



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



İkili ve üçlü kobalt bazlı metal borürlerin inorganik ergimiş tuz tekniği ile sentezi

Zerrin Altıntaş¹, Sina Khoshsima², Mehmet Somer³, Özge Balcı^{4*}

¹Koç Üniversitesi Bor ve İleri Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-7133-103X

²Koç Üniversitesi Bor ve İleri Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-9110-0012

³Koç Üniversitesi Kimya Bölümü ve Bor ve İleri Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-5606-9101

⁴Koç Üniversitesi Kimya Bölümü ve Bor ve İleri Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi Rumelifeneri Yolu, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-6756-3180

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 29 Ağustos 2019
Revize gönderi 20 Aralık 2019
Kabul 10 Şubat 2020
Online 29 Mart 2020

Araştırma Makalesi

DOI: [10.30728/boron.613117](https://doi.org/10.30728/boron.613117)

Anahtar kelimeler:

Kobalt,
Nikel,
Borür,
Faz analizi,
Mikroyapısal karakterizasyon.

ÖZET

Kristalin metal borür tozları inorganik ergimiş tuz ortamında düşük sıcaklık yöntemi ile sentezlenmiş, ikili ve üçlü metal borür kompozit tozlarının eldesi susuz metal klorürler ve sodyum borhidür toz karışımları kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyonlar, argon altında dikey bir tüp fırında silika tüp içine yerleştirilmiş alüminyum pota içinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen toz karışımına sıcak su ile liç işlemi yapılarak istenmeyen klorür fazları giderilmiştir. Seçilen bazı saf tozlar, kristalin özelliği geliştirmek amacıyla 1100°C'de tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Sentezlenen ve tavllanmış tozların karakterizasyonu, X-ışını difraktometresi (XRD), X-ışını floresans spektrometresi (XRF), taramalı elektron mikroskopu (SEM/EDX) ve dinamik ışık saçma tekniği (DLS) kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlar, inorganik ergimiş tuz tekniğinin (LiCl/KCl ötektik karışımı) CoCl₂, NiCl₂ ve NaBH₄ toz karışımları arasındaki reaksiyon sırasında oluşan fazlar üzerindeki olumlu etkisini ortaya koymuştur. 750-950°C sıcaklıkları arasında gerçekleşen reaksiyonlarda CoB-Ni₂B-CoB_x, CoB-Ni₄B₃ ve CoB-NiB-Ni₂Co_{0.67}B_{0.33} fazlarını içeren ikili ve üçlü metal borür tozları nano boyutta elde edilmiştir. Sentezlenen tozların partikül boyutu ortalama 60 nm civarında hesaplanmıştır.

The synthesis of binary and ternary cobalt based metal borides by inorganic molten salt technique

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2019
Received in revised form 20 December 2019
Accepted 10 February 2020
Available online 29 March 2010

Research Article

DOI: [10.30728/boron.613117](https://doi.org/10.30728/boron.613117)

Keywords:

Cobalt,
Nickel,
Boride,
Phase analysis,
Microstructural characterization.

ABSTRACT

Crystalline metal boride powders were synthesized via low temperature method in inorganic molten salt medium, and binary and ternary metal boride composite powders were investigated using anhydrous metal chlorides and sodium borohydride powder mixtures. The reactions were carried out in an aluminum crucible placed in a silica tube under argon which was put in a vertical tube furnace. At the end of the reaction, the resulting powder mixture was leached with hot water to remove any undesirable chloride phases. In order to improve crystalline properties, some of pure powders were selected and annealed at 1100°C. Characterization of synthesized and annealed powders was carried out using X-ray diffractometer (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), scanning electron microscopy (SEM / EDX) and dynamic light scattering technique (DLS). The results showed the positive effect of inorganic molten salt technique (LiCl/KCl eutectic mixture) on the formation of phases during the reaction between CoCl₂, NiCl₂ and NaBH₄ powder mixtures. Following the reactions at between 750-950 °C, the binary and ternary metal boride powders consisting of CoB-Ni₂B-CoB_x, CoB-Ni₄B₃ ve CoB-NiB-Ni₂Co_{0.67}B_{0.33} phases were obtained. The measured particle size of the final particles had an average of 60 nm.

*Sorumlu yazar: obalcı@ku.edu.tr

1. Giriş (Introduction)

Metal borür bileşikleri sahip oldukları üstün özellikler sayesinde, son yıllarda yapılan birçok bilimsel ve endüstriyel araştırmanın odak noktası haline gelmiştir. Kobalt borür (CoB, Co₂B vb.) yüksek ergime sıcaklığı, yüksek kimyasal kararlılığı, yüksek sertliği ve yüksek aşınma direnci ile ilgi çeken geçiş metal borürleri arasındadır. Bu özellikleri sayesinde kimya endüstrisinden malzeme teknolojisine kadar birçok alanda kullanım yeri bulmakta ve ayrıca birçok ileri teknoloji alanı için potansiyel malzeme olarak görülmektedir. Çeşitli yöntemlerle üretilen kobalt borür bileşiklerinin ya da alaşımlarının bu özellikleri, farklı uygulama alanlarına yönelik literatürde incelenmiş ve özellikle elektrokimyasal, anti-korozyon ve manyetik özellikleri açısından ilgi çekmiştir [1-5]. Ayrıca kobalt borüre yapılan çeşitli katkıları ile geliştirilen kompozit bileşiklerin ya da kobalt borür esaslı alaşımların daha iyi performans verdiği raporlanmıştır: Co - metal - bor alaşımları ya da Co borür esaslı kompozit nanopartiküller; hidrojen depolama uygulamalarında katalizör, manyetik malzeme ve korozyon ya da aşınma direnci yüksek kaplama malzemesi olarak kullanıma uygun görülmüştür [3-5]. Ni, Fe ve Ti katkısı ile oluşturulan metal - metal - bor üçlü fazları (Co-Ni-B, Co-Fe-B ve Co-Ti-B) ise söz konusu uygulama alanlarında ikili yapılarına göre daha üstün özellikler vaat etmektedir [5-10]. İkili metal borür sistemleri konusunda yapılan çeşitli bilimsel araştırmalar neticesinde uluslararası ve ulusal literatürde raporlanan çalışmalarda ayrıntılı incelemeler olmasına rağmen, üçlü metal borürlerin inorganik sentezi, genel özellikleri ve farklı uygulama alanları konusunda yapılmış çalışmalar oldukça kısıtlıdır. İkili fazlara kıyasla, Ni, Fe ve Ti gibi elementlerin eklenmesiyle sentezlenen kobalt bazlı borürler daha iyi ve geliştirilmiş özellikler sunmaktadır [3-6]. Co-Ni-B bazlı bileşiklerinin uygulamaları için en önemli ve özellikle araştırılan alanlardan bazıları; hidrojen depolama, yakıt hücresi teknolojisi için katalizör, aşınmaya dirençli kaplamalar için katkı maddesi ve miknatıs olarak kullanımındır [3,6-8,11]. Co-B bileşiklerinin katalitik etkisi, NaBH₄ çözeltilerinin hidroliz reaksiyonu için etkin katalizörlerin incelenmesi ile açığa çıkarılmıştır: Bu çalışmalarda farklı stokiometrilere sahip kobalt borürlerin (CoB, Co_{2.0-3.3}B, Co₃B) ve Co-B alaşımlarının NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonunu önemli derecede artırdığı ispatlanmıştır [12-14]. Walter ve arkadaşları, NaBH₄'ün hidroliz kinetiğini inceledikleri çalışmada, Co₃B'nin katalitik etkisinin Ni₃B'ye oranla oldukça yüksek olduğunu raporlamışlardır [14]. Daha sonra yapılan çalışmalarda ise, metal borür bileşik ya da alaşımlarına yapılan metal katkılama işleminin katalitik performansı oldukça artırdığı gözlemlenmiştir [15]. İkinci bir metal katkısı ile elde edilen üçlü fazlardaki daha geniş aktif yüzey alanı ve iyileştirilen absorpsiyon yeteneği gibi özellikler, metal - metal - bor üçlü sistemlerinin katalitik etki açısından daha fazla ilgi görmesine neden olmuştur [15]. Co, Ni ve Fe metalleri arasındaki uyumlu elektronik etkileşim, bu metal

