



Research Article / Araştırma Makalesi

**SYNTHESIS OF BARIUM METABORATE FROM BORIC ACID WITH
MICROWAVE ASSISTED METHOD**

A. Eymen AKŞENER, Sabriye PİŞKİN*

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Received/Geliş: 31.12.2012 Revised/Düzeltilme: 04.02.2013 Accepted/Kabul: 18.02.2013

ABSTRACT

Barium metaborate ($BaO.B_2O_3 / BaB_2O_4$) is a very often used additive that uses in dyes, plactics, textile, rubber, glue industry and for protection of wood materials but it doesn't produce in Turkey. β -barium metaborate crystal, the low-temperature phase of barium metaborate, is a non-linear optical crystal which has perfect properties. In this experimental study, microwave assisted synthesis was examined to produce barium metaborate for the first time. The experiments were carried out by microwave power level in 270W, 360W and 600W with 1,2,3,4 and 5 min. reaction times. The effects of microwave power level and reaction times changes on the production yield were determined. The 86% production yield was reached in reaction conditions of 360W and 3 min. After the heat treatment in 620 °C, the powder which has the same crystal phase with β - BaB_2O_4 was produced.

Keywords: β - BaB_2O_4 , boric acid, microwave assisted synthesis, microwave power, production yield.

MİKRODALGA DESTEKLİ YÖNTEM İLE BORİK ASİTTEN BARYUM METABORAT ÜRETİMİ

ÖZET

Baryum metaborat ($BaO.B_2O_3 / BaB_2O_4$) boyalarda, plastik, tekstil, kauçuk, yapıştırıcı sanayinde ve ahşap ürünlerin korunmasında çok kullanılan bir katkı maddesidir, ancak henüz ülkemizde üretimi mevcut değildir. Baryum metaboratın düşük sıcaklık formu olan β - BaB_2O_4 kristali mükemmel özelliklere sahip doğrusal olmayan optik bir kristaldir. Bu çalışmada baryum metaboratın ilk kez, mikrodalga destekli yöntem ile üretimi incelenmiştir. 270W, 360W ve 600W'lık mikrodalga güç seviyelerinde, 1, 2, 3, 4, ve 5dk'lık reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. Mikrodalga güç seviyesi ve reaksiyon süresindeki değişimlerin üretim verimi üzerindeki etkileri belirlenmiştir. 360W ve 3dk'lık reaksiyon şartlarında %86'lık üretim verimine ulaşılmış ve elde edilen numunenin 620 °C'de kalsinasyonu sonunda β - BaB_2O_4 kristal fazına sahip toz ürün elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: β - BaB_2O_4 , borik asit, mikrodalga destekli sentez, mikrodalga güç, üretim verimi.

1. GİRİŞ

Baryum boratlar bir çok önemli ve ilgi çekici özelliklere sahiptirler. Bu bileşiklere olan ilgi ve yapılan çalışmalar, yalnızca bilimsel araştırma yönüyle değil, aynı zamanda modern teknolojik uygulamalarda kullanılmak amacıyla da yürütülmektedir. Baryum borat, baryum bor oksit, baryum diborat, baryum diborat tetraoksit ve borik asitin baryum tuzu olarak da adlandırılan

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: piskin@yildiz.edu.tr, tel: (212) 383 47 29

