

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ TİP BAZI ÇİFT METAL ORTOBORAT  
BİLEŞİKLERİNİN KATI-HAL KİMYASAL SENTEZLERİ  
VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

**DOKTORA TEZİ**

**ŞENGÜL SARIKAYA GACANOĞLU**

**Balıkesir, Şubat-2009**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ TİP BAZI ÇİFT METAL ORTOBORAT  
BİLEŞİKLERİNİN KATI-HAL KİMYASAL SENTEZLERİ  
VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

**DOKTORA TEZİ**

**ŞENGÜL SARIKAYA GACANOĞLU**

**Balıkesir, Şubat-2009**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP BAZI ÇİFT METAL ORTOBORAT BİLEŞİKLERİNİN  
KATI-HAL KİMYASAL SENTEZLERİ VE  
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

DOKTORA TEZİ

ŞENGÜL SARIKAYA GACANOĞLU

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Halil GÜLER

Sınav Tarihi: 12 / 02 / 2009

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Yüksel ABALI (CBÜ)

Prof. Dr. Mürsel ALPER (UÜ)

Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Doç. Dr. Halil GÜLER (Danışman-BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Figen KURTULUŞ (BAÜ)

Balıkesir, Şubat-2009

## ÖZET

### YENİ TİP BAZI ÇİFT METAL ORTOBORAT BİLEŞİKLERİNİN KATI-HAL KİMYASAL SENTEZLERİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Şengül SARIKAYA GACANOĞLU  
Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,  
Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi/ Tez Danışmanı: Doç. Dr. Halil GÜLER)

BALIKESİR, 2009

Bu tez çalışmasında, periyodik tablonun I-A grubu elementlerinin (Li, K, Na, Rb, Cs) Y ve Zr ile oluşturabilecekleri olası çift metal içeren ortoborat bileşiklerinin ısı yardımıyla katı- hal reaksiyonları ile sentezlenmesine çalışılmıştır. Elde edilen ürünler x-ışınları kırınımı, Fourier transform- IR spektroskopisi (FTIR), DTA/TGA ve diğer bazı analitik metotlarla karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda ilk kez  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  ve  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşikleri saf olarak başarıyla sentezlenmiştir.  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği ortorombik kristal sistemde olup hücre parametreleri  $a=8.9228 \text{ \AA}$ ,  $b=9.5840 \text{ \AA}$ ,  $c=20.4469 \text{ \AA}$ ,  $Z=9$  ve uzay grubu Pmmm' dir.  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin de ortorombik sistemde kristallendiği ve hücre parametrelerinin  $a= 6.7212 \text{ \AA}$ ,  $b=11.6591 \text{ \AA}$ ,  $c=16.6653 \text{ \AA}$ ,  $Z=7$  ve uzay grubunun da Pmmm olduğu belirlenmiştir. DTA/TGA analizleri her iki bileşiğinde oda sıcaklığı ve  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  aralıklarında termal bozunmaya karşı kararlı olduklarını göstermiştir.

$\text{K}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği ise literatürden farklı olarak başka başlangıç kimyasal maddeleri ile az bir safsızlıkla katı-hal kimyasal yöntemleri ile sentezlenebilmiştir.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER:** katı-hal reaksiyonları / alkali metal boratlar / çift metal boratlar / x-ışınları toz kırınımı

## ABSTRACT

### THE SOLID STATE CHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION STUDIES OF SOME NEW TYPE DOUBLE METAL ORTHOBORATE COMPOUNDS

Şengül SARIKAYA GACANOĞLU  
Balıkesir University, Institute of Science,  
Department of Chemistry

(Ph. D Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halil GÜLER)

BALIKESİR, 2009

In this study, double metal orthoborate type of compounds could be synthesized by using thermally induced solid-state chemical reactions. In the experimental studies the metals are chosen from the I-A group (Li, Na, K, Rb, Cs), Y and Zr atoms. The experimental products are characterized by X-ray diffraction, Fourier Transform-IR spectroscopy (FTIR), DTA/TGA and some other analytical methods.

In the results of the study, first full  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  compounds were successfully synthesized. It is found that the compound  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  has orthorhombic crystal system with the unit cell parameters of  $a=8.9228 \text{ \AA}$ ,  $b=9.5840 \text{ \AA}$ ,  $c=20.4469 \text{ \AA}$ ,  $Z=9$ . The space group is determined as Pmmm. The other original compound  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  has also found that it was crystallized in the orthorhombic crystal system with the unit cell parameters of  $a=6.7212 \text{ \AA}$ ,  $b=11.6591 \text{ \AA}$ ,  $c=16.6653 \text{ \AA}$ ,  $Z=7$ . Its space group was also found as Pmmm. The DTA/TGA analyses were shown that the synthesized original compounds are thermally stable within the temperature ranges from room temperature to  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

The compound  $\text{K}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  was identified in the literature but we were synthesized this compound firstly with different initial chemical reactions by using solid-state chemical reaction techniques with a small amount of residues.

**KEY WORDS:** solid-state reactions / alkali metal borates / double type metal borates / x-ray powder diffraction

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa Numarası</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	xii
TEŞEKKÜR YAZISI	xvi
1.GİRİŞ	1
1.1 Bor	1
1.2 Ortoborik Asit, Meta Borik Asit ve Bor Oksit	2
1.3 Boratlar	4
1.4 Boratlı Bileşikler	4
1.5 Borat Bileşiklerinin Kullanım Alanları	6
1.6 Ortoboratlı bileşiklerle ilgili yapılmış çalışmalar	8
1.7 YBCO ( $YBa_2Cu_3O_x$ ) Tipindeki Bileşiklerin Kristal Sistemlerinin Özellikleri	17
1.8 Katı-Hal Sentez Yöntemi	20
1.9 Hidrotermal Yöntem	20
1.10 Büyütme (Growth) Yöntemi	21
1.11 X-Işını Difraksiyonu ile Kristal Yapı Tayini	22
1.12 Çalışmanın Amacı	23
2.MATERYAL VE YÖNTEM	24
2.1 Kullanılan Kimyasallar	24
2.2 Kullanılan Cihazlar	24
2.3 Yöntem	25
2.3.1 Katı- Hal Yöntemi	25
2.3.2 Hidrotermal Yöntem	25
2.3.3 Bor Analizi ve Yoğunluk Tayini	26

2.3.4 İndeksleme Programı	26
3. BULGULAR	27
3.1 Katı- Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyle	27
3.1.1 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{M(III)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(III): Fe, La, Nd, Y, Cr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	27
3.1.2 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{M(IV)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	28
3.1.3 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{M(V)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(V): V ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	29
3.1.4 Li / M(VI) / B (M: W) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	30
3.1.5 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{M(II)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(II): Ni,Cu ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	30
3.1.6 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{M(III)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(III): Fe, La, Nd, Y, Cr, Al ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	31
3.1.7 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{M(IV)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	31
3.1.8 Na / M(VI)/B (M: W) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	33
3.1.9 K / M / B (M: Y,Zr) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	33
3.1.10 Rb / M / B (M: Y,Zr) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	34
3.1.11 Cs / M / B (M: Y,Zr) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle	34
3.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyle	34
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	35
4.1 Katı- Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları	35
4.1.1 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{M(III)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(III): Fe, La, Nd, Y, Cr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları	35
4.1.2 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{M(IV)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları	60
4.1.3 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{M(V)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(V): V ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları	73
4.1.4 Li / M(VI) /B (M: W) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları	77
4.1.5 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{M(II)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(II): Ni,Cu ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları	79
4.1.6 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{M(III)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ (M(III): Fe, La, Nd, Y, Cr, Al ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları	81

4.1.7 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / M(IV) / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (M(IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylein Sonuçları	92
4.1.8 Na / M(VI) / B (M: W) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylein Sonuçları	107
4.1.9 K / M / B (M: Y, Zr) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylein Sonuçları	109
4.1.10 Rb / M / B (M: Y,Zr) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylein Sonuçları	112
4.1.11 Cs / M / B (M: Y,Zr) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylein Sonuçları	113
4.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneylein Sonuçları	115
4.3 Sonuçlar	118

## 5. EKLER

EK:A Bazı Fonksiyonel Grupların ve Bileşiklerin FTIR Spektrumu Dalga Sayıları	120
EK:A.1 Bazı Fonksiyonel Gruplara ait Literatürlerde Bulunan Makalelerden Elde Edilmiş Dalga Sayıları	120

6.KAYNAKÇA	121
------------	-----

## SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Adı
<b>XRD</b>	<b>(X-Ray Diffraction), X-Işınları Toz Difraksiyonu</b>
<b>FTIR</b>	<b>Fourier Transform Infrared Spektroskopisi</b>
<b>TG-DTA</b>	<b>Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz</b>
<b>AAS</b>	<b>Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi</b>
<b>ICDD</b>	<b>International Centre for Diffraction Data</b>
<b>MRI</b>	<b>Manyetik Rezonans Görüntüleme</b>
<b>KF</b>	<b>Kül Fırın Deneyi</b>
<b>HD</b>	<b>Hidrotermal Deney</b>
<b>YBCO</b>	<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Bileşiği</b>
<b>CPS</b>	<b>(Cycle per second), Saniye başına düşen sayım</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa Numarası
Şekil 1.1 a	$Rb_3Y_2(BO_3)_3$ kristalinin zig-zig yapısının şekli	8
Şekil 1.1b	$Rb_3Y_2(BO_3)_3$ kristalinin a doğrultusu boyunca uzanan şekli	9
Şekil 1.2	$K_2Zr(BO_3)_2$ Bileşiğinin Kristal Yapısı	10
Şekil 1.3a	$Na_3La_2(BO_3)_3$ Bileşiğinin Kristal Yapısı	13
Şekil 1.3b	$LaO_9$ Gruplarının Yapısı	13
Şekil 1.4	$Li_3AlB_2O_6$ Bileşiğinin Kristal Yapısı	14
Şekil 1.5	$Pb_2CuB_2O_6$ Bileşiğinin Kristal Yapısı	16
Şekil 1.6	[001] Düzlemi boyunca $M_3(BO_3)_2$ (M = Mg, Co ve Ni) Bileşiğinin Kristal Yapısı	16
Şekil 1.7	Katoite Kristal Yapısında $BO_3$ Koordinasyonu	17
Şekil 4.1	KF-1 ve 1a Deneilerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	36
Şekil 4.2	KF-2 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	36
Şekil 4.3	KF-3 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	37
Şekil 4.4	KF-4 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	39
Şekil 4.5	KF-5 ve 5a Deneilerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	40
Şekil 4.6	KF-6 ve 6a Deneilerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	41
Şekil 4.7	KF-7 ve 7a Deneilerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	41
Şekil 4.8	KF-8 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	43

Şekil 4.9	KF-9, 10, 11, 12 Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	44
Şekil 4.10	KF-13 ve 13a Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	46
Şekil 4.11	KF-14ve 14a Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	47
Şekil 4.12	KF-15 ve 15a Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	47
Şekil 4.13	KF-16 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	48
Şekil 4.14	KF-16a Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	51
Şekil 4.15	KF-16a Deneyine ait FTIR Spektrumu	55
Şekil 4.16	KF-16a Deneyine ait DTA/TGA Eğrileri	56
Şekil 4.17	KF-16b Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	57
Şekil 4.18	KF-17 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	59
Şekil 4.19	KF-17a Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	60
Şekil 4.20	KF-18, 18a, 18b, 18c, 18d, 18e Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	61
Şekil 4.21	KF-18f Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	62
Şekil 4.22	KF-19, 19a Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	63
Şekil 4.23	KF-20, 21, 22, 23 Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	64
Şekil 4.24	KF-24 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	67
Şekil 4.25	KF-25 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	69
Şekil 4.26	KF-26 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	71
Şekil 4.27	KF-27 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	72
Şekil 4.28	KF-28, 28a Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	73

Şekil 4.29	KF-29 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	74
Şekil 4.30	KF-30 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	76
Şekil 4.31	KF-31, 32 Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	77
Şekil 4.32	KF-33 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	78
Şekil 4.33	KF-34, 35, 36 Deneylerine ait X-ışınları Toz Kırınımı Desenleri	79
Şekil 4.34	KF-37, 38, 39, 40, 41, 42 Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	81
Şekil 4.35	KF-43, 44 Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	82
Şekil 4.36	KF-45 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	83
Şekil 4.37	KF-46 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	84
Şekil 4.38	KF-47, 48, 49 Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	85
Şekil 4.39	KF-50, 50a Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	86
Şekil 4.40	KF-51 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	90
Şekil 4.41	KF-52 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	91
Şekil 4.42	KF-53, 53a, 53b, 53c, 53d, 53e Deneylerine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	94
Şekil 4.43	KF-53d Deneyine ait FTIR Spektrumu	99
Şekil 4.44	KF-53d Deneyine ait DTA/ TGA Eğrileri	100
Şekil 4.45	KF-53f Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	101
Şekil 4.46	KF-54, 55 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Desenleri	102
Şekil 4.47	KF-56 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	104
Şekil 4.48	KF-57 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	104

Şekil 4.49	KF-58 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	105
Şekil 4.50	KF-59 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	106
Şekil 4.51	KF-60 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	107
Şekil 4.52	KF-61 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	108
Şekil 4.53	KF-62 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	109
Şekil 4.54	KF-63 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Deseni	111
Şekil 4.55	KF-64 Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Deseni	112
Şekil 4.56	KF-65 Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Deseni	113
Şekil 4.57	KF-66 Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Deseni	114
Şekil 4.58	KF-67 Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Deseni	115
Şekil 4.59	HD-1 Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Deseni	116
Şekil 4.60	HD-2 Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Deseni	117

## TABLULAR LİSTESİ

<b>Tablo Numarası</b>	<b>Adı</b>	<b>Sayfa Numarası</b>
Tablo 1.1	Bazı Boratlı Bileşiklerin Kristal Yapıları, Hücre Parametreleri ve Uzay Grupları	18
Tablo 1.2	Bazı Süper İletken Malzemelerin Kristal Yapıları, Hücre Parametreleri ve Uzay Grupları	19
Tablo 3.1	Li/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyler	27
Tablo 3.2	Li/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyler	27
Tablo 3.3	Li/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyler	28
Tablo 3.4	Li/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler	28
Tablo 3.5	Li/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler	28
Tablo 3.6	Li/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyler	29
Tablo 3.7	Li/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyler	29
Tablo 3.8	Li/V/B Sisteminde Yapılan Deneyler	29
Tablo 3.9	Li/W/B Sisteminde Yapılan Deneyler	30
Tablo 3.10	Na/Ni/B Sisteminde Yapılan Deneyler	30
Tablo 3.11	Na/Cu/B Sisteminde Yapılan Deneyler	30
Tablo 3.12	Na/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyler	31
Tablo 3.13	Na/La/B Sisteminde Yapılan Deneyler	31
Tablo 3.14	Na/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyler	31
Tablo 3.15	Na/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyler	31
Tablo 3.16	Na/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler	32
Tablo 3.17	Na/Al/B Sisteminde Yapılan Deneyler	32

Tablo 3.18	Na/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyle	32
Tablo 3.19	Na/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyle	33
Tablo 3.20	Na/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyle	33
Tablo 3.21	Na/V/B Sisteminde Yapılan Deneyle	33
Tablo 3.22	K/Y,Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyle	33
Tablo 3.23	Rb/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyle	34
Tablo 3.24	Cs/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyle	34
Tablo 3.25	Li/Y/B Sisteminde Yapılan (HD) Deneyle	34
Tablo 3.26	Na/Zr/B Sisteminde Yapılan (HD) Deneyle	34
Tablo 4.1	Li/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyle ve Kod Numaraları	35
Tablo 4.2	KF-3 Deneyle ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	37
Tablo 4.3	Li/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyle ve Kod Numaraları	38
Tablo 4.4	KF-4 Deneyle ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	39
Tablo 4.5	KF-7 Deneyle ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	42
Tablo 4.6	KF-8 Deneyle ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	43
Tablo 4.7	Li/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyle ve Kod Numaraları	44
Tablo 4.8	Li/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyle ve Kod Numaraları	45
Tablo 4.9	KF-16 Deneyle ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	48
Tablo 4.10	KF-16a Deneyle ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	52
Tablo 4.11	KF-16a Deneyle ait FTIR Spektrumu Verileri	54
Tablo 4.12	<i>KF-16b</i> Deneyle ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	58
Tablo 4.13	Li/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyle ve Kod Numaraları	60

Tablo 4.14	Li/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları	62
Tablo 4.15	KF-19 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	63
Tablo 4.16	KF-21 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	65
Tablo 4.17	KF-22 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	66
Tablo 4.18	Li/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları	67
Tablo 4.19	KF-24 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	68
Tablo 4.20	KF-25 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	69
Tablo 4.21	KF-26 Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Verileri	71
Tablo 4.22	Li/V/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları	73
Tablo 4.23	KF-29 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	74
Tablo 4.24	KF-30 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	76
Tablo 4.25	Li/W/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları	77
Tablo 4.26	Na/Ni/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları	79
Tablo 4.27	Na/Cu/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları	80
Tablo 4.28	Na/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları	80
Tablo 4.29	Na/La/B Sisteminde Yapılan Deneyler	82
Tablo 4.30	KF-45 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	83
Tablo 4.31	Na/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyler	84
Tablo 4.32	Na/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyler	84
Tablo 4.33	Na/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler	85
Tablo 4.34	KF-50 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	86
Tablo 4.35	KF-50a Deneyine ait X-Işınları toz kırınımı Verileri	88
Tablo 4.36	KF-51 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	90

Tablo 4.37	Na/Al/B Sisteminde Yapılan Deneyler	91
Tablo 4.38	Na/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler	92
Tablo 4.39	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> Bileşimine ait PDF Kartı	93
Tablo 4.40	KF-53d Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	97
Tablo 4.41	KF-53d Deneyine ait FTIR Spektrumu Verileri	95
Tablo 4.42	KF-54 Deneyine ait X-Işınları Toz Kırınımı Verileri	103
Tablo 4.43	Na/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyler	105
Tablo 4.44	Na/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyler	106
Tablo 4.45	Na/W/B Sisteminde Yapılan Deneyler	107
Tablo 4.46	KF-61 Deneyine ait X-ışınları Toz Kırınımı Verileri	108
Tablo 4.47	K/Y,Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler	109
Tablo 4.48	KF-62 Kodlu Deneye ait X-ışınları Toz Kırınımı Verileri	110
Tablo 4.49	Rb/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler	112
Tablo 4.50	Cs/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler	113
Tablo 4.51	KF-66 Deneyine ait X-ışınları toz kırınımı Verileri	114
Tablo 4.52	Li/Y/B Sisteminde Yapılan (HD) Hidrotermal Deneyler ve Kod Numaraları	115
Tablo 4.53	Na/Zr/B Sisteminde Yapılan (HD) Hidrotermal Deneyler ve Kod Numaraları	116

## **TEŞEKKÜR YAZISI**

Bu tez çalışmamın her aşamasında bilgi birikimi ve tecrübesi ile bana her zaman destek olan çok değerli danışmanım Doç. Dr. Halil GÜLER' e,

Her zaman yapıcı davranışlarıyla beni yüreklendiren hocalarım Doç. Dr. Raif KURTARAN ve Prof. Dr. Yüksel ABALI' ya,

Daima desteğini hissettiğim, yardımını hiç esirgemeyen abim Mevlüt ALNIAÇIK' a,

Hep yanımda olan çok kıymetli arkadaşım Berna TEKİN' e,

Yaptığım çalışmalarda yardımlarını benden esirgemeyen Yasemin-Onur TURAN çiftine ve Çiğdem HOPA' ya,

X- ışınları çekiminde bana çok destek olan Kemal TAŞTEMUR ve İrfan DOĞAN' a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her anında yanımda olan, hep destek veren çok değerli ailem, eşim Fatih GACANOĞLU' na, beni hep özlemle bekleyen canım oğlum İbrahim Kağan'a, canım annem Makbule SARIKAYA' ya ve babam Osman SARIKAYA'ya, kardeşim Serkan' a, hep yanımda olan değerli annem ve babam Hilmiye-İbrahim GACANOĞLU' na çok teşekkür ederim.