kombinasyonlarının üçlü borür alaşımları geliştirmek üzere kullanılmasına neden olmuştur. Bu açıdan, Co-Ni-B sistemine ait amorf alaşımların çeşitli çözeltilerdeki katalitik etkisi literatürde yoğun olarak incelenmiştir [7,16-20]. Co esaslı üçlü ve/veya ikili-üçlü alaşımların düşük sıcaklıkta inorganik ergimiş bir tuz ortamında kristalin yapıdaki verimli üretimi ulaşılabilir literatürde çok az tartışılmış bir konudur [21-23]. Bu nedenle, bu çalışmada, düşük sıcaklıklarda kullanılan inorganik ergimiş tuz reaksiyonu tekniği ile nanokristal kobalt-nikel-bor bazlı tozların sentezlenmesi hedeflenmiştir.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

2.1. Toz sentezleme çalışmaları (Synthesis of powders)

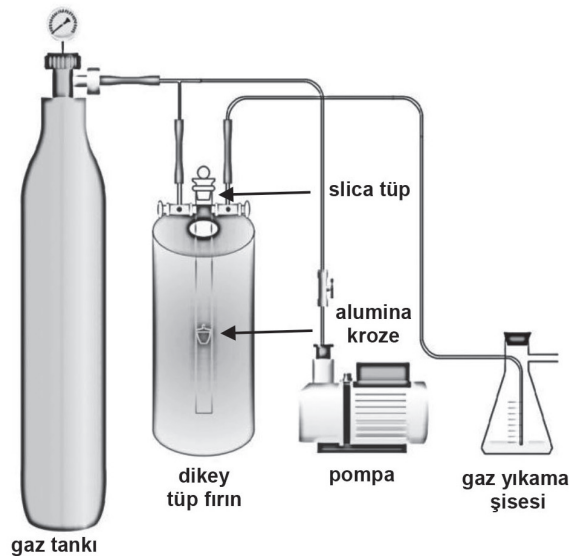
Deneylerde, metal klorürler olarak susuz CoCl₂ (Alfa Aesar, %99,7 safiyet) ve NiCl₂ (Alfa Aesar, %99 safiyet) tozları ve bor kaynağı olarak NaBH₄ (Alfa Aesar, %98 safiyet) tozları kullanılmıştır. Reaksiyon inorganik ergimiş tuz ortamında gerçekleştirilmiştir. Ergimiş sıvı ortam yaratmak için, LiCl/KCl ötektik karışımı, ucuz, suda çözülebilen ve düşük ergime sıcaklığındaki inorganik tuz solvent olarak kullanılmıştır: LiCl/KCl ötektik karışımı, ağırlıkça oran 45:55 olacak şekilde hazırlanmıştır. Stokiyometriye uygun olarak karıştırılan tozlar, kuvars tüpün içerisinde oksijen kaynağı yardımıyla eritilmiş ve ötektik karışım hazırlanmıştır. Aynı ötektik karışımın kullanıldığı geçmiş çalışmalarımızda, LiCl/KCl ötektik karışımının DSC ısıtma ve soğutma eğrisi sunulmuştur [22-23]. Isıtma ve soğutma eğrilerinde sırasıyla gözlemlenen endotermik ve ekzotermik pikler, ötektik karışımın teorik sıcaklığa uygun olarak yaklaşık 350°C sıcaklıkta eridiğini göstermektedir. Bu durum, ötektik karışımın uygunluğunu kanıtlamıştır ve deneylerde, klorür ve sodyumborhidrür karışımlarının 10 katı oranında kullanılan ötektik karışım, reaksiyonun gerçekleşeceği sıvı ortamı yaratabilmek için kullanılmıştır [22-23]. Susuz metal klorürler ve NaBH₄ oranı molce 1:6 olacak şekilde reaksiyona sokulmuştur. Teorik denkleme göre, CoCl₂, NiCl₂ ve NaBH₄'ün reaksiyona girmesi sonucu üçlü Co-Ni-B fazı, NaCl ve H₂ gazı oluşmaktadır. Metal klorürler ve NaBH₄'ün hammadde olarak kullanıldığı daha önceki çalışmalarımızda, karışım hammaddelerinde 503°C'de gözlemlenen ekzotermik pikin NaBH₄'ün NaH ve BH₃'e dekompoze olmasından kaynaklı olduğu gözlemlenmiştir. Bu değer, literatürde raporlanan dekompozisyon sıcaklığı ile uyumludur [24-26].

Toz karışımlar argon atmosferi altında MBraun kapalı ortam kutusu içinde hazırlanmış ve ardından homojen bir karışım elde etmek için kısa süreli gerçekleştirilen bir öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi, 3 dk süreyle, 600 devir/dk hızında bilye/toz oranı 10/1 olacak şekilde Retch PM100 gezegen bilyalı değirmen kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklığın fazlar üzerinde etkisini incelemek amacıyla hazırlanan karışımlar 750, 850 ve 950°C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta aynı

şartlar altında reaksiyona sokulmuştur. Toz karışımları, argon atmosferi altında kapalı ortam kutusunda alumina kroze yardımıyla silika tüp içine yerleştirilmiştir. Silika tüp, dikey tüp fırını içinde 5°C/dk ısıtma hızı ile 550°C'ye kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 2 sa bekletilmiştir (NaBH₄'ün dekompozisyon sıcaklığı olan 500-550°C arasında). 550°C'de 2 sa bekletilen toz karışımları 750-950°C'ye 5°C /dk ısıtma hızı ile ısıtılmış, 2 sa bekletilmiş ve 3 °C/dk hız ile soğutulmuştur. Deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmiştir. CoCl₂-NiCl₂-NaBH₄'ün ötektik tuz varlığında 750, 850 ve 950°C' de hazırlanan tozları, metinde sırasıyla numune 1, numune 2 ve numune 3 olarak adlandırılmıştır. Ötektik fazın reaksiyon üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla, 850°C'de aynı şartlarda ötektik faz içermeyen toz karışımı hazırlanmış ve numune 4 olarak adlandırılmıştır. Ötektikli ve ötektiksiz reaksiyonlar sonucu oluşan NaCl, LiCl/KCl gibi yan ürünlerin giderilmesi için, alumina krozeden çıkan toz ürünlere sıcak su liçi uygulanmıştır. Liç işlemleri sonrasında tekrarlı santrifüjleme-dekantasyon-yıkama ve vakum altında kurutma proseslerinin ardından saf tozlar elde edilmiştir. Özet olarak, çalışmadaki toz sentezi birbirini takip eden toz hazırlama işlemi (kısa süreli mekanik öğütme), dikey tüp fırınında 750-950°C arasında reaksiyon ve saflaştırma işlemi (liç ile yan ürünleri giderme) aşamalarından oluşmaktadır. Elde edilen saf tozlar arasından seçilen ötektikli (Numune 1) ve ötektiksiz (Numune 4) bir numune, mikroyapı değişikliğini gözlemlemek amacı ile 1100°C'de 2 sa boyunca Ar atmosferi altında tavlama işlemine tabi tutulmuştur: Toz karışımı maksimum 10 tonluk bir yüke sahip hidrolik pres kullanılarak sıkıştırılmış ve peletler haline getirilmiştir. Elde edilen peletler kuvars tüp içine yerleştirildikten sonra kuvars tüp oksijen kaynağı ile eritilerek uç kısmı kapatılmıştır. Daha sonra uçları kapalı kuvars tüp, kamara fırın içerisine yerleştirilerek 1100°C sıcaklıkta 2 sa süre ile tavlansmıştır.