baryum metaborat [1], oksit katotlarda ve su bazlı emülsiyon boyalarda [2-3], yüksek kaliteli seramiklerin sırlanmasında[4], baryum titanat seramiklerinin formülasyonunda sinterleşme sıcaklığını düşürmek ve seramik yoğunluğunu arttırmak amacıyla akışkanlaştırıcı (flux) amaçlı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [5]. Borlu bileşiklerin camlara üstün özellikler kattığı bilindiğinden, BaO-B₂O₃ sistemi dolayısıyla baryum metaborat temel olarak özel optik camların üretiminde kullanılmaktadır [6-7]. Baryum metaborat ilave edilmiş boyalar, anti korozif özellik kazanmaktadır. Dış cephe uygulamalarında boyanın renginin solmasının ve yüzeyden dökülmesinin geciktirilmesi amacıyla katkı maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir[8]. Ayrıca baryum metaborat, çeşitli metal kaplamalarında ve son yıllarda özellikle askeri silah sanayi ve havacılık sektöründe hızla uygulaması artan ‘Düşük Sıcaklık Sertleştirilmiş Toz Kaplama’ yöntemiyle yapılan yüzey kaplama proseslerinde korozyon inhibitör paketi olarak tercih edilmektedir [9]. Baryum metaboratın düşük sıcaklık modifikasyon formu olan β -BaB₂O₄ (BBO)’ün seksenli yılların başında keşfedilen üstün doğrusal olmayan optik özellikleri sebebiyle esas önemli kullanım alanı lazer uygulamalarıdır [10-12]. Baryum metaboratın bu formu, mükemmel optik karakteristiklere sahip olmasının yanında ayrıca iyi mekanik özellikleri ve düşük hidroforitesi ile tercih edilen bir kristaldir [13-15]. Beta baryum metaborat lazerlerde alternatif olarak sıklıkla kullanılan potasyum dihidrofosfat kristallerinden altı kat yüksek ve çok verimli ikincil harmonik üretim sabitine sahip olması, eşsiz optik homojenlik değeri ($\Delta n \sim 10^{-6}/\text{cm}$) [16-17], geniş çift kırınım bandı, 190-3500 nm aralığında geniş geçirgenlik bölgesi[18] ve lazer hasar eşliğinin yüksek oluşu (1.064 μm değerinde, 1.3ns için $>10\text{GW}/\text{cm}^2$) sebebiyle [19-20], optik özellikleri aktif olan diğer doğrusal olmayan kristaller ile mukayese edildiğinde 200 nm dalga boyunda ki solid-state ultraviyole lazerlerin üretiminde [21] ve optik parametrik osilatörlerde çok kullanılan bir non lineer optik kristal olmaktadır [22-23]. Baryum metaborat üretiminde kullanılan dört temel yöntem mevcuttur. Bunlar sırasıyla; kristal hidrat formunda sulu çözeltilerden çöktürme ve takiben dehidratasyon, alkoksitlerin hidrolizi, susuz yüksek sıcaklık sentezi ve ergitme metodudur [24]. Özellikle son yıllarda laser teknolojisinin gelişimine bağlı olarak değerlendirmeye alınan son iki yöntem, tek kristal büyüme işlemiyle entegre bir şekilde yapılabilen, ancak özel metodlar gerektirdiğinden, uygulanması güç olmaktadır. Bu dört temel yöntem haricinde bir de baritin (BaSO₄) önce karbon (C) ile baryum sülfüre (BaS) indirgenmesi ve takiben boraks dekahidrat ile reaksiyona sokularak, baryum metaboratın üretilbildiği bir yöntem de mevcuttur [8]. Başlangıç malzemesi olarak H₃BO₃ ve Ba(NO₃)₂.2H₂O kullanarak hazırladıkları çözeltilere, amonyum hidrojen karbonat, dimetil amin ve trietil amin gibi farklı bazlar ilave edilerek baryum metaboratın çöktürülebileceği gösterilmiştir[25]. 2009 yılında yapılmış bir çalışmada [26] Ba(NO₃)₂ ve NaBH₄ çözeltileri 30 dk boyunca karıştırılmış, ardından ağız sıkıca kapalı ve sızdırmaz bir otoklavda 220 °C ‘de 20 saat boyunca reaksiyona sokmuştur. Reaksiyon bitiminde süspansiyon halindeki çökelek filtre edilip kurutulularak beyaz toz halinde baryum metaborat sentezlendiği bildirilmiştir. Direkt Czochralski kristal büyüme işlemiyle başlangıç malzemesi olarak kullanılmak üzere, üretilecek baryum metaborat için yapılmış olan bir çalışmada[27] baryum oksit, baryum karbonat ve borik asit reaksiyonları 1250 °C de gerçekleştirilmiş ve baryum metaborat tozu üretilmiştir. Sunulan bu çalışmada, baryum metaborat üretiminde mikrodalga destekli sentez sistemi kullanılmış ve 270W, 360W ve 600W’lık mikrodalga güç seviyelerinde, 1, 2, 3, 4 ve 5dk’lık reaksiyon sürelerinde deneyler yapılmıştır. Konu ile ilgili literatür araştırmalarında rastlanılmayan baryum metaboratın üretim verimi hesaplanmış ve mikrodalga güç seviyelerindeki ve reaksiyon süresindeki değişimin, üretim verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. En yüksek verim ile üretimi gerçekleştirilen numunenin termogravimetrik analizi ile yapısındaki toplam su miktarı tespit edilerek, kristal suyunun yapıdan uzaklaşma sıcaklıkları belirlenmiştir. Ürünün 620 °C’de kalsine edilmesiyle tek kristal büyüme işlemlerinde başlangıç malzemesi olarak kullanılabilen β - BaB₂O₄ kristal yapısında toz ürün elde edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Kullanılan Malzeme ve Ekipman

Deneysel çalışmalarda bor kaynağı olarak Eti Bor İşletmeleri'nden temin edilen % 99 saflıktaki borik asit (H_3BO_3) ve baryum kaynağı olarak da Merck marka % 99 saflıktaki baryum klorür dihidrat ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan sodyum hidroksit Merck marka ve % 97 saflıktadır. Deneylerde, Beko marka ev tipi, 2450 MHz frekanslı, 90 – 600 W güç aralığında çalışan zaman ayarlı mikrodalga fırın ve teflon beherler kullanılmıştır.

2.2. Ürün Karakterizasyonu

Mikrodalga sentezin ardından yıkanıp kurutulan ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde, $10^0 - 60^0$ açı aralığında $CuK\alpha$ tüpünde $\lambda=0.15418$ nm dalgaboyunda üretildiği Philips Analytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir. Toz halindeki numuneler alüminyum numune kalıbına alınmış ve düz bir yüzey elde edilmesine özen gösterilerek analize hazır hale getirilmiştir. $0,01$ $2\theta^0$ adım sayısında ve 1,2 sn tarama zamanında XRD analizleri yapılmıştır.

