





Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Magnezyotermik İndirgeme ile PrB₆ Sentezi

 Cansu BABUZ^{a,*},  Mecit AKSU^b

^a Kimya Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

^b Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: cansu75877 @ogr.duzce.edu.tr

DOI:10.29130/dubited.813446

ÖZET

Bu çalışmada, magnezyotermik indirgeme ile mikro ve nano boyutta PrB₆ sentezlendi ve optimum reaksiyon koşulları tespit edildi. Optimum sıcaklığı belirlemek için Praseodymium(III, IV) oksit, bor(III) oksit ve magnezyum reaksiyon süresi sabit tutularak (2 saat) 600, 700, 800 ve 900°C'de tepkime vermeleri sağlandı. Optimum sıcaklık 900°C olarak saptandı. Daha sonra optimum olan sıcaklıkta (900°C) sabit tutularak 4, 8, 12, 16, 20 saat süreyle tepkime vermeleri sağlandı. En uygun tepkime süresi 8 saat olduğu tespit edildi. Oluşan saf PrB₆ X-Işını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Dispersif Spektrometri (EDS) ile analiz edildi. XRD analizi ile saf PrB₆ olduğu XRD ile kanıtlandı. Numunelerin morfolojilerini karakterize etmek için SEM analizi yapıldı. Heterojen ve nano-mikro boyutta PrB₆ varlığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Bor, Borür, Praseodymium, Nano ve mikro yapı

PrB₆ Synthesis by Magnesiothermic Reduction

ABSTRACT

In this work, nano and micro sized PrB₆ was synthesized with magnesiothermic reduction, and optimum reaction conditions were determined. To establish the optimum temperature, Praseodymium (III, IV) oxide, borontrioxide and magnesium reacted at 600, 700, 800 and 900 °C by keeping the reaction time constant(2 hours). The optimum temperature was found to be 900°C. Then, reactions were carried out at 4, 8, 12, 16, and 20 hours of reaction time by keeping the reaction temperature at 900 °C. Optimum reaction time was determined as 8 hours. Synthesized pure PrB₆ was analyzed with X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM) and Energy Dispersive Spectrometry (EDS). Purity of the samples was proved with XRD. Morphologies of the samples are characterized with SEM analyses. It was observed that PrB₆ was nano-micro sized.

Keywords: Boron, Boride, Praseodymium, Nano and microstructure

I. GİRİŞ

Nadir toprak elementi (NTE) ve bu elementlerin metal borür nano yapılarının hazırlanması son zamanlarda fazlaca kullanılan yöntemlerden biri olmuştur [1]. Nadir toprak elementleri genellikle yumuşak ve kolay işlenebilir olup yüksek sıcaklıklarda reaktif özelliği gösterir [2]. Bu özellikleri nadir toprak elementlerini çoğu sektörde kullanılabilir hale getirmektedir. Bu alanlar metalürji, seramik, cam, petrokimya, nükleer, elektrik-elektronik, tekstil vb. alanlardır.

Nadir toprak elementlerinin kullanım alanlarını, sahip olduğu özelliklerle bağdaştırsak daha detaylı bilgiler edinebiliriz. Nadir toprak elementlerinin sahip olduğu doymamış 4f elektronik yapılarından dolayı ışık yayma, manyetizma ve elektronik özellikleri, bu elementlerin nadir toprak fosforların üretiminde, çok güçlü manyetik ürünlerde ve hidrojen depolama gibi malzemelerde ve katalizör özelliği taşıyan malzemelerde kullanılmalarına olanak sağlamaktadır [3].

Nadir toprak elementleri ilk keşfedildikleri andan itibaren milletler için hep farklı anlamlara gelmiştir. Örneğin Japonlar, nadir toprak elementlerini teknolojinin tohumu olarak, ABD ise teknolojik metal olarak adlandırır. Aslında sonuca bakarsak NTE'nin yaşadığımız bugünün dünyasını yüksek teknolojiye taşıması mümkün olabilecek bir elementtir ve neredeyse tüm sanayi ve sistemlerde kullanılmaktadır [3]. Bu çalışmamızda elde etmek istediğimiz PrB₆'nın üretimi bu sebeple önemli olmaktadır.

Nadir toprak elementleri (NTE), nadir olarak adlandırılmalarına rağmen yer kabuğunda değişik oranlarda ve çok geniş bir alana yayılmış olarak 160'dan fazla mineralin içeriğinde bulunurlar. NTE üretiminde öne çıkan üç mineral vardır; bastnazit, monazit ve ksenotim. Günümüzde dünyadaki NTE üretiminin %95'i bu üç mineralden gerçekleştirilmektedir. Son rakamlara da bakarsak dünyada 121 milyon ton NTE rezervi vardır ve bu rezervin yaklaşık 44 milyon tonu yani %36'lık payı Çin Halk Cumhuriyeti'ne aittir [4,5].