2.2. Karakterizasyon çalışmaları (Characterization)

Üretilen tozların faz analizleri 5°C/dk tarama hızında 0.02° adım boyutunda CuK_α radyasyonuna sahip Rigaku Miniflex 600 serisi X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak analiz edilmiştir. Fazların tayini için "International Center for Diffraction Data" (ICDD) veri tabanı kullanılmış ve fazların ICDD kart numaraları belirtilmiştir. Co içeren tozların CuK_α ışınları ile yapılan XRD ölçümleri sırasındaki en genel sorun, kobaltın floresan etkisi sebebiyle paternlerin bombeli bir görüntü vererek düzgün olmamasıdır. Bu sorun Rigaku cihazının "XRF reduction" modu ile giderilmiş ve detektör açısı değiştirilerek floresan etki azaltılmıştır. Toz karışımın ısıl davranışı NETSZCH DSC 204 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak Al₂O₃ krozeler içinde, Ar atmosferi altında 10°C/dk hız ile 600°C'ye kadar ısıtılarak incelenmiştir. Nihai tozların partikül boyutu ve dağılımı, partikül boyut ölçüm cihazı (Malvern Zetasizer) dinamik ışık saçılımı (DLS) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. DLS analizi sırasında düşük partikül boyutuna sahip tozlardaki aglomerasyonun engellenmesi amacıyla, tozlar hızlı titreşim ile saf su içerisinde çözümlendirilmiş ve sıvı içerisinde homojen dağılımın eldesinden hemen sonra analiz edilmiştir. Tozların mikroyapısal ve morfolojik karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss Ultra Plus Field Emission) kullanılarak yüksek büyütmelemlerde (HR-SEM) ve hassas elementel analiz ekipmanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve bazı tozlara, yüzeysel/noktasal elementel analizleri ve elementel haritalama analizleri (EDX) kullanılmıştır. Malzemelerin kimyasal analizleri Bruker S8 TIGER X-ışını floresans spektrometresi (XRF) kullanılmıştır. Son üründe ortamda kalabilecek BH, BOH, BO⁻ gibi bağların varlığını analizini gerçekleştirebilmek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (ATR-FTIR, Thermo Scientific İS10) kullanılmıştır.



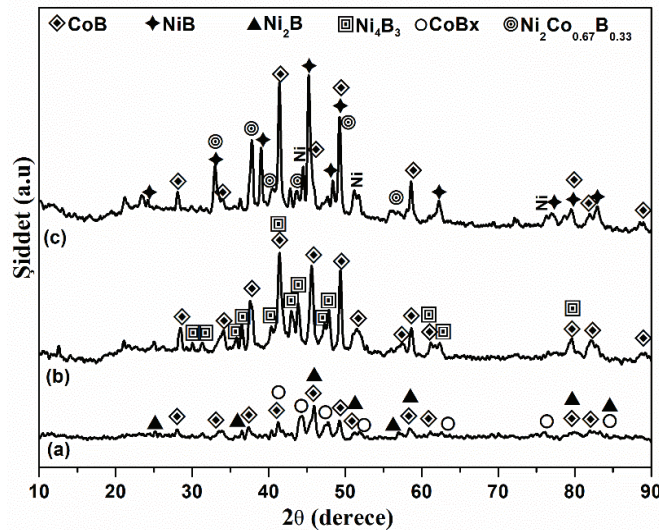
Şekil 1. Deney Düzeneğinin Sistematiği (Systematics of the experimental setup).

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

3.1. Reaksiyon sıcaklığının faz oluşumu üzerindeki etkisi (Effect of reaction temperature on the phase formation)

Reaksiyon sonrası elde edilen tüm tozların yapısındaki NaCl ve ötektik karışım klorür tuzları liç işlemi sonrasında giderilmiş olup, raporlanan tüm analiz sonuçları saflaştırma sonrası tozlara aittir. Şekil 2'de, $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ karışımının farklı sıcaklıklardaki reaksiyonu sonucu elde edilen tozlara ait XRD paternleri sunulmaktadır. Co-B ve Ni-B ikili faz diyagramına göre, kobalt borürün Co_3B , Co_2B ve CoB , nikel borürün NiB , Ni_2B , Ni_3B ve Ni_4B_3 olmak üzere termodinamik olarak kararlı fazları bulunmaktadır. Şekil 2a incelendiğinde, 750°C 'de sentezlenen toz karışımlarının yapısında CoB (ICDD Kart No: 04-003-2122, ortorombik, $a=3,948 \text{ \AA}$, $b=5,243 \text{ \AA}$, $c=3,037 \text{ \AA}$), Ni_2B (ICDD Kart No: 04-001-0967, tetragonal, $a=b=4,991 \text{ \AA}$, $c=4,247 \text{ \AA}$) ve CoB_x fazlarına rastlanmıştır. XRD paterninde CoB_x olarak işaretlenen faz, kobalt borür faz diyagramında tanımlanmamış olan termodinamik olarak kararlı kobalt borür fazlarını ifade etmektedir. Düşük sıcaklıkta elde edilen tozun oldukça küçük tane boyutu nedeniyle, düşük şiddetli XRD pikleri verdiği Şekil 2a ile görülmektedir. CoCl_2 ve NiCl_2 gibi susuz metal klorürlerin düşük ergime noktasına sahip inorganik bir çözücü içinde düşük sıcaklıklarda reaksiyona girmesi muhtemeldir. Bu şekilde reaksiyonun sıvı fazda ilerlemesi ve reaksiyon ürünleri için ergiyik bir ortam oluşturularak düşük sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyon sonucu elde edilen nihai ürünün nanokristaller şeklinde elde edilebilmesi sağlanmış olur [27]. Şekil 2b,

850°C 'de ötektik tuz ortamında $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ 'ün reaksiyona girmesiyle elde edilen tozun su liçi sonrası XRD paternini göstermektedir. Sıcaklığın 100 derece artırılmasıyla yapıda kararsız olarak bulunan CoB_x fazı giderilmiş ve CoB ve Ni_4B_3 (ICDD Kart No: 01-073-2551, ortorombik, $a=11,953 \text{ \AA}$, $b=2,981 \text{ \AA}$, $c=6,569 \text{ \AA}$) kararlı fazları tespit edilmiştir. Şekil 2c'de ise 950°C 'de sentezlenen tozun XRD paterni bulunmaktadır ve CoB , NiB fazlarına ek olarak üçlü faz $\text{Ni}_2\text{Co}_{0,67}\text{B}_{0,33}$ (ICDD Kart No: 01-081-3360, kübik, $a=b=c=11,64 \text{ \AA}$) saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar CoCl_2 ve NiCl_2 fazlarının düşük ergime noktasına sahip ötektik tuz ortamında reaksiyona girdiğini göstermektedir. ICDD veritabanında Co-Ni-B arasında tanımlanan tek faz, metalce zengin üçlü $\text{Ni}_2\text{Co}_{0,67}\text{B}_{0,33}$ fazıdır. Metal klorürlerin başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı bu sistemde teorik olarak bu fazın tek başına oluşmasının mümkün olmadığı anlaşılmıştır. Oluşan üçlü faz borca fakir olduğundan, reaksiyon ürününün ikili borür içermesi beklenmektedir. Bu durum, deneysel çalışmalarımız ile uygulamalı olarak kanıtlanmış ve üçlü borür ve ikili borür karışımından oluşan tozlar elde edilmiştir. Bunun yanında, Şekil 2b ve 2c'de bulunan bazı tanımlanamayan piklerin, (undefined peaks) Co-Ni-B arası oluşması muhtemel farklı stokiyometrilere ait olduğu düşünülmektedir. XRD piklerinin şiddeti, reaksiyon sıcaklığının 750°C 'den kademeli olarak 850 ve 950°C 'ye yükseltilmesiyle birlikte artmaktadır. Literatürde HfB_2 , NbB_2 ve FeB gibi ikili metal bor bileşiklerinin uygun inorganik çözücü ortam içinde susuz klorür ve NaBH_4 toz karışımlarının reaksiyona sokulmasıyla elde edilen nanokristal parçacıkların sentezini bildiren çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır [25,27,28].



