{mol}\%18\text{TiO}_2 + \text{mol}\%37 \text{ NaOH}$ belirlenmiştir.

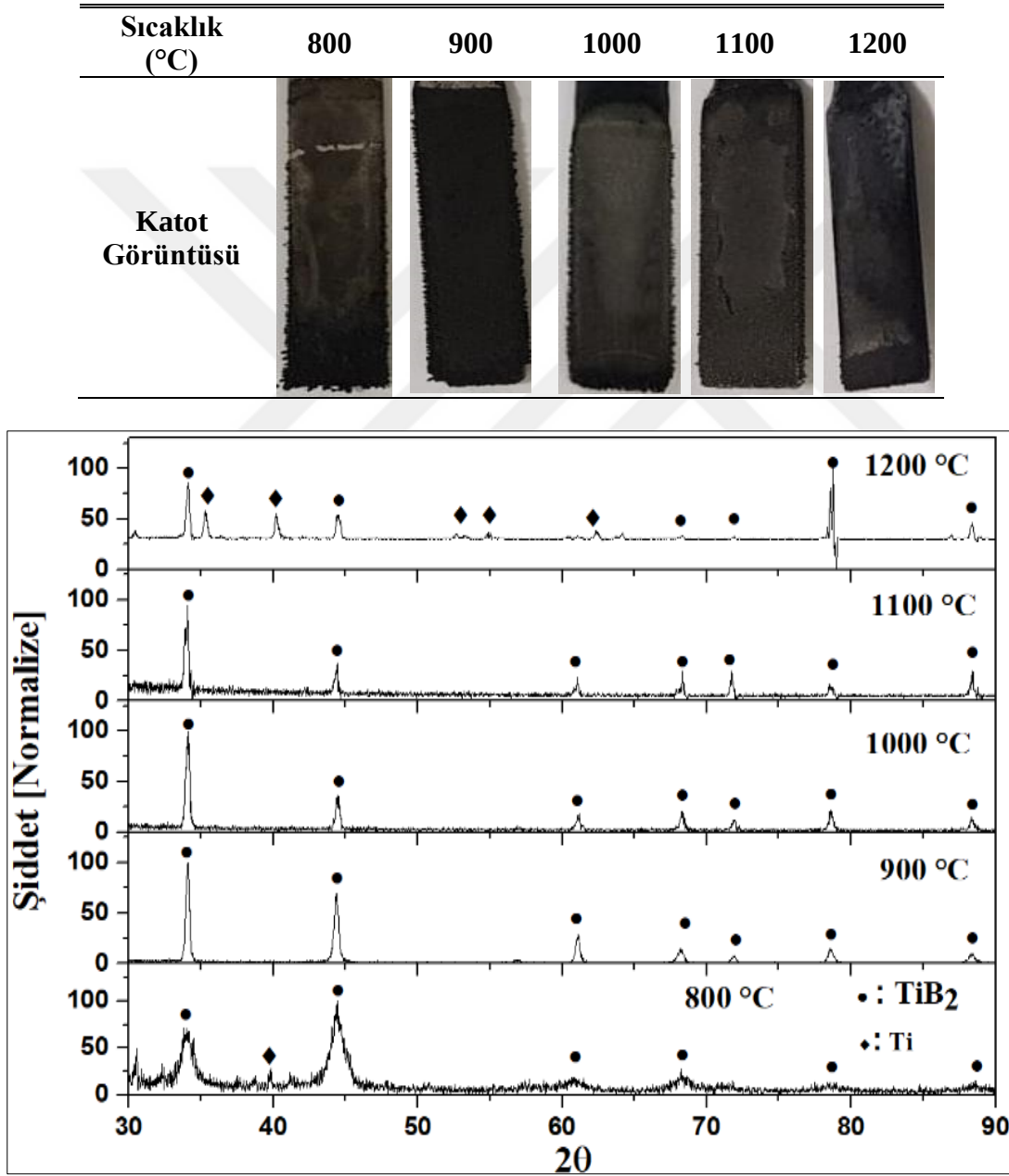
Sıcaklık parametreleri belirlenirken, akım yoğunluğu ve süre incelemelerinde uygulanan sabit $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ’den daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklar seçilmiş ve deneyler $100 \text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarla olmak üzere $800\text{-}900\text{-}1000\text{-}1100\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında yapılmıştır.

Çizelge 5.12’de farklı sıcaklıklarda elde edilen numunelerin elektroliz sonrası görüntüleri görülmektedir. Görüntülerden de açık olarak görüldüğü üzere sıcaklık yükseldikçe titanyum taban üzerinden dökülmelerin arttığı anlaşılmaktadır. Aynı zamanda $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ve üzeri sıcaklıklarda elektrolit yüzeyinde titanyum katodun oksitlenerek elektrolit içerisinde çözünmeye başlaması yüzünden bu sıcaklıklarda katodun sürekli kullanımının atmosferik koşullarda mümkün olmadığı gözlenmiştir.

Sıcaklık deneylerinde üretilen ürünlere X-ışınları analizi yapılmış ve uygulanan tüm sıcaklıklarda TiB_2 sentezlendiği görülmüştür (Şekil 5.32). $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ’da yapılan deneyde şekil 5.33’de de görüldüğü üzere oluşan nano yapılara bağlı TiB_2 piklerinde genişleme görülmüştür. XRD verileri üzerinden gerçekleştirilen FWHM (Full Width at Half Maximum) yöntemi ile Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan kristalin tane boyutunun $9,6 \text{ nm}$ olduğu görülmüştür. $900, 1000$ ve $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de yapılan deneylere ait X-ışınları analizlerinde aynı yönlenmelere sahip tek fazlı TiB_2 tek fazlı yapısı görülmektedir. $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de yapılan deneyde ise elektrot görüntülerinde de görüldüğü üzere biriktirilen TiB_2 miktarı azalmıştır. G. Kartal yaptığı çalışmada $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de