Bor elementi de nadir toprak elementleri gibi, literatür de son zamanlarda yine çokça kullanılmaya başlanan ve farklı farklı alanlarda varlığı artan gerek hammadde gerekse var olan bir özelliğin etkisini artırma da çokça kullanılan bir elementtir. Hem ülkemizde rezerv durumunun oldukça fazla olması, hem de dünya da var olan rezervler içerisinde yine en verimlilerine sahip olmasının yanı sıra her sektörde kullanılması açısından aranan bir elementtir [6,7].

Literatüre baktığımızda çeşitli nadir toprak elementi heksaborürleri arasında, lantan heksaborür(LaB₆) ve seryum heksaborür(CeB₆) maddeleri elektron kaynağı olarak vakumlu elektronik cihazlarda yaygın olarak uygulanmıştır ve PrB₆ ve LaB₆'ün benzer kübik yapıya sahip olduğu görülmüştür. Pr atomunun, La atomundan daha aktif 4f elektrona sahip olması, bu malzemenin çok iyi bir emisyon performansına sahip olacağını göstermektedir [8]. Birçok çalışmada da bu iki bileşiğin (LaB₆, CeB₆) son yıllarda termiyonik emisyon uygulamaları açısından avantajlı oldukları kanıtlanmıştır [9].

Ayrıca, PrB₆'nın geleneksel katodik emisyon malzemeleriyle karşılaştırıldığında [8] daha düşük bir çalışma sıcaklığına ve daha uzun hizmet ömrüne sahip olduğu, daha yüksek bir anlık emisyon, daha düşük bir uçuculuğa ve uyumlu buharlaşmaya sahip olduğu inanılmaktadır [9].

Yapılan bazı araştırmalar, büyük ölçekteki PrB₆ nano tel malzemelerin katalizör kullanmadan, basitçe kurulan düşük basınçtaki kimyasal buhar biriktirme işlemiyle (LPCVD) üretildiği gözlenmektedir. Bu nanotel malzemeler, birçok değişik analitik yöntem ve araçlarla ayrıntılı olarak karakterize edildiği ve malzemenin kristal olan düzleme dik olarak yüksek en-boy oranıyla büyüdüğü ve yüksek tek kristalin yapıda olduğu gözlenmiştir. Bu maddeye alan elektron emisyon testleri uygulanması sonucunda, büyüme gösteren PrB₆ malzemelerin düşük bir açılma alanına, bir eşik alanına ve yüksek alan geliştirme özellikleri olduğu sonucuna varılmıştır [10].

PrB₆ nanotel malzemelerin, yine hiçbir katalizör varlığı olmadan 1000–1150 °C sıcaklıkta metal Pr ve BCl₃ maddeleri kullanarak CVD yöntemi ile üretildiği gözlenmiştir. PrB₆ nanotellerin, doğada yaklaşık 10-100 nm çaplarda ve 10 mm uzunluğa ulaşan polikristal olduğu ortaya çıktı [11]. Genellikle PrB₆ sentez çalışmalarının kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle farklı faktörler eklenerek yapılması tercih edilmektedir.

PrB₆, sahip olduğu bazı bileşenler sayesinde, MR(manyetodirenç) çalışmalarında negatiften, pozitif rejime geçiş oluşturmaya katkı sağlar.[12] PrB₆'da, belli manyetik bir alanda ve 20 K'nin altında bulunan sıcaklıklarda, azda olsa küçük bir manyetik moment ve bununla beraber ferromanyetik özellik gösterdiği görüldü[13].

PrB₆ sentezi için magnezyotermik indirgeme yönteminin kullanımı çokça çalışılan yöntemler arasında yer almamaktadır. Çalışmamızda, PrB₆'ü ekonomik yöntemlerden biri olan magnezyotermik indirgeme yöntemi ile elde edebilmek ve bu yöntem içinde elde edilecek maddenin en verimli olabileceği sıcaklık ve sürenin tespit edebilmesi, ayrıca sıcaklık ve süre parametrelerin PrB₆ numune morfolojisi üzerine etkisinin olup olmayacağını irdelenmesi amaçlandı.

II. DENEYSEL ÇALIŞMA

Praseodymium(III,IV) oksit ve toz Magnezyum Aldrich firmasından ve herhangi bir saflaştırma olmaksızın kullanıldı.

Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama için, 1.02g (1 mmol) Pr₆O₁₁, 1.26 g (18 mmol) B₂O₃ ve 1.68 g (65mmol) Mg, bir bakır havan içinde karıştırıldı. Daha sonra bu karışım porselen krozeye aktarıldı ve kroze kül fırını içine konuldu. Reaksiyon sıcaklığı 900 °C olarak ayarlandı ve iki saat açık havada kül fırında tutuldu, oda sıcaklığına geldiğinde fırından dışarı alındı. Soğuduktan sonra numune manyetik karıştırma altında bir gün önce H₂SO₄ sonra da bir gün konsantre hidroklorik asit (konsantre HCl) içine bırakıldı. Daha sonra siyah çökelti süzüldü, saf su ile yıkandı ve 100 °C'de bir etüvde kurutuldu. Kurutulan madde şişelendi ve XRD analizi yapılmıştı. Şekil 1'de gösterilmektedir.

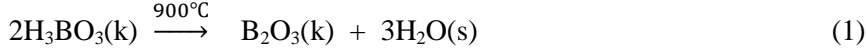
İkinci aşama için ise tekrar ilk durumdaki miktarlarda Pr₆O₁₁, B₂O₃ ve Mg aynı stokiometrik oranda tartıldı ve havan içerisinde karıştırıldı. Daha porselen krozeye alındı ve sıcaklık 900 °C'de olmak kaydıyla 5 ayrı deney yapıldı; sırayla 4, 8, 12, 16 ve 20 saat zaman dilimlerinde numuneler kül fırınına atıldı. Süreler sonunda alındı ve soğumaya bırakıldı. Önceki işlemlerde olduğu gibi manyetik karıştırıcı ile önce bir gün H₂SO₄ sonra da konsantre hidroklorik asitte bekletildi, süzüldü ve etüvde kurutuldu. Şişelenerek XRD analizleri yapıldı. Daha sonra SEM görüntüleri alınmadan önce numuneler 450 °C'de 2 saat kül fırınında bırakıldı ve SEM analizleri yapıldı.

Sentezlenen bileşik tozlarının faz yapıları XRD analizi ile belirlendi. CuK α ışınması ($\lambda=1.54\text{\AA}$), 45 kV voltaj ve 40 mA akım ile 2θ aralığı 10°'den 90°'ye kadar 0.013° adım aralığında ölçümler alınmıştır. Tozların faz tanımlamaları ICDD-PDF 2 dataları ile belirlenmiştir. (ICDD card 07-0181)

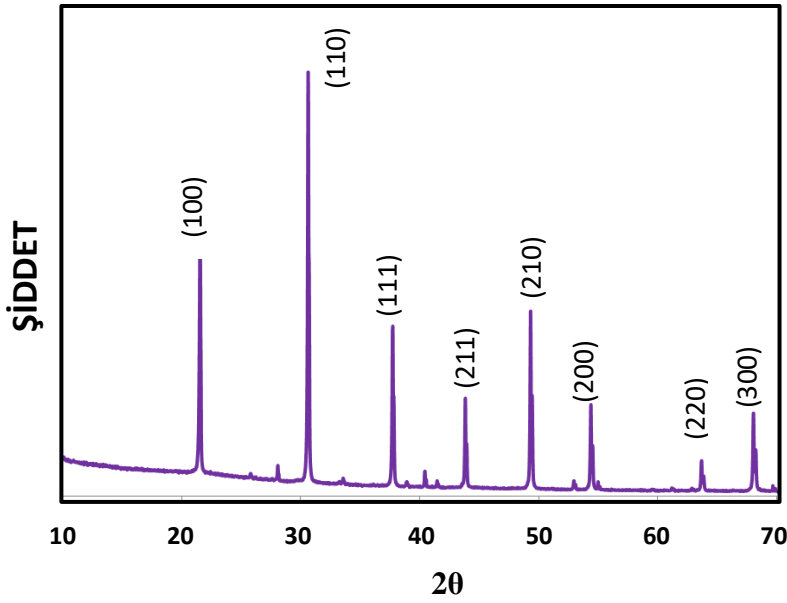
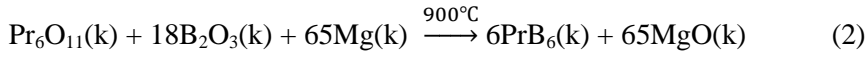
Numuneler çift taraflı karbon bant kullanılarak alüminyum üzerine monte edilmiştir. Analiz öncesinde numuneler püskürtme kaplayıcı kullanılarak 10 nm kalınlığında altın/paladyum ile kaplanmıştır. Numunelerin yüzey morfolojileri 10 KeV'lik elektron hızlandırma voltajı kullanılarak SEM Quanta FEG 250 model cihaz (FEI, Hollanda) ile incelendi.

III. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bortrioksit B_2O_3 , borik asitin $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de dehidrasyonu ile elde edilir.(denklem 1)

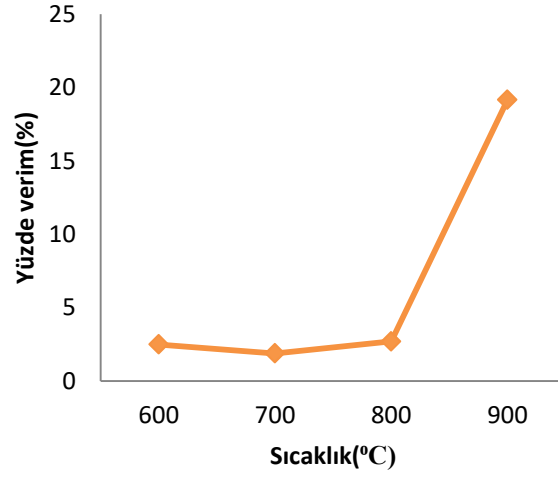


PrB_6 eldesi aşağıdaki kimyasal reaksiyona göre elde gerçekleştirilmiştir. (denklem 2)



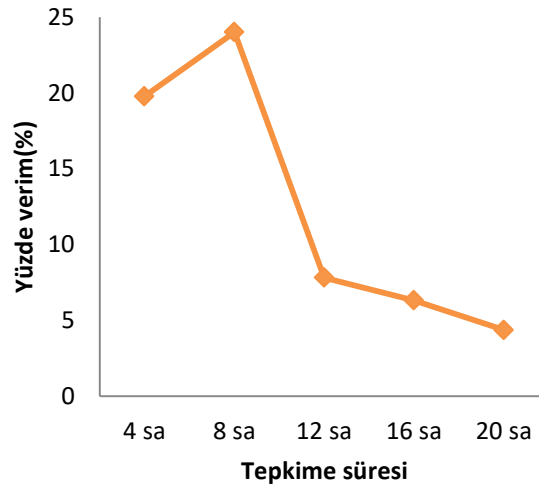
Şekil 1. PrB_6 bileşiğinin $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 2 saatteki XRD analizi

Tepkime, açık havada kül fırınında gerçekleştirildi. Magnezyum reaksiyon ortamında daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla kalır. Bu nedenle indirgen madde olarak magnezyumun etkinliği artar. Bu nedenle reaksiyonumuzda iyi bir indirgen madde ve reaksiyon verimi artırıcı olarak kullanıldı. Magnezyum reaksiyon stokiyometrisinde belirtilenden yaklaşık %10 daha fazlası kullanıldı. Kullanılan magnezyumun fazlası hafifçe buharlaşmakta ve verim artmaktadır. Magnezyumun erime noktası $649\text{ }^\circ\text{C}$ olduğundan dolayı, optimum sıcaklığın $600\text{ }^\circ\text{C}$ olması beklenmesine rağmen $900\text{ }^\circ\text{C}$ olmuştur. Çünkü Magnezyum reaksiyon ortamında daha yüksek sıcaklıklarda sıvı haldedir. Bu nedenle, indirgen olarak magnezyumun etkinliği artmaktadır. Reaksiyondaki en uygun sıcaklık ve süre durumunu araştırmak için denklem (2)'i test ederken bazı parametreler değiştirildi. İlk durumda tepkime süresi sabit tutulmak üzere (2saat), reaksiyon sıcaklığı parametresi $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar $100\text{ }^\circ\text{C}$ aralıklar ile değiştirildi. Her parametre için reaksiyonun verimi Şekil 2'deki gibi hesaplandı. Elde edilen XRD ve verim sonuçları ile optimum sıcaklık $900\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edildi. Şekil 1'de optimum sıcaklıkta bulunan numunenin XRD analiz datası verilmektedir.