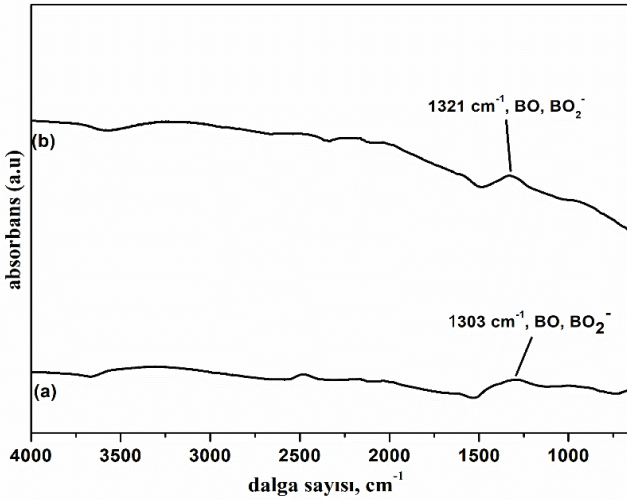
Şekil 2. $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ ve ötektik tuz karışımının farklı sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu elde edilen tozlara ait XRD paternleri: (a) Numune 1, 750°C , (b) Numune 2, 850°C ve (c) Numune 3, 950°C (XRD patterns of powders obtained by reaction of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ and eutectic salt mixture at different temperatures; (a) Sample 1, 750°C , (b) Sample 2, 850°C ve (c) Sample 3, 950°C).

Çizelge 1. Co-Ni-B sisteminde elde edilen bazı tozlara ait kimyasal analizler (Chemical analysis of some powders obtained in Co-Ni-B system).

Element (% ağı.)	Co	Ni	Cl
$\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ ve ötektik tuz karışımının 850°C 'de reaksiyonu sonucu elde edilen tozlar (Numune 2) (Şekil 2b)	34,97	36,19	1,68
$\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ ve ötektik tuz karışımının 950°C 'de reaksiyonu sonucu elde edilen tozlar (Numune 3) (Şekil 2c)	28,56	28,90	0,965

Çizelge 1'de 850 ve 950°C'de inorganik ergimiş tuz ortamında sentezlenen Co-Ni-B sistemine ait bazı tozların kimyasal analizleri gösterilmektedir. XRF analizinde, B ve O tayini yapılamadığından, bu elementlerin miktarı EDX analizi ile belirlenmiştir. XRF analiz sonuçlarından, toz yapısında bulunan empürite miktarları görülmektedir: Yapıdaki Cl empüritesi, başlangıç hammaddelerinden ya da reaksiyon ürünlerindeki klorür fazlardan kaynaklanmaktadır. Çizelge 1'de görüldüğü üzere, her iki tozda da çok az miktarda Cl bulunmaktadır.

Şekil 3'de $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ ve ötektik tuz karışımının farklı sıcaklardaki reaksiyonu sonucu elde edilen tozlara ait FTIR eğrileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. 850 (Numune 2) ve 950°C'de (Numune 3) gerçekleştirilen reaksiyon ürününün FTIR spektrumdan görüldüğü üzere yapısında B-H, B-OH bağlarına ait herhangi bir pik görülmemektedir ve bu da NaBH_4 'ün 550°C'deki 2 saatlik bekleme sırasında tamamen dekompoze olduğunu ve reaksiyona girdiğini göstermektedir. Çizelge 1'de verilen kimyasal analizlerde de Na elementine rastlanmamış olması bu durumu desteklemektedir. Fakat FTIR analizinde B-O bağına ait piklerin varlığı bulunmaktadır. Bu durum su ile yapılan yıkama işleminden sonra kurutma işlemi sırasında yapıda bor oksit oluşma ihtimalini düşündürmektedir. Daha sonraki çalışmalarda kurutma işlemi daha dikkatli yapılmış ve bu duruma rastlanmamıştır.



Şekil 3. $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ ve ötektik tuz karışımının reaksiyonu sonucu elde edilen tozlara ait FTIR analizi: (a) Numune 2, 850 ve (b) Numune 3, 950°C (FTIR analysis of the powders obtained by reaction of a mixture of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ and eutectic salt mixture: (a) Sample 2, 850° C and (b) Sample 3, 950°C).

Şekil 4'de; numune 1, numune 2 ve numune 3 tozlarına ait SEM/EDX görüntüleri ve DLS sonuçları verilmektedir. Şekil 4a ve 4b, ötektik varlığında sırasıyla 750 ve 850°C'de sentezlenen tozlara ait SEM görüntülerini vermektedir. Şekil 4a ve 4b incelendiğinde homojen bir görünüm elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta (950°C) kuvars tüp içerisinde yerleştirilen alumina kapta direkt reaksiyon yapıldığı durumda, tozun içerisine elementel

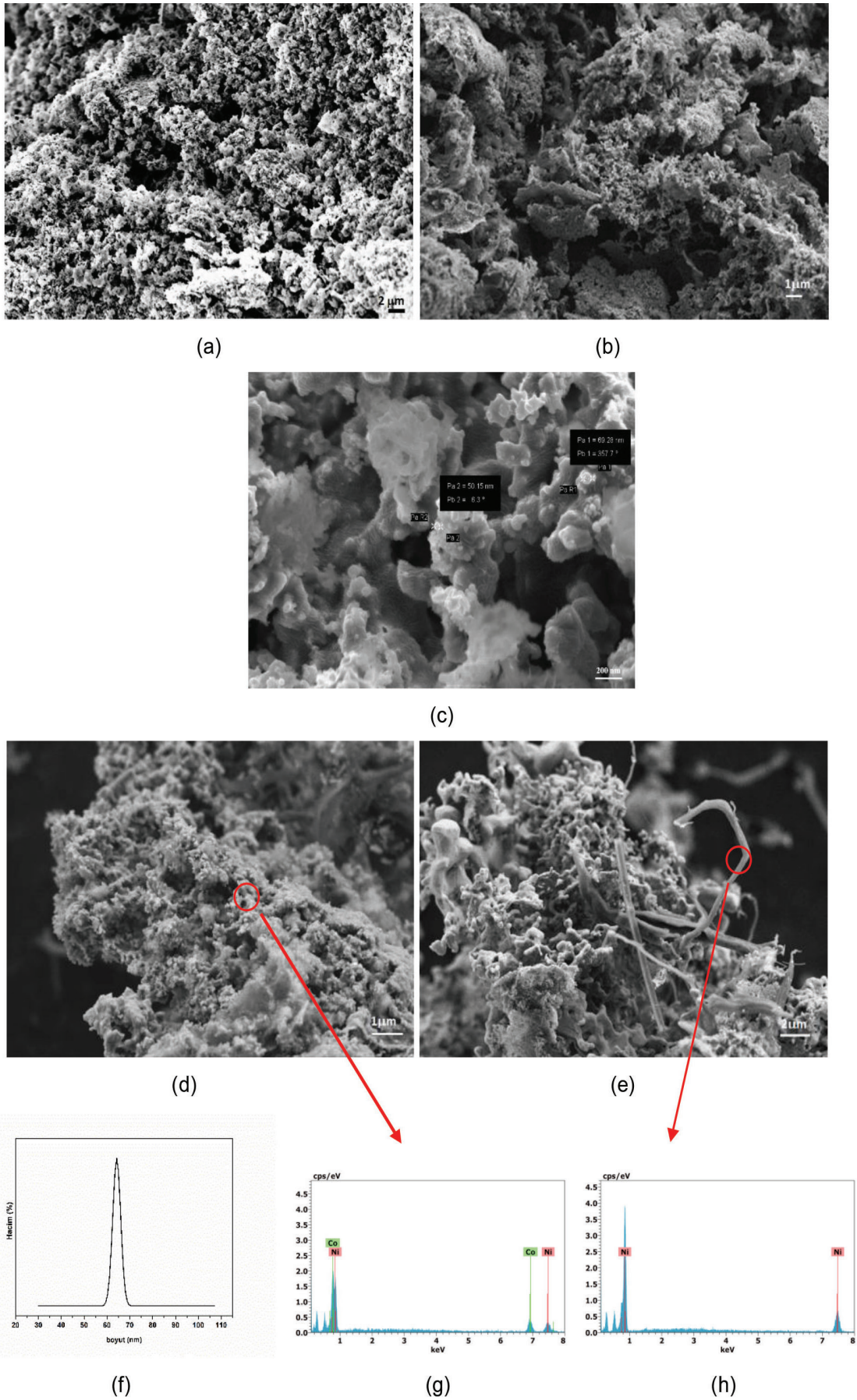
halde Ni'den (Şekil 4e ve 4h) kaynaklanan iğnems empüriteler geçmektedir. Bu empüritelerin tozun her bölgesinde aynı oranda bulunmadığı, bazı yerlerde yoğunlaştığı gözlemlenmiştir. Faz analizlerine göre üçlü-ikili faz karışımı yapıda elde edilmiş olmasına rağmen; reaksiyon sırasında yüksek sıcaklığa çıkılmasının, tozun yapısına empürite geçişine neden olduğu görülmektedir. Öte yandan, yüksek sıcaklıktaki uygulamaya rağmen, Şekil 4f'deki DLS analizinde gösterildiği gibi elde edilen tozun ortalama partikül boyutu 60 nm'dir. DLS analizine ek olarak Şekil 4c'deki SEM görüntüsü üzerinden yapılan hesaplamalara göre, elde edilen tozun partikül boyutu 50–70 nm arasındadır ve tozun genelinde bu değer homojendir. Dolayısıyla Şekil 4c'deki SEM görüntüsü DLS sonucunu desteklemektedir. Partikül boyutunun düşük ve dağılımının homojen olması ötektik faz kullanımı ile ergiyik ortamda çalışmanın bir sonucudur.