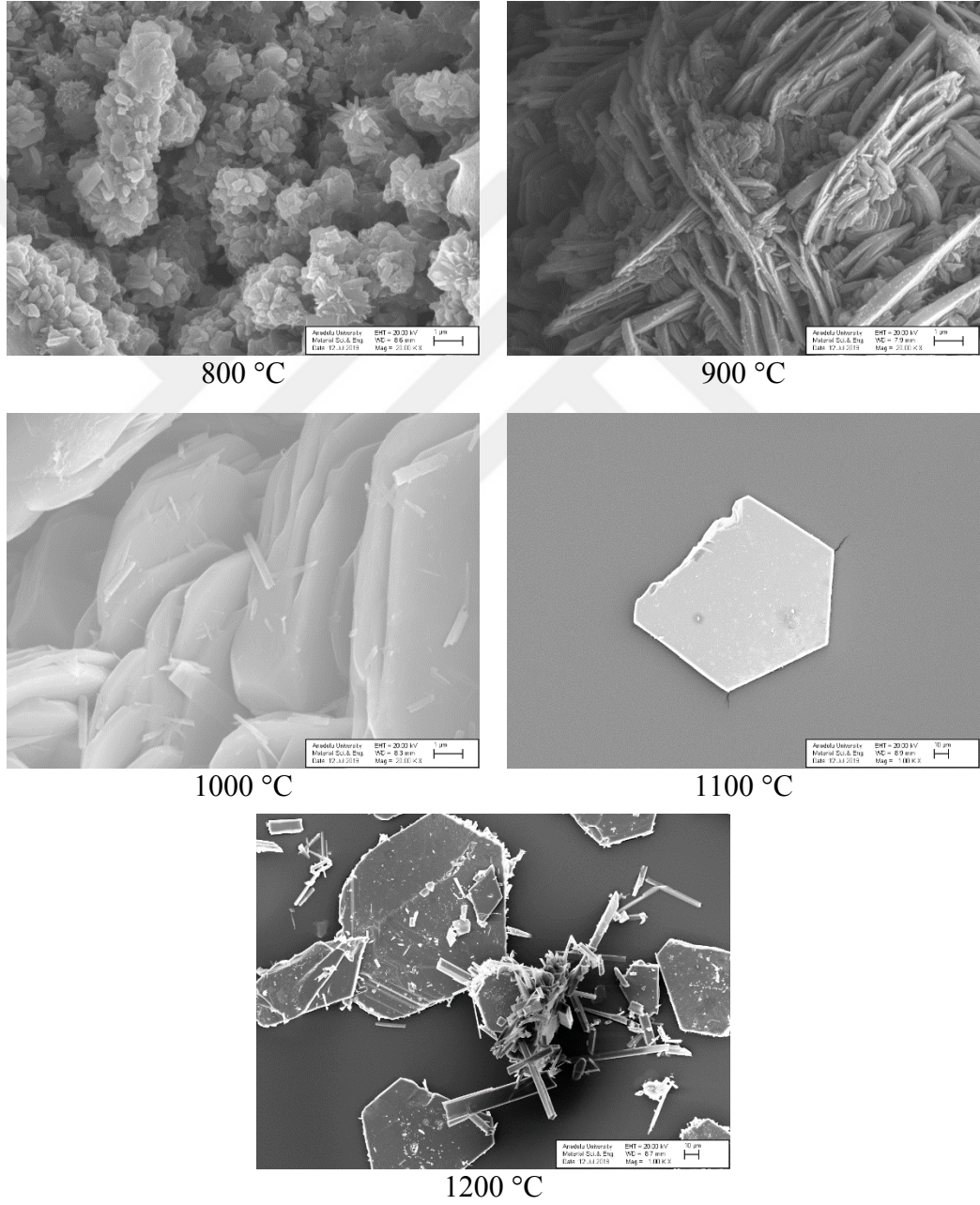
boraks elektrolitte titanyumun borlanması deneylerinde oluşan TiB_2 kalınlığının 1100 °C'ye oranla düştüğünü ve bunun difüzyon kontrollü sistemler beklenmedik bir durum olduğunu belirtmiştir. 1200 °C'de TiB_2 oluşumunun düşüşünü elektrolitin agresif/korozif oluşuna bağlamıştır. Benzer bir sonuç TiB_2 sentezinde de yaptığımız çalışmada gözlenmiştir.

Çizelge 5.12 : Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerdeki titanyum altlık malzemesi üzerinde biriktirilmiş borür tabakalar [20 dakika, 500 mA/cm², % 18 TiO_2 + %37 NaOH + %45 $Na_2B_4O_7$].



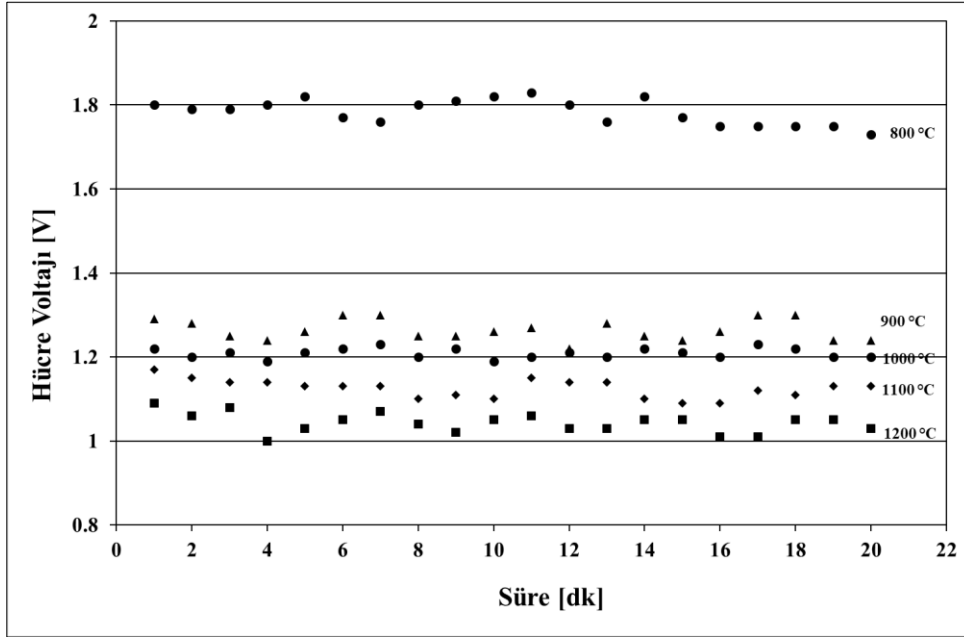
Şekil 5.32 : Farklı sıcaklıklarda titanyum altlıklar üzerinde biriktirilen TiB_2 'nin XRD analizleri [20 dk, 500 mA/cm², % 18 TiO_2 + %37 NaOH + %45 $Na_2B_4O_7$].

