



# BOR DERGISİ

## JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



## Baryum klorür ve sodyum metaborat reaksiyonu ile baryum metaborat sentez parametrelerinin incelenmesi

Ayhan Abdullah Ceyhan<sup>1\*</sup>, Fatma Zehra Koçak<sup>2</sup>, Ömer Şahin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 42030 Konya, Türkiye, ORCID ID [orcd.org/0000-0003-1592-5121](https://orcid.org/0000-0003-1592-5121)

<sup>2</sup>Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 42030, Konya, Türkiye,

<sup>3</sup>Siirt Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 56100 Siirt, Türkiye, ORCID ID [orcd.org/0000-0003-4575-3762](https://orcid.org/0000-0003-4575-3762)

### MAKALE BİLGİSİ

#### Makale geçmişi:

İlk gönderi 23 Eylül 2017  
Revize gönderi 27 Kasım 2017  
Kabul 18 Ocak 2018  
Online 26 Mart 2018

#### Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.339593

#### Anahtar kelimeler:

Bor,  
Baryum Metaborat,  
Lineer olmayan optik materyal

### ÖZET

Bu çalışmada baryum metaborat üretimi için gerekli optimum şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Üretim, baryum klorür dihidrat ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) ve sodyum metaborat tetrahidrat ( $NaBO_2 \cdot 4H_2O$ )'ın sulu ortamdaki reaksiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Üretim için en uygun sıcaklık,  $NaBO_2/BaCl_2$  oranı, karıştırma hızı, karıştırma zamanı, dinlendirme zamanı, çözücü tipi ve derişimi, etil alkol etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Elde edilen kristallerinin karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve partikül boyut ölçüm cihazları yardımıyla yapılmıştır. Kristallerin yapı suyu içerikleri ise TG-DTA analizleri ile belirlenmiştir. Baryum metaborat sentezi için en yüksek verim değeri %88 olarak bulunmuştur. Sentez açısından en uygun şartlar ise; reaksiyon sıcaklığı 80 °C, 400 rpm karıştırma hızı, 60 dk karıştırma ve 60 dk dinlendirme zamanı olarak tespit edilmiştir.

## The investigation of the synthesis parameters of barium metaborate by reaction of barium chloride and sodium metaborate

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 23 September 2017  
Received in revised form 27 November 2017  
Accepted 18 January 2017  
Available online 26 March 2018

#### Research Article

DOI: 10.30728/boron.339593

#### Keywords:

Boron,  
Barium metaborate,  
Non-linear optical material

### ABSTRACT

In this study, the optimum synthesis conditions for barium metaborate were investigated. The synthesis was conducted with the reaction of aqueous solutions of barium chloride dehydrate and sodium metaborate tetrahydrate. The reaction temperature,  $NaBO_2/BaCl_2$  mole ratio, stirring rate and time, settling time, pH modifier type and concentration, the effects of second solvent and calcination were studied. The characterizations of the obtained crystals were done with the help of a XRD, SEM, TG-DTA and particle size analysis. The highest yield value for barium metaborate synthesis was found to be 88%. The best conditions of the barium metaborate synthesis were found to be 80 °C, stirring rate of 400 rpm, stirring time of 60 minutes and settling time of 60 minutes.

### 1. Giriş (Introduction)

Baryum metaborat, kokusuz, beyaz bir katı olup monohidratın özgül ağırlığı 3,25-3,35 g/cm<sup>3</sup>, ergime derecesi 900-1050°C, kırılma indisi 1,55-1,60 ve 21°C'de sudaki çözünürlüğü % 0,3 olup, doymuş çözeltisinin pH'ı 9,8-10,3 arasında değişmektedir [1].

Endüstride yaygın biçimde; lateks boyalarda, plastiklerde, tekstilde, kağıt üretiminde, kompozit malzeme yapımında, küf, bakteri, mantar önleyici ve yanmayı geciktirici katkı maddesi olarak [2-5], boyaların renk değiştirmesinin, tozumasının ve sararmasının önlenmesinde [6] kaplama sanayinde paslanmayı ge-

ciktirici, leke önleyici ve alev geciktirici olarak [7-10], yağ ve yağ emülsiyon boyalarında koruyucu pigment olarak [11] ve çimento katkı maddesi olarak [12] kullanılmaktadır.

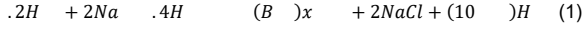
Susuz baryum metaboratın yüksek sıcaklık ( $\alpha$ ) ve düşük sıcaklık ( $\beta$ ) olmak üzere temel iki farklı kristal polimorfu bulunmaktadır.  $\alpha$  ve  $\beta$  polimorfları arasındaki faz dönüşüm sıcaklığı 925°C olup, kristal faz dönüşümünün kontrol altında tutulması çok hassas bir sıcaklık dengesi gerektirmektedir [13,14].

$\beta$ -Baryum borat ise doğrusal olmayan optik özellikleri sebebiyle, optik alanında ve özellikle lazer

\*Sorumlu yazar: [ceyhan@selcuk.edu.tr](mailto:ceyhan@selcuk.edu.tr)

uygulamalarında yaygın biçimde kullanılmaktadır. Literatürde, optik ve lazer uygulamalarına yönelik olarak yapılan çalışmalar daha çok; baryum metaborat tek kristalinin büyütülmesi veya ince film üretimi [15-20], üretim parametrelerinin belirlenmesi ve üretim problemlerinin giderilmesi [21,22] ve çözelti ortamının üretime etkisi [23,24] konularındadır.

Baryum metaborat, baryum klorür dihidrat ve sodyum metaborat tetrahidratın Eşitlik 1'deki reaksiyonu ile üretilmektedir.



Reaksiyon sonucu oluşan baryum metaborat, sudaki çözünürlüğünün çok düşük olmasından dolayı çökmekte ve filtrasyon işlemi ile ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Baryum metaboratın su içeriği reaksiyonda kullanılan sodyum metaborat miktarı arttıkça artış göstermektedir. Ayrıca 140 °C'nin üzerine çıkılması durumunda susuz formu elde edilebilmektedir [1].

Baryum sülfatın indirgenmesiyle elde edilen baryum sülfür kullanılarak da baryum metaborat üretimi yapılabilmektedir. Ancak bu yöntem, elde edilen ürün kristallerin içerdiği sülfat safsızlığı sebebiyle, baryum metaboratın bazı uygulamalarda kullanımını sınırlandırdığı için fazla tercih edilmemektedir [1-2].