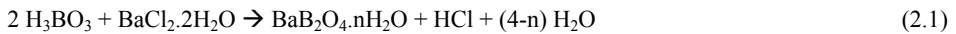
Sentez sonrası yıkanıp kurutulan numunelerin termal analizinde Perkin Elmer Pyris Diamond DTA / TG cihazı kullanılmıştır. Cihaz, analizlerden önce indiyum metalinin erime noktasına göre kalibre edilmiştir. Numunenin termogravimetrik analizi, platin krozede, 10 $^{\circ}C/dk$ 'lık ısıtma hızında, $18 - 770$ $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

Kalsine edilen numunelerin FT-IR spektrokopisi Perkin Elmer Spectrum One marka cihazda yapılmıştır. Örnekler analize hazır hale getirebilmek için potasyum bromür (KBr) ile kütsel olarak 1:100 oranında seyreltilmiş ve ardından pellet haline getirilmiştir. Analizden önce cihaz KBr ile background alınarak kalibre edilmiştir. Ardından cihazın ATR aparatı çıkartılarak, ışınların direk numune üzerine düşmesi sağlanmıştır. IR spektrumu $4000 - 375$ cm^{-1} spektrum bölgesinde, oda sıcaklığında ve $4cm^{-1}$ 'lik adımlarda alınmıştır.

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünün mikro yapısı CamScan / Apollo 300 marka SEM cihazı ile incelenmiştir. SEM analizinden önce numune havanda hafifçe ezilmiş ve toprakların dağılımları sağlanmıştır. Numune, özel yapışkan bant ile cihazın örnek kabına sabitlenmiş, banta yapışmadan kalan kısımların uzaklaştırılması için basınçlı inert gaz ile numune kabı temizlenmiştir. Altın ile kaplanarak iletkenliği sağlanan numunenin SEM görüntüsü alınmıştır.

2.3. Mikrodalga Destekli BaB_2O_4 Üretimi

Baryum Metaboratın mikrodalga üretim yöntemi kullanılarak elde edilmesi amacıyla eşitlik 2.1'de ifade edilen reaksiyon mekanizmasına göre H_3BO_3 ve $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ stokiometrik oranlarda alınmıştır. H_3BO_3 ve $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ile birlikte, 10ml hacmen %7'lik NaOH çözeltisi, reaksiyon başlamadan hemen önce teflon reaktöre ilave edilmiş ve iyi karışmaları sağlanmıştır.



270W ve 360W'lık mikrodalga güç seviyelerinde 1, 2, 3, 4 ve 5dk'lık reaksiyon sürelerinde çalışılmış, 600W'lık güçte 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon süreleri seçilmiştir. Reaksiyonların ardından elde edilen numuneler saf su ile yıkanmış ve mikrodalga yöntem tercih edilerek kurutulmuşlardır. Numunelerin kurutulmasının ardından, ürünün yapısındaki su miktarının tespit edilerek suyun hangi sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştığının belirlenmesi amacıyla termogravimetrik analizler (TG/DTG) gerçekleştirilmiştir. Yapıda mevcut suyun uzaklaşmasına paralel olarak kristal sistemde meydana gelen değişiklikler XRD analizleri ile tespit edilmiş ve

mikrodalga sentez sonrası elde edilen ürünün β -BaB₂O₄ 'e dönüşüm sıcaklığının 620 °C olduğu belirlenmiştir.

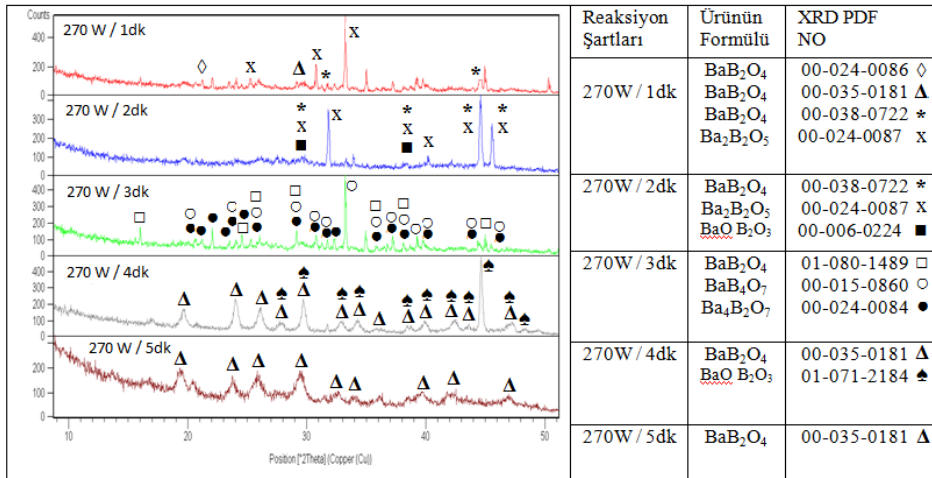
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Kristal Yapı Karakterizasyonu ve Üretim Veriminin Tespiti