800-1200 °C’de yapılan deneyde elde edilen TiB_2 ’lerin morfolojik özellikleri incelenmiş; elde edilen SEM görüntülerinde tek fazlı TiB_2 yapısının elde edildiği görülmüş; sıcaklık artışına bağlı olarak büyüme hızı da artan hegzagonal yapıdaki TiB_2 taneleri belirginleşmiştir. Sıcaklık artışı ile oluşan TiB_2 yapıları ideal altıgen yapılarını tamamlama eğilimi göstermektedir. 800°C’da nano boyutta TiB_2 tanelerinin oluştuğu gözlenmiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak tanelerin önce düzlemsel genişlikleri artmış, ardından kalınlıklarında artış gözlenmiştir.



Şekil 5.33 : Farklı sıcaklıklarda üretilen titanyum diborür partiküllerine ait SEM görüntüleri [20 dakika, 500 mA/cm², % 18 TiO₂ + %37 NaOH + %45Na₂B₄O₇].

Şekil 5.34’de 100 °C aralıklarla yapılan deneylerde ölçülen hücre voltajlarına bakıldığında artan sıcaklıkla hücre voltajlarının düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 5.34 : Farklı sıcaklıklarda üretilen titanyum diborür partiküllerine ait hücre voltajının zamana bağlı değişimi [20 dakika, 500 mA/cm², % 18 TiO₂ + %37 NaOH + %45Na₂B₄O₇].

TiO₂’den ETE ile TiB₂ üretiminde elde edilen sonuçlar:

Bu çalışma ile literatürde ilk defa halojenür ihtiva etmeyen elektrolit içerisinde TiB₂ partiküllerinin nano boyuttan – 100 mikrona kadar farklı boyutlarda tek kademede ortak redüksiyonu ve elektrokimyasal sentezi gerçekleştirilmiştir.

TiO₂’ in redüksiyon mekanizması 900 °C sıcaklıkta, çalışılan sıcaklık ve taranan voltaj aralığında reaksiyon vermeyen CaCl₂ içerisinde CV ile incelenmiştir. TiO₂’in iki adımda redüklendiği görülmüştür.

B/Ti oranı ve Na’ un oluşan TiB₂’nin yapısı ve morfolojisi üzerine etkileri sabit 1000 °C sıcaklık ve 20 dk deney süresi şartları altında farklı elektrolit bileşimlerinde incelenmiştir. Elektrolit bileşiminde B/Ti’nin artışı ile Na oranının artışı ve azalışına bağlı TiB₂ partiküllerinin kalınlıklarının arttığı belirlenmiştir. Elektrolit içerisinde artan sodyuma bağlı elektrolitin korozif hale geldiği gözlemlenmiştir. Düşük sodyumlu 5 no’lu ve yüksek titanyumlu 3 no’lu elektrolit bileşimlerinde sentezlenen TiB₂ yapısının temizliğinin zorlaştığı gözlemlenmiştir. 1 ve 2 numaralı elektrolit bileşimlerinde kolay temizlenebilir TiB₂ sentezi gerçekleştirilmiştir. TiO₂ içeriğinin yüksekliğine bağlı hacimsel üretime daha uygun oluşu sebebi ile % 18 TiO₂ + %37

NaOH + %45 Na₂B₄O₇ bileşimine sahip 1 no'lu elektrolit akım yoğunluğu ve süre deneyleri için tercih edilmiştir.

TiB₂'nin galvanostatik şartlarda yapılan redüksiyon çalışmalarında 1000 °C'de, 20 dakika çalışma süresinde 100 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda hücre voltajının 0,8 V olduğu, 1000 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna çıkıldığında, hücre voltajının 1,58 V' a yükseldiği görülmüştür. Çalışılan aralığın tamamında oluşan fazın TiB₂ olduğu ortaya konmuştur.

Sıcaklığın TiB₂ oluşumuna etkisinin incelendiği deneylerde 800 °C – 1200 °C aralığında TiB₂ fazının oluşan kararlı faz olduğu. 800 °C'da nano boyutta TiB₂ tanelerinin oluştuğu artan sıcaklığa bağlı tane boyutunun büyüdüğü gözlemlenmiştir. 800 °C' de genişliklerin tamamı 1 mikron altında ve kalınlıkların ise 100 nanometrenin altında olduğu gözlenmiştir. 1100 °C' de tanelerin kalınlıklarının 10 mikronu geçtiği, genişliklerinin ise 120 mikrona ulaştığı görülmüştür. 1100 °C ve üzeri sıcaklıklarda katot malzemesi olan titanyumun elektrolit üzerinde kalan bölgelerinde 20 dakikalık çalışma süresinde gözlenebilir bir korozyon meydana gelmiştir.



6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Tez çalışması kapsamında ergimiş tuz elektroliz yöntemi ile boraks elektrolit içinde, metal sülfürden, metal ve metal oksitlerden metal borürlerin oluşum mekanizmaları incelenmiştir.

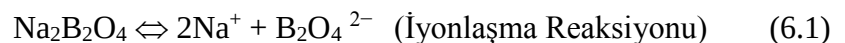
Deneysel çalışmalarda, metal borürlerin üretimi için tek adımda üretime olanak veren çevresel bir ergimiş tuz elektroliz prosesinin geliştirilmesine yönelik olarak;

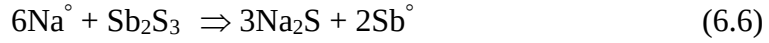
- Boraks içerisinde oksit ve sülfürlerden redüksiyona ve borür oluşumuna boraksdaki sodyumun etkisini anlamak amacı ile; Sb_2S_3 'ün boraks elektroliti içerisindeki redüksiyon mekanizması tanımlanmış, akım yoğunluğu ve sürenin akım verimi ve antimon kazanım verimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir.
- Boraks elektrolit içerisinde ilk kez metalik antimon üretilmiş ve elektrokimyasal olarak indirgenen sodyumun kimyasal olarak antimonu indirgemesi NaSbS_2 fazı üzerinden ortaya konulmuştur.
- NiO 'ten elektrokimyasal olarak boraks elektrolit kullanılarak Ni_xB fazları ve $\text{Ni}_3\text{B-Ni}$ alaşımı elde edilmiştir.
- Boraks elektrolit içerisinde nano boyuttan, 100 mikron büyüklüğüne kadar TiB_2 üretimi TiO_2 'den tek adımda gerçekleştirilmiştir.