**Balıkesir, 2009**

**Şengül Sarıkaya Gacanoğlu**

# 1.GİRİŞ

## 1.1 Bor

Elementel bor 1808' de %50 saflıkta amorf bir katı olarak belirlenmiş ve elektroliz yoluyla ilk olarak hazırlanmış ve sonra Sir Humphrey tarafından borik asidin potasyumla indirgenmesiyle elde edilmiştir. 1892' ye kadar daha yüksek saflıkta hazırlanamamıştır. Moisson tarafından bor oksitle magnezyumun reaksiyonundan %90-95 saflıkta amorf bor hazırlanmıştır. Bu yöntem hala ticari borun hazırlanmasında kullanılmaktadır. Daha yüksek saflıkta bor; borun tekrar kristallendirilmesi ile, hidrojen atmosferinde  $BCl_3$ ' ün termal olarak bozundurulması ile elde edilmiştir [1].

Kristal bor üç allotropik yapıda bulunur. Bu yapılar;  $\alpha$ -rombohedral,  $\beta$ -rombohedral,  $\beta$ -tetragonal yapılar olarak tarif edilebilir. X- ışınları çalışmaları yapılarındaki  $B_{12}$  ikozahedral kristal allotropları göstermiştir.

Bor elementi 10.81 atom ağırlığına sahiptir ve %19  $^{10}B$  ve %81  $^{11}B$  izotopunun karışımı halinde bulunur. Gözlenen izotop oranı ve atom ağırlığının değeri borun coğrafik kaynaklara bağlı olarak çok az oranda farklılık göstermektedir. Borun diğer izotoplarından  $^8B$   $^{12}B$  ve  $^{13}B$  bir dakikadan daha az bir yarı ömürle çok kısa süre yaşamaktadırlar.  $^{10}B$  izotopu alfa parçacıklarının emisyonu ile alışılmışın dışında termal nötronlar için yüksek seçici geçirgenliğe sahiptir. Bu karakteristik özellik kanser tedavisinde ve nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır.

Bor, periyodik tablonun 5. elementidir ve genellikle ametal elementlerle gruplandırılmıştır. 3. grupta sadece ametaldir ve elektron eksikliği vardır. Elementel bor yarı iletken, metalik iletken değildir ve bor kimyası, karbon veya silikonla yakından ilgili olduğu kadar metalik elementlerle de ilgilenir. Bor-oksijen bileşikleri

dünya çapında düşük konsantrasyonlu olarak çok geniş bir alana dağılmıştır. Bor, güneşte, uzayda ve birçok yıldızda bulunur.

Bor yerkabuğunda % 0.001 oranındaki konsantrasyonu ile bulunan en yaygın 55. elementtir. Alkali metal borat tuzları ve yerkabuğundaki alkali metaller, hayvanlar bitkiler, su, toprak ve kayalarda ölçülebilir miktarda bulunmuştur. Toprak ve kayalarda ortalama bor seviyesi yaklaşık 10 ppm, okyanuslarda yaklaşık 4.6 ppm, göl ve nehirlerin temiz sularında 0.1 ppm değerinde bulunmaktadır. Temiz su seviyesi bor oranının çok olduğu yerlerde önemli derecede yüksek olabilir. Konsantre edilmiş rezervler genellikle hidrotermal aktiviteler veya volkanik faaliyetlerin olduğu kıraç bölgelerde bulunmaktadır [1].

## 1.2 Ortoborik Asit, Meta Borik Asit ve Bor Oksit

Borik asit ismi genellikle  $H_3BO_3$  ortoborik asidi akla getirir. Borik asidin farklı formlarına bor oksidin hidratları gözü ile bakılabilir. Borik asit; ortoborik asit için  $B_2O_3 \cdot 3H_2O$  veya  $B(OH)_3$  ve metaborik asit için  $B_2O_3 \cdot H_2O$  veya  $HBO_2$  olarak formüle edilir [2].

Ortoborik asit ısıtıldığında en son ürün olarak  $B_2O_3$  yani bor oksit elde edilir. Eğer ortoborik asit  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde ısıtılırsa, bir mol su kaybederek,  $(HBO_2)$  metaborik aside dönüşür [3].

Metaborik asit 3 kristal şekline sahiptir. Borik asit  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye eşit yada ondan daha düşük bir sıcaklığa kadar ısıtılırsa, ilk ürün ortorombik  $HBO_2(III)$  ve borik asidin bir karışımıdır. Eğer dehidratasyon daha yüksek bir sıcaklığa kadar devam ettirilirse ürün monoklinik  $HBO_2(II)$  kristal yapısına dönüşür. Geleneksel ısıtma teknikleri kullanılarak yapılan ısıtmada  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkılırsa kübik  $HBO_2(I)$ ' in yoğun bir sıvı karışımı,  $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerine çıkılırsa  $B_2O_3$  elde edilir. Orto ve metaborik asit  $104\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$  arasında yüksek bir değişkenliğe sahiptir [3].

Ortoborik asit beyaz, triklinik bir şekle sahiptir. Normal erime noktası 171 °C olup yoğunluğu 1.52 g/cm<sup>3</sup>'dür [3]. Bor bileşiklerinin çoğunun hidrolizinin son ürünü olan borik asit, genellikle boraksın sulu çözeltisinin asitlendirilmesi ile elde edilir. Düzlemsel sıralı BO<sub>3</sub> birimlerine asimetrik hidrojen bağlarının katıldığı kristaller, beyaz, şeffaf ve kar tanesi yapısındadır [4].

Ortorombik HBO<sub>2</sub>, hidrojen bağlarıyla tabakalar içerisinde halka oluşturan trimerik B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> birimlerini içerir. Tüm B atomları oksijen atomu ile üçlü koordinasyon yapar. Monoklinik HBO<sub>2</sub>, B atomlarının bazılarının oksijen atomuyla dört koordinasyon yaptığı B<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O) zincirlerinden meydana gelir. Halbuki kübik HBO<sub>2</sub>, H bağlarıyla tetrahedral BO<sub>4</sub> gruplarının oluşturduğu kafes yapıya sahiptir [4].

Borun en temel oksidi olan bor oksit, kristallenmesi en zor maddelerden biridir. Erime noktası 450 °C ve kaynama noktası hemen hemen 2250 °C civarındadır. Daha önceleri sadece camsı formu bilinen bor oksit, genellikle borik asidin dehidratasyonu ile hazırlanmaktadır. Camsı formdaki susuz borik asit belli bir erime derecesine sahip değildir. Yaklaşık 325 °C' de yumuşamaya başlar ve 500 °C civarında tamamen akışkan hale gelir [4].

Normal kristal yapısının yoğunluğu 2.56 g/cm<sup>3</sup> olan bor oksit, oksijen atomlarının içerisine katılmış BO<sub>3</sub> gruplarının üç boyutlu ağını içerir, fakat 525 °C ve 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır. Kristal yapısı, düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO<sub>4</sub> gruplarından yapılır. Camsı halinin yoğunluğu 1.83g/cm<sup>3</sup> olan bor oksit, muhtemelen 6 üyeli (BO<sub>3</sub>) halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO<sub>3</sub> birimlerinin ağını içerir. Kristal yapı, yüksek sıcaklıklara gidildikçe düzensizleşmeye başlar ve 450 °C' nin üzerinde polar –B=O grupları oluşur [5].

Erimiş borik asit, renkli borat camlarının yapımında kullanılan birçok metal oksidi çözer. Bu yüzden onun en büyük endüstriyel uygulaması borosilikat camlarının çok yoğun bir biçimde kullanıldığı cam endüstrisidir [4].

### 1.3 Boratlar

Bor rezervi oluşumları; bor mineralleri, bunlardan elde edilen zenginleştirilmiş bor cevherleri boratlar, rafine ürünler bor bileşikleri ve bor ürünleri olarak adlandırılmaktadır. Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen ticari ürünlerin gruplandırılması konusunda literatürde kesin bir sınıflandırma bulunmamakla beraber aşağıdaki sınıflandırmayı yapmak mümkündür [6];

-Tabii Boratlar; tinkal, kolemanit, üleksit gibi konsantre bor cevherleri,

-Rafine Boratlar; tabii boratların rafinasyonu ya da kimyasal reaksiyonu ile elde edilen boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum perborat,

- Özel Bor Kimyasalları; elementel bor, bor karbür, bor halidler, inorganik boratlar, fluoroboratlar, borik asit esterleri, bor hidridler, organobor bileşikleri, bor-azot bileşikleri;

### 1.4 Boratlı Bileşikler

Tek bir oksijen atomunu paylaşan  $BO_3$  veya  $BO_4$  gruplarından oluşan dimer yapısındaki borat bileşiklerine pyro-borat, iki oksijen atomunu paylaşan  $BO_3$  veya ( $BO_3$  ve  $BO_4$ ) gruplarının halkalı ve zincir yapılı anyonları oluşturmasıyla meydana gelen borat bileşiklerine metaborat adı verilir.

İzole  $BO_3$  ve  $BO_4$  gruplarından oluşan monomer yapısındaki borat bileşiklerine ortoborat adı verilir.

Borat bileşiklerinin yapısal analizini anlamak için aşağıdaki bilgilere göz atmak gereklidir.

i) Borat bileşiklerinde bor atomu oksijen atomu ile üçlü veya dörtlü koordinasyonda bulunur.

ii) Tetrahedral bor atomunun toplam bor atomuna oranı, kation yükünün toplam bor atomuna oranına eşittir.

iii) Kristal yapılu boratlar polimerik veya monomerik yapıda olabilir. Monomer, dimer, trimer, tetramer, pentamer ve çok boyutlu ağların varlığı mevcuttur.

iv) Daha yüksek kristal boratlarda, temel yapı bor atomlarıyla oksijen atomlarının birbiri ile yer değiştirmesi ile oluşmuş altı atomlu bir halkadır.

v) Halkalar, sıfır, bir, iki veya daha muhtemelen üç tane tetrahedral bor atomu içerebilir.

vi) Trimetrik halkalar, daha yüksek polianyonları (tetramer ve pentamer) oluşturmak için tetrahedral bor atomlarından kırılabilirler.

vii) Polianyonlar; zincirleri, tabakaları ve üç boyutlu ağları oluşturabilmek için paylaşılmış ortak oksijen atomları ile birbirlerine bağlanırlar.

viii) Bazı nadir ve sentetik türleri içeren boratlar, karbonatlar ve silikatlar gibi sistemlerle yapısal benzerlik gösterirler [7, 8, 9].

Üç oksijen atomu ile bağ yapan bor içeren borat bileşikleri  $B(OR)_3$  şeklinde ifade edilirken  $B(OR)_4^-$  şeklindeki anyonlarda bor elementinin koordinasyon sayısının 4 olduğu görülür.

Bor  $BO_3^{-3}$  şeklinde ifade edilen borat anyonunun metallere tuz oluşturan formlarında bulunmakla beraber tourmaline gibi borosilikat minerallerinin kompleks bileşiklerinde silikat ile bir arada da bulunabilir.

Boratın bir çok formu bulunmaktadır. Nötrale yakın durumda olan borik asit  $H_3BO_3$  şeklinde yada daha doğru ifadeyle  $B(OH)_3$  formu bunların içinde en önemlisidir. Borik asit sulu ortamda hemen tetrahidroksiborata dönüşür. Borat konsantrasyonu 0.025 M'dan daha yüksek olduğunda ise poliborat anyonları oluşur.

Borik asit bir çok polimerik iyonun oluşumunda da kullanılır. Tetraborat ( $B_4O_7^{2-}$ ) en yaygın olanıdır. Hidrojen tetraborat iyonu ( $HB_4O_7^-$ ), pentaborat ve triborat iyonu kadar yaygındır.  $BO_2^-$  metaborat iyonu ise metaborat bileşikleri şeklinde çoğunlukla silikatlarla beraber bulunur.

### **1.5. Borat Bileşiklerinin Kullanım Alanları**

Borat bileşikleri doğrusal olmayan (nonlineer) optik materyal ve lazer materyali olarak bilinir [10]. Bu bileşikler üzerinde yapılan araştırmalar daha önceden elde edilemeyen dalga boyu ve güç özelliklerindeki lazer ışınlarının üretimini mümkün kılmıştır [11].

Tek renkli, oldukça düz, yoğun ve aynı fazda paralel dalgalar halinde yayılan, genliği yüksek, güçlü ışın demetine lazer adı verilir. Optik frekans bölgesi yaklaşık olarak  $10^{12}$  hertz ile  $3.10^{15}$  hertz arasında yer alır. Bu bölge kırmızı ötesi ışınlarını, görünür bölge ışınlarını ve elektromanyetik spektrumun morötesi ışınlarını kapsar [12].

Her elementin atom yapısında yalnız o elemente özgü olan elektron yerleşim düzeni vardır, yani o elementteki atomların elektronları kararlı yörüngeleri olan belli bir enerji düzeyinde bulunurlar. Yörüngelerinde kararlı olarak bulunan elektronların, dışarıdan gelen bir enerji ile uyarılıp bir üst yörüngeye çıkarak tekrar eski kararlı konumuna dönmesi sırasında aldığı enerjini dışarıya salma işlemi lazerin ana prensibini oluşturmaktadır. Eğer atom dalga boyu kendisine uygun düşmeyen bir ışık demeti ile uyarılmış ise enerjisini sürekli ışın şeklinde yayar; eğer kendisine tam olarak uygun düşen bir ışık demeti ile uyarılmış ise çok kısa bir sürede yerleştirildiği

ışık demeti ile aynı doğrultuda ve daha parlak bir ışık demeti şeklinde ışıdır, bu “bindirilmiş (yükseltilmiş ) ışıdır” olayıdır [12].

Bir bileşimin yapısındaki bor-oksijen grupları doğrusal olmayan etkinin gözlenebilmesi için önemli faktördür, buna katyonlar da etkide bulunur. Katyonlar içinde, alkali metal ve toprak alkali metaller, onların değerlik orbitalleri enerji seviyeleri nedeni ile en uygun olanlarıdır [13]. Nadir toprak metali iyonlarının, benzer koordinasyon yapısının yanında benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu çok iyi bilinir. Bu iyonlar kısmen yada tamamen diğer nadir toprak metali veya metal iyonları ile yer değiştirdiğinde istenilen özelliklerde NLO materyaller (nonlineer optik, doğrusal yapıda olmayan ışısal malzeme) elde edilmiş olur [14].

Geçiş metali içeren borat bileşikler katalitik aktivite, üstün manyetik davranış ve geri dönüşümlü Li-iyon kullanımı gibi önemli özelliklere sahiptirler [15]. Bunun yanında nadir toprak metali içeren borat bileşiklerinin yaygın kullanım alanları bulunmaktadır [11].

Günümüzde plazma gösteri panelleri, büyük televizyon gösterileri için kullanılan en iyi cihazlardan biridir. Bununla birlikte bu gösteri panellerinin ışıldaama etkinliği, zaman kararlılığı, yaşam süresi ve saflık performansı gibi özelliklerin iyileştirilmesi gereklidir [16].

Anorganik kökenli boratlı bileşiklerin, doğrusal olmayan (non-lineer) optik malzemelerin üretiminde kullanılması bu tip malzemelerin üzerindeki çalışmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur.  $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$  [17],  $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$  [18],  $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{Li}_2\text{AlBO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$  [19],  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  [20],  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [21],  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  [22],  $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [23] ve  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [24] bileşiklerinin, doğrusal olmayan optik malzemelerin üretiminde kullanıldıkları literatürde bildirilmektedir.  $\text{Cd}_3\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_4$  [25] ve  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  [26] bileşiklerinin de optik açısından bir çok kullanım alanının olduğu bilinmektedir.

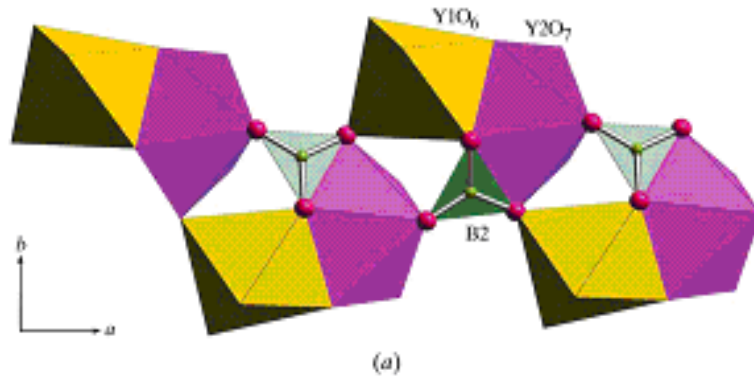
Lityum borat bileşiklerinin DNA ve RNA' nın jel elektroforezinde kullanıldığı ayrıca sodyum boratında lityum borata benzer özellikleri nedeniyle zaman zaman tercih edildiği literatürde dikkat çeken konulardandır [27].  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

bileşiminin ise endüstride piezoelektrik teknolojisi, akustik elektroniği ve doğrusal olmayan optik malzemelerde geniş bir uygulama alanının bulunduğu bilinmektedir [28].