Baryum metaborat üretimi, baryum sülfür ve boraks dehidratın sulu ortamda su camı (%27.53 SiO<sub>2</sub>) çözeltisi varlığındaki reaksiyonu ile de yapılabilmektedir [6,25].

Baryum metaborat üretimi için bir diğer yöntem, sodyum hidroksit kullanılarak çözelti pH'ının 11,4'ün üzerine çıkartıldığı ortamda, kaynamış borik asit ve baryum klorür dihidrat reaksiyonu ile üretimin gerçekleştirilmesidir [26,27].

Baryum metaborat aynı zamanda, baryum karbonat ve susuz borik asidin katı faz reaksiyonu sonucunda

da elde edilebilmektedir. Ancak üretim diğer yöntemler kadar verimli değildir [27].

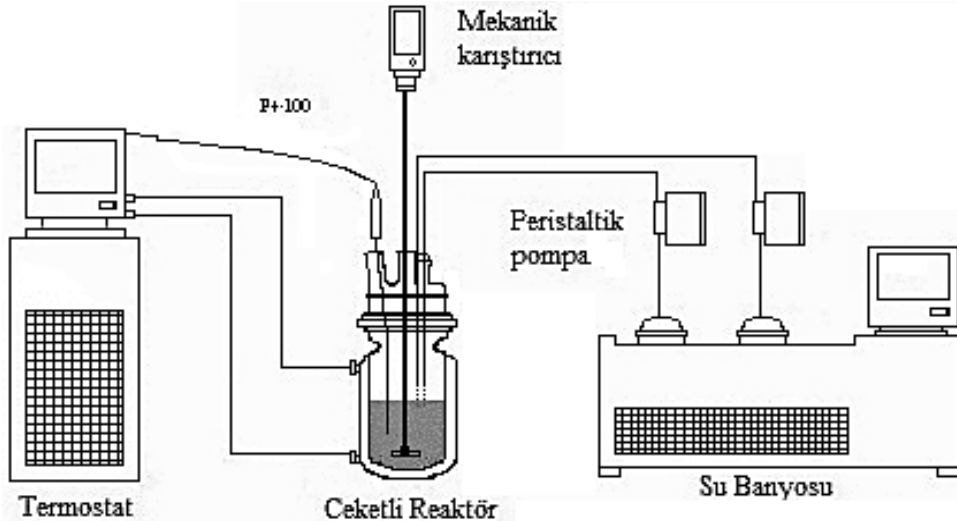
Literatürde baryum metaborat üretimi ile ilgili olarak verilen çalışmalar içerisinde mikrodalga ve ses hızının üretime etkisinin incelendiği bir çalışmanın [28] dışında mevcut üretim prosesinin üretim parametrelerinin sistematik biçimde incelendiği bir çalışma ise bulunmamaktadır. Bu çalışmanın temel amacı, baryum metaborat üretimini etkileyen reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, reaktif besleme oranı, ikinci çözücü etkisi gibi parametrelere bağlı olarak optimum üretim şartlarının belirlenmesidir.

## 2. Malzeme ve metot (Material and method)

Baryum klorür dihidrat ve sodyum metaborat tetrahidrat reaksiyonu ile baryum metaborat üretimi için yürütülen deneysel çalışmalar Şekil 1'de verilen deney sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kullanılan reaktifler (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, HCl, NaOH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) analitik saflıkta olup Merck firmasından satın alınmıştır. Deneylerde kullanılan de-iyonize su ise S.Ü.İLTEK Araştırma laboratuvarlarından temin edilmiştir.

Sistemde sıcaklık kontrolü, reaktöre bağlı ve dış ortam sıcaklık kontrolü yapabilen bir soğutmalı termostat (Thermo Haake C40P) yardımıyla sağlanmıştır. Deneğin başlangıcında reaktör içerisine çökme reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamının pH'ını ayarlamak için belirli derişimlerde (1,0·10<sup>-1</sup>, 1,0·10<sup>-3</sup> ve 1,0·10<sup>-5</sup> M) asidik (HCl) veya bazik (NaOH) katkı maddesi ilave edilmiştir. Baryum klorür ve sodyum metaborat çözeltileri, stokiometrik oranda (NaBO<sub>2</sub>/BaCl<sub>2</sub>: 2/1) ve farklı mol oranlarında (NaBO<sub>2</sub>/BaCl<sub>2</sub>: 2/2, 3/1, 3/2), gerçekleştirilmesi planlanan reaksiyonlar dikkate alınarak, besleme süresi sabit 30 dakika olacak şekilde, peristaltik pompalar (Ismatec ecoline) yardımıyla reaksiyon ortamına beslenmiştir. Reaksiyon ortamı mekanik



Şekil 1. Baryum metaborat üretimi için deney sisteminin şematik gösterimi (Schematic view of the experimental set up for the synthesis of barium metaborate).

karıştırıcı (IKA RW 28) yardımıyla sürekli karıştırılmıştır. Reaktan beslemesinin tamamlanmasının ardından, karıştırma işlemine devam edilmiş ve reaksiyon ortamındaki  $B_2O_3$  miktarı değişimi takip edilerek reaksiyonun tamamlanma zamanı tespit edilmiştir. Sonrasında ise çözelti farklı sürelerde dinlendirilmiş ve oluşan baryum metaboratın çökmesi sağlanmıştır.

Reaksiyonun tamamlanmasının ardından süspansiyon vakum altında filtre edilerek (Sartorius Stedim ve KNF N-840.3 FT 18) katı halde baryum metaborat elde edilmiştir. Baryum metaboratın sudaki çözünürlüğünün çok düşük olmasından yararlanılarak ele geçen katı, sıcak su (80-90 °C) ile yıkanmış ve çözelti kaynaklı oluşabilecek safsızlıkların ( $NaCl$ ,  $NaBO_2$  veya  $BaCl_2$ ) giderimi sağlanmıştır. Elde edilen baryum metaborat ortam sıcaklığında 24 saat kurutulmuştur. Yaş/kuru katıda ve ele geçen sıvıda gerekli hesaplamalar (Sıvının, yıkama suyunun ve katının  $B_2O_3$  içerikleri, katının çözelti tutma yüzdesi, kuru katı miktarı) yapılmıştır.