Sb_2S_3 'den ETE ile Sb üretiminde elde edilen sonuçlar:

Sb.1. Bu çalışma ile literatürde ilk kez Sb_2S_3 'den doğrudan elektrokimyasal redüksiyon yöntemi ile antimon üretiminin oksit esaslı, halojenür içermeyen boraks elektrolit kullanımı ile mümkün olduğu gösterilmiştir.

Sb.2. Boraks içerisindeki Sb_2S_3 'ün redüksiyonunun, eşzamanlı gerçekleşen elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonların sonucunda meydana geldiği görülmüştür. Uygulanan potansiyel fark ile boraksın iyonizasyonu (reak. 6.1) sonucu oluşan Na^+ iyonunun katodik redüksiyonuyla (reak. 6.5) oluşan metalik sodyumun, Sb_2S_3 'ü kimyasal olarak redüklemesi elde edilen NaSbS_2 fazı ile kimyasal reaksiyon ispatlanmıştır. (Reak. 6.6).





Sb.3. Akım yoğunluğunun etkisi değişen değerlerde 100-800 mA/cm² arasında taranmıştır. En yüksek akım veriminin 600 mA/cm² akım yoğunluğunda % 62 olarak gerçekleştiği, 800 mA/cm² akım yoğunluğunda akım veriminin neredeyse sabit kaldığı görülmüştür. Bor ve sodyum redüksiyonu sebebi ile akım verimi halojenürlü elektrolitlere göre nispeten düşük kalmıştır.

Sb.4. Artan akım yoğunluğu ve elektroliz süresinin katotta redüklenen metal miktarı üzerine etkisi sistematik olarak incelenmiştir. Redüklenen metal miktarının artan akım yoğunluğu ve süre ile arttığı, 40 dk' lık deney süresi sonunda hammaddedeki antimonun % 99' unun kazanıldığı görülmüştür.

Sb.5. Hücre voltajının, 100-800 mA/cm² arasında artan akım yoğunluğuna bağlı 1,6 V'dan 7,1 V'a arttığı, deney süresince çok az dalgalandığı ($\pm 0,3$ V) ve elektrotlarda pasivasyon oluşmadığı gözlenmiştir.

NiO'den ETE ile Ni_xB üretiminde elde edilen sonuçlar:

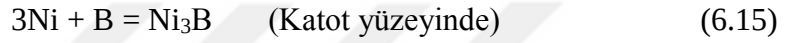
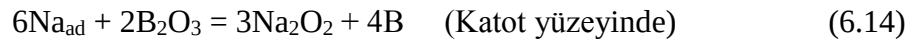
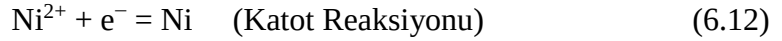
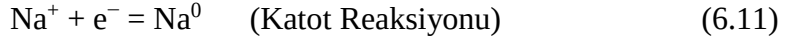
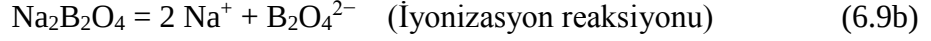
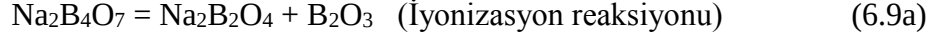
Ni_xB.1. NiO' in redüksiyon mekanizması 1200 °C sıcaklıkta, çalışılan sıcaklık ve taranan voltaj aralığında reaksiyon vermeyen CaCl₂ içerisinde CV ile incelenmiş aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca tek adımda redüklendiği, tek adımda oksitlendiği belirlenmiştir.



Ni_xB.2. NiO'e benzer şekilde Na₂B₄O₇'in CaCl₂ içerisinde yapılan CV analizlerinde redüksiyonun -0,5 V'da başlayan ve -1,2'de sonlanan geniş bir pik vererek gerçekleştiği görülmüştür. Anodik reaksiyonun yine aynı geniş voltaj aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Ni_xB.3. Elektrokimyasal redüksiyon sonucu üretilen bor ve yüzeye adsorbe olmuş sodyum, bor oksitle reaksiyona girerek katot yüzeyinde redükleyerek atomal bor

oluşturmaktadır. Yine bor redüklenen Ni ile birleşerek Ni₃B'yi oluşturmaktadır. Anotta B₂O₄²⁻'nin oksidasyonu ile katotta Na⁺'nın ve Ni²⁺'nin redüksiyonu gerçekleşmektedir. Muhtemel nikel borür oluşum reaksiyonları:



Ni₃B.4. Ni₃B'nin galvanostatik şartlarda yapılan redüksiyon çalışmalarında 1200 °C'de, 30 dakika çalışma süresinde Ni-Ni₃B alaşımının homojenen 100 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda hücre voltajının 2 V olması durumunda üretilebildiği gözlenmiştir. Artan akım yoğunluğu yapıdaki Ni₃B miktarını arttırmıştır. 400 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda, 5 V hücre voltajında %100 Ni₃B intermetalğine ulaşılmıştır.

Ni₃B.5. Elektrolit içerisinde Ni/B oranının etkisi üzerine yapılan çalışmalarda artan Nikel oranına bağlı oluşan Ni-Ni₃B alaşımının nikel yönüne kaydığı gözlenmiştir.

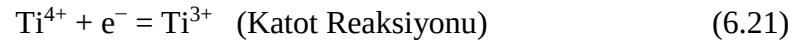
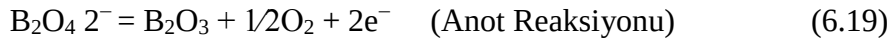
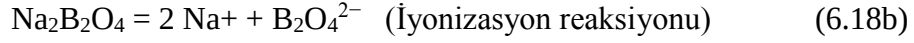
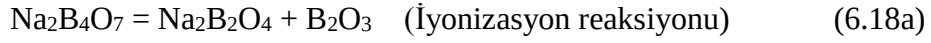
Ni₃B.5. Sabit Ni/B oranında Ni-Ni₃B alaşımının süreye bağlı Ni₃B yönüne ilerlediği görülmektedir. Ni/B oranı 0,5 , 200 mA/cm² akım yoğunluğunda, 1200 °C çalışma sıcaklığında, 60 dakika çalışma süresinde Ni₃B intermetalğine ulaşılmıştır.