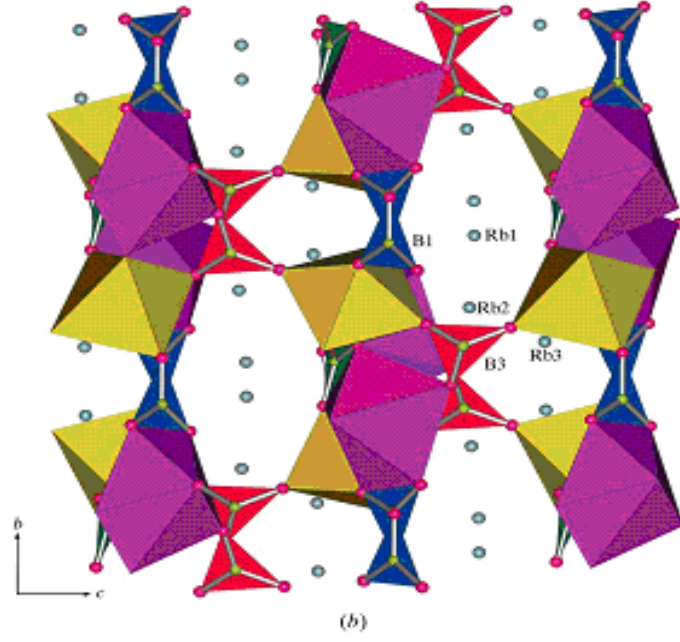
Boratlar kendilerine özgü kristal yapıları, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, mükemmel şeffaflık ve doğrusal olmayan özellikleri, iyi mekanik ve kimyasal parametrelere sahip olmaları nedeniyle yeni doğrusal olmayan optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında çarpıcı bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenlerle, son zamanlarda yapılan araştırmalar, boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde odaklanmıştır [11].

### 1.6 Ortoborathı bileşiklerle ilgili yapılmış çalışmalar

2007 yılında Gao ve Li  $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  tek kristal bileşimini sentezlemişlerdir. Çalışmalarında trirubidyum diitriyum triborat bileşiminin  $[\text{Y}_2\text{O}_{10}]$  dimerlerinin zig-zag şeklindeki halkalarını içerdiğini bu halkaların sadece bir tür bağımsız  $\text{BO}_3$  grubu tarafından desteklendiğini ve diğer 2 tür  $\text{BO}_3$  grubunda bu gruba karşıdan bağlandığını ifade etmişlerdir [29].

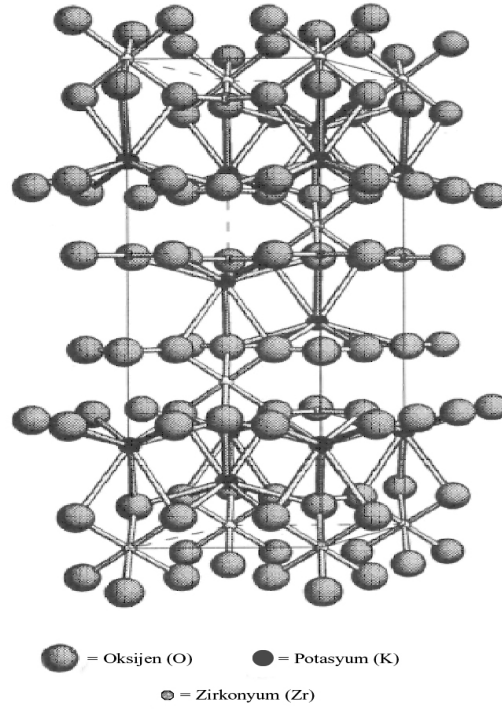


Şekil 1.1a  $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  kristalinin zig-zig yapısının şekli



Şekil1.1b  $Rb_3Y_2(BO_3)_3$  kristalinin a doğrultusu boyunca uzanan şekli

Keszler ve arkadaşları [30] yaptıkları çalışmada;  $K_2Ca(CO_3)_2$  (eitelite) ve  $Na_2Mg(CO_3)_2$  (buetschliite) mineralleri ile benzer kristal yapıda olan  $K_2Zr(BO_3)_2$  tek kristalini, KF,  $B_2O_3$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  bileşiklerinden katı-hal metodu ile elde etmişlerdir. Öncelikle 2 mol  $B_2O_3$ , 1 mol  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  toz karışımını hazırlayıp platin kroze aktardıktan sonra  $873 \text{ }^\circ K$ ' deki fırında yarım saat bekletip 4 mol KF ilave etmişler ardından  $1000 \text{ }^\circ K$ ' ye çıkıp 12 saat bekletmişlerdir. Oda sıcaklığına soğutulan son ürünü alıp toz haline getirdikten sonra potasyumun fazlasını ürünü su ile yıkayarak gidermişlerdir. X-ışını toz difraksiyon verilerini dikkate alarak kristal yapının hekzagonal (Şekil 1.2) olduğunu ifade etmişlerdir. Bileşiğe ait hücre parametreleri çalışmada  $a=5.283(8) \text{ \AA}$ ,  $c=17.518(2) \text{ \AA}$  ve  $Z=3$  olarak not edilmiştir.



Şekil 1.2.  $K_2Zr(BO_3)_2$  Bileşiğinin Kristal Yapısı

Miessen ve Hoppe çalışmalarında monoklinik yapıdaki  $Na_4Li_5(BO_3)_3$  bileşiğini renksiz- şeffaf ve prizmatik tek kristal olarak tarif etmişlerdir. Bileşiğin yapısını karakterize edip hücre parametrelerini  $a=12.388(5)$  Å,  $b=7.2963$  Å ,  $c=9.7383$  Å,  $Z=4$  olarak belirtmişlerdir [31].

Miessen ve Hoppe diğer çalışmalarında, monoklinik yapıdaki  $CsLi_5(BO_3)_2$  bileşiğini sentezleyip renksiz- şeffaf ve silindirik tek kristal olarak tarif etmişlerdir. Bileşiğin yapısını karakterize edip hücre parametrelerini  $a=11.795(2)$  Å,  $b=9.433(2)$  Å,  $c=8.096(3)$  Å ve  $Z=4$  olarak belirtmişlerdir [32].

Chen ve arkadaşları [33] trisodyum çinkopentaborat  $Na_3ZnB_5O_{10}$  bileşiğini katı- hal yöntemi ile  $750$  °C sıcaklıkta sentezleyip yapısal analizini tek kristal x-ışınları toz difraksiyonu ile yapmışlardır. IR spektrumu verilerine göre hem  $BO_4$  hem de  $BO_3$  grubunun varlığı tespit edilmiştir. Hücre parametreleri  $a=6.6725(7)$  Å,  $b=18.1730(10)$  Å,  $c=7.8656(9)$  Å,  $\beta=114.604(6)^\circ$ ,  $Z=4$  ve uzay grubu  $P2_1/n$  şeklinde verilmiştir.

Ortoborat yapısına sahip olan ve nadir toprak metali içeren  $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$  (Ln:Y, Gd) bileşiği geleneksel katı-hal reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak analitik saflıktaki  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  maddeleri kullanılmış olup uygun stokiometrik oranda hazırlanan karışım ezilip karıştırıldıktan sonra platin krozeğe aktarılmış ve  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat ısıtılmıştır. Yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan ürünün yapı analizi x-ışını toz difraksiyonu kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen ürün;  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ' in kristal yapısı, monoklinik olup, uzay grubu  $\text{P}2_1/\text{c}$ ' dir. Hücre parametreleri;  $a=6.5050(3)\text{ \AA}$ ,  $b=8.5172(1)\text{ \AA}$ ,  $c=12.0213(1)\text{ \AA}$  olup,  $Z=4$ ' dür [34].

Başlangıç maddeleri olarak  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bileşiklerinin stokiometrik orandaki karışımlarından hazırlanan, ortoborat yapısındaki  $\text{Li}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin kristal yapısı tek kristal x-ışını difraksiyonu kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşik monoklinik kristal yapısına sahip olup, uzay grubu  $\text{P}2_1/\text{c}$ ' dir. Hücre parametreleri  $a=8.724(2)\text{ \AA}$ ,  $b=6.425(2)\text{ \AA}$ ,  $c=10.095(2)\text{ \AA}$  ve  $\beta=116.85(2)^\circ$  olup,  $Z=4$ ' dür [35].

Ortoborat yapısındaki bir diğer bileşik  $\text{Na}_3\text{Sm}(\text{BO}_3)_2$ , geleneksel katı-hal yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bileşikleri kullanılmıştır. Stokiometrik oranlarda hazırlanan karışım bir agad havanda ezilip karıştırıldıktan sonra platin krozeğe aktarılmıştır.  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 saat ısıtıldıktan sonra ürün tekrar ezilmiş ve  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat tutulmuştur. Yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan ürünün yapı analizi tek kristal x-ışını toz difraksiyonu ile yapılmıştır. Ürünün kristal yapısı ortorombik olup uzay grubu  $\text{Amm}2$ ' dir. Hücre parametreleri  $a=5.0585\text{ \AA}$ ,  $b=11.0421\text{ \AA}$  ve  $c=7.0316\text{ \AA}$ ' dur [36].

$\beta$ -  $\text{Ba}_3\text{YB}_3\text{O}_9$  bileşiği de ortoborat yapısında olup, geleneksel katı- hal yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  den 1:6:6 mol oranında hazırlanan karışım,  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 saat ısıtıldıktan sonra,  $1140\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 40 saat tutulmuştur. Ürüne ait toz x-ışını difraksiyon verileri kristal yapının hegzagonal, uzay grubunun  $\text{R}-3$  olduğunu göstermiştir. Hücre parametreleri  $a=13.0441(1)\text{ \AA}$ ,  $c=9.529(1)\text{ \AA}$  olup,  $Z=6$ ' dır [37].

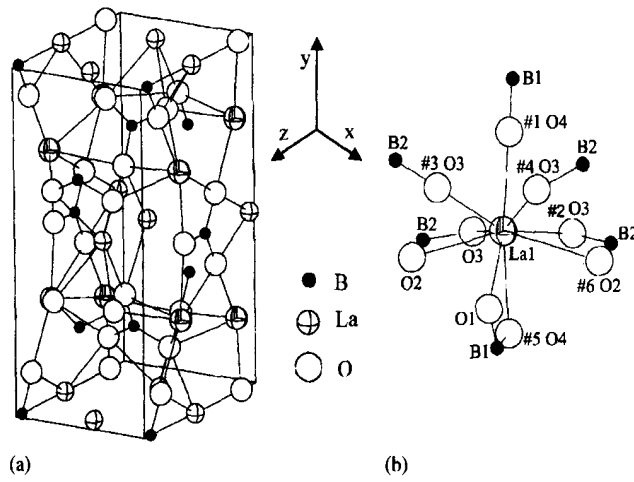
Ortoborat bileşiklerinden olan ve nadir toprak metali içeren  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  bileşiği geleneksel katı-hal reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak analitik saflıktaki  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  maddeleri kullanılmış, hazırlanan katı karışımı  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 saat ısıtıldıktan sonra  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat bırakılmıştır. Yavaş bir şekilde oda sıcaklığına soğutulan ürünün yapı analizi X-ışını toz difraksiyonu ile yapılmıştır. Elde edilen bileşik hekzagonal kristal yapısında olup uzay grubu  $P6_3mc$ ' dir. Hücre parametreleri ise  $a=10.531(3)\text{ \AA}$ ,  $b=6.4077(1)\text{ \AA}$ , olup,  $Z=2$ ' dir [38].

$\text{CsBaB}_3\text{O}_6$  bileşiği katı-hal yöntemi ile  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de tek kristal olarak sentezlenmiş flux metodu ile CsF kullanılarak elde edilen bileşiğin kristal yapısı trigonal olup uzay grubu  $P321$  olarak belirlenmiştir. Hücre parametreleri  $a=12.469(3)\text{ \AA}$ ,  $c=7.444(3)\text{ \AA}$  olup,  $Z=6$  olarak belirlenmiştir [39].

Literatürde  $\text{BaO-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  başlangıç maddeleri kullanılarak  $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği flux metodu ile büyütülerek tek kristal olarak elde edilmiştir. Ancak yapı tayini yapılamamıştır. Bu nedenle Kappa CCD difraktometresi ile XRD verileri toplanmış ve trigonal simetride uzay grubu  $R3c$  (no. 161) olarak belirlenmiştir. Hücre parametreleri  $a = b = 5.167(1)\text{ \AA}$  ve  $c = 33.913(7)\text{ \AA}$ ;  $Z = 6$  şeklinde tespit edilmiştir. Yapı dolomanit yapısına benzer olup  $c$  eksenine boyunca Ba ve Zr atomları karşılıklı olarak yerleşmiştir.  $\text{BO}_3$  grupları ise bunlardan bağımsız olarak yapıya yerleşmiştir.  $\text{BaO}_6$  and  $\text{ZrO}_6$  oktahedral yapısı köşelerinden bağlanarak yapıya girmiş ve her bir Ba(Zr) oktahedronuna altı Zr(Ba) ve altı  $\text{BO}_3$  grubu bağlanmıştır [40].

Smith ve Koliha tarafından su içermeyen merkezi olarak simetrik olmayan  $\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği tek kristal olarak elde edilmiş ve kristal yapısının ortorombik olduğu belirlenmiştir. Kristalin hücre parametreleri  $a=15.068(2)\text{ \AA}$ ,  $b=8.720(2)\text{ \AA}$   $c=10.128(3)\text{ \AA}$  olarak  $Z$  değeri 8 uzay grubu ise  $Pca2_1$  olarak tespit edilmiştir. Kristal yapı tarif edilirken tetrahedral  $\text{ZnO}_4$  ve üçgen  $\text{BO}_3$  tabakalarının  $90^\circ$  lik açıyla bir oksijeni ortak kullandıkları belirtilmiştir [41].

$\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  kristali doğrusal olmayan optik borat kristali olup  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{H}_3\text{BO}_3$ - $\text{NaF}$  bileşiklerinin flux olarak kullanıldığı çözeltide tohumlama ile kristal büyütme (Top-Seeded Solution Growth) metodu ile büyütülerek elde edilen bir yapıdır (barshaped kristali). Infrared spektrumundan  $\text{BO}_3$  grubunun varlığı belirlenmiş olup elde edilen doğrusal olmayan optiksel borat kristalin (NLBO), KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) kadar optik harmonik etkisinin olduğu belirlenmiştir [42].



Şekil 1.3a  $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$  Bileşiğinin Kristal Yapısı

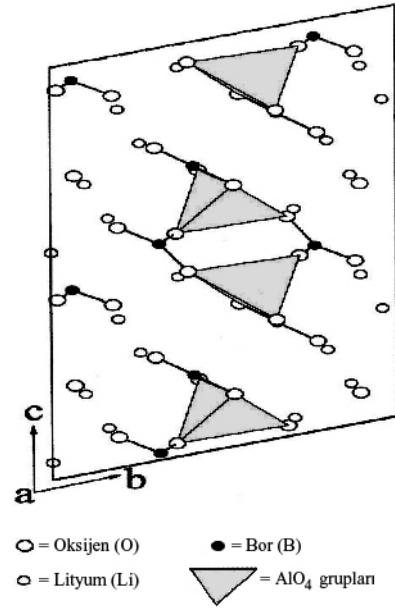
Şekil 1.3b  $\text{LaO}_9$  Gruplarının Yapısı

Her biri diğerinden oldukça uzak ve zayıf elektrostatik etkileşim ile karakterize edilmiş, birbirine paralel tabakalardan oluşan tek kristal  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  bileşiği Baumer ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Kristalin bir tabakasının beş açılı polihedraldeki çok uzun Li-O bağları ve onlara köprü olan Y-O bağları ile oluştuğu belirlenmiştir.  $\text{Li}_6\text{YB}_3\text{O}_9$  yapısında oda sıcaklığında plastik deformasyonun olmayışının sebebinin ise oksijen iyonlarıyla ilgili olduğu düşünülmüştür [43].

Yüksek kalitede  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  tek kristalinin çapında 30 mm'ye kadar boyunda ise 40 mm'ye kadar büyüme Czochralski tekniği ile platin krozede gerçekleştirilmiştir. Büyüme [122] doğrultusu boyunca gerçekleşmiştir. Bazı kristallerde gözlenen makro düzeydeki kusurlar ve  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  sistemindeki

fazın yapısı incelenmiş ve tartışılmıştır. Kristalin hücre parametreleri  $a=7.283 \text{ \AA}$ ,  $b=16.639 \text{ \AA}$   $c=7.747 \text{ \AA}$ ,  $\beta=105.36^\circ$  olarak tespit edilmiş monoklinik yapıda  $P2_1/c$  uzay grubuna ait olduğu ifade edilmiştir. Çalışmada  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  ve  $\text{Li}_6\text{Ho}(\text{BO}_3)_3$  bileşiklerinin yapısal olarak çok benzer olduğundan da bahsedilmiştir [44].

$\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$  bileşiği katı-hal reaksiyonu ile Chen ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [45]. Kristal yapı bileşiğin çözeltilisinden alınan tek kristalin X-ışını toz kırınımı verilerinden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Triklirik yapıdaki kristalin hücre parametreleri  $a=4.876(8) \text{ \AA}$ ,  $b=6.191(16) \text{ \AA}$   $c=7.910(20) \text{ \AA}$  olarak  $\alpha=74.46(18)^\circ$ ,  $\beta=89.44(17)^\circ$ ,  $\gamma=89.52(18)^\circ$ , uzay grubu ise  $P1$  olarak tespit edilmiştir [45].



Şekil 1.4  $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$  Bileşiğinin Kristal Yapısı

$\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}$  bileşiği Kesler ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş olup tek kristal x-ışını toz difraksiyonu metodu ile kristal yapı analiz edilmiştir. Bileşik monoklinik olup uzay grubu  $P2_1/m$  olarak verilmiştir. Hücre parametreleri ise  $a=4.414(1) \text{ \AA}$ ,  $b=14.576(2) \text{ \AA}$   $c=6.697(2) \text{ \AA}$  olup,  $Z=2$  olarak belirlenmiştir [46].

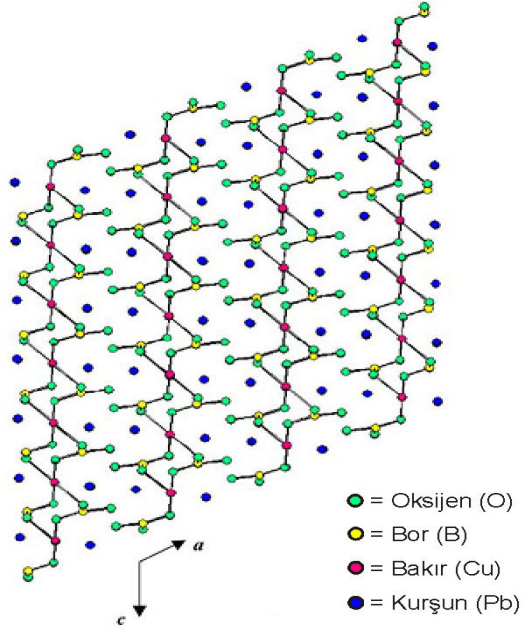
CaYBO<sub>4</sub> Zhang ve arkadaşları tarafından XRD bilgileri kullanılarak Rietveld metodu ile karakterize edilmiş warwickite mineraline benzer olan bileşiğin hücre parametreleri a=10.4354(3) Å, b=9.6126(2) Å, c=3.5880(1) Å olup, Z=2 şeklinde tarif edilmiştir [47].

SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> formülüne sahip yeni ortoborat yapısı Keszler ve arkadaşları tarafından sentezlenmiş ve tek kristal x-ışını kırınımı yöntemi ile yapısı tayin edilmiştir. Hücre parametreleri a=8.995(1) Å, c=6.649(1) Å şeklinde olan kristalin Z değeri ise 4 olarak belirlenmiştir [48].

SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin başka bir çalışmada x-bandı ESR spektrumu tarif edilmiştir. Çalışmada 14 °K'e kadar maximum büyüme olduğu ve bunun sebebinin de antiferromanyetik özelliğin düzensiz değişimlerinin azalmasından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir [49].

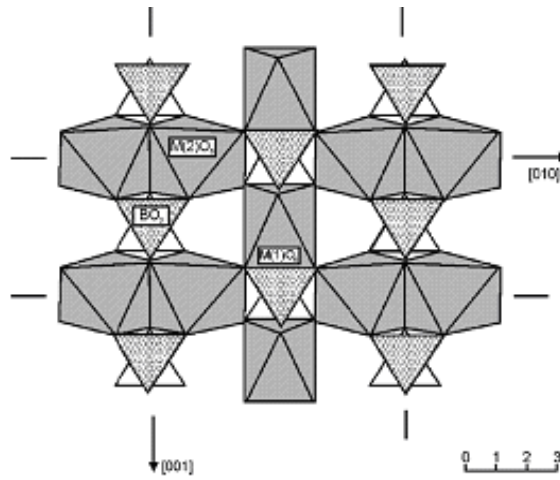
SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bileşiği tek kristal x-ışını toz kırınımı metodu ile Lucas ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir. Bileşik trigonal sistemde kristallenmiş uzay grubu R3c, Z=6 hücre parametreleri a=4.893(1) Å and c=47.78(1) Å olarak ifade edilmiştir. Al ve B atomları tetrahedral yapıda ve üçlü oksijen koordinasyonunda yer almışlardır [50].

Flux yöntemiyle başlangıç maddelerinin oksitleri kullanılarak elde edilen Pb<sub>2</sub>CuB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bileşiği monoklinik olarak kristallenmiş ve hücre parametreleri a= 5.631(6) Å, b=8.7928(9) Å, c=6.2025(6) Å olup, β=115.70(10) Å ve Z=2 olarak belirlenmiştir. Pan ve arkadaşları tarafından elde edilen bu tek kristalin uzay grubu P2<sub>1</sub>/c olarak verilmiştir. Yapı iki boyutta karakterize edilebilmiştir. Bunlardan biri dikdörtgen CuO<sub>4</sub> grubu sayesinde diğeri ise üçgen BO<sub>3</sub> grupları sayesinde yapılmıştır [51].

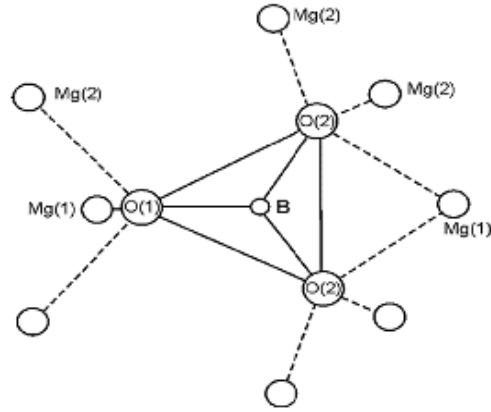


Şekil 1.5  $Pb_2CuB_2O_6$  Bileşiğinin Kristal Yapısı

$Co_2Ni(BO_3)_2$  bileşiği hidrotermal ve katı-hal reaksiyonları ile saf olarak sentezlenmiş ve x-ışını toz kırınımı ile yapısal olarak analiz edilmiştir. Çalışmada bileşiğin  $M_3(BO_3)_2$  ( $M = Mg, Co$  ve  $Ni$ ) bileşiği ile kristal yapısının eş yapılı olduğu ve katoite yapısına benzer bir biçimde kristallendiği belirtilmektedir [52].



Şekil 1.6 [001] Düzlemi boyunca  $M_3(BO_3)_2$  ( $M = Mg, Co$  ve  $Ni$ ) Bileşiğinin Kristal Yapısı



Şekil 1.7 Katoite Kristal Yapısında  $\text{BO}_3$  Koordinasyonu

Pyroborat yapısındaki  $\text{BaCuB}_2\text{O}_5$  bileşiği,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  başlangıç maddelerinden yola çıkılarak, hekzan ortamında, geleneksel katı-hal reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir. Elde edilen ürünün x-ışını toz difraksiyonu analizi, kristal yapının monoklinik, uzay grubunun  $C_2$  olduğunu göstermiştir. Bileşiğe ait hücre parametreleri;  $a= 6.485(1) \text{ \AA}$ ,  $b=9.165(1)\text{\AA}$ ,  $c=3.971 \text{ \AA}$  olup,  $Z=2'$  dir. Kristal yapıyı, sonsuz iki boyutlu tabakaları oluşturmak için birbirine bağlanan  $\text{B}_2\text{O}_5$  ve  $\text{CuO}_4$  grupları ile tabakalar arasındaki Ba atomları oluşturmaktadır [53].

### 1.7 YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ) Tipindeki Bileşiklerin Kristal Sistemlerinin Özellikleri

Bir kimyasal reaksiyon ile elde edilen yeni bileşiğin kristal yapısını aydınlatmak için bileşiğe ait x-ışını toz kırınımı verilerini incelemek ve ilgili piklerin tamamını indekslemeye katmak gereklidir. Bunun için aynı kristal sistemde formül olarak birbirine benzer önceden indekslenmiş maddeleri bulmak ve incelemek faydalı olacaktır. Bu yolla yeni maddenin hücre parametreleri daha kolay tespit edilecek ve sentezlenen maddenin literatürdeki maddelerle kristal yapı benzerlikleri ortaya çıkacaktır.

Alkali metal borat, alkali metal ve geçiş metali içeren borat bileşiklerinin kristallenmeleri ile ilgili olarak literatür incelendiğinde yeni maddelerin benzer yapıları olduğu düşünülen kristaller ile tanımlanmaya çalışılması, borat bileşiklerinin kristal yapı tayini üzerinde çalışan araştırmacılar için oldukça önemlidir.

Borathlı bileşiklerle ilgili literatür bilgilerinden de görülebileceği gibi, çift metal borat bileşiklerinde en sık rastlanan kristal sistem ortorombik sistemdir. Ortorombik sistemde kristallenen borathlı bileşiklerin hücre parametreleri ise yüksek sıcaklık süper iletkenlerinin hücre parametreleri ile benzerlik göstermektedir. Bazı borathlı bileşiklerin hücre parametreleri, uzay grupları ve kristal sistemleri Tablo 1.1’ de gösterilmiştir.

Tablo 1.1 Bazı Borathlı Bileşiklerin Kristal Yapıları, Hücre Parametreleri ve Uzay Grupları

Bileşik	Kristal Yapısı	Hücre Parametreleri	Uzay Grubu
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> [54]	Ortorombik	a=8.444 Å, b= 7.378 Å c=11.9155 Å	Pna2 <sub>1</sub> (33)
NaLi <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> [55]	Monoklinik	a=9.507 Å, b=12.03 Å c=4.930 Å	P2 <sub>1</sub> /n (14)
KB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> [56]	Ortorombik	a=7.420 Å, b=11.69 Å c=14.420 Å	Pbca (61)
CsB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> [57]	Ortorombik	a=8.697 Å, b=8.341 Å c=21.410 Å	Pbca
RbB <sub>5</sub> O <sub>8</sub> [58]	Ortorombik	a=7.553 Å, b=11.857 Å c=14.813 Å	Pbca

Bednorz ve Müller [59] tarafından bulunan yüksek sıcaklık süper iletkenleri (YBCO), YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (x<7) genel formülüyle tanımlanmış olup bazı süper iletken maddelerin hücre parametreleri, uzay grupları ve kristal sistemleri Tablo 1.2’ de gösterilmiştir.

Tablo 1.2 Bazı Süper İletken Malzemelerin Kristal Yapıları, Hücre Parametreleri ve Uzak Grupları

YBCO Bileşiminin Formülü	YBCO Bileşiminin Kristal Yapısı	YBCO Bileşiminin Hücre Parametreleri	YBCO Bileşiminin Uzak Grubu
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6</sub> [60]	Tetragonal	a=3.86424 Å c=11.9155 Å	P4/mmm (123)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.5</sub> [61]	Ortorombik	a=3.834 Å, b=3.878Å c=11.74(1)Å	Pmmm (47)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> [62]	Ortorombik	a=3.8178(1) Å, b=3.8845(1)Å c=11.6817(3) Å	Pmmm (47)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> [60]	Ortorombik	a=3.8249Å, b=3.8938Å c=11.5017 Å	Pmmm (47)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> [60]	Ortorombik	a=3.86479 Å, b=3.86485Å c=28.0587 Å	Ammm (65)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub> [63]	Ortorombik	a=3.8386(5) Å, b=3.8689(5)Å c=27.201(6) Å	Ammm (65)
Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> YO <sub>7-x</sub> [64]	Ortorombik	a=3.849 Å, b=3.933Å c=11.743 Å	

YBCO malzemelerinin polikristal pelletleri oksijen atmosferinde yaklaşık 900 °C' de başlangıç maddelerinin oksitlerinden katı-hal reaksiyonu ile kolayca elde edilebilir. Polikristallerle ilgilenen birkaç araştırmacı pelletlerden alınan yaklaşık 0.1mm büyüklüğünde ince şeffaf kristallerden bahsetmektedir. Tek kristallerin büyüklüğü yüksek sıcaklık süper iletkenlerinin yapısına ait özelliklerin incelenmesinde çok önemlidir. Süper iletken malzemelerde neredeyse hiç elektriksel direnç yoktur. Dolayısıyla elektrik akımı bir süper iletkenden hiç enerji kaybına uğramadan akabilir. Bu tür malzemelerin yüksek teknolojide önemli uygulamaları vardır. Bunlardan başlıcaları, raylara değmeden havada giden trenler, tıbbi tanı için magnetik rezonans görüntüleme sistemleri (MRI) ve yüksek enerji fiziğinde parçacık hızlandırıcılarıdır.

## 1.8. Katı-Hal Sentez Yöntemi

Son yirmi yıl için yeni bir metot olan katı-hal sentez metodu sentezi mümkün olmayan birçok bileşimin elde edilmesinde çok önemli bir rol oynamıştır. Alkali, toprak alkali metal gruplarının oksit [65-69], sülfid [67-72] nitrit [73-79], fosfit [80-82], arsenid [81], tellürid [67], antimonid [81], karpit [83-84], silisid [85], borid [79-86-93], aluminid [88] formlarını içeren bileşiklerinin oluşması bu yolla sağlanmıştır. Bunlara ilaveten nanokristaller [90-91], nanotüpler [89], ve yüksek yüzey alanına sahip materyallerde[92] üretilenmiştir.

Genellikle ekzotermik reaksiyon olan katı-hal reaksiyonları giriş kimyasalları ve ürünler arasındaki serbest enerjinin farklı olmasından meydana gelir [93]. Katı-hal sentez metodunun başlıca önemli basamaklarını sayacak olursak;

- i) Uygun başlangıç maddelerinin seçimi,
- ii) Başlangıç maddelerinin tartımı,
- iii) Başlangıç maddelerinin havanda toz haline gelecek biçimde homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice karıştırılması,
- iv) Uygun krozenin seçimi,
- v) Isıtma işleminin gerçekleştirilmesi,
- vi) Soğutma işleminin gerçekleştirilip ürünün x-ışını toz difraksiyonu için havanda ezilerek toz haline getirilmesi şeklinde sıralanabilir [94].

Özetle katı-hal sentezi diğer geleneksel metotlarla elde edilmesi güç olan maddelerin sentezinde en etkili metotlardan biridir [95].

## 1.9. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntemde, olağan koşullarda çözülmeyen materyalleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sulu çözücüler

ve mineralleştiriciler kullanılır. Bu şekilde kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici, yüksek çözünürlük bölgesinden düşük çözünürlük bölgesine materyalin geçişine yardım eden sıcaklık eğilimidir [96].

Özellikle tek kristal bileşikleri sentezlemek için hidrotermal sentez mükemmel bir yöntemdir. Bu metotla sentezlenmiş bir çok kromat, fosfat, borat ve borfosfat tek kristal bileşikleri vardır [97].

### **1.10. Büyütme (Growth) Yöntemi**

Bu metot çok uzun zamandan beri sentezi güç olan bileşiklerin elde edilmesinde kullanılan en etkin metotlardan biridir. Metodun prensipleri çözelti büyütme olayından temelinde çok da farklı sayılmaz. Farklı olduğu düşünülen noktalar; Sıcaklığın daha yüksek olması ve çözücünün erime sıcaklığı ile ilgili olmasıdır. Bazı metallerin oksitleri, hidroksitleri ve tuzlarının çözücü olarak kullanıldığı bu metot da viskozitesi düşük olan ve düşük sıcaklıkta eriyen çözücüler seçildiğinde büyüme daha çok, kristallenme de maksimum olmaktadır [98].

Tek kristal büyütme madde biliminin gelişiminde uzun zamandan beri çok önemli rol oynamaktadır. Sürekli gelişmekte olan bu teknik tepkime mekanizmalarının esasını mikroskopik açıdan anlamaya yardımcı olmaktadır [99].

Kristal büyütme yöntemlerinden ilk olarak kullanılan yöntem katı-katı dönüşümü (Solid- Solid Transformation) yöntemidir. Bir çok kristalin sinterleşme yoluyla hazırlanmasında kullanılan işlemler dizisini kapsar.

Erime noktasında ve faz dengesinde iken çoğunlukla tercih edilen kristal büyütme işlemlerinden biri ise eriterek büyütme (Melt Growth) yöntemidir. Prensip olarak en basit haliyle yavaş yavaş soğutma işlemidir. Bu işlem oldukça başarılı bir şekilde bilim adamları tarafından kullanılabilir. Çözelti büyütme (Solution Growth=Hydrothermal Growth) yönteminde ise önemli olan reaktif olmayan çözücü kullanarak işlemi yürütmektir.

### 1.11. X-Işını Difraksiyonu ile Kristal Yapı Tayini

Kırınım olayı, aralarındaki uzaklık  $d$  olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Nitel ve nicel analizlerinde kullanılır. Ayrıca kristal yapı çözümü ve arıtımı için de kullanılmaktadır. Bragg yasasının sağlanması için kullanılan fotonların dalga boyunun atomlar arası uzaklıklara yakın olması gerekir. x-ışınlarının dalga boyu bu aralıkta olduğu için kristal yapı analizleri için uygundur.

Katıların % 95' i kristal olarak tarif edilebilir. x- ışınları bir kristale ulaştığında kırınım olayı gerçekleşir. 1919 yılında A.W.Hull "A New Method of Chemical Analysis" isimli çalışmasında her kristalin kendine özgü bir x-ışını kırınımının olacağını belirtmiştir.

X -ışını kırınımı saf maddeler için parmak izi gibidir. Ancak polikristalin fazların tanımlanması ve karakterizasyonu için de çok idealdir. Günümüze kadar yaklaşık yüzbin inorganic, kırkbin organik olmak üzere tek kristal ve tek faz bileşikler bu metodla analiz edilmiş ve ilgili veriler kayıt altına alınmıştır. Bu araştırma ve hesaplama prosedürleri bir örnekteki bileşikleri tanımlamada kullanılır. Dahası elde edilen toz difraksiyon deseni örnekteki her bir fazın miktarı hakkında da önemli bilgi verir.

Bilinmeyen bir bileşiğin kristal yapı tayini üç basamakta yapılır.

- i) İlk olarak maddenin x-ışını analizindeki "d" değerlerine ve şiddetlerine bakılarak, kristal yapının yedi ana kristal yapıdan hangisine ait olduğu hakkında bir varsayım yapılır. Daha sonra deneysel d değerlerinin ışığında, seçilen bir kristal sistemi için uygun Miller düzlemleri belirlenir. Belirlenen her bir miller düzlemi için  $\sin^2\theta$  değeri hesaplanır. Eğer seçilen kristal sistemi, gerçekten bilinmeyen kristal yapıya ait ise, o zaman hesaplanan  $\sin^2\theta$  ile deneysel olarak ölçülen "d" değerlerinden elde edilmiş olur. Bu yapılan işleme indeksleme adı verilir. İndeksleme işlemi sonucunda birim hücrenin boyutları ve açıları belirlenmiş olur.

- ii) Bilinmeyen kristal yapının yoğunluğu çeşitli yöntemler ile hesaplanır. Bundan yararlanılarak, numunenin bileşimi ve birim hücredeki atomların sayısı hesaplanır.
- iii) En son olarak atomların birim hücre içindeki pozisyonları difraksiyon çizgilerinin bağıl şiddetlerinden yola çıkılarak belirlenir. Böylece bilinmeyen bir kristal yapı çözümlenmiş olur.

### **1.12 Çalışmanın Amacı**

Borun insan hayatı için önemi her geçen gün artmaktadır. Gelişen bilim ve teknoloji sayesinde borun kullanım alanları gitgide genişlemekte ve Teknolojiye yatırım yapan ülkeler, bor üzerine yaptıkları araştırmaları yoğunlaştırmaktadır. Diğer elementlere olan yüksek kimyasal ilgisi nedeniyle doğada serbest halde bulunmayan bor'un meydana getirdiği minerallerin, çok eski tarihlerden beri tanındığı ve kullanıldığı bilinmektedir. Ülkemizin bor rezervlerinin zengin olması sebebiyle, bor katkılı teknolojik yeni tip malzemelerin sentezlenmesi, endüstriyel ve teknolojik kullanım açısından ülke ekonomisine çok büyük faydalar sağlayacaktır. Çalışmamızda kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çokça önemi olan alkali metal (Li, Na, K, Rb, Cs) ve geçiş metali içeren (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, Y) veya nadir toprak metali içeren ( La, Nd ) boratlı bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmış bunun için sentez yöntemi olarak geleneksel katı-hal sentezi, hidrotermal sentez yöntemleri kullanılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Kimyasallar

Reaksiyonda başlangıç maddesi olarak  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck, Fluka, Sigma Aldrich firmalarından temin edilmiş olup, analitik saflıktadırlar.