Sıvı ve katı fazın  $B_2O_3$  içerikleri belirlenirken sıvı faz doğrudan alınırken, katı fazdan belirli bir miktar (2-3 g) alınmış ve çözündürülmesinin ardından analiz gerçekleştirilmiştir.  $B_2O_3$  analizi için takip edilen yöntem şu şekildedir. Çözelti ortamından çekilen numune, 0,45 µm por çapına sahip membran filtre yardımıyla filtre edilerek 250 ml'lik balon jodede seyreltilmiştir. Balon jode otomatik pipet ile 10 ml çözelti alınmış ve derişik HCl (6N) ile metil kırmızısı indikatörünün renk değişim noktasına kadar asitlendirilmiş ve  $CO_2$ 'in uzaklaştırılması için hafifçe kaynatılmıştır. Hızla soğutulan çözeltideki asit fazlalığı NaOH ile giderilmiş ve numunedeki bor içeriğinin mannitol ile kompleksleştirilmesi sağlanmıştır. Sonrasında, standart NaOH çözeltisi ile fenoltalein ve metil kırmızısı indikatörlüğünde titre edilmiştir [29]. 1 ml NaOH karşılığı olan 1 ml'deki  $B_2O_3$  miktarı teorik olarak hesaplanmıştır. Ardından, titrasyon için alınan çözelti hacmi içindeki  $B_2O_3$  miktarı hesaplanmıştır. Son olarak ise toplam sıvı (filtrat ve yıkama suyu) ve katıdaki  $B_2O_3$  içeriği hesaplanmıştır. Sıvı faz için bulunan  $B_2O_3$  içeriği yardımıyla, sodyum metaborat kütlesine geçiş yapılarak reaksiyona girmeden kalan sodyum metaborat miktarı bulunmuştur. Benzer şekilde katı faz için bulunan  $B_2O_3$  içeriği yardımıyla baryum metaborat miktarı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar toplam kütle dengesi yapılarak da karşılaştırılmıştır. Sıvı ve katı numunedeki  $B_2O_3$  miktarının belirlenmesinin ardından verim hesaplanmıştır.

Farklı reaksiyon şartları sonrasında oluşan katının (baryum metaborat) faz analizi XRD (Bruker D8 Advance) cihazında yapılmıştır. Partikül boyut dağılımları (Malvern Master Sizer 2000) ve mikroyapısı SEM (Zeiss LS-10) ile incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen üretim reaksiyonları sonucu elde edilen baryum metaboratın ısıl analizi TG-DTA (Seiko II TG/DTA) analizi ile yapılmıştır.

TG analizleri ısıtma hızı 10 °C/dk ile 900 °C'ye ısıtılmış, azot gazı ortamında soğutulmuş, yaklaşık 40-70 °C'de numune kabı çıkartılarak temizlenmiştir.

Baryum metaboratın, optimum üretim parametrelerinin belirlenebilmesi için; reaksiyon sıcaklığı (20-90 °C), reaktif besleme oranı  $NaBO_2/BaCl_2$ , (2/1, 2/2, 3/1, 3/2), reaktif fazlası (%0,5, 1,2), çökme reaksiyonu sırasında ortam pH'ını ayarlamak için kullanılan asidik veya bazik katkı cinsi (HCl, NaOH) ve derişimi ( $1,0 \cdot 10^{-1}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M), karıştırma hızı (200-500 rpm), karıştırma süresi (15-90 dk), dinlendirme süresi (15-90 dk) ve ikinci çözücü etkisi (etil alkol) ayrı ayrı incelenmiştir.

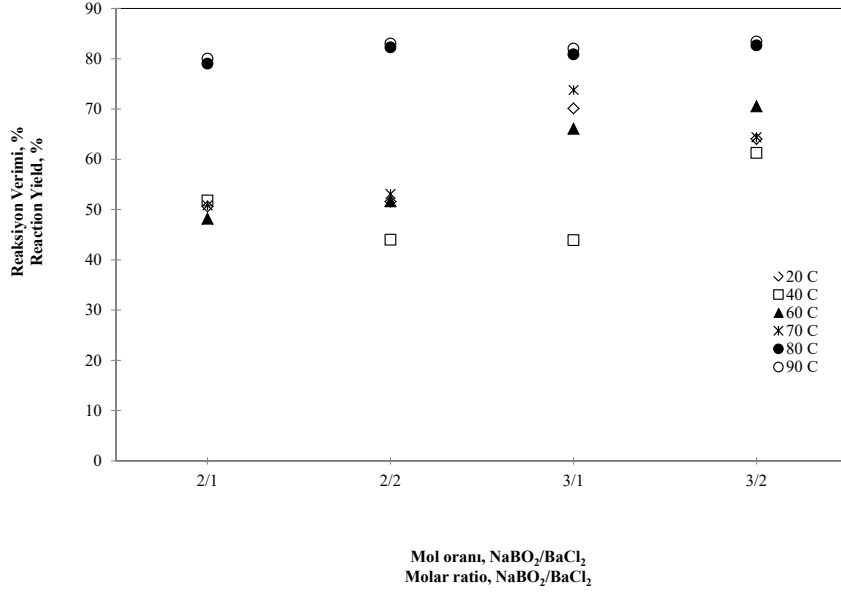
### 3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

Deneyisel çalışmalara reaksiyon sıcaklığının ve  $NaBO_2/BaCl_2$  mol oranının reaksiyon verimine etkisi incelenerek başlanmıştır. Bu aşamada karıştırma hızı 300 rpm, karıştırıcı tipi 3 bıçaklı metal karıştırıcı, pH ayarlamak için kullanılan katkı cinsi ve derişimi  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M HCl, reaktan beslemesi sonrası karıştırma zamanı 30 dakika ve dinlendirme (çökme) zamanı 60 dakika sabit alınarak başlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verildiği gibidir.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için en yüksek reaksiyon verimi 80 °C ve 90 °C'de elde edilmiştir. En yüksek verim sağlanan reaksiyon sıcaklığı 80 °C alınarak deneylere devam edilmiştir. Reaktiflerin farklı mol oranlarındaki beslemeleri göz önüne alındığında elde edilen verim değerleri %79-83 arasında değişmektedir. Reaksiyon sonrası ele geçen sıvı fazda yapılan  $B_2O_3$  analizleri, reaksiyona giren  $NaBO_2$  miktarı arttıkça sıvı fazın  $B_2O_3$  içeriğinin arttığını göstermiştir. Bu durum reaksiyona girmeden kalan  $NaBO_2$ 'ın varlığına işaret etmektedir.  $NaBO_2$ 'ın mol sayısının daha fazla artışı ile reaksiyon veriminde önemli bir artış sağlanamamıştır.