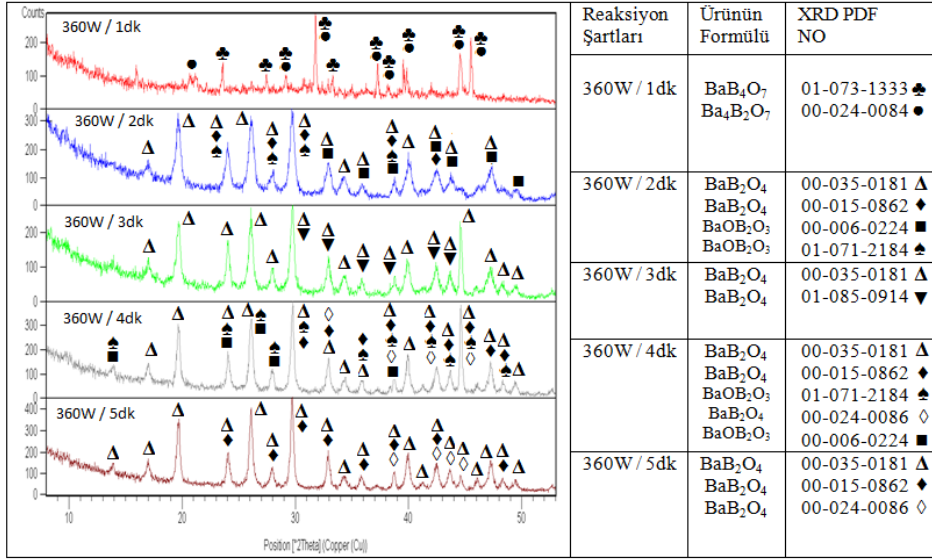
Verim hesabının dayandığı temel nokta, baryum metaboratın sudaki çözünürlüğünün, reaktanlar ve kullanılan NaOH'ın çözünürlüğü yanında oldukça düşük olmasıdır. Susuz baryum metaboratın sudaki çözünürlüğü 25°C'de %0,2 [28], monohidratın sudaki çözünürlüğü 21 °C'de % 0,3 [29] ve tetrahidratın çözünürlüğü ise %1,3 [30] iken 25°C'de 100g suda 5,50g H₃BO₃, 27g BaCl₂.2H₂O ve 111g NaOH çözülmektedir. Reaksiyonların ardından elde edilen numuneler, bol miktarda saf su ile yıkanarak bünyelerinde olması muhtemel kalıntılardan arındırılmış ve ardından konvensiyonel ısıtıcı kullanılmadan, yine mikrodalga yöntem tercih edilerek 360W'da kurutulmuşlardır. Optimum kurutma zamanının belirlenmesinde, numunenin sabit tartıma geldiği nokta esas alınmış ve yıkanıp kurumaya alınan tüm numunelerin 360W'da 8 dk sonunda sabit tartıma geldiği tespit edilmiştir.

270W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon süreleri ardından elde edilen ürünlerin XRD analizinde BaB₂O₄ kristal fazları yanında Ba₂B₂O₅, BaB₄O₇ ve Ba₄B₂O₇ fazlarına ait pikler tespit edilmiş ve BaB₂O₄'e ait pik şiddetlerinin oldukça zayıf olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.1). Bu nedenle 270W güç seviyesinde 1, 2 ve 3dk'lık reaksiyon süresinin üretim açısından elverişli olmadığı, BaB₂O₄ oluşumunun çok zayıf bir şekilde meydana geldiği görülmüş ve üretim verimleri sıfır kabul edilmiştir. 4 ve 5dk'lık reaksiyon süreleri sonunda elde edilen ürünlerin kristal yapılarında BaB₂O₄'den başka bir faza rastlanmamıştır. Reaksiyon sürelerine karşı üretim verimindeki değişim şekil 3.4-a'da gösterilmiştir.

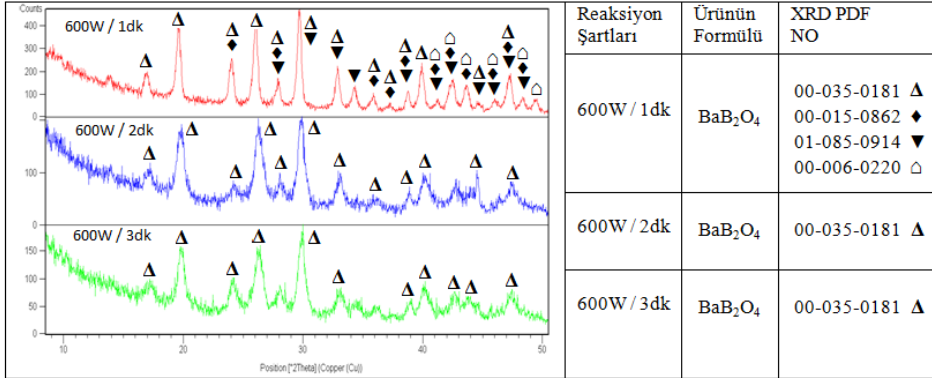
360W'lık mikrodalga güçte 1 dakikalık reaksiyon süresi sonunda elde edilen ürünün kristal fazında BaB₄O₇ ve Ba₄B₂O₇ tespit edilmiştir. Artan reaksiyon süresi ile birlikte ürün içinde sadece BaB₂O₄'e ait pikler belirlenmiş (Şekil 3. 2) ve 3dk'lık reaksiyon süresi sonunda %86'lık üretim verimine ulaşılmıştır. 360W mikrodalga güç seviyesinde, reaksiyon süresindeki değişime karşı elde edilen üretim verimleri şekil 3.4-b'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 270W'da farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin XRD analiz sonuçları