### 2.2 Kullanılan Cihazlar

Katı-hal reaksiyonları için en fazla  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkabilen Protherm PLF 120/10 marka kül fırını kullanılmıştır. Hidrotermal reaksiyonlar 45-100 ml' lik iç hacme sahip, içi teflon dışı çelik kaplı kaplar kullanılarak, en fazla  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye çıkabilen Binder ED 53/E2 marka etüvde yapılmıştır. x-ışını toz difraksiyon çekimleri homojenize edilen toz karışımdan elde edilen pelletlerle  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda$ :  $1.54059\text{ \AA}$ ,  $30\text{Ma}$ ,  $40\text{Kv}$ ) radyasyonunda çalışan X-Pert Pro marka cihazdan alınmıştır. Infrared spektrumları, KBr pelletleri hazırlanarak  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  ışın bölgesinde çalışan Perkin Elmer BX-2 marka FTIR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Ürünlere ait termogravimetrik ve diferansiyel termal analizler oksijen ortamında Perkin Elmer/ Diamond TG/DTA Ve Netzsch STA 409 marka cihazlardan elde edilmiştir.

## **2.3 Yöntem**

### **2.3.1 Katı- Hal Yöntemi**

Başlangıç maddeleri hedeflenen bileşiğinin stokiyometrik oranına uygun olarak toplam 10 gram olacak şekilde tartılmış ve tartılan maddeler havanda iyice ezilerek öğütülmüştür. Öğütülerek hazırlanan homojen karışım platin krozeye aktarılmıştır. Platin kroze kül fırına konulmuştur. Uygun artış oranında fırının sıcaklığı önce karışımı kalsine etmek için 450 °C'ye ayarlanmış ve 4 saat bu sıcaklıkta bekletilmiş daha sonra 700-1200 °C arasındaki sıcaklıklara çıkılarak 24-48 saat arasındaki sürelerde ısıtılmıştır. Son adımda fırın uygun azalış oranında oda sıcaklığına soğuyacak şekilde ayarlanmıştır.

Elde edilen ürünler tekrar havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Elde edilen ürünler saf sıcak su ile yıkanmış ve 60-70 °C' de 5 saat kurutulmuştur. Numuneler XRD, IR, TG/DTA çekimlerinin yapılması için desikatörde muhafaza edilmiştir.

### **2.3.2 Hidrotermal Yöntem**

Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine uygun stokiyometrik oranlarda toplam 2 gr olacak şekilde tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilmiş ve homojen karışım haline getirilmiştir. Karışım teflon otoklava aktarılmıştır. Otoklavın doluluk oranı %60' ı geçmeyecek şekilde saf su ilave edilmiştir. Hazırlanan otoklav sıkıca kapatılarak etüve yerleştirilmiştir. Etüvde 240 °C de bir hafta bırakılmıştır. Deney sonunda oluşan malzeme sıcak su ile yıkanmış ve 70 °C' de 4 saat süre ile kurutulmuştur. Ardından x-ışınları toz kırınımı çekimleri yapılmıştır.

### 2.3.3 Bor Analizi ve Yoğunluk Tayini

Elementel bor analizi, yüksek algılama gücüne sahip azomethine-H spektrokimyasal metod kullanılarak [100, 101], Dr. Lange Cadas 2800 spektrofotometresinde, yapılmıştır. Yöntemin içeriği referans edilmiş makalelerde ayrıntılı bir şekilde anlatılmaktadır. Bu metotta borat anyonları, azomethine-H maddesi ile fotometrik olarak algılanabilen sarı renkli bir kompleks oluşturmaktadır. Bu işlem için standart bir kit, ( LCK307 Bor, 0.05-2.5mg/L, Hach Lange firmasından temin edilmiş GmbH Willstätterstr, 11, 40549 Düsseldorf/Germany) kullanılmıştır. Tayini yapılacak numune uygun miktarlarda tartılıp uygun çözücülerde çözülmüş, örnek içindeki bor konsantrasyonu 0.05-2.5 mg/L arasında kalacak şekilde uygun seyreltme işlemleri yapılmıştır. Standart kitler kullanılarak, tayini yapılacak örnek içindeki bor derişimi daha önceden hazırlanmış köre karşı spektrofotometrede ölçülmüştür. Matematiksel dönüşümler kullanılarak bir mol ürün içerisinde kaç mol bor bulunduğu belirlenmiştir.

Deneysel ürünlerin yoğunluk tayini, sıvı faz olarak toluenin kullanıldığı piknometre yardımıyla ölçülmüş ve gerekli hesaplamalar yapılarak yoğunluk  $g/cm^3$  cinsinden belirlenmiştir.

### 2.3.4 İndeksleme Programı

Rafine edilmiş (istatistiksel hata oranı göz önüne alınarak hesaplanmış) birim hücre parametreleri E.Wu [102] tarafından yazılmış POWD (İnteraktif toz difraksiyon verileri yorumlama ve indeksleme programı) programı kullanılarak indeksleme işlemi yapılmıştır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Katı- Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler

##### 3.1.1 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / M(III)/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ( M (III): Fe, La, Nd, Y, Cr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.1 Li/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-1a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-2	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_6\text{Fe}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:5	1000 °C-36saat	$\text{Li}_2\text{FeB}_5\text{O}_{10}$

Tablo 3.2 Li/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	6:1/2:3	800 °C-36saat	$\text{Li}_{12}\text{Nd}(\text{BO}_4)_3$
KF-5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_9\text{Nd}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-5a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_9\text{Nd}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-6	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_6\text{Nd}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-6a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_6\text{Nd}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-7	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Nd}_4(\text{BO}_4)_3$
KF-7a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Nd}_4(\text{BO}_4)_3$
KF-8	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1/2:2	1000 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$

Tablo 3.3 Li/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-9	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_9\text{Cr}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-10	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_6\text{Cr}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-11	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1/2:3	700°C-36saat	$\text{Li}_6\text{Nd}(\text{BO}_3)_3$
KF-12	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700°C-36saat	$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{BO}_3)_3$

Tablo 3.4 Li/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-13	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_9\text{Y}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-13a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_9\text{Y}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-14	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_6\text{Y}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-14a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_6\text{Y}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-15	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Y}_4(\text{BO}_4)_3$
KF-15a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-16	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	800 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-16a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-17	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:1/2:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

### 3.1.2 $\text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{M(IV)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ ( M (IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.5 Li/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-18	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	700 °C-36saat	$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-18a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	800 °C-36saat	$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-18b	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	900 °C-36saat	$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-18c	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	950°C-36saat	$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-18d	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	1000°C-36saat	$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-18e	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	1100 °C-36saat	$\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$

Tablo 3.6 Li/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-19	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	5/2:1/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_5\text{Mn}(\text{BO}_3)_3$
KF-19a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	5/2:1/2:3	1000 °C-36saat	$\text{Li}_5\text{Mn}(\text{BO}_3)_3$
KF-20	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{LiMn}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-21	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700 °C-36saat	Li-Mn-B-O
KF-22	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	7/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_7\text{Mn}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-23	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	11/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_{11}\text{Mn}(\text{BO}_4)_3$

Tablo 3.7 Li/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-24	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	1000 °C-36saat	$\text{Li}_2\text{Ti}(\text{BO}_3)_2$
KF-25	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	11/2:1/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_{11}\text{Ti}(\text{BO}_4)_3$
KF-26	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	7/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_7\text{Ti}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-27	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:3/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_3\text{Ti}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-28	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{LiTi}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-28a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:1:3	1000 °C-36saat	$\text{LiTi}_2(\text{BO}_3)_3$

### 3.1.3 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / M(V) / $\text{H}_3\text{BO}_3$ ( M (V): V ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.8 Li/V/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-29	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_4\text{V}(\text{BO}_3)_3$
KF-30	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$	5:1/2:3	700 °C-36saat	$\text{Li}_{10}\text{V}(\text{BO}_4)_3$

### 3.1.4 Li / M(VI) / B ( M: W ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.9 Li/W/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-31	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +WO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9/2:1/2:3	700°C-36saat	Li <sub>9</sub> W (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-32	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +WO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:1/2:3	700 °C-36saat	Li <sub>3</sub> W(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
KF-33	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +WO <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:1:3	700 °C-36saat	Li <sub>3</sub> W <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

### 3.1.5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / M(II) / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ( M (II): Ni, Cu )Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.10 Na/Ni/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-34	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NiO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11/2:1:3	800 °C-36saat	Na <sub>11</sub> Ni <sub>2</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-35	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NiO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9/2:3:3	950 °C-36saat	Na <sub>9</sub> Ni <sub>3</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-36	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NiO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	7/2:2:3	800 °C-36saat	Na <sub>7</sub> Ni <sub>4</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

Tablo 3.11 Na/Cu/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-37	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	13/2:1:3	800 °C-36saat	Na <sub>13</sub> Cu(BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-38	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11/2:2:3	800 °C-36saat	Na <sub>11</sub> Cu <sub>2</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-39	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9/2:3:3	800 °C-36saat	Na <sub>9</sub> Cu <sub>3</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-40	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	7/2:4:3	800 °C-36saat	Na <sub>7</sub> Cu <sub>4</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-41	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5/2:5:3	800 °C-36saat	Na <sub>5</sub> Cu <sub>5</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-42	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:6:3	800 °C-36saat	Na <sub>3</sub> Cu <sub>6</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

**3.1.6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / M(III) / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ( M (III): Fe, La, Nd, Y, Cr, Al ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler**

Tablo 3.12 Na/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyler

<b>Deney Kodu</b>	<b>Başlangıç Maddeleri</b>	<b>Mol Oranı</b>	<b>Deney Sıcaklığı ve süresi</b>	<b>Hedeflenen Ürün</b>
KF-43	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:1:3	800 °C-36saat	Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
KF-44	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3:1/2:3	800 °C-36saat	Na <sub>6</sub> Fe(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Tablo 3.13 Na/La/B Sisteminde Yapılan Deneyler

<b>Deney Kodu</b>	<b>Başlangıç Maddeleri</b>	<b>Mol Oranı</b>	<b>Deney Sıcaklığı ve süresi</b>	<b>Hedeflenen Ürün</b>
KF-45	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	6:1/2:3	800 °C-36saat	Na <sub>12</sub> La(BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

Tablo 3.14 Na/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyler

<b>Deney Kodu</b>	<b>Başlangıç Maddeleri</b>	<b>Mol Oranı</b>	<b>Deney Sıcaklığı ve süresi</b>	<b>Hedeflenen Ürün</b>
KF-46	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:2:3	800 °C-36saat	Na <sub>3</sub> Nd <sub>4</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

Tablo 3.15 Na/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyler

<b>Deney Kodu</b>	<b>Başlangıç Maddeleri</b>	<b>Mol Oranı</b>	<b>Deney Sıcaklığı ve süresi</b>	<b>Hedeflenen Ürün</b>
K F-47	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	6:1/2:3	800 °C-36saat	Na <sub>12</sub> Cr (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-48	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9/2:1:3	800 °C-36saat	Na <sub>9</sub> Cr <sub>2</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
KF-49	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3:3/2:3	800 °C-36saat	Na <sub>6</sub> Cr <sub>3</sub> (BO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

Tablo 3.16 Na/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oran	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-50	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700 °C-36saat	$\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-50a	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat	$\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$
KF-51	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:1/2:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

Tablo 3.17 Na/Al/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oran	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
K F-52	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	6:1/2:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_{12}\text{Al}(\text{BO}_4)_3$

### 3.1.7 $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{M(IV)} / \text{H}_3\text{BO}_3$ ( M (IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.18 Na/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oran	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-53	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	700 °C-36saat	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-53a	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	800 °C-36saat	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-53b	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	900 °C-36saat	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-53c	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	950 °C-36saat	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-53d	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	1000 °C-36saat	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-53e	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	1100 °C-36saat	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-53f	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	1000 °C-36saat	$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-54	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	7/2:2:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_7\text{Zr}_2(\text{BO}_4)_3$
KF-55	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:3:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_3\text{Zr}_3(\text{BO}_4)_3$
KF-56	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	5/2:1:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_5\text{Zr}(\text{BO}_3)_3$
KF-57	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:2:3	800 °C-36saat	$\text{NaZr}_2(\text{BO}_3)_3$

Tablo 3.19 Na/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-58	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	11/2:1:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_{11}\text{Mn}(\text{BO}_4)_3$
KF-59	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:3:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_3\text{Mn}_3(\text{BO}_4)_3$

Tablo 3.20 Na/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-60	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:1:3	800 °C-36saat	$\text{NaTi}_2(\text{BO}_3)_3$

### 3.1.8 Na / M(VI) / B ( M: W ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.21 Na/V/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-61	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	800 °C-36saat	$\text{Na}_3\text{W}(\text{BO}_3)_3$

### 3.1.9 K / M / B ( M: Y, Zr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.22 K/Y, Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-62	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	1000 °C-36saat	$\text{K}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$
KF-63	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	1000 °C-36saat	$\text{K}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$

### 3.1.10 Rb / M / B ( M: Y, Zr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.23 Rb/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-64	$Rb_2CO_3 + Y_2O_3 + H_3BO_3$	3:2:3	1000 °C-36saat	$Rb_3Y_2(BO_3)_3$
KF-65	$Rb_2CO_3 + ZrO_2 + H_3BO_3$	1:1/2:2	1000 °C-36saat	$Rb_2Zr(BO_3)_2$

### 3.1.11 Cs / M / B ( M: Y, Zr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.24 Cs/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
KF-66	$Cs_2CO_3 + Y_2O_3 + H_3BO_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat	$Cs_3Y_2(BO_3)_3$
KF-67	$Cs_2CO_3 + ZrO_2 + H_3BO_3$	2:1:2	1000 °C-36saat	$Cs_2Zr(BO_3)_2$

### 3.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.25 Li/Y/B Sisteminde Yapılan (HD)Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
HD-1	$Li_2CO_3 + Y_2O_3 + H_3BO_3$	3/2:1:3	250 °C- 7 gün	$Li_3Y_2(BO_3)_3$

Tablo 3.26 Na/Zr/B Sisteminde Yapılan (HD)Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
HD-2	$Na_2CO_3 + ZrO_2 + H_3BO_3$	1:1/2:2	250 °C- 7 gün	$Na_2Zr(BO_3)_2$

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1 Katı-Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

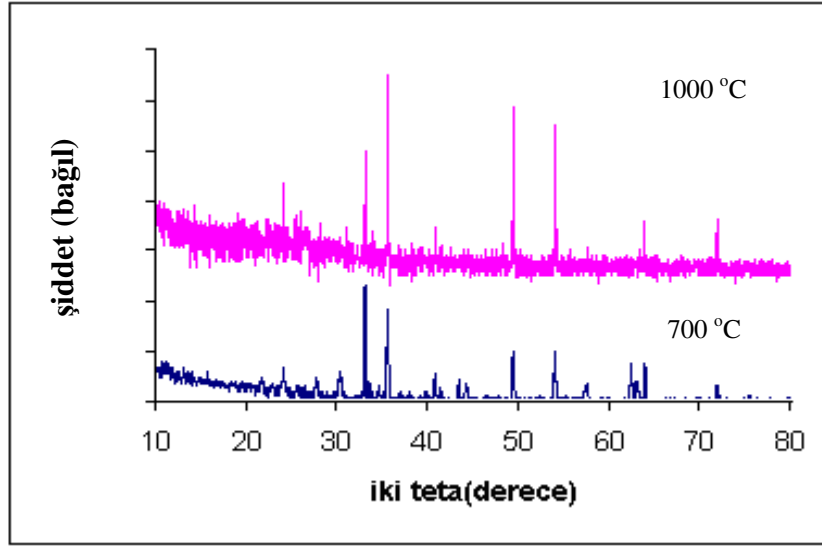
#### 4.1.1 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / M(III) / $\text{H}_3\text{BO}_3$ ( M(III): Fe, La, Nd, Y, Cr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Endüstriyel ve teknolojik alanlarda bir çok kullanımı olan çift metal boratlı bileşiklerden farklı mol oranlarında tasarlanmış Li-Fe-B-O türleri Tablo 4.1' de yer almaktadır.

Tablo 4.1 Li/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

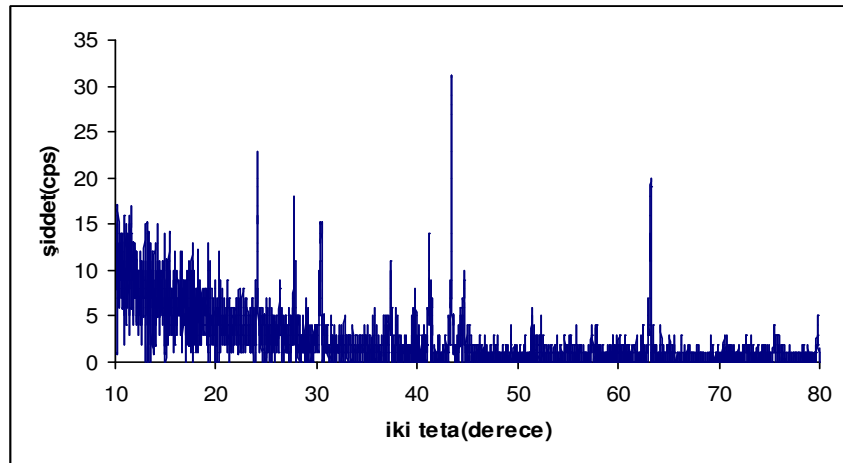
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700 °C-36saat
KF-1a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat
KF-2	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	700 °C-36saat
KF-3	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:5	1000 °C-36saat

Li-Fe-B-O türünde herhangi bir mol oranında sentezlenmiş bir bileşik literatür verilerinde bulunmamaktadır. Katı-hal sentezi ile elde etmeyi hedeflediğimiz  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği KF-1 deneyinde belirtilen şartlar altında elde edilememiştir. Sıcaklık parametresinin değiştirildiği KF-1a deneyinde de hedeflenen ürünün elde edilemediği x-ışınları toz kırınımı deseninin incelenmesiyle ortaya çıkmıştır. Her iki deneyde de başlangıç maddelerinin tepkimeye girmediği ve ana faz olarak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşiğinin ortamda kaldığı grafiklerden görülmektedir. Li-B-O bileşiğinin ise ortamda amorf fazda yer aldığı düşünülmüştür. Deneylere ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.1'de verilmiştir.