Reaksiyona giren  $BaCl_2$  miktarının ise, stokiometrik oranda yapılan beslemeye kıyasla daha fazla artırılmasının reaksiyon verimini olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Ancak filtrasyon sonrası ele geçen baryum metaboratın çözelti tutma yüzdesinin, stokiometrik oranda reaktif beslemesi ile yapılan reaksiyon sonrasında elde edilene kıyasla, yaklaşık %7 oranında arttığı tespit edilmiştir. Ortaya çıkan bir diğer olası olumsuz etki ise çözelti içerisindeki  $BaCl_2$  safsızlığının NaCl kristalizasyonunu olumsuz yönde etkileyebilecek yapıda olmasıdır. Bu sebeple, reaksiyonun stokiometrik oranda yapılması uygun bulunmuştur.

Çalışmanın ikinci aşamasında, ilk aşamadaki parametreler (karıştırma hızı 300 rpm, karıştırıcı tipi 3 bıçaklı metal karıştırıcı, pH ayarlamak için kullanılan katkı cinsi ve derişimi  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M HCl, reaktif beslemesi sonrası karıştırma zamanı 30 dakika ve dinlendirme(çökme) zamanı 60 dakika) sabit olmak üzere, 80 °C'de ve stokiometrik oranda reaktif beslemesi durumunda çökme reaksiyonu için ortam pH'ını ayarlamakta kullanılan asidik veya bazik katkıların cinsi ve derişiminin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla asidik (HCl) ve bazik (NaOH)



**Şekil 2.** Reaksiyon sıcaklığı ve mol oranının reaksiyon verimine etkisi (Effects of reaction temperature and mole ratio on the reaction yield).

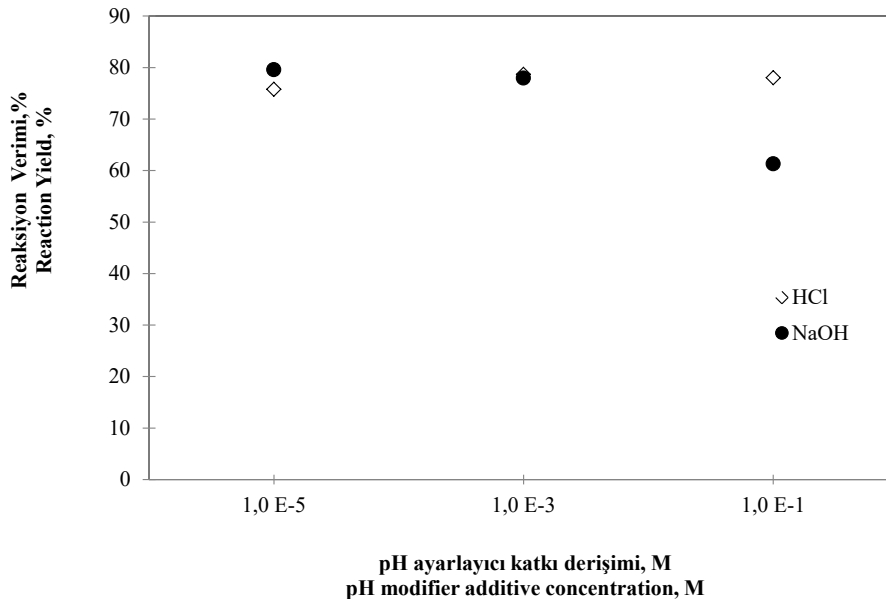
katkılar farklı derişimlerde ( $1,0 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  ve  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M) olmak üzere reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. En yüksek reaksiyon verimi  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M NaOH varlığında elde edilmiştir (Şekil 3). NaOH ve HCl'in artan derişimleri ile reaksiyon veriminde bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında  $1,0 \cdot 10^{-5}$  M NaOH katkısı kullanılmıştır.

Çalışmanın üçüncü aşamasında, reaksiyon verimi üzerine baryum klorür dihidrat fazlasının etkisi incelenmiştir. Reaksiyon ortamına stokiometrik orandan mol olarak %0,5 fazla olacak şekilde ilave edilen BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O'nun reaksiyon verimini artırdığı (Şekil 4) ve oluşan baryum metaborat kristallerinin ortalama partikül boyutunu katkısız ortamdaki 33 µm değerinden, 23 µm değerine düşürdüğü tespit edilmiştir. Düşük partikül boyutunun avantajları ve verim artışı göz önüne

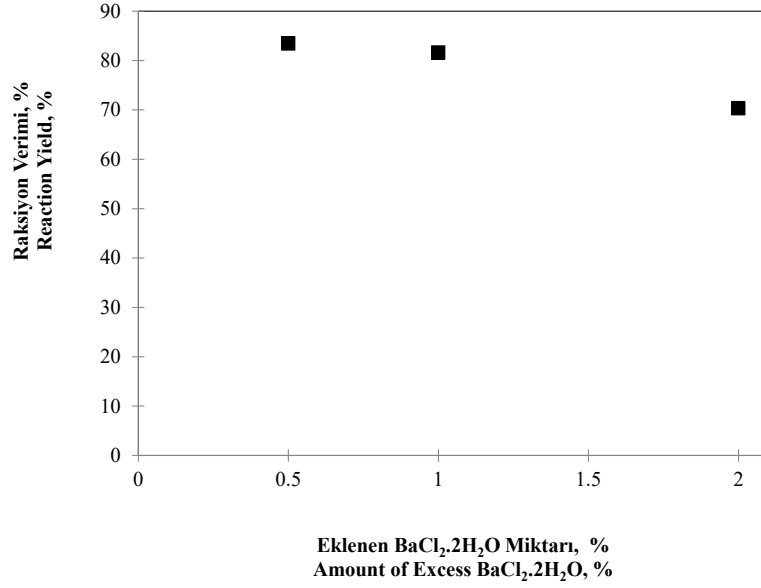
alındığında, reaksiyonun BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O reaktifinin stokiometrik orandan %0,5 oranında fazlası eklenerek gerçekleştirilmesinin uygun olacağına karar verilmiştir.