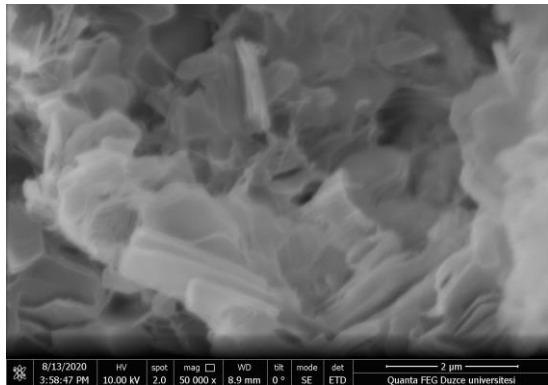


Şekil 2. PrB₆ bileşiğinin 2 saatteki sıcaklık- verim bağıntısı

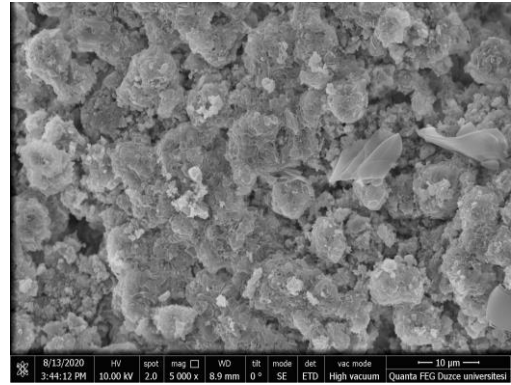
İkinci durumda, en uygun reaksiyon süresini bulmak için 4, 8, 12, 16, 20 saatleri olarak reaksiyon süresi parametresi değiştirildi. Her bir saat parametresi için verimi Şekil 3'teki gibi hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucundaki verim miktarlarına göre en uygun süre 8 saat olarak tespit edildi. Şekil 4'de farklı sürelerde reaksiyona giren numunenin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekilde mikro ve nano yapılar mevcuttur. Bazı SEM görüntüleri aglomera olmuşken, bazıları da neredeyse homojen eğilim göstermektedir. Buna göre en uygun sürede reaksiyona giren numunenin SEM analizi Şekil 4(c) ve (d)'de verilmektedir.



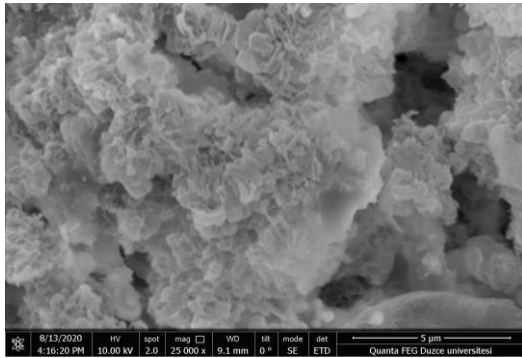
Şekil 3. PrB₆ bileşiğinin 900 °C'deki reaksiyon süresi- verim bağıntısı



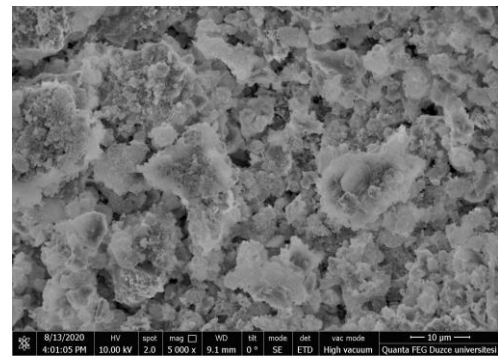
(a)



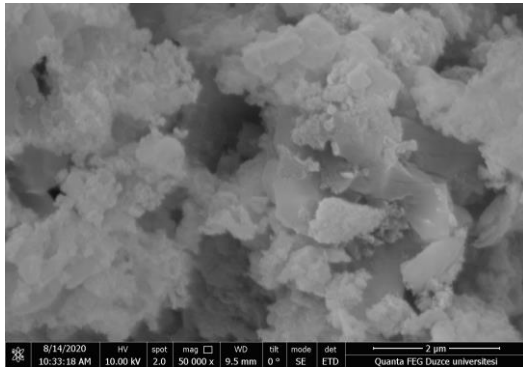
(b)



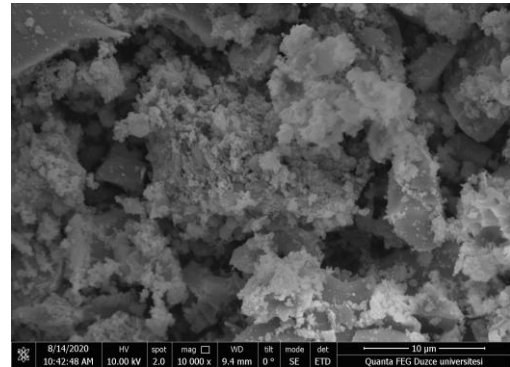
(c)



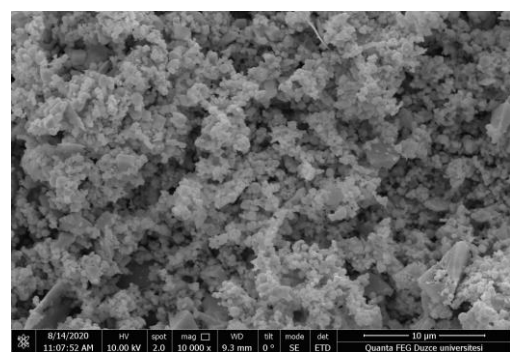
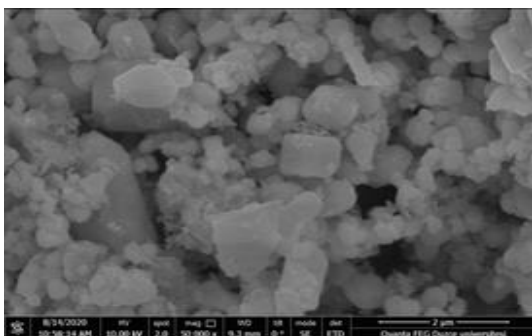
(d)