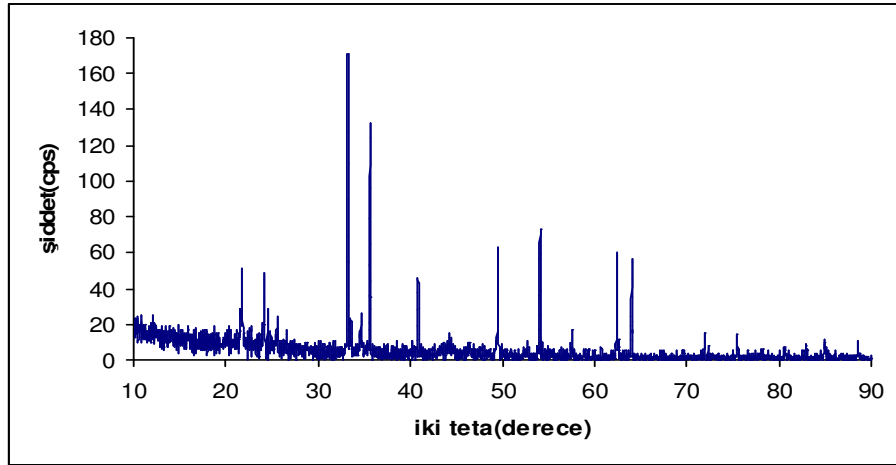
Şekil 4.1 KF-1 ve KF-1a Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

$\text{Li}_6\text{Fe}_3(\text{BO}_4)_3$  bileşiği KF-2 deneyinde katı-hal reaksiyonu ile sentezlenmeye çalışılmıştır. Ürünün x-ışınları toz kırınımı deseni incelendiğinde KF-1 ve 1a deneyine oranla Li-B-O amorf fazının öne çıktığı ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşiğinin yine ortamda var olduğu belirlenmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2 KF-2 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

KF-3 deneyinde  $\text{Li}_2\text{FeB}_5\text{O}_{10}$  bileşiği hedeflenmiş ancak ürüne ait x-ışınları toz kırınımı incelendiğinde ana faz olarak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ICDD 89-8104)'ün kaldığı ve  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ICDD 79-963) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.3' de, x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.3 KF-3 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.2 KF-3 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD 89-8104)		$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ICDD 79-0963)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneysel</sub>	d	I/I <sub>0</sub> -hkl	d	I/I <sub>0</sub> -hkl
21.7945	28.65	4.07799	-	-	4.0812	100-(112)
22.6685	6.49	3.92269	-	-	3.9195	11.9(211)
24.1492	27.03	3.68543	3.6727	31.3(012)	-	-
25.5833	7.57	3.48199	-	-	3.4858	28.9-(202)
33.1748	100.00	2.70052	2.6919	100-(104)	-	-
33.6046	10.81	2.66695	-	-	2.6664	35.6-(213)
34.6483	10.27	2.58897	-	-	2.5900	34.2-(312)
35.6363	67.3	2.51734	2.5115	70.4-(110)	-	-
40.8695	24.32	2.20810	2.2009	19.0-(113)	-	-
49.4725	32.97	1.84087	1.8363	34.1-(024)	-	-
54.0761	37.84	1.69452	1.6900	41.0-(116)	-	-
54.2470	20.54	1.69378	-	-	1.6900	41.0-(116)

Tablo 4.2' nin devamı;

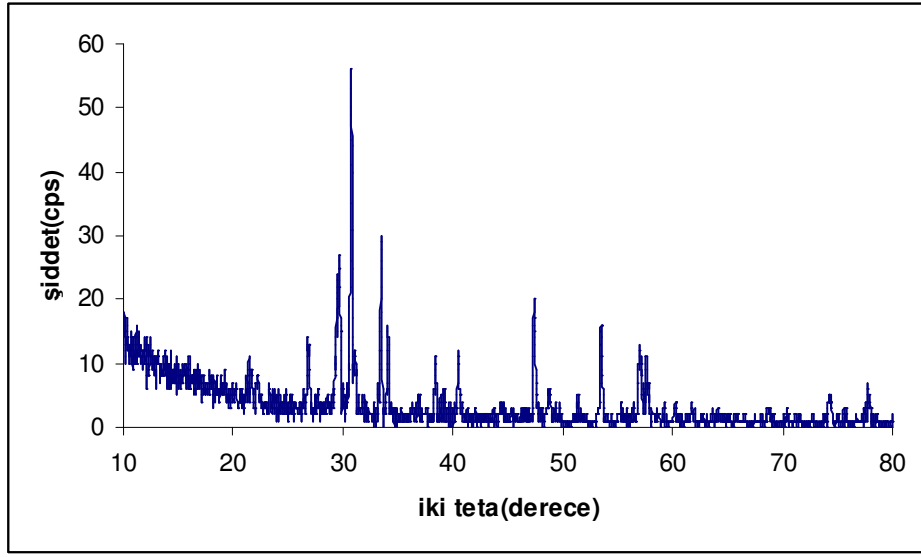
62.4506	30.27	1.48590	-	-	1.4823	25.4(214)
62.6350	15.14	1.48565	1.4823	25.4(214)	-	-
64.0179	29.19	1.45325	1.4500	24.58300)	-	-

Tablo 4.3 Li/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	6:1/2:3	800 °C-36saat
KF-5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	700 °C-36saat
KF-5a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	1000 °C-36saat
KF-6	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	700 °C-36saat
KF-6a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	1000 °C-36saat
KF-7	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	700 °C-36saat
KF-7a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	1000 °C-36saat
KF-8	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1/2:2	1000 °C-36saat

Literatürde Abdullaev ve Mamedov [103] tarafından sentezlenmiş olan monoklinik kristal yapıdaki  $\text{Li}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği dışında Li-Nd-B-O türünde başka bir bileşik bulunmamaktadır. Bu düşünceden yola çıkılarak Li-Nd-B-O türünde bileşik elde etmek için farklı mol oranlarında Tablo 4.3' de yer alan deneyler yapılmıştır.

En yüksek lityum içeren KF-4 kodlu deneyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  reaksiyona girmemiştir. Bu sıcaklıkta sadece lityum karbonat ve borik asit reaksiyona girmiş ve  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  oluşturmuşlardır. Ürüne ait x- ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.4' de x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.4' de verilmiştir.

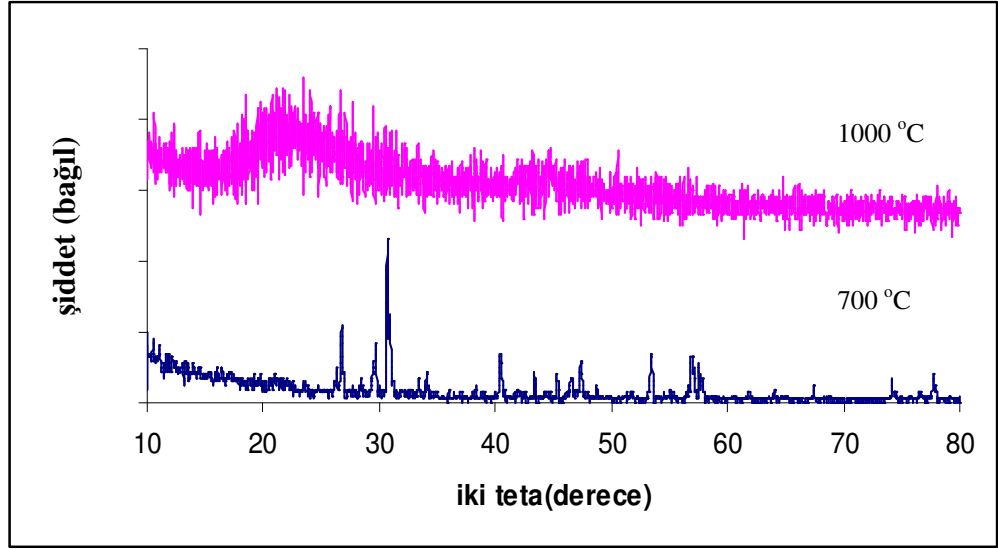


Şekil 4.4 KF-4 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.4 KF-4 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

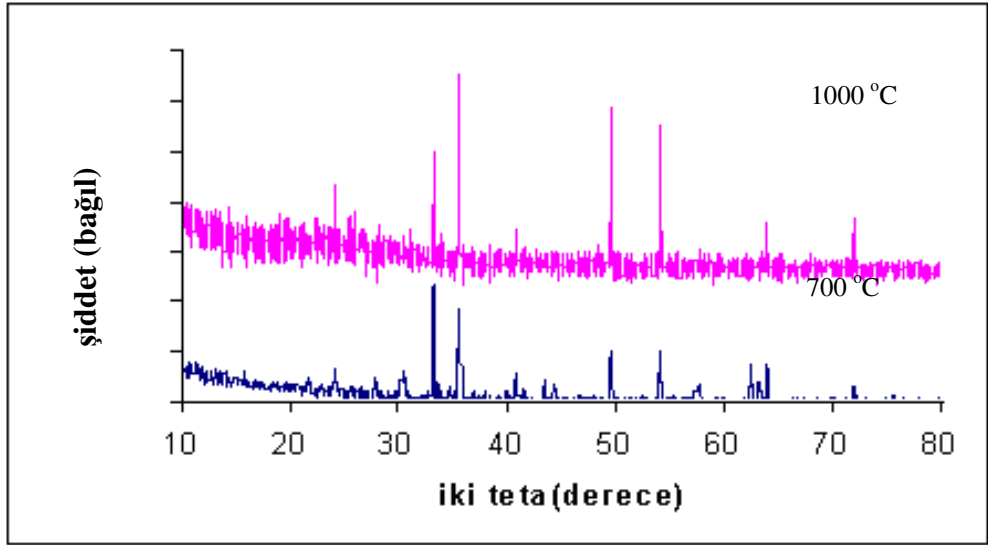
Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 74-2139)		α-Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (ICDD 70-2459)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub>	d	I/I <sub>0</sub> -hkl	d	I/I <sub>0</sub> -hkl
22.1438	6.56	4.01112	-	-	4.000	21.7-(021)
26.7494	2.62	3.33004	3.3177	29.7-(100)	-	-
29.4614	40.03	3.02938	3.0254	100-(110)	-	-
29.6854	44.86	3.00703	2.9995	28-(002)	-	-
30.7722	100.00	2.90326	2.9033	100-(011)	-	-
31.1868	12.47	2.86560	-	-	2.8652	22.6-(031)
33.4649	52.11	2.67555	-	-	2.6727	46.8(-112)
34.1176	23.75	2.62585	-	-	2.6242	58-(120)
38.4307	16.94	2.34048	-	-	2.3403	40-(023)
47.3593	32.30	1.91797	1.9155	28.6-(110)	-	-
48.8137	7.46	1.86417	-	-	1.8645	20-(024)
53.4166	26.57	1.71388	1.7126	23.2-(103)	-	-
56.9926	20.88	1.61454	1.6143	22.3-(112)	-	-
57.6131	19.34	1.59861	1.5988	14.5(201)	-	-
77.7367	10.61	1.22750	1.2274	10.7(121)	-	-

KF-5 ve KF-5a kodlu deney için 9:2:3 stokiyometrisinde iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. 700 °C’ de nadir toprak metali reaksiyona girmezken 1000 °C’ ye çıkıldığında x-ışınları toz kırınımı deseninde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  bileşiğine rastlanmamıştır. Deneylere ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.5’ de verilmiştir.



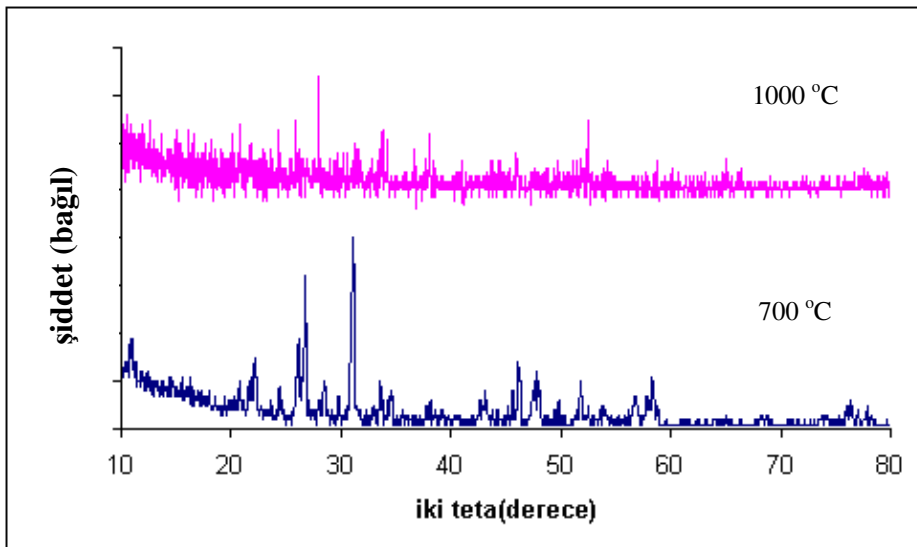
Şekil 4.5 KF-5 ve 5a Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

KF-6 ve 6a deneyi için 6:3:3 stokiyometrisinde de farklı iki sıcaklık çalışılmış 700 °C’ de nadir toprak metali yine reaksiyona girmezken 1000 °C’ ye çıkıldığında (KF-6a) x-ışınları toz kırınımı deseninde  $\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin var olduğu belirlenmiştir. Ürünlere ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.6’ da verilmiştir.



Şekil 4.6 KF-6 ve 6a Deneilerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

KF-7 deneyinde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (ICDD 74-2139) bileşiği ve bazı “d” değerleri  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  (ICDD 80-0843) bileşiğine yakın olan yeni bir fazın oluştuğu x-ışınları toz kırınımı verilerinden açıkça görülmekle beraber sıcaklık  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye çıkarıldığında (KF-7a) bu bileşiklere rastlanmamıştır. Ürünlere ait x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.7’de, KF-7 deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.5’de verilmiştir.

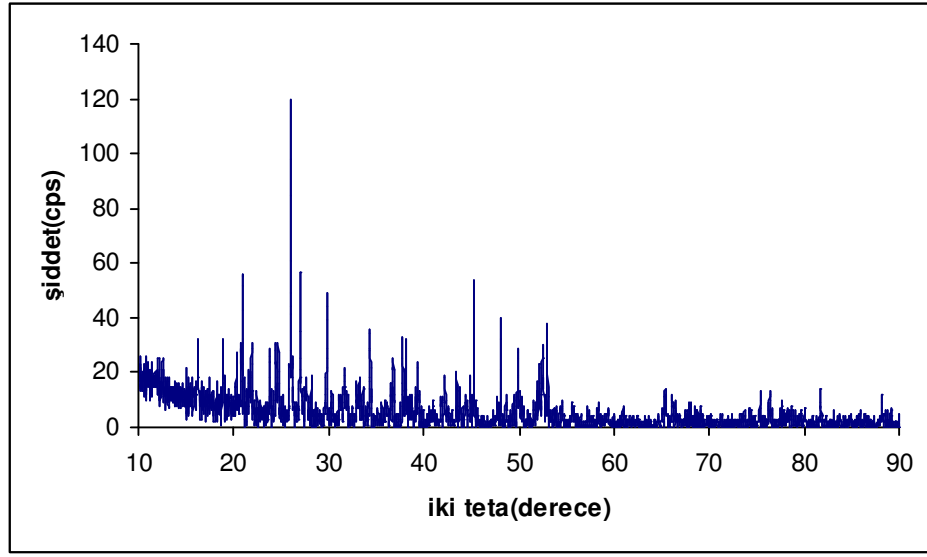


Şekil 4.7 KF-7 ve 7a Deneilerine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.5 KF-7 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 74-2139)		Li <sub>6</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ICDD 80-0843)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub>	d	I/I <sub>0</sub> -hkl	d	I/I <sub>0</sub> -hkl
10.7634	15.09	8.21301	-	-	8.1890	64.9-(020)
21.6510	12.76	4.10129	-	-	4.0945	2.6-(040)
25.9399	36.94	3.43209	-	-	3.4471	41.1-(200)
26.4832	61.75	3.36290	-	-	3.3771	35.5-(210)
28.3060	24.81	3.15035	-	-	3.1347	11.5-(012)
29.5712	10.88	3.01838	3.000	37.0-(002)	-	-
30.6793	60.32	2.91184	-	-	2.9147	18.2-(051)
30.9642	100.00	2.88569	2.9030	10.0-(101)	-	-
33.3409	24.78	2.68522	-	-	2.6941	46-(212)
34.1148	16.91	2.62605	-	-	2.6389	26-(240)
34.3865	12.50	2.60592	-	-	2.6051	22-8221)
40.2255	3.77	2.24010	2.2250	2.5-(102)	-	-
42.4180	10.40	2.12925	-	-	2.1294	10.5(-123)
42.9149	19.47	2.10574	-	-	2.1052	3-(251)
43.5739	5.73	2.07540	-	-	2.0750	1.7-(062)
44.2360	7.16	2.04586	-	-	2.0472	20.9-(080)
44.6401	10.33	2.02828	-	-	2.0209	3.6-(222)
45.4187	12.58	1.99530	-	-	1.9836	6.7-(033)
45.9792	39.81	1.97227	-	-	1.9627	6.8-(180)
47.8894	18.63	1.89797	-	-	1.8975	2.6-(-172)
49.5736	6.72	1.83736	-	-	1.8293	7.8-(-153)
51.1584	6.96	1.78410	-	-	1.7852	6.9-(053)
51.5920	20.76	1.77012	-	-	1.7769	6.3-(-323)
53.8340	6.49	1.70157	-	-	1.7085	5.1-(351)
56.5635	17.90	1.62576	-	-	1.6217	5.6-(213)
57.6492	13.38	1.59770	1.5989	1.2-(201)	1.5985	1.7-(004)
58.1753	29.25	1.58450	-	-	1.5836	4.9-(-134)

KF-8 kodlu deneyde ürün olarak Li<sub>3</sub>Nd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (ICDD 83-2022) ve NdBO<sub>3</sub> (ICDD 12-756) bileşikleri elde edilmiştir. Ürünlere ait x-ışınları toz kırınımı deseni ve x-ışınları toz kırınımı verileri Şekil 4.8 ve Tablo 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.8 KF-8 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

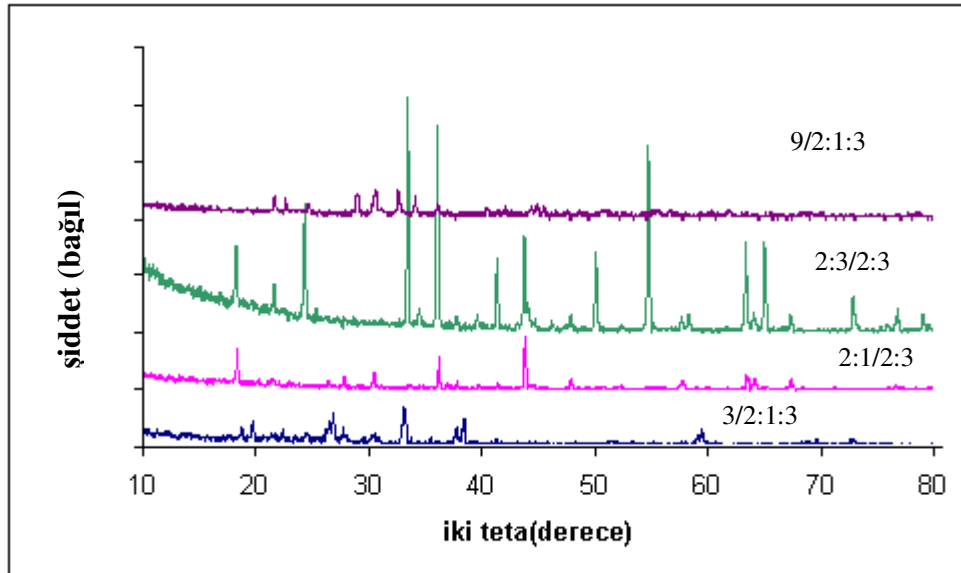
Tablo 4.6 KF-8 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Nd(BO <sub>3</sub> ) (ICDD 12-0756)		Li <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ICDD 83-2022)	
2θ	I/I <sub>o</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl
20.9568	23.38	4.23555	-	-	4.2442	99.8-(101)
21.7499	9.46	4.08287	-	-	4.0971	32.7-(210)
24.5549	7.16	3.62245	-	-	3.6440	79.4-(121)
26.0285	100.00	3.42061	3.4270	100-(111)	-	-
27.0163	38.98	3.29775	3.3000	50-(120)	3.2680	18.2-(140)
29.8035	36.31	2.99538	-	-	2.9997	69.9-(211)
31.6962	9.96	2.82070	2.8650	18-(200)	2.8299	28.5-(-301)
34.3503	27.50	2.60858	-	-	2.6076	55.7-(022)
36.8202	18.49	2.43907	2.4380	6-(130)	2.4413	55.7-(330)
37.8095	24.05	2.37750	2.3770	45-(031)	-	-
39.3878	9.88	2.28578	-	-	2.2849	33.9-(-251)
45.2552	43.81	2.00213	2.003	40-(122)	2.0089	12.2-(350)
48.0835	32.48	1.89076	1.9040	20-(140)	1.9009	2.7-(071)
49.9087	13.38	1.82580	1.8280	30-(231)	1.8249	13.5-(171)
52.3924	10.37	1.74494	1.7440	20-(311)	1.7451	17.9-(-511)

Tablo 4.7 Li/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-9	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	700°C-36saat
KF-10	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:3/2:3	700°C-36saat
KF-11	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1/2:3	700°C-36saat
KF-12	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700°C-36saat

KF-9, KF-11 kodlu deneylerde farklı mol oranlarında yeni bir faz oluşumu gözlenmemiştir.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reaksiyona girmemiştir. KF-10 ve 12 deneylerinde ise hedeflenen bileşik elde edilememiştir. Ancak  $\text{LiCrO}_2$  (ICDD 24-600) bileşiği az bir safsızlıkla elde edilebilmiştir. Rombohedral kristal yapıda olan bileşik Mc Charty ve arkadaşları [104] tarafından sentezlenmiştir. Li-Cr-B-O bileşiği elde etmek için yapılan deney serisine ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.9’ da verilmiştir.