Karıştırma hızının etkisi incelendiğinde (Şekil 5), en yüksek reaksiyon verimi 400 rpm karıştırma hızı için elde edilmiştir. Artan karıştırma hızı ile reaksiyon veriminde bir miktar azalma tespit edilmiştir. Bu durum çinko borat ile yapılan bir çalışmada elde edilen sonuç ile uyum içerisindedir [30]. Dolayısıyla, karıştırma hızının reaksiyon hızı üzerine etkin olduğu ve reaksiyonun kütle transfer sınırlayıcı olduğu sonucuna varılmıştır.

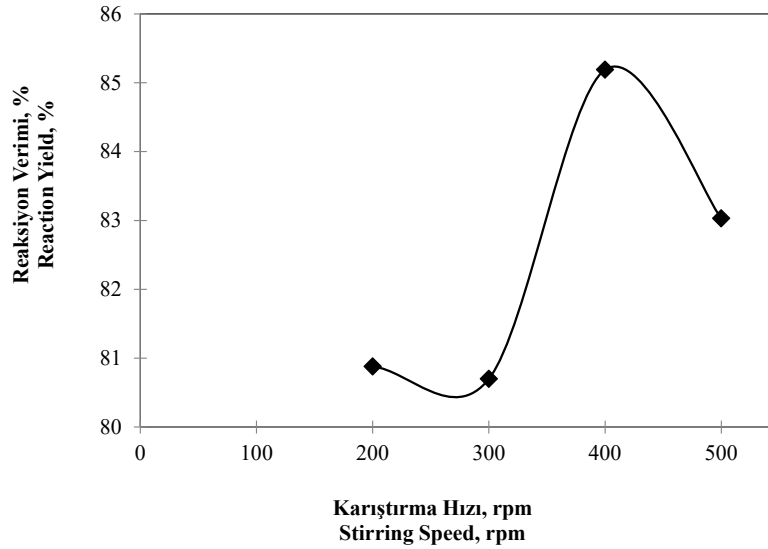
Karıştırıcı çeşidinin üretim üzerine etkisi üç bıçaklı metal karıştırıcı, dört bıçaklı teflon kaplı karıştırıcı ve dört bıçaklı metal karıştırıcı ile araştırılmıştır. Her üç karıştırıcı için elde edilen reaksiyon verimleri birbirine benzer



**Şekil 3.** Asidik veya bazik yapıdaki katkıların reaksiyon verimine etkisi (Effects of acidic or basic additives on the the reaction yield).



Şekil 4. BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O fazlasının reaksiyon verimine etkisi (Effects of excess BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O on the reaction yield).



Şekil 5. Farklı karıştırma hızlarının reaksiyon verimine etkisi (Effects of stirring rate on the reaction yield).

ve %80-85 aralığında bulunmuştur. Elde edilen bu sonuç, reaksiyon veriminin karıştırıcıdan etkilenmediğine işaret etmektedir.

Farklı sürelerde yapılan karıştırma işleminin reaksiyon verimine etkisi incelenmiştir. 15 dakika ve 30 dakika karıştırma ile elde edilen verim değerleri 60 dakika için elde edilen verim değerine kıyasla düşük bulunmuştur. Ayrıca, sıvı fazda yapılan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizleri ile sıvı fazın bor içeriğinin görece yüksek olduğu da tespit edilmiştir. Bu durum reaksiyonun tamamlanabilmesi için daha uzun süre karıştırmanın gerekli olduğunu ortaya koymaktadır. 60 dakika karıştırma sonrasında reaksiyon veriminin yaklaşık %88 olduğu tespit edilmiştir. 60 dakikanın üzerinde uygulanan karıştırma zamanının ise verim üzerine fazla bir etkisi olmadığı ve dolayısıyla 60 dakika karıştırmanın reaksiyonun tamamlanması için yeterli olacağı sonucuna varılmıştır.

60 dakikalık karıştırma işleminin ardından, süspansiyon içerisindeki baryum metaborat kristallerinin çök-

mesi için 15, 30, 45, 60 ve 90 dakikalık dinlendirme işlemi uygulanmıştır. 60 dakikalık dinlendirme süresinin süspansiyon içerisindeki baryum metaborat kristallerinin çökmesi için yeterli olduğu ve verim değerinin % 88 olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Dinlendirme süresinin 90 dakikaya çıkartılması durumunda ise verim üzerinde önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, literatürde kristallerin modifiye edilmesinde kullanıldığı bilinen [31] etil alkolün reaksiyon ortamına ilave edilmesi ile reaksiyon verimi, kristallerin partikül boyut dağılımı ve kristalin yüzey yapısına etkisi incelenmiştir. %10 oranına kadar yapılan etil alkol ilavesi durumunda reaksiyon veriminde önemli bir değişiklik belirlenmemiştir. Aynı şekilde baryum metaboratın partikül boyutu üzerine de önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Etil alkolün baryum metaborat kristallerinin yüzey yapısına etkisi olup olmadığı SEM analizi ile incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verildiği gibidir.

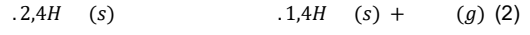
Şekil 6'dan görüldüğü gibi, etil alkol varlığı baryum metaborat kristallerinin yüzey yapısını değiştirmektedir. Herhangi bir katkı yapılmadığı durumda dentritik yapıda yüzeye sahip baryum metaborat kristallerinin, etil alkol katkısı sonucunda daha kompakt yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen baryum metaborat kristallerinin tek kristalden daha çok, pek çok kristalin bir araya gelmesiyle oluşmuş aglomere yapıya sahip olduğu görülmektedir.

Çalışmanın bu aşamasında, üretilen baryum metaborat kristalleri 800 °C'de boru tipi bir fırında hava ortamında 90 dakika kalsine edilmiştir (Şekil 6c). Şekil 6c'den görüldüğü gibi, kalsinasyon öncesi dentritik yapıda olan baryum metaborat kristalleri daha kompakt kristal şeklini almıştır. Aynı zamanda, partikül boyutu önemli ölçüde azalarak ortalama partikül boyutu 2 µm civarına gelmiştir.