TiO₂'den ETE ile TiB₂ üretiminde elde edilen sonuçlar:

TiB₂.1. TiO₂'in redüksiyon mekanizması 900 °C sıcaklıkta, çalışılan sıcaklık ve taranan voltaj aralığında reaksiyon vermeyen CaCl₂ içerisinde CV ile incelenmiştir. TiO₂'in iki adımda redüklendiği ve tek adımda oksitlendiği belirlenmiştir.



TiB₂.2. Elektroliti oluşturan bileşikler öncelikle ayrışmakta ve iyonize olarak elektrokimyasal reaksiyonları oluşturmaktadır. Anotta B₂O₄²⁻'nin oksidasyonu ve katotta Na⁺'nın ve Ti⁴⁺'nin redüksiyonu gerçekleşmektedir.



TiB₂.3 B/Ti ve Na' un TiB₂'nin yapı ve morfolojisi üzerine etkisi sabit 1000 °C sıcaklık ve 20 dk deney süresi şartları altında farklı elektrolit bileşimlerinde incelenmiştir. Elektrolit bileşiminde B/Ti'nin artışı ile Na oranının artışı ve azalışına bağlı TiB₂ partiküllerinin kalınlıklarının arttığı belirlenmiştir.

TiB₂.4. TiB₂'nin galvanostatik şartlarda yapılan redüksiyon çalışmalarında 1000 °C'de, 20 dakika çalışma süresinde 100 mA.cm⁻² akım yoğunluğunda hücre voltajının 0,8 V olduğu, 1000 mA.cm⁻² akım yoğunluğuna çıkıldığında, hücre voltajının 1,58 V'a yükseldiği görülmüştür. Çalışılan aralığın tamamında oluşan fazın TiB₂ olduğu ortaya konmuştur.

TiB₂.5. Sıcaklığın TiB₂ oluşumuna etkisinin incelendiği deneylerde 800 °C – 1200 °C aralığında TiB₂ fazının oluşan kararlı faz olduğu. 800 °C' da nano boyutta TiB₂ tanelerinin oluştuğu artan sıcaklığa bağlı tane boyutunun büyüdüğü gözlemlenmiştir. 800 °C'de genişliklerin tamamı 1 mikron altında ve kalınlıkların ise 100 nanometrenin altında olduğu gözlenmiştir. 1100 °C'de tanelerin kalınlıklarının 10 mikronu geçtiği, genişliklerinin ise 120 mikrona ulaştığı görülmüştür. 1100 °C ve üzeri sıcaklıklarda katot malzemesi olan titanyumun elektrolit üzerinde kalan bölgelerinde 20 dakikalık çalışma süresinde gözlenebilir bir korozyon meydana gelmiştir.

Tez çalışması sonucunda Boraks elektrolit içerisinde metal sülfür ve metal oksitlerden hareketle tek işlem adımımda primer metal ve metal borürlerinin üretiminin mümkün olduğu ortaya konmuştur.

Boraks yapısındaki sodyumun redüklenerek kimyasal redüksiyon gerçekleştirdiği ispatlanmıştır.

Boraks elektrolit içerisinde, ergimiş tuz elektrolizi yöntemi ile yüksek safiyetteki metal borürlerin ve metal borür-metal alaşımlarının üretimlerinin diğer metal borür üretim yöntemlerine oranla yüksek kapasitelerde çevre dostu olarak üretilebileceği ortaya konmuştur.





KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Willey-VCH. New York: WILEY-VCH.
- [2] **Garrett, D. E.** (n.d.). *Borates*. Academic Press inc.
- [3] **Albert, B., & Hofmann, K.** (2017). Metal Borides: Versatile Structures and Properties. In *Handbook of Solid State Chemistry* (pp. 435–453).
- [4] **Gouget, G., Beaunier, P., Portehault, D., & Sanchez, C.** (2016). New route toward nanosized crystalline metal borides with tuneable stoichiometry and variable morphologies. *Faraday Discussions*, 191, 511–525.
- [5] **Ralf, R.** (2008). *Handbook of Ceramic Hard Materials*. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. WILEY-VCH.
- [6] **Kiessling, R.** (1951). The Borides of Some Transition Elements. *Journal of the Electrochemical Society*, 98(4), 166–170.
- [7] **Shveikin, G. P., & Ivanovskii, A. L.** (1994). The chemical bonding and electronic properties of metal borides. *Russian Chemical Reviews*, 63(9), 711–734.
- [8] **Iyer, A. K., Zhang, Y., Scheifers, J. P., & Fokwa, B. P. T.** (2019). Structural variations, relationships and properties of M₂B metal borides. *Journal of Solid State Chemistry*, 270(September 2018), 618–635.
- [9] **Kartal, G.** (2011). *Katodik redüksiyon-termal difüzyon yöntemi ile metallerin borlanması (KRTD-Bor) ve süreçlerin optimizasyonu*. (Doktora Tezi) İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] **Potter, P. E.** (1973). *Carbides, Silicides and Borides*. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press Ltd.
- [11] **Munro, R. G.** (2000). Material Properties of Titanium Diboride. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105(5), 709–720.
- [12] **Ningthoujam, R. S.** (2017). *Synthesis and Characterization of Borides, Carbides, and Nitrides and Their Applications*. *Materials Under Extreme Conditions: Recent Trends and Future Prospects*. Elsevier Inc.
- [13] **Kayser, G. F., & Kayser, F. X.** (1996). Ni₃B: Powder diffraction pattern and lattice parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 233(1–2), 74–79.
- [14] **Finch, C. B., Cavin, O. B., & Becher, P. F.** (1984). Crystal growth and properties of trinickel boride, Ni₃B. *Journal of Crystal Growth*, 67(3), 556–558.
- [15] **Ajao, J., & Hamar-Thibault, S.** (1988). Influence of additions on the solidification behaviour of Ni-B alloys - crystallography of Ni-Ni₃B eutectic. *Journal of Materials Science*, 23(3), 1112–1125.