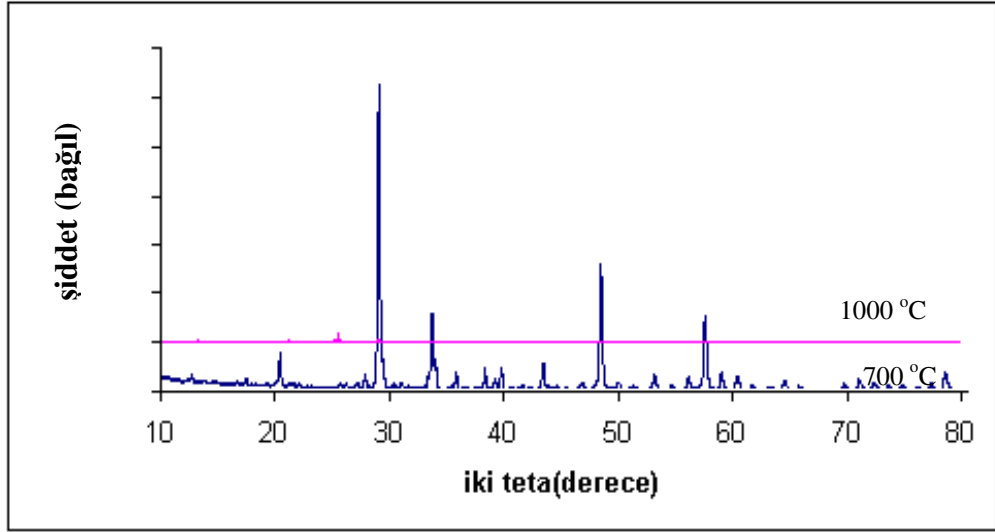
Şekil 4.9 KF-9, 10, 11, 12 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.8 Li/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyle ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oran	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-13	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	700 °C-36saat
KF-13a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	1000 °C-36saat
KF-14	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	700 °C-36saat
KF-14a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	1000 °C-36saat
KF-15	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	700 °C-36saat
KF-15a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	1000 °C-36saat
KF-16	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	800 °C-36saat
KF-16a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat
KF-16b	$\text{LiF} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:1:3	1000 °C-36saat
KF-17	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:1/2:3	1000 °C-36saat
KF-17a	$\text{LiF} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	6:1/2:3	1000 °C-36saat

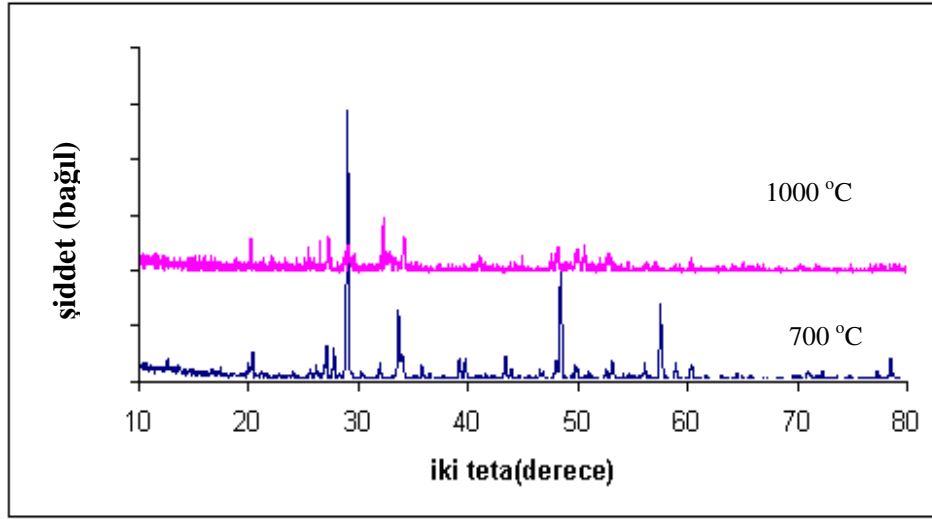
Literatür verilerine göre lityum borat bileşiklerine eklenen geçiş metalleri ve bunların kullanım alanlarındaki çeşitlilik Lityum ve itriyum içeren boratlı bileşiklerin sentezine yönelmemize sebep olmuştur. Daha öncede ifade edildiği gibi Li-Y-B-O türündeki tek bileşik  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ , Jiang ve arkadaşları [105] tarafından sentezlenmiştir. Bu tespitten yola çıkılarak belirli mol oranlarında literatürde yer almayan Li-Y-B-O bileşikleri elde etmek için Tablo 4.8’ da yer alan deneyler tasarlanmıştır.

Belli mol oranında gerçekleştirilen KF-13 ve 13a deneylerinde hedeflenen  $\text{Li}_9\text{Y}_2(\text{BO}_4)_3$  bileşiği elde edilememiştir. KF-13 kodlu deneyde  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ICDD 5-574) bileşiği reaksiyona girmemiş,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (ICDD 18-718) bileşiği oluşmuştur. KF-13a deneyinde ise amorf bir fazın varlığı belirlenmiştir. Deneylere ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.10’ da verilmiştir.



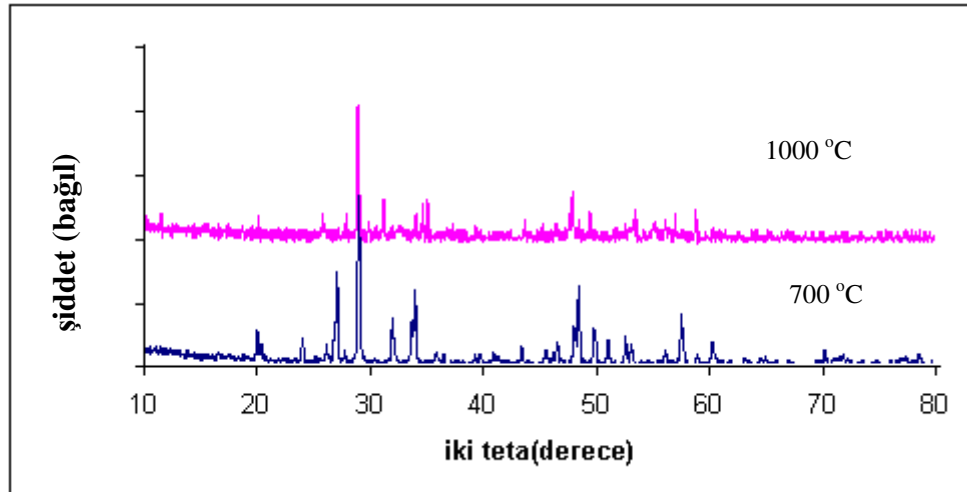
Şekil 4.10 KF-13 ve 13a Deneilerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

KF-14 deneyinde  $\text{Li}_6\text{Y}_3(\text{BO}_4)_3$  bileşiği elde edilememiştir. Deneysel olarak  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ICDD 89-5591) bileşiğinin reaksiyona girmediği ve  $\text{LiBO}_2$  (ICDD 18-718) bileşiğinin oluştuğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının düşük geldiği düşünüldüğü için aynı mol oranında sıcaklık  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye çıkarılarak KF-14a deneyi yapılmıştır. Bu deney sonucunda ürün olarak  $\text{Y}(\text{BO})_3$  (ICDD 89-3501) ve  $\text{LiBO}_2$  (ICDD 18-738) bileşiğinin de içinde bulunduğu ikili fazın var olduğu belirlenmiştir. Her iki deneye ait karşılaştırmalı x- ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.11' de verilmiştir.



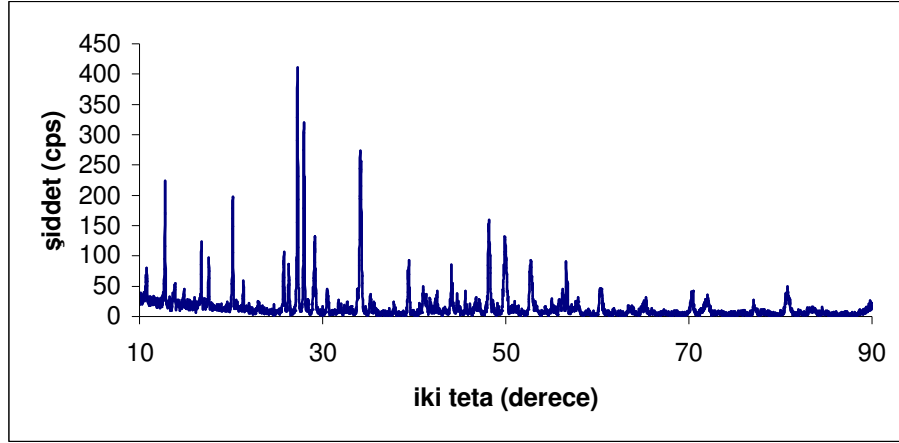
Şekil 4.11 KF-14 ve 14a Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı grafikleri

$\text{Li}_3\text{Y}_4(\text{BO}_4)_3$  bileşimini elde etmek için yapılan deneylerde aynı mol oranında iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. 700 °C’ de başlangıç maddeleri arasında  $\text{Y}_2\text{O}_3$  reaksiyona girmeden kalırken 1000 °C de  $\text{Y}(\text{BO})_3$  ve  $\text{LiBO}_2$  fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Deneylere (KF-15, 15a) ait karşılaştırmalı x- ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.12’ de verilmiştir.



Şekil 4.12 KF-15 ve 15a Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı grafikleri

KF-16 deneyinde iki farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. 800 °C de deneysel ürünlerin  $YBO_3$  (ICDD 83-1205),  $Li_6Y(BO_3)_3$  (ICDD 80-843),  $Y_2O_3$  (ICDD 5-574) fazları olduğu tespit edilmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.13’ de, x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.9’ da verilmiştir.



Şekil 4.13 KF-16 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.9 KF-16 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			$Li_6Y(BO_3)_3$ (ICDD 80-0843)		$YBO_3$ (ICDD 88-0356) $Y_2O_3$ (ICDD 5-574)	
2θ	I/I <sub>o</sub>	d <sub>deneysel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl
10.7939	14.12	8.19665	8.1890	64.9-(020)	-	-
12.7986	49.11	6.91693	6.9026	97.6-(100)	-	-
13.9130	7.04	6.36527	6.3608	40.2-(110)	-	-
14.8729	6.86	5.95657	5.9510	20.5-(011)	-	-
16.7504	27.31	5.29291	5.2778	52.2-(120)	-	-
17.5699	20.83	5.04783	5.0366	59.3-(021)	-	-
20.1734	43.44	4.40189	-	-	4.4030	52.6-(002)
21.3448	12.48	4.16288	4.1501	22.6-(031)	-	-
22.9734	4.17	3.87132	3.8615	10.8-(-131)	-	-
25.7479	19.98	3.46012	3.4471	41.1-(200)	-	-
26.2887	19.68	3.39015	3.3771	35.5-(210)	-	-
27.2433	100.00	3.27349	3.2763	4.9-(-141)	3.2701	90.2-(100)

Tablo 4.9' un devamı;

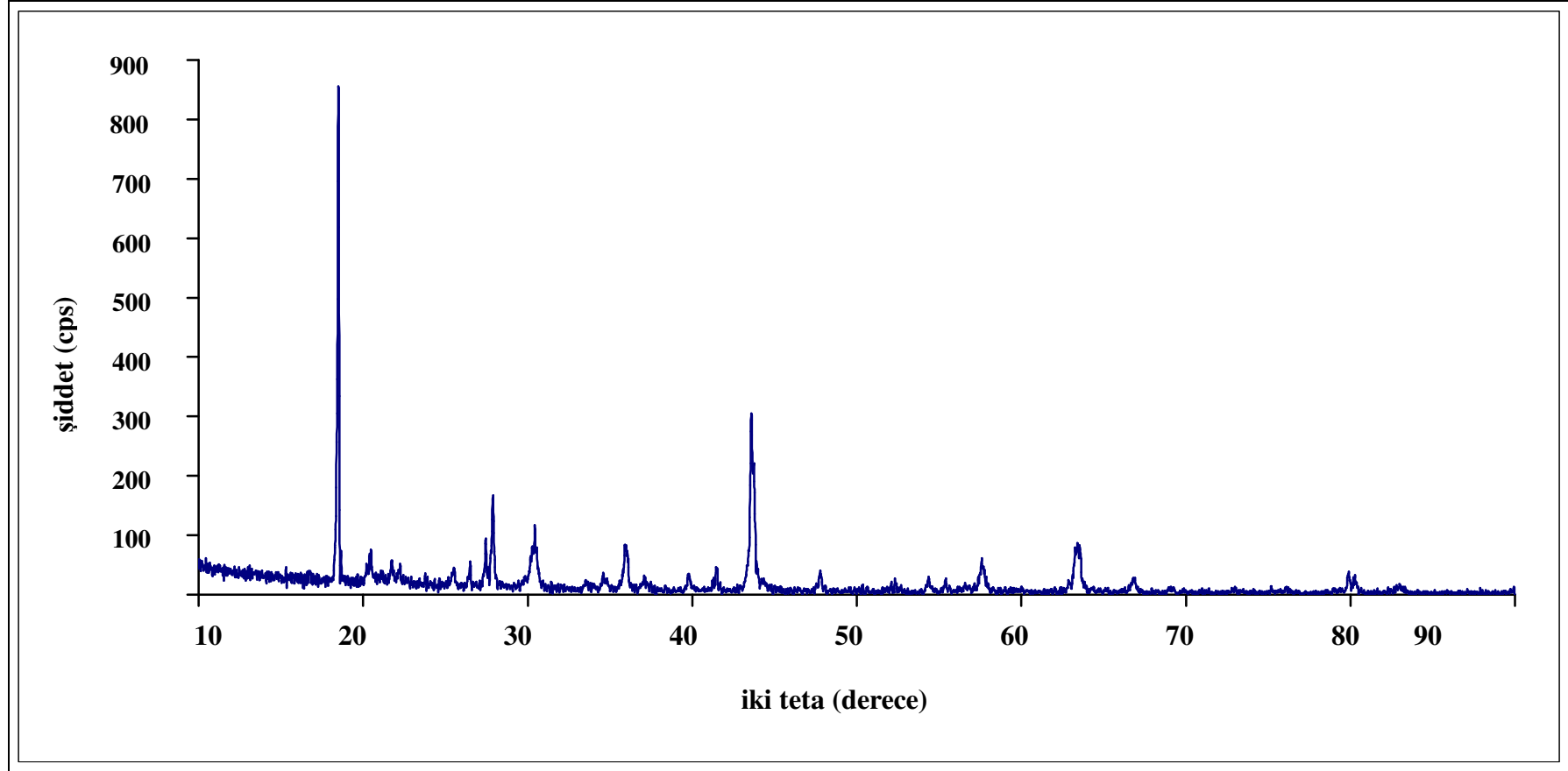
27.9488	79.03	3.19244	3.1817	100-(220)	-	-
28.4153	3.39	3.14109	3.1347	11.5-(012)	-	-
29.1442	27.19	3.06416	-	-	3.0655 3.0600	12.4-(101) 100-(222)
30.4895	8.01	2.93196	2.9219	17.4-(141)	-	-
31.3024	1.04	2.85765	-	-	-	-
31.7387	5.26	2.81936	2.8092	7.4-(151)	-	-
32.0067	2.79	2.79636	2.7885	4.5-(132)	-	-
34.0912	61.14	2.62781	-	-	2.6252	100-(102)
34.2247	49.18	2.62437	-	-	2.6520	3-(400)
35.2489	6.99	2.54412	2.5383	16.1-(160)	-	-
35.6531	3.64	2.51619	-	-	2.5000	7-(411)
39.4069	22.48	2.28472	-	-	2.2610	8-(332)
41.0048	10.53	2.19930	-	-	2.2015	10.6-(004)
41.7153	6.80	2.16347	-	-	2.1843	0.4-(103)
43.1967	1.70	2.09265	-	-	2.0800	12-(510)
44.0559	13.90	2.05381	2.0472	20.9-(080)	-	-
47.1099	3.86	1.92754	1.9222	9-(-351)	-	-
48.1150	37.42	1.88960	-	-	1.8880 1.8740	37.5-(110) 46-(440)
48.2862	24.63	1.88329	1.8801	9.5-(331)	-	-
49.8946	32.82	1.82629	1.8293	7.8-(153)	1.8262	55.3-(104)
52.6192	18.55	1.73796	-	-	1.7352	33.8-(112)
56.2128	9.08	1.63507	-	-	1.6350	8.6-(200)
57.9355	3.66	1.59048	-	-	1.5990	31-(622)
60.2857	10.19	1.53398	-	-	1.5327	18.9-(202)
63.7668	2.23	1.45837	1.4552	9.8-(462)	-	-
65.3461	5.42	1.42689	-	-	1.4331	8.8-(114)
70.2704	9.48	1.33847	-	-	1.3389	12.7-(106)
72.1093	4.08	1.30879	-	-	1.3126	13.2-(204)
80.6712	7.61	1.19009	-	-	1.1899	15.6-(122)

$\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşimini elde etmek için yapılan 1000 °C deki KF-16a deneyinin x- ışınları toz kırınımı deseni incelendiğinde başlangıç maddelerinin hiçbirinin elde edilen toz karışımın içinde olmadığı tespit edilmiş, safsızlık yaratabilecek bir fazın varlığı belirlenmemiştir. Mümkün olan bütün ikili ve üçlü fazlara ait pikler aranmıştır. Bu sonuçlar başlangıç maddelerinin tamamının belirlenen stokiyometride reaksiyona girdiğini ve yeni oluşan bileşiğin hedeflenen bileşik olan  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  olabileceğini düşündürmüştür. Bileşiğe ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.14' de verilmektedir.