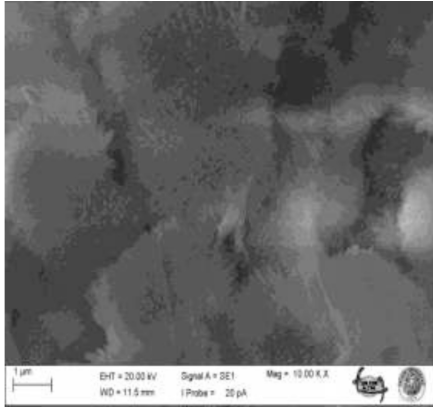
Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen baryum metaborat kristallerinin yapı suyu miktarının reaksiyon sıcaklığı ile birlikte değiştiği tespit edilmiştir. Literatürde sodyum metaborat tetrahidrat fazlasının yapı suyu miktarını etkilediği belirtilirken [26,31], reaksiyon sıcaklığı ile ilgili bir bilgi ise bulunmamaktadır. Artan sıcaklık ile birlikte 20 °C'de yaklaşık 2,4 mol olan yapı

suyu içeriğinin (Şekil 7.) artan reaksiyon sıcaklığı ile birlikte 80 °C'de yaklaşık 1,5 mol değerine kadar azaldığı da tespit edilmiştir.

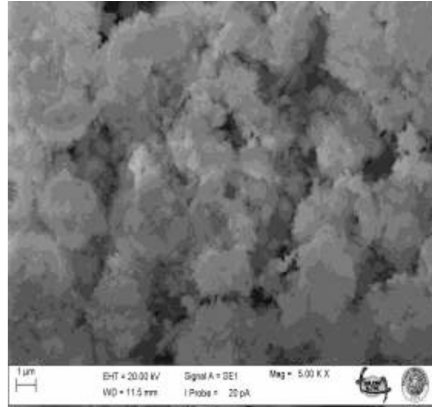
Şekil 7'deki TG eğrisinden görüldüğü gibi, farklı sıcaklıklar için farklı miktarda su kaybı söz konusudur. Baryum metaboratın termal bozunmasının temel olarak iki basamaktan oluştuğu görülmektedir. Benzer bozunma davranışı, literatürde bazı bor bileşikleri için de verilmektedir [32]. 10 °C/dk. ısıtma hızı için verilen TG eğrisi incelendiği zaman, 90°C'den başlayıp yaklaşık 130 °C'de sonlanan 110 °C'de bir DTA piki vermektedir. 130 °C'ye kadar olan su kaybı yaklaşık 1 mol su içeriğine karşılık gelmektedir. Geri kalan yaklaşık 1.4 mol su sürekli şekilde olmak üzere yavaş biçimde 800 °C'ye kadar yapıdan uzaklaşmaktadır. TG ve DTA sonuçlarına göre, baryum metaboratın termal bozunması aşağıda verilen basamaklar ile gerçekleşmektedir.



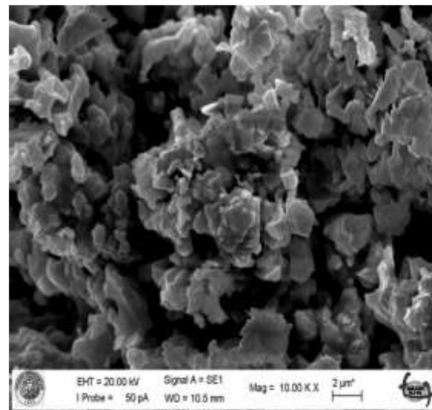
Yukarıda verilen basamaklardan görüleceği gibi, baryum metaboratın termal bozunması dehidratasyon ve



a)

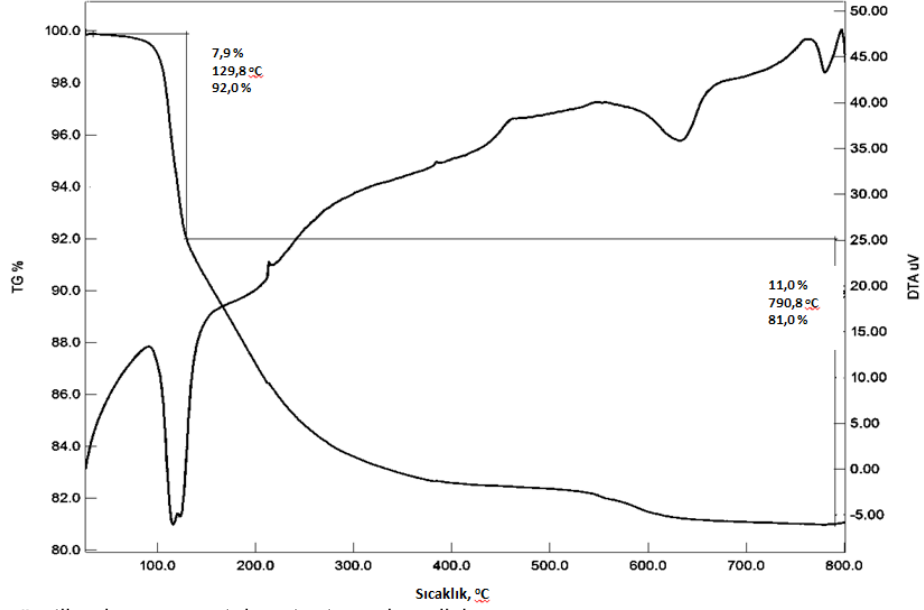


b)