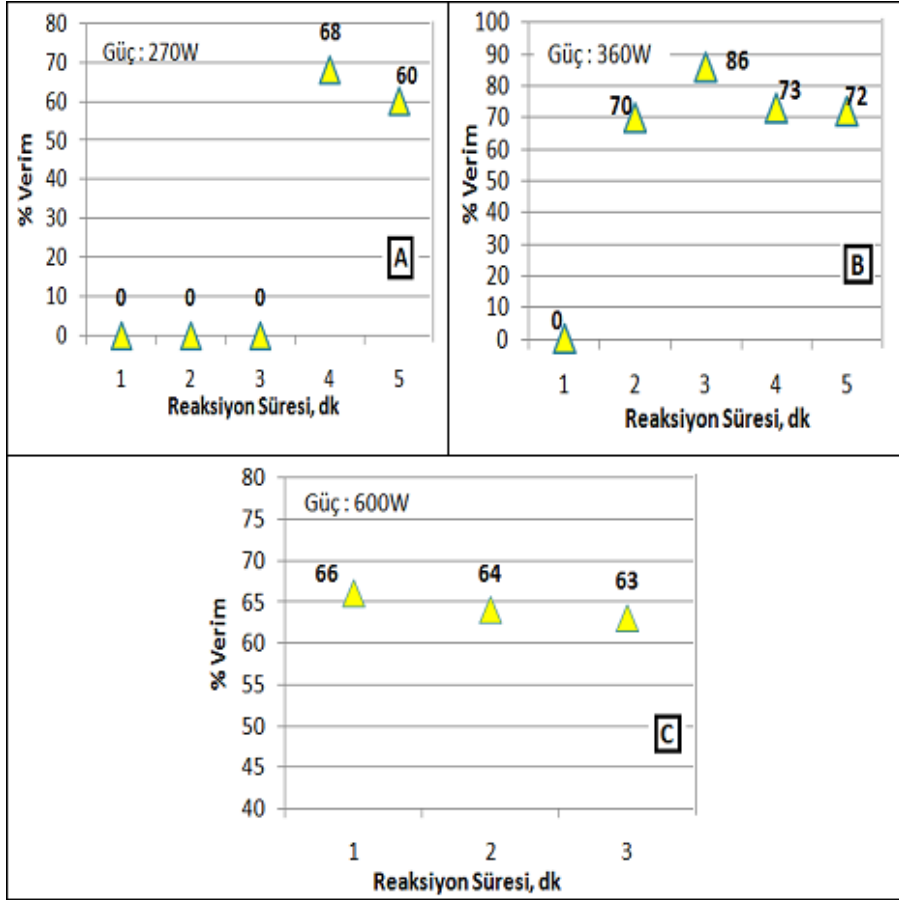


Şekil 3.2. 360W'da farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin XRD analiz sonuçları



Şekil 3.3. 600W'da farklı sürelerde elde edilmiş ürünlerin XRD analiz sonuçları

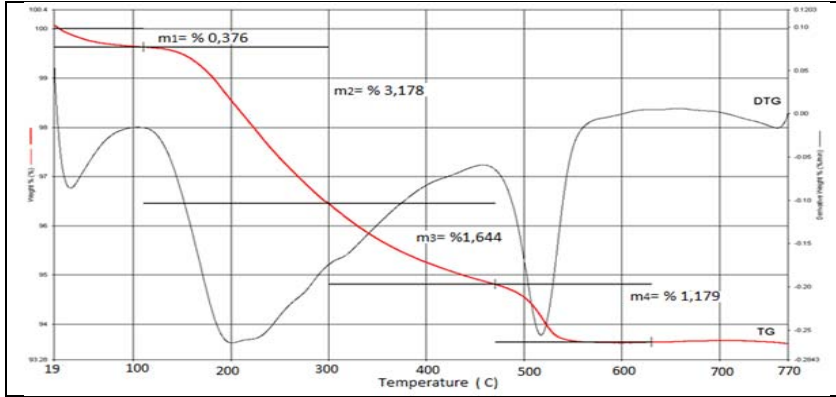
600W'lık mikrodalga güç seviyesinde 1, 2 ve 3dk'luk reaksiyon süresinde elde edilen ürünlerin kristal yapılarında BaB₂O₄'den başka herhangi bir faza rastlanmamıştır (Şekil 3. 3). 600W güfte en yüksek üretim verime 1dk süre sonunda ulaşılmıştır. Farklı reaksiyon sürelerinde kaydedilen üretim verimleri şekil 3.4-c'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



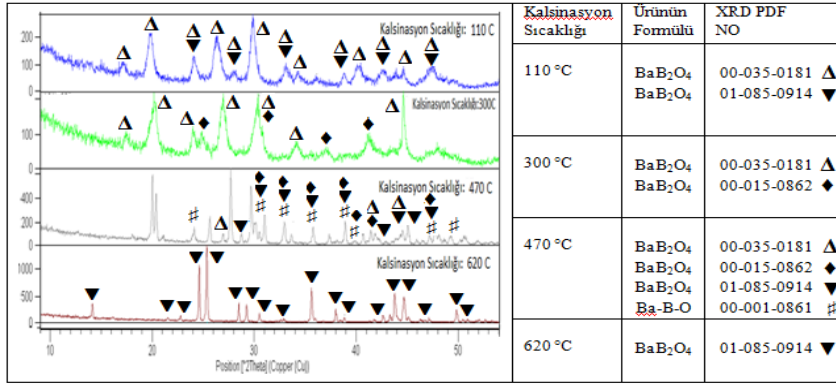
Şekil 3.4. Farklı mikrodalga güçlerde reaksiyon süresine karşı verimdeki değişiklik. A-270W, B-360W ve C-600W mikrodalga güç seviyesindeki verimler.