3.2. İnorganik Ergimiş Tuz Karışımının Faz Oluşumu Üzerindeki Etkisi (Effect of Inorganic Molten Salt on the Phase Formation)

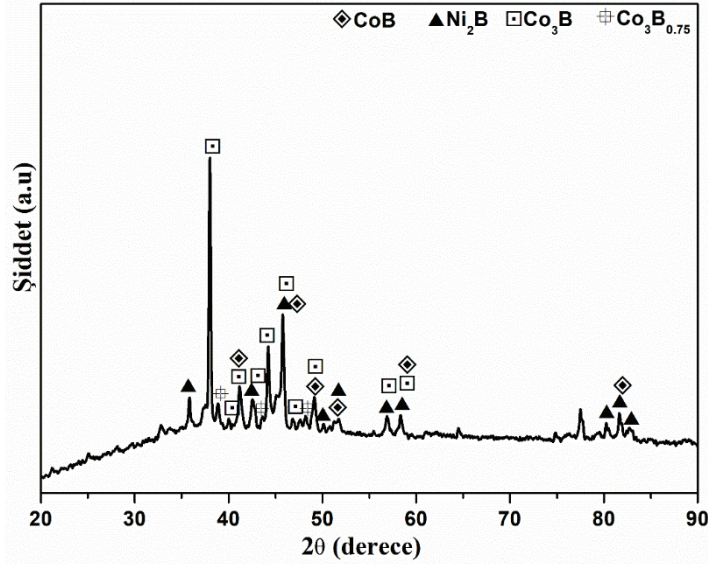
Ötektik karışımın etkisini gözlemlenmek amacıyla, 850°C'de ötektik ortamda sentezlenen toz, ötektik kullanmadan aynı şartlarda sentezlenmiş ve elde edilen tozun XRD paterni Şekil 5'de verilmiştir. XRD paterninde, tozun yapısında kararlı ve kararsız kobalt borür fazları ve nikel borürler karışık olarak bulunmaktadır.

Ötektik karışım ortamında ve ötektik karışım kullanmadan elde edilen tozların FTIR analizi Şekil 6'da sunulmuştur. Görüldüğü üzere, ötektik tuz içermeyen ortamda reaksiyon ürünü, yapısında B-H bağına vermektedir. Bu durum, toz içerisinde dekompoze olmadan ve dolayısıyla reaksiyona girmeden kalan NaBH_4 'ü işaret etmektedir. Ayrıca ötektik karışım kullanmadan elde edilen tozların kimyasal analizlerinde Na, Si ve Fe empüritelerine rastlanmıştır. Ötektik faz kullanımın toz içerisine geçen empüriteyi azalttığı ve ayrıca NaBH_4 'ün tamamen reaksiyona girmesi ile reaksiyon verimini arttırdığı sonucuna varılabilir.

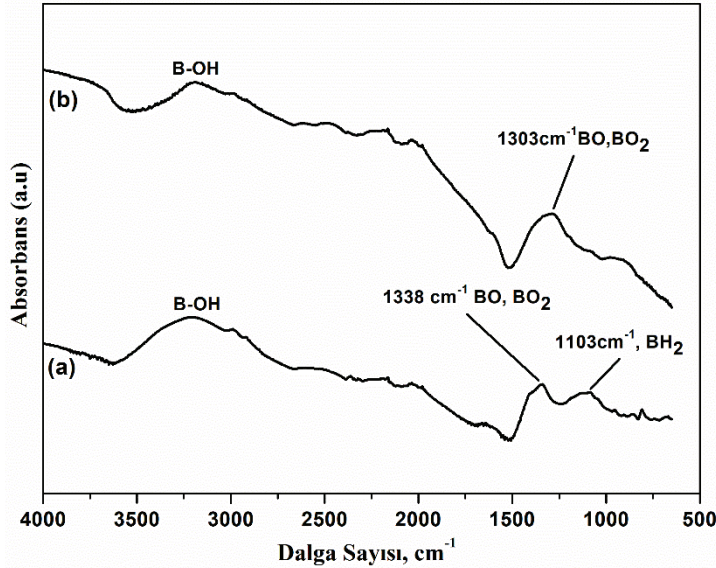
Şekil 7'de ötektik karışım içermeyen $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ 'ün sentezi sonucu elde edilen toza ait SEM görüntüsü ve EDS analizi görülmektedir. Düşük büyütmadaki SEM görüntüsünden de anlaşıldığı üzere ötektik faz kullanılmadan sentezlenen toz yapısında, ötektik faz kullanılarak elde edilen toza kıyasla (Şekil 4a) daha aglomere tozlar görülmektedir. Şekil 7'deki EDS analizi incelendiğinde aglomere görüntüye sahip olan tozda, Co, Ni ve B elementlerinin yanı sıra oksijen ve karbon da tespit edilmiştir. Çok az miktardaki oksijen varlığı yüzeyin oksidasyonu ile ilgilidir ve yüzey oksidasyonu; yüksek yüzey alanlarına sahip olan nano ölçekli yapıların varlığının atmosfere maruz kalmasından dolayı oluşmaktadır. EDS analizinde görünen karbon elementi ise toz malzemelerin analizi yapmak için kullanılan karbon banttandır. SEM ve FTIR analizleri birlikte yorumlandığında, ötektik karışım



Şekil 4. $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ ve ötektik tuz karışımının reaksiyonu sonucu elde edilen tozlara ait SEM/EDS ve DLS analizleri: (a) Numune 1, (b) Numune 2 (c) (d) (e) (f), (g) ve (h) Numune 3 (SEM/EDX and DLS analyzes of powders obtained by reaction of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ and eutectic salt mixture: (a) Sample 1, (b) Sample 2, (c) (d) (e) (f), (g) ve (h) Sample 3).