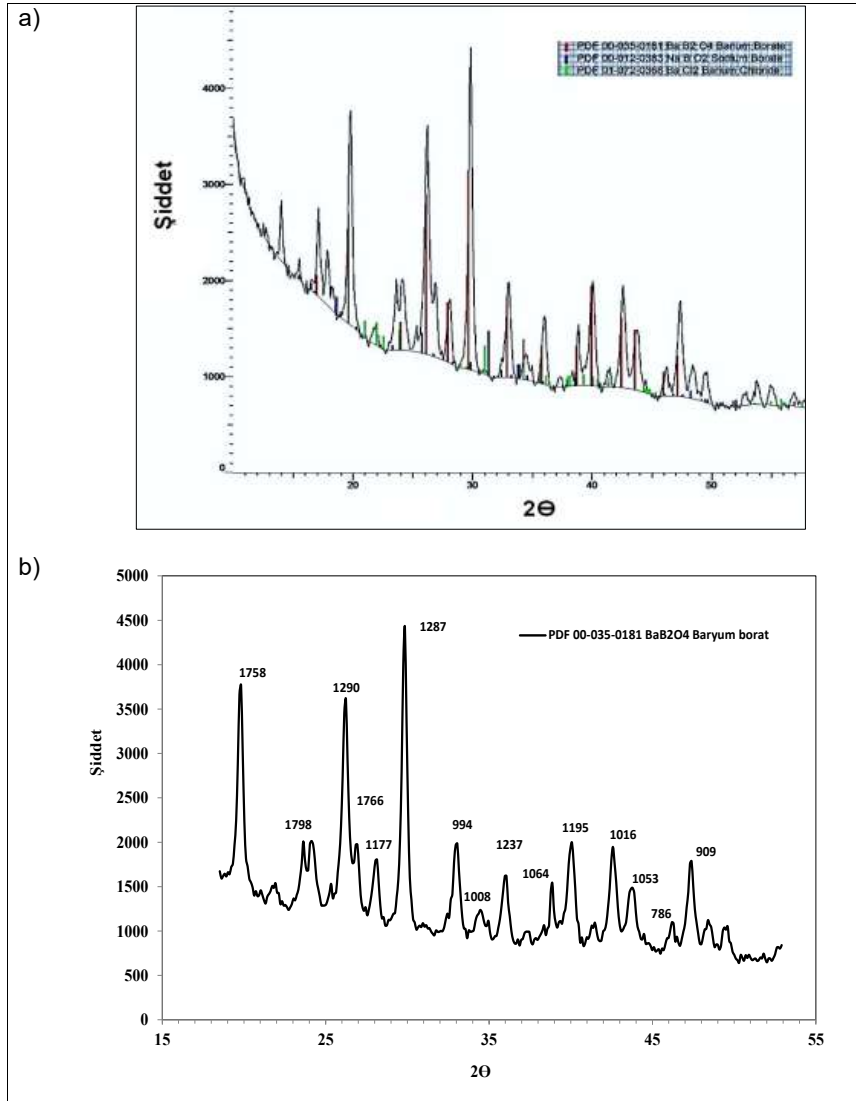


c)

**Şekil 6.** Baryum metaborat kristallerinin SEM görüntüleri. a). Etil alkol yok b). %10 etil alkol varlığında c) kalsine edilmiş (T:80 °C, NaBO<sub>2</sub>/BaCl<sub>2</sub>: 2/1, % 0,5 BaCl<sub>2</sub> fazlası, karıştırma hızı 400 rpm, karıştırma ve dinlendirme zamanı: 60 min) (SEM micrographs of barium metaborate crystals a) No ethyl alcohol b) 10% ethyl alcohol c) after calcination (80°C, 400rpm, NaBO<sub>2</sub>/BaCl<sub>2</sub>: 2/1, 0,5% of excess BaCl<sub>2</sub>, stir. and precipitation time: 60 min.)).



Şekil 7. 20 °C'de üretilen baryum metaboratın termal analizi (Thermal analysis of barium metaborate obtained at 20 °C).



Şekil 8. a) 80 °C'deki reaksiyon sonucu ele geçen katının XRD analizi (yıkama yapılmadan) b) 80 °C'deki reaksiyon sonucu ele geçen katının XRD analizi (yıkama ve 800 °C'de kalsinasyon) PDF 00-035-0181  $BaB_2O_4$  Baryum borat, PDF 00-012-0383  $NaBO_2$  Sodyum borat PDF 01-072-0368  $BaCl_2$  Baryum klorür (XRD analysis of barium metaborate obtained after the reaction at 80°C(no washing) b) XRD analysis of barium metaborate obtained after the reaction at 80°C(washing with hot water and calcination at 800 °C) PDF 00-035-0181  $BaB_2O_4$  Barium borate, PDF 00-012-0383  $NaBO_2$  Sodium borate, PDF 01-072-0368  $BaCl_2$  Barium chloride).

bozunma olmak üzere iki adımdan oluşmaktadır. İkinci basamakta, uzaklaşan su molekül suyu olup, yaklaşık 1,4 moldür.

Filtrasyon sonrası ele geçen katının, herhangi bir yıkama işlemi uygulanmadan, kurutulmasının ardından XRD analizleri yapılmış olup, baryum metaborat yanında sodyum metaborat ve baryum klorür de içerdiği belirlenmiştir (Şekil 8a.).

Baryum metaborat kristallerinin safsızlık içeriklerinin azaltılması/giderilmesi için, ele geçen katının 80-90 °C'deki sıcak su ile yıkanması, kurutulması ve ardından 800 °C'de kalsine edilmesinin ardından yapılan XRD analizinde baryum metaborat dışında herhangi bir bileşiğin kalmadığı (Şekil 8b) ve yapının literatürde verilenler [33] ile uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir.

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Baryum metaborat üretimi için optimum reaksiyon koşullarının incelendiği bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Baryum metaborat üretimi için yürütülen reaksiyonlarda en yüksek verim, 80 °C'de elde edilmiştir.
- Farklı mol oranlarında reaktif beslemeleri için en uygun reaksiyon koşulunun stokiometrik oranda besleme durumunda olduğu tespit edilmiştir.
- Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda ele geçen katının; 20 °C'de 2,4 mol yapı suyu içerdiği belirlenmiştir.
- Reaksiyonlar sonucu ele geçen katının herhangi bir yıkama yapılmadan alınan XRD analiz sonuçları analiz numunesinde sodyum klorür varlığı tespit edilmiştir. Bu sebeple filtre kekinin yıkanmasının gerekli olduğu ve yıkama sonrasında sodyum klorür varlığının giderildiği tespit edilmiştir.
- Reaksiyon verimi, ele geçen sıvı faz miktarı, yıkama karakteristikleri açısından en uygun çözücü ve derişimi 1,0.10<sup>-5</sup> M NaOH katkısı olarak belirlenmiştir.
- Baryum metaborat üretim reaksiyonu için en uygun karıştırma hızının 400 rpm olduğu belirlenmiştir.
- Reaksiyonun tamamlanabilmesi için uygulanan gerek karıştırma ve gerekse dinlendirme süreleri 60 dakika olarak tespit edilmiştir.
- Ürün kristallerin modifiye edilmesinde kullanılan etil alkolün reaksiyon verimini etkilemediği, ancak kristalin yüzey yapısında değişikliğe yol açtığı belirlenmiştir.