3.2. Termal Özelliklerin Karakterizasyonu

270W, 360W ve 600'lık mikrodalga güç seviyelerinde yapılmış olan tüm üretimler karşılaştırıldığında en yüksek üretim verimine 360W / 3dk'lık reaksiyon şartlarında ulaşıldığı belirlenmiştir (Şekil 3. 4). Numunelerin termogravimetrik analizleri yapıldığında, ürün yapısında bir mol su bulunduğu hesaplanmıştır. Örnek olarak, şekil 2. 5'de 360W'lık mikrodalga güç seviyesinde, 3dk'lık reaksiyon süresi sonunda elde edilen numunenin TG/DTG eğrileri görülmektedir. 18 – 770° C sıcaklık aralığında 10 °C/dk ısıtma hızıyla platin krozede, 2sa'lık sürede gerçekleştirilen analiz sonunda elde edilen TG ve DTG eğrilerinden, bir mol suyun yapıdan kademeli olarak uzaklaştığı belirlenmiştir. 18°C'den 300 °C sıcaklığa kadar yapıdaki toplam suyun % 3,55'nin uzaklaştığı tespit edilmiştir. 300 – 470 °C aralığında % 1,64'lük kütle kaybının ardından 470 - 620 °C aralığında %1,179'luk bir kütle kaybı olduğu görülmüştür (Şekil 3. 5) Belirlenen sıcaklıklarda numuneler iki saat boyunca platin krozelerde kalsine edilmişlerdir.



Şekil 3.5. 360W'da 3dk sonunda üretilen numunenin TG/DTG analiz sonucu

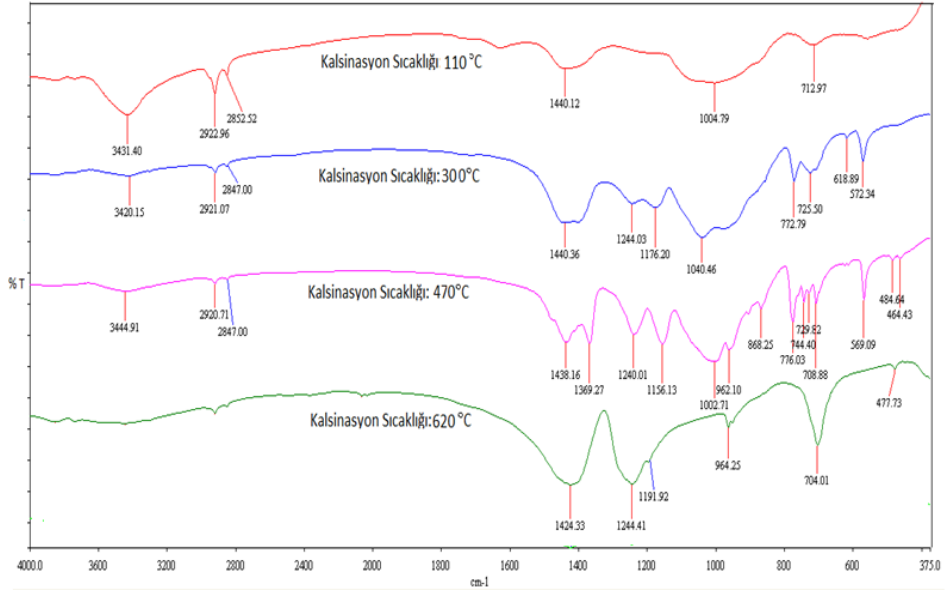


Şekil 3.6. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen numunelerin XRD analiz sonuçları

110 °C' de kalsine edilmiş numunede tespit edilen 00-035-0181 PDF numaralı ana kristal fazı yanında, 01-085-0914 PDF numaralı, Rombohedral kristal sistemine sahip, R3c uzay grubunda şekillenen BaB₂O₄ 'e ait kristal fazı da tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 300 °C'ye yükseltildiğinde, 00-035-0181 PDF numaralı BaB₂O₄ ile birlikte Rombohedral kristal sisteminde dizilen, uzay grubu R* ve uzay numarası 148 olan 00-015-0862 PDF numaralı BaB₂O₄ de tespit edilmiştir. 470 °C'de kalsinasyon sıcaklığındaki yükselmeye paralel olarak, XRD analizinde tespit edilen piklerin sayısında ve pik şiddetlerinde artış kaydedilmiştir. Rombohedral kristal sistemine ait piklerin çoğunlukta olduğu görülmekte (PDF: 00-0015-0862 ve 01-085-0914) ancak bunun yanında 00-001-0861 PDF numaralı Ba-B-O yapısında oluştuğu tespit edilmektedir. 620 °C'de kalsine edilen numunede ikincil fazlara ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Numunenin kristal yapısının rombohedral sistemde şekillendiği tespit edilmiştir. Elde edilen ürün β-BaB₂O₄ olup uzay grubu R3c olan 01-085-0914 no'lu PDF kartına kayıtlıdır (Şekil 3. 6).