Şekil 5. Ötektik karışım içermeyen $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ karışımının 850°C 'de reaksiyonu sonucu elde edilen toza ait XRD paterni (Numune 4) (XRD pattern of the powder obtained from reaction of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ and without eutectic salt at 850°C (Sample 4)).



Şekil 6. $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ karışımının 850°C 'de reaksiyonu sonucu elde edilen tozlara ait FTIR analizi: (a) ötektik tuz içermeyen ve (b) ötektik tuz ortamında (FTIR analysis of powders obtained by reaction of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ at 850°C : mixture (a) without eutectic salt mixture and (b) with eutectic salt mixture environment).

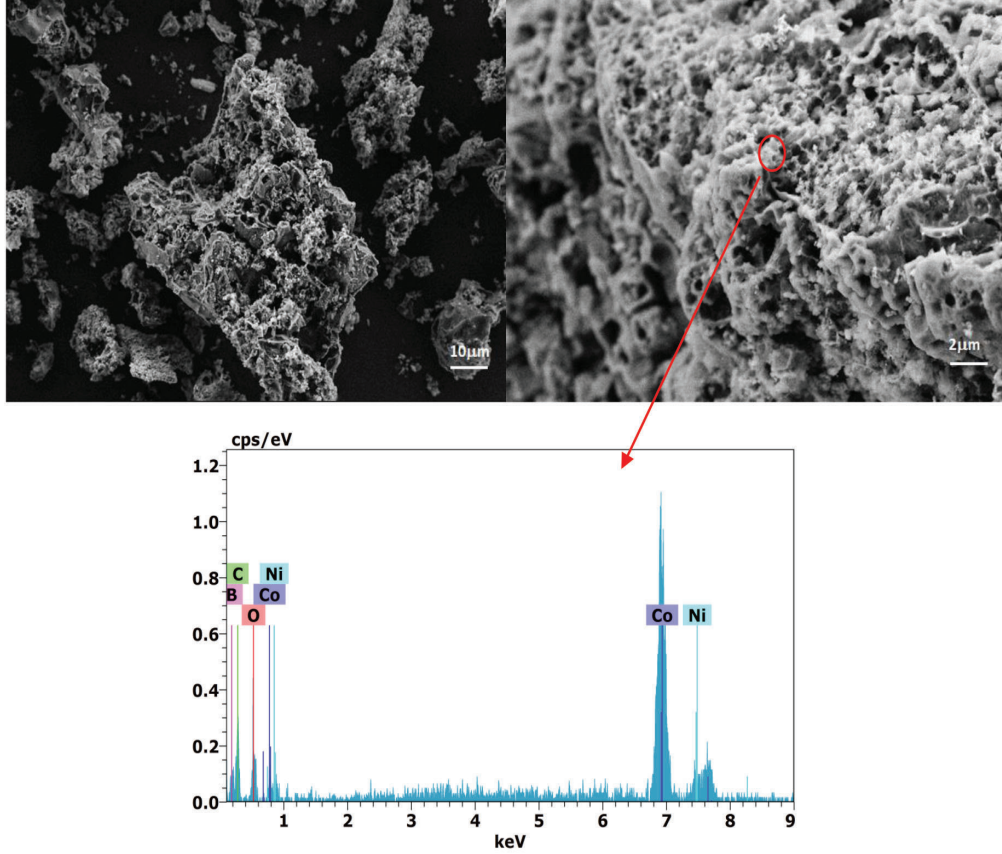
kullanımının toz içerisine geçen empüriteyi azalttığı ve ayrıca NaBH_4 'ün tamamen reaksiyona girmesi ile reaksiyon verimini arttırdığı sonucuna varılabilir.

3.3. Tavlamanın faz oluşumu üzerindeki etkisi (The effect of annealing on the phase formation)

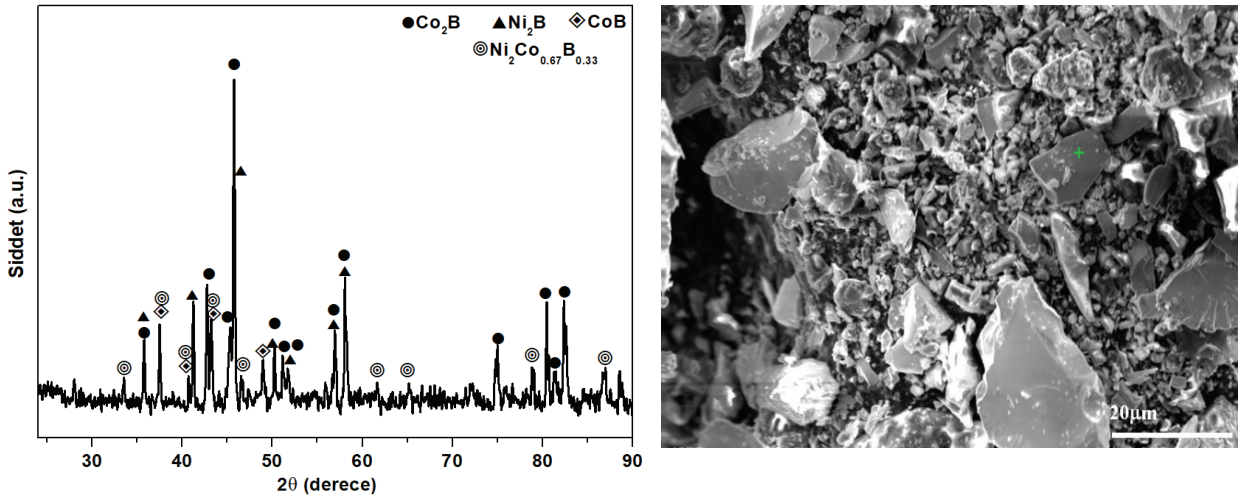
Ötektik karışım içeren 750°C 'de sentezlenen (Numune 1) ve ötektik karışım içermeyen 850°C 'de sentezlenen (Numune 4) toz karışımlar tavlama işlemine tabi tutulmuş ve tavlamanın faz oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 8, 750°C 'de ötektik faz varlığında sentezlenmiş ve sonrasında 1100°C 'de 2 saat süreyle tavllanmış toz karışımına ait XRD paternini ve SEM analizini göstermektedir. Şekil 8'deki XRD paterninden, tavlama işleminden sonra kararsız olan CoB_x fazının tamamen ortadan kaldırıldığı, Co_2B , CoB , Ni_2B

ve üçlü fazları içeren tozların elde edildiği görülmüştür. Şekil 8'deki SEM görüntüsü incelendiğinde, ötektik faz kullanılarak 750°C 'de sentezlenen ve ardından 1100°C 'de 2 sa tavlanan numunenin tavlama öncesi durumuna göre (Şekil 4a) tane büyümesi ve topaklanma görülmüştür. Tavlama öncesi SEM görüntüsü üzerinden yapılan hesaplamalarda tane boyutu yaklaşık olarak 60-100 nm arasında iken tavlama sonrası tane boyutu nm- μm arasındadır. SEM görüntüsünde yeşil nokta olarak belirtilen bölgeden alınan EDS analizinde sadece Co ve Ni elementleri saptanmıştır.