#### Teşekkürler (Acknowledgement)

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından 11201118 numaralı proje ile desteklenmiştir.

#### Kaynaklar (References)

- [1] Dibello P., Manganaro J., Aguinaldo E., Barium compounds, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2007.
- [2] Smith R. A., McBroom R. B., Boron oxides, boric acid, and borates, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5<sup>th</sup> edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2007.
- [3] Batdorf V., Brendle W. J., U.S. Patent No. 5314719,1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1993.
- [4] Lloyd J. D., Manning, M. J., Ascherl F. M., U.S. Patent No. 20040041127,1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 2004.
- [5] Kiik M., Bryson M. L., Weaver C.P., Pine R.E., U.S. Patent No. 658581,1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 2003.
- [6] Başak A. S., Ayrancı H., Karabulut H. Akman, M. Baryum boratların sentezi ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi, Kimya ve Sanayi Dergisi, 226 (39), 40-43, 2006.
- [7] Hayes L.B., U.S. Patent No. 3645871,1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1968.
- [8] Ravikumar H. R., Rao S. S., Karigar C.S., Biodegradation of paints: a current status, Indian J Sci. Technol., 5 (1), 1977-1987, 2012.
- [9] Bolt G. L., Brouillette B. R., U.S. Patent No. 5215582,1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1993.
- [10] Furar J. M. Zalich M. A., Senkfor, H.L., U.S. Patent No. 20110313084,1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 2011.
- [11] Buckman R. S. J., Pera J. D., U.S. Patent No. 3033700,1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1962.
- [12] Novinson T., U.S. Patent No. 4661160, 1. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office, 1986.
- [13] Fedorov P., Kokh A., Kononova N., Bekker T., Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) crystals in BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O ternary system, J Cryst Growth, 310 (7), 1943-1949, 2008.
- [14] Wu S., Wang G., Xie J., Wu X., Zhang Y., Lin X., Growth of large birefringent  $\alpha$ -BBO crystal, J Cryst Growth, 245 (1), 84-86, 2002.
- [15] Maia, L. J. Q., Feitosa C. A. C., De Vicente F. S., Mastelaro V. R., Siu Li M., Hernandes A. C., Structural and optical characterization of beta barium borate thin films grown by electron beam evaporation, J Vac Sci Technol., A22 (5), 2163-2167, 2004.
- [16] Zhu J., Du X., Xiao D., Sviridov E. V., Wang H., Preparation of beta barium borate thin films by rf magnetron sputtering, Ferroelectrics, 186 (1), 189-192, 1996.
- [17] Liao H. B., Xiao R. F., Yu P., Wong G. K. L., Growth of beta barium borate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) thin films for nonlinear optical applications, J Cryst. Growth, 174 (1-4), 434-439, 1997.
- [18] Luginets A. M., Guretskiı S. A., Ges A. P. Milovanov



- A. S., Markova L. V. Burak V. S., The influence of growth conditions on the optical properties of barium betaborate single crystals, *J Cryst. Growth*, 152 (1-2), 89-94, 1996.
- [19] Tsvetkov E.G., Khramenko G.G., Natural differentiation of borate melt components and its influence on nucleation and growth of barium metaborate (BBO) crystals, *J Cryst. Growth*, 275 e675-e680, 2005.
- [20] Itoh K., Marumo F., Kuwano Y.,  $\beta$ -barium borate single crystal grown by a direct Czochralski method, *J Cryst. Growth*, 106 (4), 728-731, 1990.
- [21] Andrushchak A.S., Bobitski Y.V., Kaidan M.V., Adamiv V.T. Burak Y.V., Mytsyk, B.G., Photoelastic properties of the beta barium borate crystals, *Opt Appl.*, 33 (2-3), 345-357, 2003.
- [22] Liu J., He X., Zhou G., Xia C., Zhou S., Xu, J., Growth of beta barium borate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) thin films on alpha barium borate ( $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) substrates, *J Cryst. Growth*, 277, 359-363, 2005.
- [23] Gualtieri D.M., Chai B.H.T., Randles M.H., Growth of  $\beta$ -barium borate from NaCl-Na<sub>2</sub>O solutions, *J Cryst. Growth*, 97 (3-4), 613-616, 1989.
- [24] Roth M., Perlov D., Growth of barium borate crystals from sodium fluoride solutions, *J Cryst. Growth*, 169 (4), 734-740, 1996.
- [25] Tolun R., Noyan S., Emir B., Baryum Metaborat Üretimi, VII. Bilim Kongresi, 29 September - 3 October 1980 Aydın, Turkey, 1980.
- [26] Harry J., Emel us A. G., *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Elsevier, USA, 1967.
- [27] Watanabe K., Sato S., Crystal structure of barium tetrahydroxo borate, (Ba[B(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) *Chem. Soc. Jpn.*, 67 (2), 379-382, 1994.
- [28] Akşener A. E., Farklı yöntemlerle baryum metaborat üretimi ve üretim sürecine etki eden faktörlerin incelenmesi, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013.
- [29] Braman R. S., Boron determination, in: *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Interscience Publishers, New York, 1968.
- [30] Kılınç M., Çakal G. Ö., Yeşil S., Bayram G., Eroğlu İ., Özkar S., Scale-up synthesis of zinc borate from the reaction of zinc oxide and boric acid in aqueous medium, *J. Cryst. Growth*, 312 (22), 3361-3366, 2010.
- [31] Kitamura M., Furukawa H., Asaeda M., Solvent effect of ethanol on crystallization and growth process of L-histidine polymorphs, *J. Cryst. Growth*, 141 (1-2), 193-199, 1994.
- [32] Şahin Ö., Cennetkuşu E. S., Dolaş H., Özdemir M., Thermal decomposition of potassium tetraborate tetrahydrate to anhydrous potassium tetraborate in a fluidized bed, *Thermochim. Acta*, 440 (1), 7-12, 2006.
- [33] Watanabe K., Ichikawa M., Sato S., Preparation of barium tetrahydroxo borate crystals (Ba[B(OH)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>), *Chemistry Letters*, 22 (7), 1247-1248, 1993.