- [16] **Acharya, S., Debata, M., Acharya, T. S., Acharya, P. P., & Singh, S. K.** (2016). Influence of nickel boride addition on sintering behaviour and mechanical properties of TiC–Ni based cermets. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 905–912.
- [17] **Diabb, J., Juárez-Hernandez, A., Colas, R., Castillo, A. G., García-Sánchez, E., & Hernandez-Rodriguez, M. A. L.** (2009). Boron influence on wear resistance in nickel-based alloys. *Wear*, 267(1–4), 550–555.
- [18] **Hernández, J. M., Escobedo, V. N. M., Hernández, H. H., García, J. M. J., & Palmerin, J. M.** (2018). Synthesis of TiB₂-Ni₃B Nanocomposite Powders by Mechanical Alloying. *Novel Nanomaterials - Synthesis and Applications*.
- [19] **Vlasova, M., Bykov, A., Kakazey, M., Aguilar, P. A. M., Melnikov, I., Rosales, I., & Tapia, R. G.** (2016). Formation and properties of TiB₂–Ni composite ceramics. *Science of Sintering*, 48(2), 137–146.
- [20] **Teppa, O., & Taskinen, P.** (1993). Thermodynamic assessment of Ni–B phase diagram. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 9(3), 205–212.
- [21] **Kaptay, G., & Kuznetsov, S. A.** (2000). Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts. *Plasmas & Ions*, 2(2), 45–56.
- [22] **Ağaoğlu, D., Gökçe, H., Duman, I., & Öveçoğlu, M. L.** (2012). Aluminum diboride synthesis from elemental powders by mechanical alloying and annealing. *Journal of the European Ceramic Society*, 32(7), 1457–1462.
- [23] **Robert F.** (1989). *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides. The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides*. Kluwer Academic Publishers.
- [24] **Khanra, A. K., Pathak, L. C., Mishra, S. K., & Godkhindi, M. M.** (2004). Effect of NaCl on the synthesis of TiB₂ powder by a self-propagating high-temperature synthesis technique. *Materials Letters*, 58(5), 733–738.
- [25] **Pierson, H. O.** (1999). The Chemistry of CVD. In *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)* (Vol. 143, pp. 68–83). Elsevier.
- [26] **Fahrenholtz, W. G., Binner, J., & Zou, J.** (2016). Synthesis of ultra-refractory transition metal diboride compounds. *Journal of Materials Research*, 31(18), 2757–2772.
- [27] **Gurin, V. N.** (1972). Methods for the Preparation of Refractory Compounds of Transition Metals and Prospects for Their Development. *Russian Chemical Reviews*, 41(4), 323–340.
- [28] **Chamberlain, A. L., Fahrenholtz, W. G., & Hilmas, G. E.** (2009). Reactive hot pressing of zirconium diboride. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(16), 3401–3408.
- [29] **N. N. Greenwood, R. V. Parish, and P. T.** (1965). Metal borides. *Quarterly Reviews*.

- [30] Yu, J., Ma, L., Abbas, A., Zhang, Y., Gong, H., Wang, X., ... Liu, H. (2016). Carbothermal reduction synthesis of TiB₂ ultrafine powders. *Ceramics International*, 42(3), 3916–3920.
- [31] Yu, J., Ma, L., Zhang, Y., Gong, H., & Zhou, L. (2016). Synthesis of TiB₂ powders via carbothermal reduction of TiO₂, HBO₂ and carbon black. *Ceramics International*, 42(4), 5512–5516.
- [32] Jung, E. Y., Kim, J. H., Jung, S. H., & Choi, S. C. (2012). Synthesis of ZrB₂ powders by carbothermal and borothermal reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 538, 164–168.
- [33] Guo, W. M., & Zhang, G. J. (2009). Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(1), 264–267.
- [34] Welham, N. J. (2000). Mechanical enhancement of the carbothermic formation of TiB₂. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 31(1), 283–289.
- [35] Thompson, R. (1990). Production, Fabrication and Uses of Borides. In *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* (Vol. 113, pp. 113–120).
- [36] Bondarchuk, S. S., Matveev, A. E., Promakhov, V. V., Vorozhtsov, A. B., Zhukov, A. S., Zhukov, I. A., & Ziatdinov, M. H. (2018). Synthesis and Properties of Energetics Metal Borides for Hybrid Solid-Propellant Rocket Engines. *Proceedings of the Scientific-Practical Conference "Research and Development - 2016,"* 511–519.
- [37] Yücel, O., Alkan, M., & Turan, A. (2017). Borides. In *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* (pp. 39–41). Elsevier.
- [38] Nadal, M., Grenet, T., & Teyssandier, F. (1993). Titanium borides deposited by chemical vapor deposition thermodynamic calculation and experiments. *Journal De Physique. IV : JP*, 3(3), 511–518.
- [39] Breitkopf, C., & Swider-Lyons, K. (2017). *Handbook of Electrochemical Energy*. (Breitkopf Swider-Lyons, Ed.). New York, NY: Springer-Verlag.
- [40] Free, M., Moats, M., Houlachi, G., Asselin, E., Allanore, A., Yurko, J., & Wang, S. (2012). *Electrometallurgy 2012. Electrometallurgy 2012*.
- [41] Kvande, H. (2011). Production of primary aluminium. In *Fundamentals of Aluminium Metallurgy* (pp. 49–69). Elsevier.
- [42] Vignes, A. (2011). Electrometallurgical Extraction Processes. In A. Vignes (Ed.), *Extractive Metallurgy 2* (pp. 87–116). LONDON: ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc.
- [43] Mohandas, K. S. (2013). Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 122(4), 195–212.
- [44] Chen, G. Z. (2013). Forming metal powders by electrolysis. In Chang I. and Zhao Y. (Ed.), *Advances in Powder Metallurgy* (pp. 19–41).