3.3. Kimyasal Yapının Karakterizasyonu

Kalsine edilen ürünün kimyasal yapısı ile ilgili karakterizasyonlar FT-IR analizi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7'de görülen FTIR analiz sonucuna göre tüm numuneler birbirleriyle yapısal benzerlikler içermektedir.

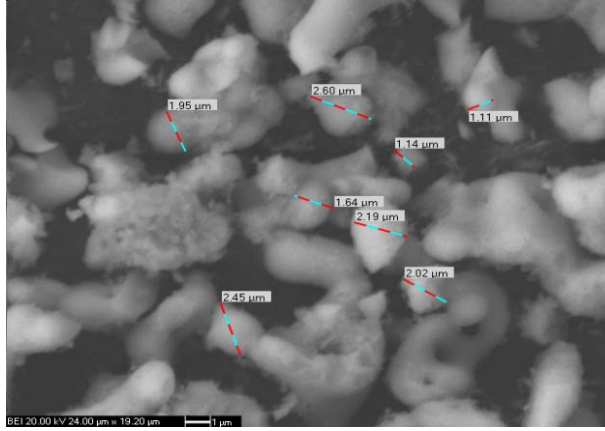


Şekil 3.7. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerin FTIR analiz sonucu

110 °C, 300 °C ve 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde gözükten 3600 - 3300 cm^{-1} band bölgesindeki pikler O-H gerilim pikleridir. 110 °C, 300 °C ve 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde görülen bir diğer pik ise 2900 - 2200 cm^{-1} aralığında kaydedilen H-O-H bükülmelerine ait piklerdir. 1450 – 1300 cm^{-1} band aralığı içindeki pikler asimetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır ve kalsinasyon sıcaklığındaki artışa bağlı olmadan bütün numunelerde de belirgin pikler kaydedilmiştir. 1150 – 1000 cm^{-1} aralığında tespit edilmiş pikler asimetrik $\text{B}_4\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 960 – 890 cm^{-1} band aralığında kaydedilmiş olan pikler simetrik $\text{B}_3\text{-O}$ titreşimlerini göstermektedir. 890 - 740 cm^{-1} arasındaki bölge $\text{B}_4\text{-O}$ simetrik gerilimlerinden oluşan pikleri içerir. 750 – 620 cm^{-1} band aralığı düzlem dışı $\text{B}_3\text{-O}$ bükülmelerini gösterir ki, kalsine edilen beş numunede de bu bölgede pikler kaydedilmiştir. Ancak 110 °C’de kalsine edilen numunede gözlenen pikler oldukça zayıftır. 590 – 510 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenen pikler $\text{B}_3\text{-O}$ ve $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerinden kaynaklanmaktadır ve sadece 300 ile 470 °C’de kalsine edilmiş numunelerde gözükmektedir. 500 – 380 cm^{-1} band aralığında tanımlanan pikler $\text{B}_4\text{-O}$ bükülmelerine aittir. Ayrıca 570-460 cm^{-1} bölgesindeki pikler Ba-O bağlarını göstermektedir. FT-IR analizi neticesinde BaB_2O_4 yapısının oluştuğu görülmektedir.

3.4. Mikro Yapının Karakterizasyonu

360W’da 3dk reaksiyon süresi sonunda üretilen numune, yıkanıp kurutulduktan sonra mikro yapısı SEM analizi ile tespit edilmiştir. SEM görüntüsünde, taneciklerde topaklanma oluşumu gözlemlenmiştir. En büyük topakların boyutlarının 6-7 μm arasında olmasına rağmen, topakları oluşturan taneciklerin çok daha küçük boyutlarda olduğu da görülmektedir.



Şekil 3.8. 360W’da 3dk süre sonunda elde edilen numunenin SEM görüntüsü (x5000 büyütme)

4. SONUÇ

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, H_3BO_3 ve $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ’dan mikrodalga destekli üretim yöntemi ile BaB_2O_4 üretilebileceği belirlenmiştir. Ancak elde edilen ürünlerin kristal yapıları dikkate alındığında 270W güçte 1, 2, 3 dk ve 360W 1dk’lık reaksiyon sürelerinde yapılacak üretimlerin uygun olmadığı görülmüştür. Uygulanan mikrodalga güçlere göre ulaşılan en yüksek verimlerin sırasıyla 270W 4dk’da %68, 360W 3dk’da %86 ve 600W 1dk %66 olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen ürünlere ısı işlem uygulandığında sıcaklık etkisiyle yapıdaki bir mol suyun kademeli olarak uzaklaştığı ve β - BaB_2O_4 kristal faz dönüşümünün başladığı belirlenmiştir. 620 °C’de kalsinasyon yapılarak susuz β - BaB_2O_4 tozunun üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Acknowledgments / Teşekkür