Şekil 9, ötektik karışım içermeyen 850°C 'de sentezlenen ve ardından 1100°C 'de 2 sa tavlanan $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ tozuna ait XRD paternini ve SEM analizini göstermektedir. Tavlama sonrası kristalizasyon artmış ve tane büyümesi gerçekleşmiştir; elde edilen XRD pikleri



Şekil 7. Ötektik karışım içermeyen $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ karışımının 850°C 'de reaksiyonu sonucu elde edilen toza ait SEM görüntüsü ve EDS analizi (SEM image and EDX analysis of powder without eutectic salt mixture obtained by the reaction of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ mixture at 850°C).

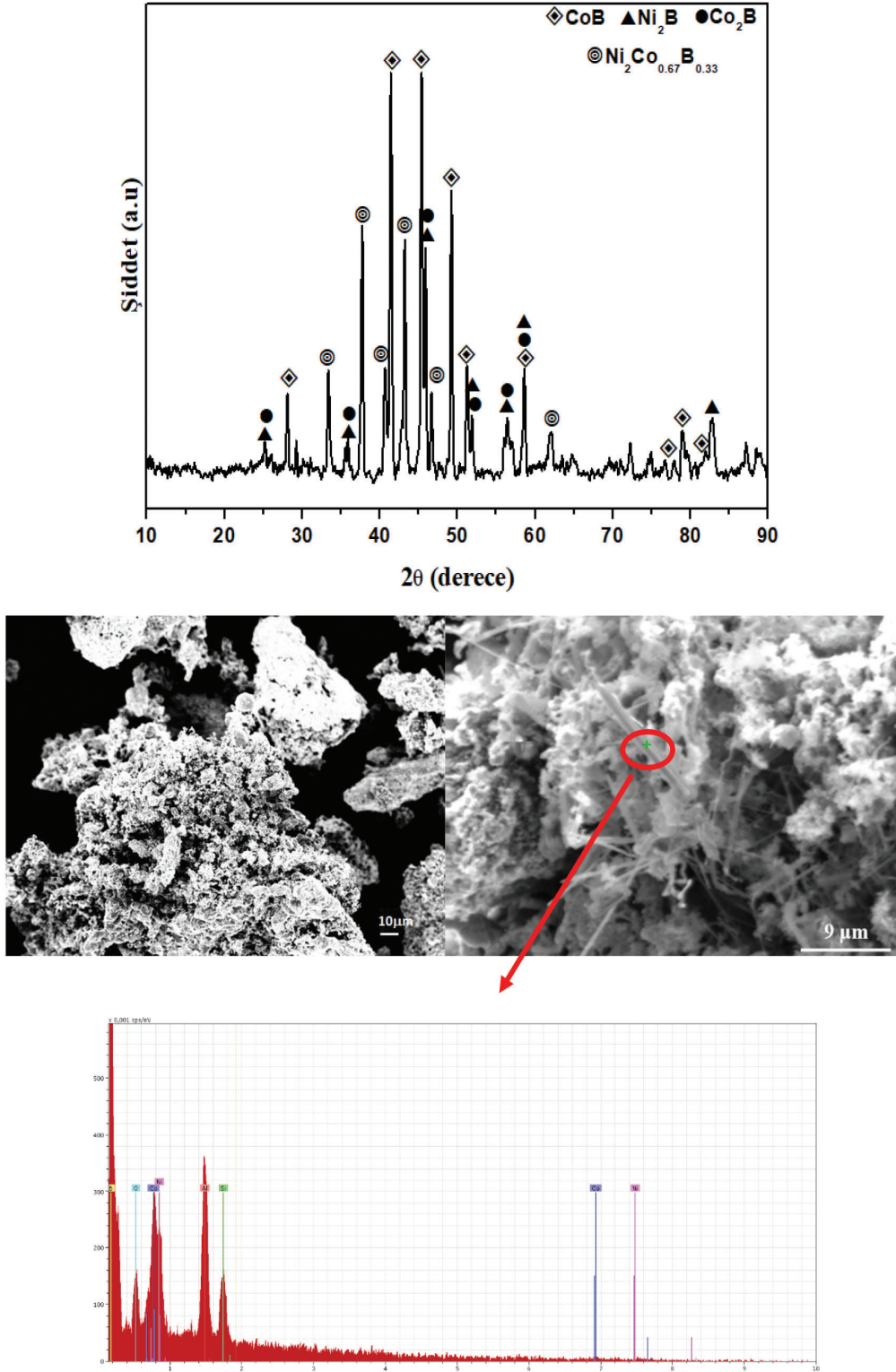


Şekil 8. Ötektik karışım içeren $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ karışımının 750°C 'de reaksiyonu ve 1100°C 'de tavlama sonucu elde edilen toza ait XRD paterni ve SEM/EDS analizi (XRD pattern and SEM/EDS analysis of the powder obtained by reaction of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ mixture with eutectic mixture at 750°C and annealing at 1100°C).

ise oldukça şiddetlidir. Tavlama sonrası son tozdan alınan XRD paterni incelendiğinde, yapıda ikili fazlara ilave üçlü faz da görülmektedir. Fakat aynı tozun SEM görüntüsü incelendiğinde, aglomere tozların yanında gözlemlenen iğnemsî yapılar bulunmaktadır. İğnemsî şekil üzerinde yapılan EDS analizinde; Co, Ni ve B elementlerine ek olarak, Al ve Si elementleri saptanmıştır (Şekil 9). Bu durum, reaksiyon sırasında tozların içerisinde alumina kaptan ve kuvars tüpten empürite geçtiğini göstermektedir. Bu empüriteler, ötektik karışım

kullanılarak elde edilen tozun tavlama sonrası EDS analizinde gözlemlenmemiştir (Şekil 8).

Çizelge 2'de, $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ karışımının farklı sıcaklıklarda ötektik tuz içeren ve ötektik tuz içermeyen koşullarda sentezlenen tozlara ait oluşan fazlar özetlenmiştir. 850°C 'de inorganik ergiyik tuz ortamında sentezlenen toz 750°C 'de sentezlenen toza kıyasla daha kararlı bir yapı sergilemiştir öte yandan ergiyik tuz ortamında 950°C 'de sentezlenen tozda elementel Ni fazına rastlanmıştır.



Şekil 9. Ötektik karışım içermeyen $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ karışımının 850°C 'de reaksiyonu ve 1100°C 'de tavlınması sonucu elde edilen toza ait XRD paterni ve SEM/EDS analizi (XRD pattern and SEM/EDS analysis of the powder obtained by reaction of $\text{CoCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ mixture without eutectic salt at 850°C and annealing at 1100°C).

Çizelge 2. Sentezlenen tozlara ait deney koşulları ve oluşan fazların çizelgesi (Experimental conditions of synthesized powders and table of formed phases).

Numune İsimleri	LiCl/KCl (45:55)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	Oluşan Fazlar
Numune 1	1/10	750	CoB , Ni_2B , CoB_x
Numune 2	1/10	850	CoB , Ni_4B_3
Numune 3	1/10	950	CoB , NiB , $\text{Ni}_2\text{Co}_{0.67}\text{B}_{0.33}$
Numune 4	-	850	CoB , Ni_3B , Co_3B , $\text{Co}_3\text{B}_{0.75}$