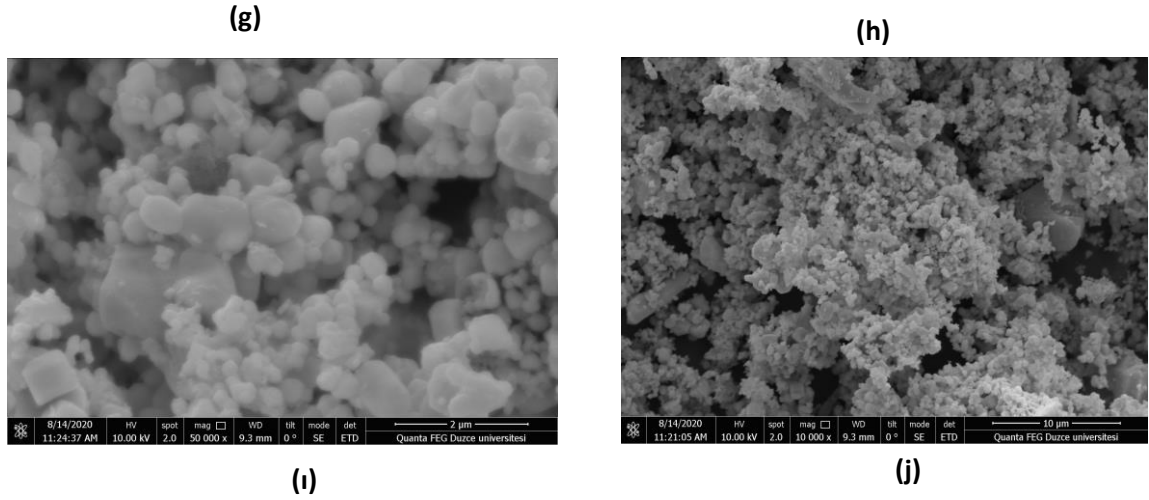


(e)



(f)



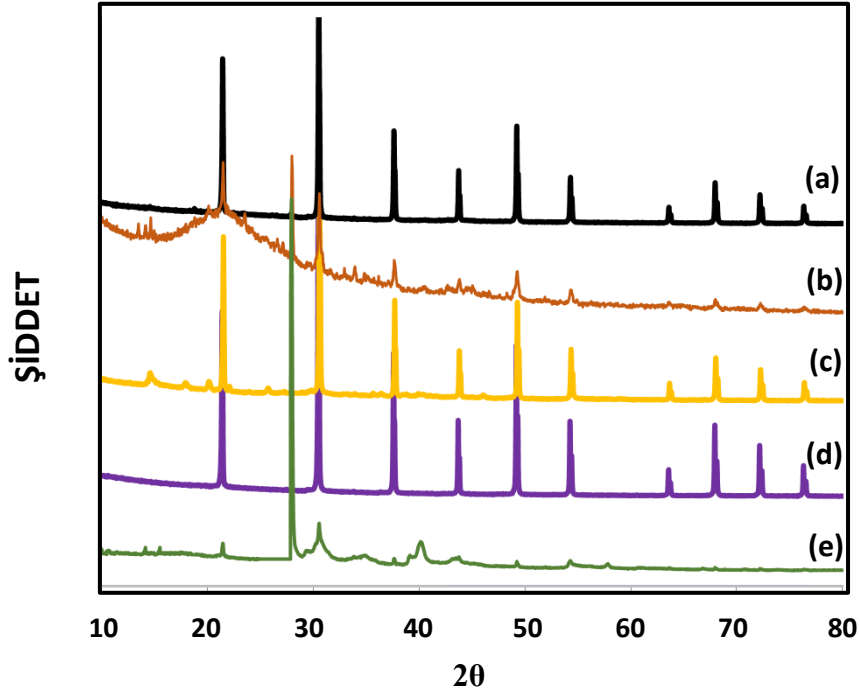


Şekil 4. PrB_6 bileşiğinin $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de (a) ve (b) 4 saatteki (c) ve (d) 8 saatteki (e) ve (f) 12 saatteki (g) ve (h) 16 saatteki (i) ve (j) 20 saatteki SEM görüntüleri