- [45] **Vignes, A.** (2013). Molten Salt Electrolysis Operations. In *Extractive Metallurgy* 3 (pp. 265–291). Wiley-ISTE.
- [46] **Malyshev, V. V.** (2002). Theoretical foundations and implementation of the high-temperature electrosynthesis of chromium, molybdenum, and tungsten silicides and borides in ionic melts. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 36(1), 67–79.
- [47] **Yan, X. Y., & Fray, D. J.** (2010). Molten Salt Electrolysis for Sustainable Metals Extraction and Materials Processing-A Review. In S. Kua (Ed.), *Electrolysis: Theory, Types and Applications* (pp. 1–48). New York, NY: Nova Science Publishers, Inc.
- [48] **Fray, D. J.** (2001). Emerging Molten Salt Technologies for Metals Production. *JOM*, 53(10), 27–31.
- [49] **Friedrich, H. E., & Mordike, B. L.** (2006). *Magnesium technology: Metallurgy, design data, applications. Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications.*
- [50] **Chen, G., Fray, D., & Farthing, T.** (2000). Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 407(6802), 361–4.
- [51] **Tan, M., He, R., Yuan, Y., Wang, Z., & Jin, X.** (2016). Electrochemical sulfur removal from chalcopyrite in molten NaCl-KCl. *Electrochimica Acta*, 213, 148–154.
- [52] **Li, G., Wang, D., Jin, X., & Chen, G. Z.** (2007). Electrolysis of solid MoS₂ in molten CaCl₂ for Mo extraction without CO₂ emission. *Electrochemistry Communications*, 9(8), 1951–1957.
- [53] **Ge, X., Wang, X., & Seetharaman, S.** (2009). Copper extraction from copper ore by electro-reduction in molten CaCl₂-NaCl. *Electrochimica Acta*, 54(18), 4397–4402.
- [54] **McKay, D. J.** (1993). The direct electrorefining of copper matte. *Jom*, 45(3), 44–48.
- [55] **Sahu, S. K., Chmielowiec, B., & Allanore, A.** (2017). Electrolytic Extraction of Copper, Molybdenum and Rhenium from Molten Sulfide Electrolyte. *Electrochimica Acta*, 243, 382–389.
- [56] **Qu, J., Xie, H., Song, Q., Ning, Z., Zhao, H., & Yin, H.** (2018). Electrochemical desulfurization of solid copper sulfides in strongly alkaline solutions. *Electrochemistry Communications*, 92(May), 14–18.
- [57] **Wang, T., Gao, H., Jin, X., Chen, H., Peng, J., & Chen, G. Z.** (2011). Electrolysis of solid metal sulfide to metal and sulfur in molten NaCl-KCl. *Electrochemistry Communications*, 13(12), 1492–1495.
- [58] **Descallar-Arriesgado, R. F., Kobayashi, N., Kikuchi, T., & Suzuki, R. O.** (2011). Calciothermic reduction of NiO by molten salt electrolysis of CaO in CaCl₂ melt. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8422–8429.
- [59] **Xiao, W., & Wang, D.** (2014). The electrochemical reduction processes of solid compounds in high temperature molten salts. *Chemical Society Reviews*, 43(10), 3215–3228.

- [60] **Schwandt, C., & Fray, D. J.** (2005). Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride. *Electrochimica Acta*, 51(1), 66–76.
- [61] **Sokhanvaran, S., Lee, S.-K., Lambotte, G., & Allanore, A.** (2016). Electrochemistry of Molten Sulfides: Copper Extraction from BaS-Cu₂S. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(3), D115–D120.
- [62] **Fadhli, Y., Rabhi, A., & Kanzari, M.** (2016). Optical constant and electrical resistivity of annealed Sn₃Sb₂S₆ thin films. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 29(3), 287–294.
- [63] **Chen, J.-M., Tan, R.-Q., Xu, W., Song, W.-J., & Jiang, X.** (2015). In Situ Controllable Growth of Cu₂SnS₃ Film as Low-Cost Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28(5), 580–583.
- [64] **Rober V.** (1936). *The Electrolysis of Moltgen Antimony Sulfide* (pp. 657–660). Cincinnati, Ohio.
- [65] **Yin, H., Chung, B., & Sadoway, D. R.** (2016). Electrolysis of a molten semiconductor. *Nature Communications*, 7, 1–5.
- [66] **Li, X., Qu, J., Zhao, H., Ning, Z., Yin, H., Xie, H., & Song, Q.** (2019). Electrochemical Reduction of Solid Lead and Antimony Sulfides in Strong Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(2), E62–E67.
- [67] **Malyshev, V., Gab, A., Shakhnin, D., Popescu, A. M., Constantin, V., & Olteanu, M.** (2010). High temperature electrochemical synthesis of molybdenum, tungsten and chromium borides from halide-oxide melts. *Revue Roumaine de Chimie*, 55(4), 233–238.
- [68] **Hab, A. I.** (2007). High-temperature electrochemical synthesis of coatings of carbides, borides, and silicides of metals of the IV-VI B groups from ionic melts (Review). *Materials Science*, 43(3), 383–397.
- [69] **Malyshev, V. V., & Hab, A. I.** (2003). Galvanic powders of borides, carbides and silicides of IV-VI group metals. (A review). *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 39(4), 87–101.
- [70] **Özkalafat, P.** (2014). *Ergimiş tuz elektrolizinde ortak redüksiyon ile titanyum diborür sentezi ve kaplama parametrelerinin optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [71] **Peng, J., He, R., Tan, M., Dou, Y., Wang, Z., Chen, G. Z., & Jin, X.** (2015). Electrochemical preparation of fine powders of nickel-boron alloys in molten chlorides for magnetic hydrogenation catalysts. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(4), H271–H277.
- [72] **Corrias, A., Ennas, G., Marongiu, G., Musinu, A., Paschina, G., & Zedda, D.** (1995). The synthesis of nanocrystalline nickel boride powders by ball milling of elemental components. *Materials Science and Engineering A*, 204(1–2), 211–216.