4. Genel Sonuçlar (Conclusion)

İnorganik ergimiş tuz tekniği ile Co-Ni-B sisteminde yapılan çalışmalarda, farklı parametreler kullanılarak üçlü borür ve ikili borür fazları nanokristalin yapıda elde edilmiştir. Bu çalışmada, yaklaşık 350°C'de ergiyen bir ötektik karışım yardımıyla reaksiyonun düşük sıcaklıklarda ergiyik bir ortam içinde gerçekleştirilmesine olanak sağlanmış ve düşük sıcaklık uygulamasına rağmen elde edilen son tozlarda kristalin yapılara rastlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının 100 °C artırılmasıyla (850'den 950°C'ye) elde edilen toz karışımında ikili fazların yanında ikili-üçlü kompozit fazlar gözlemlenmiş fakat bunun yanında 950°C'de sentezlenen tozun yapısında elementel Ni fazına rastlanmıştır. Düşük sıcaklıkta sentezlenen tozların tavlama sürecinin ardından elde edilen tozların yapısında ikili fazların yanında üçlü fazlar da tespit edilmiştir. Tavlama işlemi için ötektik faz varlığında sentezlenen (Numune 1) ve ötektik içermeden sentezlenen (Numune 4) iki farklı toz seçilmiştir. Numune 4'ün sentezi sırasında ötektik faz kullanılmadığı için son toza, tavlama sonrası alumina krozedan ve silika tüpten silisyum ve alüminyum geçmiştir öte yandan ötektik faz kullanılarak sentezlenen ve tavlama sonrası numunede tavlama sonrası herhangi bir empüriteye rastlanmamıştır. Yapılan diğer çalışmaların sonucu da göz önüne alındığında, ötektik karışım kullanımının hem empürite hem de kararlı faz oluşumu bakımından daha avantajlı olduğu görülmektedir. Ayrıca ötektik karışım kullanılarak yapılan deneylerde yaratılan ergiyik ortam sayesinde, tozların reaksiyon sonrasında daha homojen bir görünüme ve partikül boyutuna sahip olması sağlanmıştır.

Teşekkürler (Acknowledgements)

Bu çalışma, "Kobalt-Metal-Bor (Metal= Ni, Fe, Ti) Esaslı Üçlü Metal Borürlerin Klorür Hammaddelerden Alternatif Düşük Sıcaklık Yöntemleri ile Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalizör/Magnet/Hibrit Kompozit Üretimi Alanlarına Yönelik Uygulama Çalışmaları" isimli ve 117F178 numaralı "Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)" projesi tarafından desteklenmiştir. Enstrümantal destek için Koç Üniversitesi Yüzey Teknolojileri Araştırma Merkezi (KUYTAM) ve SEM analizleri için Dr. BarışYağcı'ya teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar (References)

- [1] Novosel E., Babic N., Influence of magnetic nanoparticles on wine fermentation, *Phys. C*, 493 (1), 119-124, 2013.
- [2] Sooseok Choi T. W., Lapitan Jr. L. D.S., Cheng Y., Synthesis of cobalt boride nanoparticles using RF thermal plasma, *Adv. Powder Technol.*, 25, 365-371, 2014.
- [3] Rinaldi A., et al., Elastic properties of hard cobalt boride composite nanoparticles, *Acta Mater.*, 58 (19), 6474-6486, 2010.
- [4] Euchner H., Mayrhofer P. H., Designing thin film materials - Ternary borides from first principles, 583, 46-49, 2015.
- [5] Lee I. H., Lee T. Y., Chung C. W., Etch characteristics of CoFeB magnetic thin films using high density plasma of a H₂O/CH₄/Ar gas mixture, *Vacuum*, 97, 49-54, 2013.
- [6] Kotzot D., Ade M., Hillebrecht H., Single crystal studies on Co-containing τ -borides Co_{23-x}MxB₆(M=Al, Ga, Sn, Ti, V, Ir) and the boron-rich τ -boride Co_{12.3}Ir_{8.9}B_{10.5}, *J. Solid State Chem.*, 182 (3) 538-546, 2009.
- [7] Xu D., Wang H., Guo Q., Ji S., Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH₄, *Fuel Process. Technol.*, 92 (8), 1606-1610, 2011.
- [8] Mustapić M. et al., Novel synthesis of superparamagnetic Ni-Co-B nanoparticles and their effect on superconductor properties of MgB₂, *Acta Mater.*, 70, 298-306, 2014.
- [9] Mustapić, J. Horvat M., Skoko Ž., Al Hossain M. S., Dou S. X., Interplay between boron precursors and Ni-Co-B nanoparticle doping in the fabrication of MgB₂ superconductor with improved electromagnetic properties, *Acta Mater.*, 80, 457-467, 2014.
- [10] Aydın M. Hasimoglu A., Ozdemir O. K., Kinetic properties of cobalt-titanium-boride (Co-Ti-B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41 (1), 239-248, 2016.
- [11] Li X., Wang C., Han X., Wu Y., Surfactant-free synthesis and electromagnetic properties of Co-Ni-B composite particles, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, 178 (3), 211-217, 2013.
- [12] Wu H., Wu C., Bai F., Yi Y., Zhang B., Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *Mater. Lett.*, 59 (14-15), 1748-1751, 2005.
- [13] Zhao J., Ma H., Chen J., Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using carbon-supported Co-B as catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 18, pp. 4711-4716, 2007.
- [14] Walter J. C., Zurawski A., Montgomery D., Thornburg M., Revankar S., Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, *J. Power Sources*, 179 (1), 335-339, 2008.
- [15] Patel N., Fernandes R., Miotello A., Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution, *J. Catal.*, 271 (2), 315-324, 2010.
- [16] Li H., Wu Y., Zhang J., Dai W., M. Qiao, "Liquid phase acetonitrile hydrogenation to ethylamine over a highly active and selective Ni-Co-B amorphous alloy catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 275, no. 1-2, pp. 199-206, 2004.
- [17] Ingersoll J. C., Mani N., Thenmozhiyal J. C., Muthaiyah A., Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst, *J. Power Sources*, 173 (1), 450-457, 2007.
- [18] Shen J. H., Chen Y. W., Catalytic properties of bime-

- tallic NiCoB nanoalloy catalysts for hydrogenation of p-chloronitrobenzene, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 273 (1-2), 265-276, 2007.
- [19] Fernandes R., Patel N., Miotello A., Filippi M., Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH_4 , *J. Mol. Catal. A Chem.*, 298 (1-2), 1-6, 2009.
- [20] Wu C., Bai Y., Liu D. X., Wu F., Pang M. L., Yi B. L., Ni-Co-B catalyst-promoted hydrogen generation by hydrolyzing NaBH_4 solution for in situ hydrogen supply of portable fuel cells, *Catal. Today*, 170 (1), 33-39, 2011.
- [21] Zhao Y., et al., A synergistic effect between nanoconfinement of carbon aerogels and catalysis of CoNiB nanoparticles on dehydrogenation of LiBH_4 , *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2), 917-926, 2014.
- [22] Khoshima S., Altıntaş Z., Schmidt M., Bobnar M., Somer M., Balcı Ö., Crystalline CoFeB nanoparticles: Synthesis, microstructure and magnetic properties, *J. Alloys Compd.*, 805, 471-482, 2019.
- [23] Khoshima S., Altıntaş Z., Somer M., Balcı Ö., "Synthesis of Cobalt-Nickel-Boron Based Composite Powders Using Metal Chloride Powder Blends" Proceedings of 27th International Conference on Metallurgy and Materials, pp. 1563-1568, 2019.
- [24] Zhou Y., Liu Y., Wu W., Zhang Y., Gao M., Pan H., Improved hydrogen storage properties of LiBH_4 destabilized by in situ formation of MgH_2 and LaH_3 , *J. Phys. Chem. C*, 116 (1), 1588-1595, 2012.
- [25] Zhu Y., Li Q., Mei T., Qian Y., Solid state synthesis of nitride, carbide and boride nanocrystals in an autoclave, *J. Mater. Chem.*, 21 (36), 13756-13764, 2011.
- [26] Cai P. Q. Y., Yanf Z., Shi L., Chem L., Zhao A., Gu Y., Low temperature synthesis of NbB_2 nanorods by a solid-state reaction route, *Mater. Lett.*, 59, 3550-3552, 2005.
- [27] Martelli P., Caputo R., Remhof A., Mauron P., Borgschulte A., Žttel A., Stability and decomposition of NaBH_4 , *J. Phys. Chem. C*, 114 (15), 7173-7177, 2010.
- [28] Portehault D., A general solution route toward metal boride nanocrystals, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 50 (14), 3262-3265, 2011.