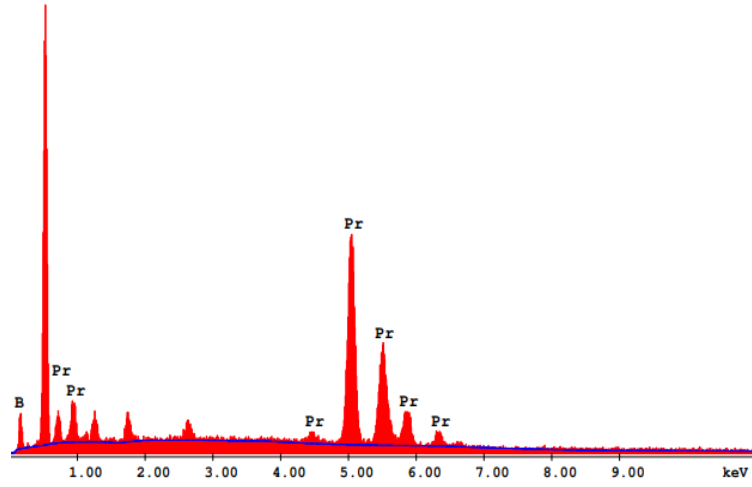
Elde edilen PrB_6 heterojen morfolojiye sahiptir. Bu morfolojilerde birçok şekiller vardır, daha çok kübik, prizmatik ve tel şekillerinin karışımı görülmektedir. Şekil 4 (e), (g), (i) ve (j)'de görüldüğü gibi nano ve mikro boyuttaki küp yapılar 12, 16 ve 20. saatlerde baskındır. Şekil 4 (h)'daki görüntüde de 16. saatte mikro boyutta tel yapı oluştuğu görülmektedir. Şekil 4 (a), (e), (f), (g) ve (j)'ye göre de mikro boyutta prizmatik figürler ise 4, 12 ve 16 ve 20. saatlerde daha baskındır. Şekil 4 (i) ve (j)'de de görülüyor ki heterojen şekiller, sürenin 20 saat olarak alındığı deney boyunca daha sık görülmektedir. En yüksek verim 8 saatte elde edilmesine rağmen Şekil (c) ve (d)'de homojen olmayan bir morfolojiye sahip olduğu görülmüştür. Bu çalışmada genel olarak PrB_6 maddesinde nano ve mikro boyutta kübik morfolojinin daha baskın olduğu gözlemlendi. PrB_6 kristallerinin kübik morfolojisi literatür incelendiğinde başka çalışmalarda da görülmektedir [14]. Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon için verilen süre, sonuçta oluşacak ürünün şeklinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu parametreler hassas bir şekilde dengelenerek ve kontrol edilerek, nano ve mikro boyuttaki kristallerin şekilleri kontrol edilebilir [1].

Şekil 5'e bakıldığında en uygun sürede reaksiyona giren numunenin XRD datası Şekil 5(b)'de verilmektedir. Filmin kristal yapısının ICDD card no 07-0181 ile örtüştüğü tespit edildi.

SEM analizlerinde numune içerisinde bulunması muhtemel su buharı görüntünün net olarak elde edilmesine mani olabilmektedir. Bu nedenle, SEM analizleri öncesi numuneler $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle kurutuldu. Elde edilen numunenin konsantre HCl ile yıkanmasının sebebi, MgO ve safsızlıkların giderilmesidir. İlk kullanılan derişik H_2SO_4 'ün safsızlıkları tam gidermede yeterli olmaması nedeniyle derişik HCl kullanımına başvuruldu. Nitrik asitte bu işlem için kullanıldı ama tüm numuneyi çözmesi nedeniyle safsızlık gidermede kullanımına devam edilmedi.



Şekil 5. PrB_6 bileşiğinin $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de (a) 20 saat için (b) 12 saat için (c) 8 saat için (d) 16 saat için (e) 4 saat için XRD analizi



Şekil 6. PrB_6 bileşiğine ait EDS spektrumu

Şekil 6'da yer alan EDS analizi sonuçları Bor ve Praseodymium varlığını ispat etmektedir.

Son zamanlarda, lantanit borürler için Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD), Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) ve mekanokimyasal işlemler (MCP) ve başka birkaç yöntem üretimi araştırıldı. Ancak düşük basınç, vakum, yüksek sıcaklık ve özel cihazların gerekliliği gibi unsurlar bu yöntemlerin lantanit borür üretimi için pahalı yollar olduğunu göstermektedir [15]. Endüstride bu gibi maddelerin üretimi

için daha ucuz üretme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [16]. Araştırmamızın sonucunda, magnezyotermik indirgeme yöntemiyle saf PrB₆ mikro ve nano yapılarının sentezi gerçekleştirildi.