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’nün 2011-07-01-DOP02 numaralı projesi kapsamında yapılmıştır.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Träger, F., Handbook of Lasers and Optics, Springer Science Business Media LLC, New York, 2007.
- [2] Gode, G. K., Sintezi Boratov, Çast Pervaya, LVU Izdevumu Arhivs, Riga, 1971.
- [3] Slaidin, G., Troichkaya, N. V., Gode, G. K. ve Shvarts E. M., Borati i Boratniye Sistemi, Latviskiy Gosudarstvenniy Universitet Im. P., Riga, 1978.
- [4] SU 1611861 A1, Sposob Polucheniya Kristallicheskogo Diborata Bariya, GKIO, Riga, 1990.
- [5] Ross, S., D., Finkelstein, M., ‘Barium Borate Preparation’, United States Patent, 4897249, 1990.
- [6] Baki, M., Wahab, F., Radi, A. ve Diasty, F., ‘Factors Affecting Optical Dispersion in Borate Glass Systems’, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68: 1457-1470, 2007.
- [7] Sen, S., Greaves, G., ‘Inorganic Glasses Glass Forming Liquids and Amorphizing Solids’, Advances in Physics, 56: 1-166, 2007.
- [8] Noyan, S., Emir, B. ve Tolun, R., ‘Baryum Metaborat Üretimi’, TUBİTAK VII Bilim Kongresi, 29.Eylül.1980, İzmir.

- [9] Geib, C., 'Environmentally Advantaged Powder Coatings for Aerospace Applications', Surface Finishing and Repair Issues for Sustaining New Military Aircraft Workshop, 26-28 February 2008, Tempe Arizona.
- [10] He, L., Namba, Y. ve Narita, Y., 'Wavelength Optimization for Machining Metals with the Harmonic Generations of a Short Pulsed Nd Yag Laser', Journal of the International Societies for Precision Engineering and Nanotechnology, 24: 245-250, 2000.
- [11] Wu, F. ve Zhang, W., 'Consideration of Angular Acceptance Angle in BBO Crystal on a Highly Efficient Second Harmonic Generation', Optic and Laser Technology, 30: 189-192, 1998.
- [12] Zhou, W., Mori, Y., Sasaki, T. vd., 'High Efficiency Intracavity Continuous Wave Ultraviolet Generation Using Crystals CsLiB₆O₁₀ β BaB₂O₄ and LiB₃O₅', Optics Communications, 123: 583-586, 1996.
- [13] Keszler, D., A., 'Borates for Optical Frequency Conversation', Current Opinion in Solid State and Material Science, 1(2): 204-211, 1996.
- [14] Petek, H. ve Ogawa, S., 'Femtosecond Time Resolved Two Photon Photoemission Studies of Electron Dynamics in Metals', Progress in Surface Science, 56: 239-310, 1997.
- [15] Suzuki, F., Ogawa, K., Honma, T. vd., 'Laser Patterning and Preferential Orientation of Two Dimensional Planar β BaB₂O₄ Crystals on the Glass Surface', Journal of Solid State Chemistry, 185: 130-135, 2012.
- [16] Moryc, U. ve Ptak, W., 'Infrared Spectra of β BaB₂O₄ and LiB₃O₅ New Nonlinear Optical Materials', Journal of Molecular Structure, 511-512: 241-249, 1999.
- [17] Kim, H., Kang, J., Park, S. ve Chang, S., 'Growth of Nonlinear Optical Crystal of Lithium Triborate and Beta Barium Borate', Optical Materials, 9: 356-360, 1998.
- [18] Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V., vd., Handbook of Crystal Growth, Springer Verlag, Berlin, 2010.
- [19] Boyd, R., W., Nonlinear Optics, Third Edition, Elsevier Inc., London, 2008.
- [20] Xinju, L., Laser Technology, Sekond Edition, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [21] Wegener, M., Extreme Nonlinear Optics, Springer Verlag, Berlin, 2005.
- [22] Crystech Inc., NLO Crystals BBO, <http://www.crystech.com/products/crystals/nlocrystals/BBO.htm>, [Erişim Tarihi; 15 Eylül 2012].
- [23] Beijing Gospel Opto Tech Co., Beta Barium Borate, http://www.bjgot.com/index_home.html, [Erişim Tarihi; 15 Eylül 2012].
- [24] Kononova, N., Kokh, A., ve Federov, P., 'Barium Borate β BaB₂O₄ as a Material for Nonlinear Optics', Russian Chemical Review, 71(8): 651-671, 2002.
- [25] Zhou, Y., Hong, M., Xu, Y., Chen, vd., 'Preparation and Characterization of β BaB₂O₄ nanoparticles via coprecipitation', Journal of Crystal Growth, 276: 478-484, 2005.
- [26] Zhang, J., He, G., Li, R. Vd., 'Fabrication and optical Properties of single Crystalline Beta Barium Borate Nanorods', Journal of Alloys and Compounds, 489: 504-508, 2010.
- [27] Itoh, K., Marumo, F. ve Kuwano, Y., 'Beta Barium Borate Single Crystal Grown by a Direct Czochralski Method', Journal of Crystal Growth, 106: 728-731, 1990.
- [28] Sino-American Pigment Systems Inc., Barium Metaborate Product Description, <http://www.safepigment.com/products.php>, [Erişim Tarihi; 14 Temmuz 2012].
- [29] Dibello, P., Manganaro, J. ve Aguinaldo, E., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol:3, Wiley and Sons Inc. New Jersey, 1998.
- [30] Adams, R., M., Boron Metallo-Boron Compounds and Boranes, Wiley Interscience, New York, 1964.