- [73] **Xu, X., Deng, Y., Gu, M., Sun, B., Liang, Z., Xue, Y., ... Cui, H.** (2019). Large-scale synthesis of porous nickel boride for robust hydrogen evolution reaction electrocatalyst. *Applied Surface Science*, 470(November 2018), 591–595.
- [74] **Will, G.** (2006). *Powder Diffraction*. Springer. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.
- [75] **Multani, R. S., Feldmann, T., & Demopoulos, G. P.** (2016). Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy*, 164, 141–153.
- [76] **Anderson, C. G.** (2012). The metallurgy of antimony. *Chemie der Erde*, 72(SUPPL.4), 3–8.
- [77] **Yanagase, T., & Derge, G.** (1956). Electrochemical Characteristics of Melts in the Sb- Sb₂ S₃ System. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(5), 303–306. Retrieved from <http://jes.ecsdl.org/content/103/5/303.short>
- [78] **Colom, F., & de la Cruz, M.** (1970). Polarography of antimony in borax melts. *Electrochimica Acta*, 15(7), 1155–1163.
- [79] **Güven, A., Sc, M., Ing, P., & Friedrich, B.** (2009). Electrochemical Titanium Diboride Synthesis from Fluoride Melts. *Emc*, 1–12.
- [80] **Ozkalafat, P., Kartal Sireli, G., & Timur, S.** (2016). Electrodeposition of titanium diboride from oxide based melts. *Surface and Coatings Technology*, 308, 128–135.
- [81] **Makyta, M., Daněk, V., Haarberg, G. M., & Thonstad, J.** (1996). Electrodeposition of titanium diboride from fused salts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26(3), 319–324.
- [82] **Simakov, D., Vassiliev, S., Tursunov, P., Khasanova, N., Ivanov, V., Abakumov, A., ... Tsirlina, G.** (2008). Electrodeposition of TiB₂ from cryolite-alumina melts. *TMS Light Metals*, (February), 1019–1022.
- [83] **Fastner, U., Steck, T., Pascual, A., Fafilek, G., & Nauer, G. E.** (2008). Electrochemical deposition of TiB₂ in high temperature molten salts. *Journal of Alloys and Compounds*, 452(1), 32–35.
- [84] **Schmitt, M. K., Janka, O., Niehaus, O., Dresselhaus, T., Pöttgen, R., Pielnhofer, F., ... Huppertz, H.** (2017). Synthesis and Characterization of the High-Pressure Nickel Borate γ -NiB₄O₇. *Inorganic Chemistry*, 56(7), 4217–4228.
- [85] **Qiu, G., Ma, M., Wang, D., Jin, X., Hu, X., & Chen, G. Z.** (2005). Metallic cavity electrodes for investigation of powders electrochemical reduction of NiO and Cr₂O₃ powders in molten CaCl₂. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(10).
- [86] **Suzumura, K., Kawamura, K., & Yokokawa, T.** (1991). Voltammetric studies on the redox behaviour of Cr, Mn, Cu, Sb and As ions in Na₂O-B₂O₃ melts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(2), 307–312.

- [87] **Devyatkin, S. V., & Kaptay, G.** (2000). Chemical and electrochemical behavior of titanium diboride in cryolite-alumina melt and in molten aluminum. *Journal of Solid State Chemistry*, 154(1), 107–109.
- [88] **Azarenkov, N. A., Lytovchenko, S. V., Semenenko, V. E., & Styervoyedov, N. G.** (2018). The influence of boron on the kinetics of phase formation, the dislocation structure, and the diffusion parameters of nickel. *Problems of Atomic Science and Technology*, 113(1), 18–23.
- [89] **Xu, J. F., Liu, F., Xu, X. L., & Dang, B.** (2013). Undercooled solidification of Ni-3?3 wt-%B alloy and cooling curve description. *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 29(1), 36–42.
- [90] **Taranenko, V. I., Zarutskii, I. V., Shapoval, V. I., Makyta, M., & Matiašovský, K.** (1992). Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts-II. Chloride-Fluoride electrolytes. *Electrochimica Acta*, 37(2), 263–268.
- [91] **Chemistry, T.** (1998). *Refractory Metals in Molten Salts. Refractory Metals in Molten Salts.*
- [92] **Lysenko, A. P., Kirov, S. S., Selnitsyn, R. S., & Nalivayko, A. Y.** (2014). Electrochemical titanium diboride synthesis from cryolite melts on electrolysis process. *Tsvetnye Metally*, (5), 44–48.
- [93] **Wendt, H.** (1992). *Cathodic Deposition of Refractory Intermetallic*, 237–244.
- [94] **Deviatkin, S. V., Kaptay, G., Shapoval, V. I., & Bercez, E.** (2014). *Electrochemical Synthesis of Transition Metal Diborides From Molten Salts*, (May).



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Mehmet Barış DARYAL

E-Posta : daryalbaris@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans** : 2003, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Mazleme Müh.
- **Yüksek lisans** : 2005, İstanbul Teknik Üniversitesi, Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

DİĞER YAYINLAR :

- Kartal L., **Daryal B.**, Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S., (2016). Investigation of Nano Silver Particles Synthesis by Medium Frequency Induction Method. *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp. 283-287), Turkey: Istanbul, September 29-October 01.
- **Daryal B.**, Kartal L., Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S., (2016). Synthesis of Nanoparticles by Using Plasma System. *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp. 279-283), Turkey: Istanbul, Sept., 29-Oct., 01.
- Kartal L., **Daryal B.**, Kılıç Y., Kartal Şireli G., Timur S., (2016). Synthesis of Submicron Metal Metal Oxide Particles Production by Medium Frequency Induction System. *18th International Metallurgy & Materials Congress*, (pp. 254-258), Turkey: Istanbul, Sept., 29-Oct., 01.
- Kartal L., **Daryal B.**, Kılıç Y., Kartal G., Timur S. (2012). Synthesis of Nano Iron Oxide Particles by Using Medium Frequency Induction System. *16. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, (pp. 1111-1117), Turkey: Istanbul, Sept., 13-15.

ÇALIŞILAN PROJELER:

- Sanayi Bakanlığı, 0562.TGSD.2010, Yüksek mukavemetli karbon fiber kompoitlerin pultrüzyonu, 2010-2011
- KOSGEB, ITU EU 2013/01-09, Kendinden yağlamalı, mat kaplı karbon kompozit profillerin geliştirilmesi, Ar-Ge projesi,2014-2016
- KOSGEB, ITU EU 2014/01-01, Kendinden yağlamalı, mat kaplı karbon kompozit profillerin geliştirilmesi, Endüstriyelleşme Projesi, 2014-2016
- TÜBİTAK, 1001 Proje No:110M687,Farklı Frekanslı İndüktif Sistemler Kullanarak Sulu Çözeltilerden Yüksek Hızda Nano Metal Tozları Ve Nano Metal Bileşikleri Üretimi Ve Koşulların Optimizasyonu, **Bursiyer**, 2011-2015