IV. BULGULAR

- ✓ Saf nano ve mikro boyutlu PrB₆ başarıyla sentezlendi. Uygun reaksiyon koşulları 900° C ve açık havada 8 saattir.
- ✓ Sülfürik asit ile yapılan yıkanma, istenmeyen madde oluşumu ve saf madde eldesi konusunda yeterli olmadı. Daha sonra derişik hidroklorik asit ile yıkama yeterli oldu.
- ✓ PrB₆ için yeni mikro ve nano yapıların üretimi, gerekli sıcaklık ve reaksiyon süresi parametrelerinin dikkatli ve kontrollü deneyleriyle tekrar çalışmaya ve daha ileri araştırmalar yapmaya açıktır.
- ✓ PrB₆ üretimi için araştırma sonuçlarımız en ekonomik yöntemin magnezyotermik indirgeme olduğu göstermektedir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 2020.05.03.1056).

V. KAYNAKLAR

- [1] M. Aksu ve E. Aydın, “Nano and micro-sized EuB₆ via magnesiothermic reduction,” *Journal Of Ceramic Processing Research*, vol. 14, no. 1, pp. 4-7, 2013.
- [2] “Nadir Toprak Elementleri”, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, <http://www.mta.gov.tr>.
- [3] M. Şahiner, Y. Z. Akgök, M. Arslan ve M. H. Ergin, “Dünyada ve Türkiye’de Nadir Toprak Elementleri (Nte),” Maden Tetkik Ve Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, Türkiye, Maden Serisi:5, Eylül 2017, <http://enerji.mmo.org.tr>.
- [4] “Dünyada ve Türkiye’de NTE”, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü, www.naten.gov.tr.
- [5] N. Yıldız, “Nadir Toprak Elementlerinin Geri Dönüşümden Kazanımı,” Nadir Toprak Elementleri, 1.Baskı, Ankara, Türkiye, 2016, ss. 38-39.
- [6] A. F. Karabulut, “Susuz Bor Oksit Ve Susuz Kolemanitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi ve Borhidrürlerin Katalitik Dehidrojenasyonu,” Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2015.
- [7] “Bor’un Kullanım Alanları,” Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, Eylül 2020, www.boren.gov.tr.
- [8] HL. Liu, X. Zhang, YX. Xiao, Y. Wang ve JX. Zhang, “The thermionic and field emission properties of single crystal PrB₆ grown by floating zone method,” *Vacuum*, vol. 151, pp. 76-79, 2018.
- [9] Y. Wang, J. Zhao, X. Yang, H. Cheng, B. Xu, S. Ning ve J. Zhang, “Density of Feed Rod Dependence of the PrB₆ Single Crystal Grown by the Optical Floating Zone Technique,” *Crystal Research and Technology*, vol. 54, no. 8, 2019.
- [10] JQ. Xu, YR. Wang, WJ. Wang, ZJ. Xu, YL. Jia, YD. Zhang, MH. Huang, LB. Wang, FY. Liu, WH. Xie, “Growth of Large-Scale Praseodymium Hexaborides (PrB₆) Nanowires and Enhanced

Field-Emission Performance,” *Journal Of Nanoelectronics And Optoelectronics*, vol. 15, no. 2, pp. 276-283, 2020.

[11] MF. Chi, YM. Zhao, QH. Fan, W. Han, “The synthesis of PrB₆ nanowires and nanotubes by the self-catalyzed method,” *CERAMICS International*, vol. 40, no. 6, pp. 8921-8924, 2014.

[12] MA. Anisimov, AV. Bogach, VV. Glushkov, SV. Demishev, NA. Samarin, NY. Shitsevalova, AV. Levchenko, VB. Filipov ve NE. Sluchanko, “Magnetoresistance of PrB₆ and GdB₆,” *26th Internat. Conf. On Low Temperature Physics*, Beijing, Çin, vol. 400, 2011,

[13] PA. Alekseev, K. Flachbart, S. Gabani, VN. Lazukov, P. Priputen, M. Reiffers, J. Sebek, E. Santava, AV. Dukhnenko, VB. Filippov, NY. Shitsevalova, “Specific features of the formation of the ground state in PrB₆,” *Physics Of The Solid State*, vol. 52, no. 5, pp. 914-916, 2010.

[14] W. Wei, LH. Bao, YJ. Li, LM. Chao, O. Tegus, “ Solid-state reaction synthesis and characterization of PrB₆ nanocrystals,” *Journal Of Crystal Growth*, vol. 415, pp. 123-126, 2015.

[15] K.R. Selvan, I. Genish, I. Perelshtein, J.M.C. Moreno and A. Gedanken, “Synthesis Of Hexagonal-Shaped SnO₂ Nanocrystals And SnO₂@C Nanocomposites For Electrochemical Redox Supercapacitors,” *Journal Of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 6, pp. 1825-1830, 2008.

[16] M. Aksu, U. Koyuncu ve M. Erol, “Fast and Low-Cost Synthesis of LaB₄ and LaB₆ Mixture and GdB₆,” *Middle-east J. Scientific Research*, vol. 5, no. 2, pp. 106-111, 2010.