Elde edilen bileşiğin kristal yapısının tayini için x-ışınları toz kırınımı verilerindeki pikler indekslenmeye çalışılmıştır.

POWD [102] programı kullanılarak yapılan indeksleme işlemi sonucunda bütün pikler indekslemeye katılmıştır. Bu işlem sonucunda yeni fazın ortorombik sistemde kristallendiği ve hücre parametreleri  $a=8.9228 \text{ \AA}$ ,  $b=9.5840 \text{ \AA}$ ,  $c=20.4469 \text{ \AA}$ ,  $Z=9$  ve birim hücrenin hacmi  $V=1.748 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$  olduğu hesaplanmıştır. Bileşiğin uzay grubu ise Pmmm (47) olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada ilk kez sentezlenen  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiğinin özgül ağırlığı deneysel yöntemle  $d=3.1975 \text{ g/cm}^3$  olarak bulunmuştur. Bileşiğin rengi beyaz ve mol ağırlığı  $375.0648 \text{ g/mol}$ ' dür.

Yeni bileşiğin hücre parametreleri incelendiğinde literatürde daha önceden verilen YBCO (Y-Ba-Cu-O) malzemelerinin gerek kristal sistem gerekse de hücre parametrelerinde oransal bir benzerlik bulunmaktadır. Örneğin,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (ICDD 40-159) bileşiğinin ortorombik sistemde hücre boyutları  $a=3.825 \text{ \AA}$ ,  $b=3.886 \text{ \AA}$ ,  $c=11.660 \text{ \AA}$ ' dur. Buradan görüleceği üzere  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiğinde ise indekslenen hücre parametreleri  $a=8.9228 \text{ \AA}$ ,  $b=9.5840 \text{ \AA}$ ,  $c=20.4469 \text{ \AA}$ ' dir. Hücre parametreleri oransal olarak karşılaştırıldığında  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiğinin kristal sisteminin ortorombik formda korunarak hücre parametrelerinin yaklaşık 2 kata yakın bir oranda genişlediği gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerin uzay gruplarında da bir benzerlik olup her ikisi için tespit edilmiş olan uzay grubu Pmmm' dir. Bu da bize sentezlediğimiz bileşikle YBCO malzemeler arasında kristalografik bağlamda kısmi benzerliklerin olduğunu göstermektedir. Ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri Tablo 4.10' da verilmektedir.



Şekil 4.14 KF-16a Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

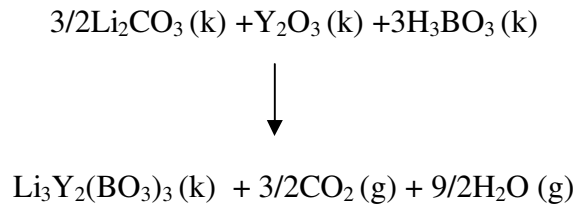
Tablo 4.10 KF-16a Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

2 $\theta$	hkl	I/I <sub>0</sub>	Li <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ortorombik sisteme göre Uzay Grubu: Pmmm (47)		
			d hesaplanan	d deneysel	fark(x10 <sup>-4</sup> )
18.4988	020	100.00	4.7920	4.7924	0.4
20.4755	022	5.68	4.3390	4.3340	0.1
21.7248	202	4.86	4.0890	4.0875	0.1
25.5177	024	3.99	3.4960	3.4879	1.7
26.5076	204	4.77	3.3612	3.3598	0.9
27.4450	124	9.63	3.2551	3.2472	2.9
27.9035	030	19.74	3.1947	3.1949	0.6
30.4509	125	12.38	2.9373	2.9332	3.3
33.5671	117	1.95	2.6664	2.6676	2.7
34.5774	231	3.66	2.5923	2.5920	1
35.9222	027	10.90	2.4941	2.4980	2.2
37.1138	135	2.46	2.4229	2.4205	2.4
39.7655	324	3.79	2.2654	2.2649	0.9
41.4845	128	5.76	2.1864	2.1750	0.1
43.5769	333	38.07	2.0737	2.0753	0.7
43.7810	242	25.05	2.0672	2.0661	1.8
47.8039	318	4.44	1.9000	1.9012	3.5
50.6104	432	0.89	1.8004	1.8021	1.6
52.3557	337	2.29	1.7455	1.7461	1.4
54.3681	3 0 10	3.14	1.6849	1.6861	2.8
55.4103	338	2.70	1.6572	1.6568	0.2
57.6047	060	6.73	1.5973	1.5988	5.3
58.2900	506	0.87	1.5809	1.5817	0.4
59.0466	249	0.58	1.5464	1.5632	1
62.9256	0 2 13	2.33	1.4944	1.4758	1.01
63.2451	3 1 12	8.84	1.4612	1.4691	1.2
63.5944	066	8.79	1.4463	1.4619	0.55

Tablo 4.10' un devamı;

66.8699	454	3.04	1.3984	1.3980	2
69.0488	364	0.88	1.3568	1.3591	0.25
73.065	272	0.48	1.2983	1.2940	2.5
79.8884	3 2 15	4.68	1.1997	1.1998	1
80.2435	706	3.20	1.1939	1.1954	2.3
83.0706	558	1.12	1.1631	1.1617	4

İlk kez bu çalışmada elde edilen  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiğinin katı-hal sentezi için öngörülen kimyasal denklem aşağıdaki gibidir:

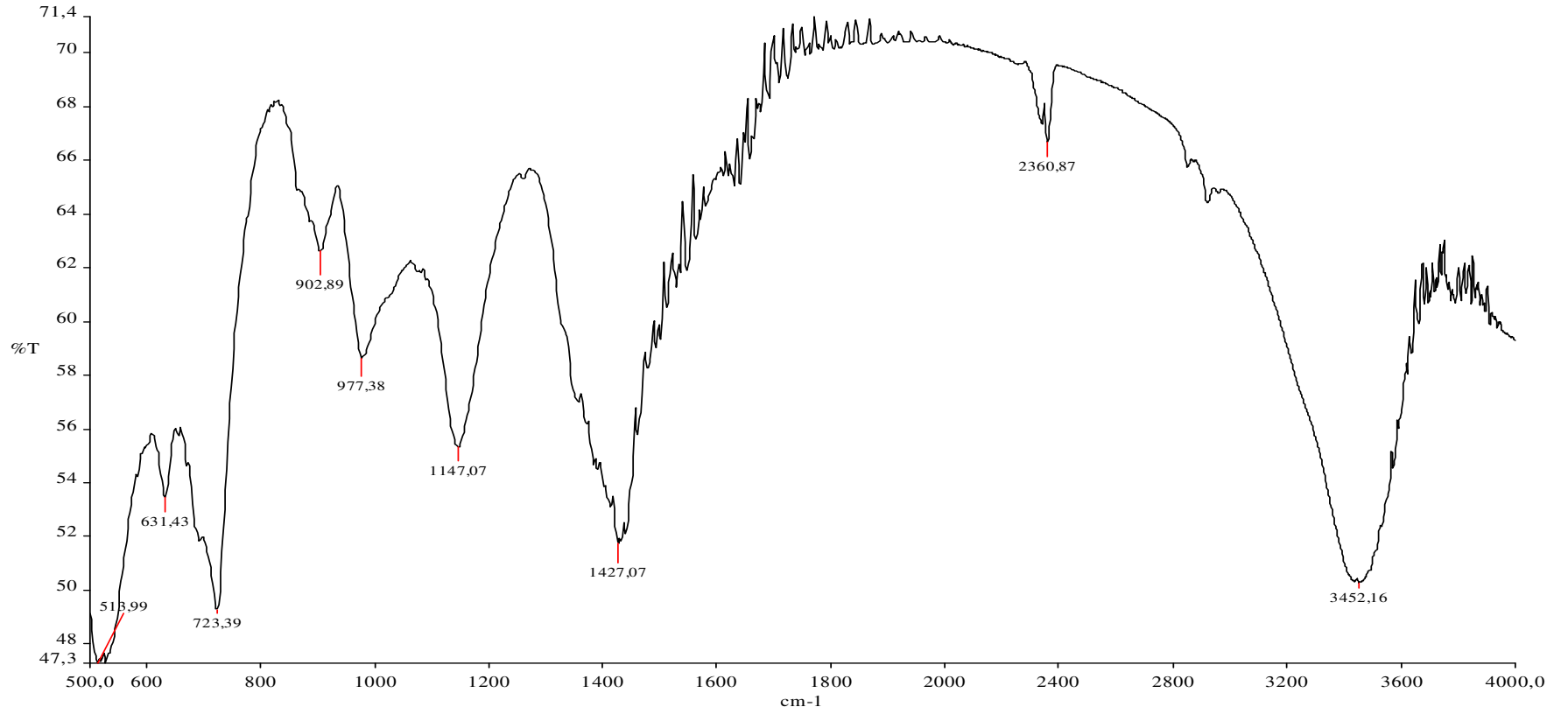


Elde edilen bileşiğe ait FTIR spektrumu verileri  $(\text{BO}_3)^{-3}$  fonksiyonel grubunun varlığını desteklemektedir. Katı-hal reaksiyonu ile sentezlenen yeni bileşik için FTIR spektrumu Şekil 4.15'de, spektrum verileri ise Tablo 4.11'de verilmiştir. Literatürde ilk ve saf olarak sentezlenen  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiğinin yapısındaki düzlem üçgen yapıya sahip  $(\text{BO}_3)^{-3}$  fonksiyonel grubu, temel olarak 4 titreşim frekansına sahiptir. Bunlar;  $\nu_3=1164-1450 \text{ cm}^{-1}$ , (B-O bağı simetrik gerilme,zayıf),  $\nu_2=700-785 \text{ cm}^{-1}$  (düzlem-dışı bükülme, keskin ve güçlü) ve  $\nu_4= 480-680 \text{ cm}^{-1}$  (düzlem-içi bükülme, orta) titreşim frekanslarıdır [106-111].

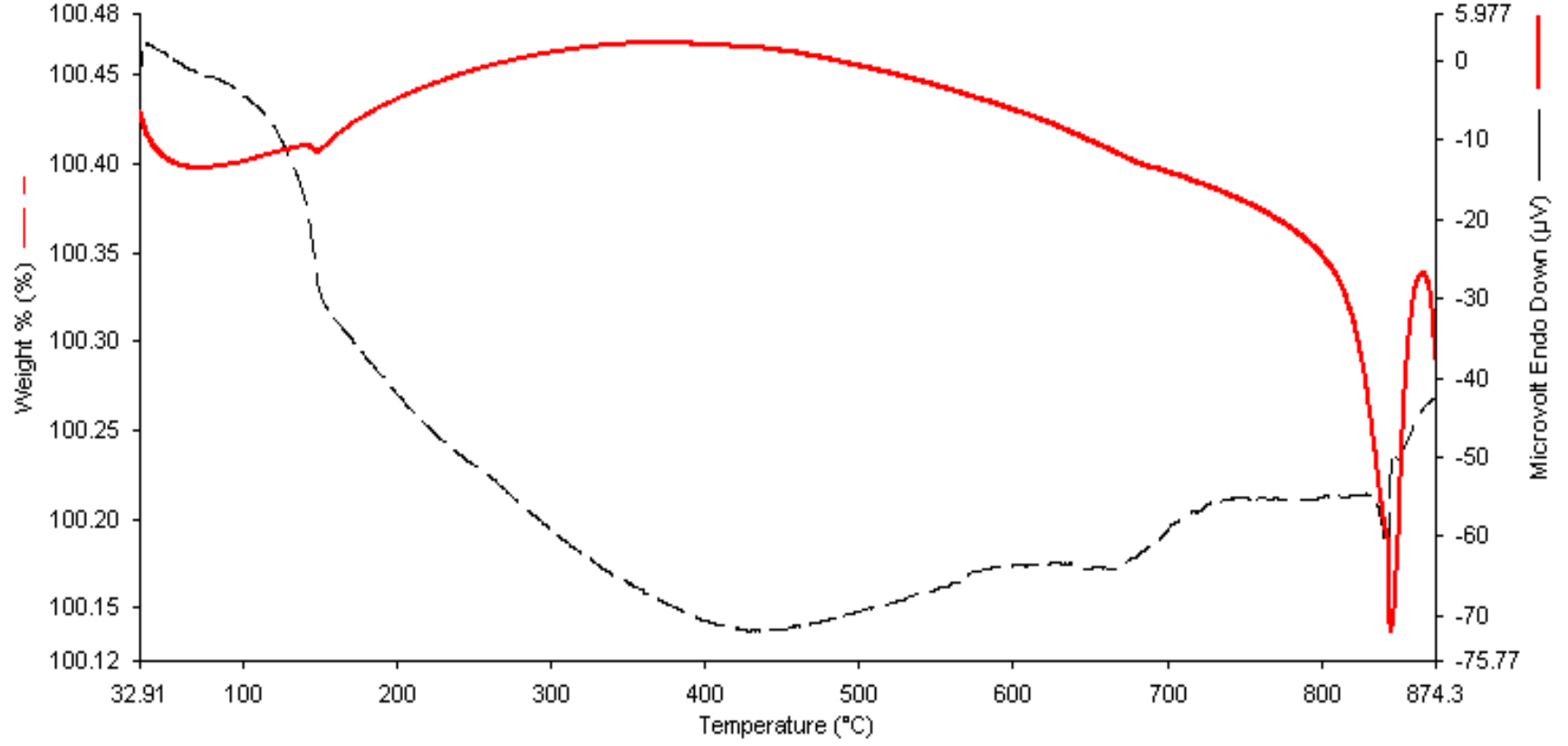
Tablo 4.11 KF-16a Deneyine ait FTIR Spektrumu Verileri

Titreşimler	Dalga Sayısı( $\text{cm}^{-1}$ ) $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$
$\nu_3(\text{BO}_3)$	1147
$\nu_2(\text{BO}_3)$	723
$\nu_4(\text{BO}_3)$	513-631
$\nu_1(\text{BO}_3)$	902, 977

Tek fazlı olarak sentezlenen yeni bileşiğe ait DTA-TGA eğrileri bileşiğin oda sıcaklığı ile yaklaşık 800 °C' lik sıcaklık aralığında termal bozunmaya karşı kararlı olduğunu göstermiştir. KF-16a deneyine ait DTA/TGA eğrileri Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.15 KF-16a Deneyine Ait FTIR Spektrumu

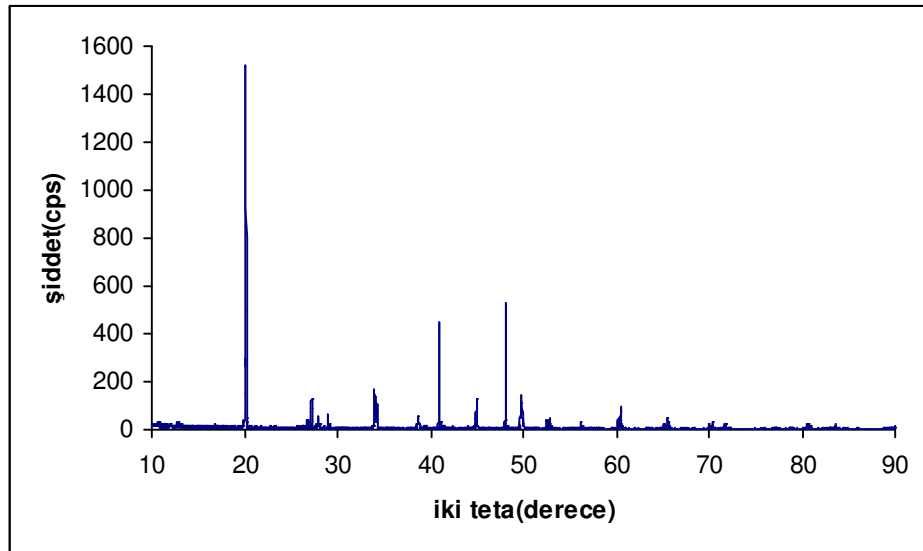


Şekil 4.16 KF-16a deneyine ait DTA/TGA eğrileri

Bileşğin çözünürlüğüne yönelik yapılan çalışmalarda seçilen çözücülerde [su (23<sup>0</sup>C), su (100<sup>0</sup>C), etil alkol (23<sup>0</sup>C), HCl (0.1M), 1M HCl (100<sup>0</sup>C), 1M HCl (300<sup>0</sup>C), 8M HCl (100<sup>0</sup>C), 8M HCl (300<sup>0</sup>C), 1M HNO<sub>3</sub> (100<sup>0</sup>C), 1M HNO<sub>3</sub> (300<sup>0</sup>C), 8M HNO<sub>3</sub> (100<sup>0</sup>C), 8M HNO<sub>3</sub> (300<sup>0</sup>C)] hiç çözünmediği, kral suyunda ise çok az çözüldüğü tespit edilmiştir.

Kral suyunda kısmen çözünen, Li<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiğindeki borun mol oranı deneysel yöntemle yaklaşık 2.66 olarak bulunmuştur.

KF-16b deneyinde farklı başlangıç maddeleri kullanarak ilk kez bu tez çalışmasında sentezlenmiş olan Li<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiği tekrar elde edilmeye çalışılmıştır. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni incelendiğinde hedeflenen bileşiğe ulaşılamadığı Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (ICDD 80-8433) bileşiğinin YBO<sub>3</sub> ( ICDD 89-3501) bileşiği ile birlikte ikili faz oluştuğu belirlenmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.17' de verilmiş, x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.12' de gösterilmiştir.



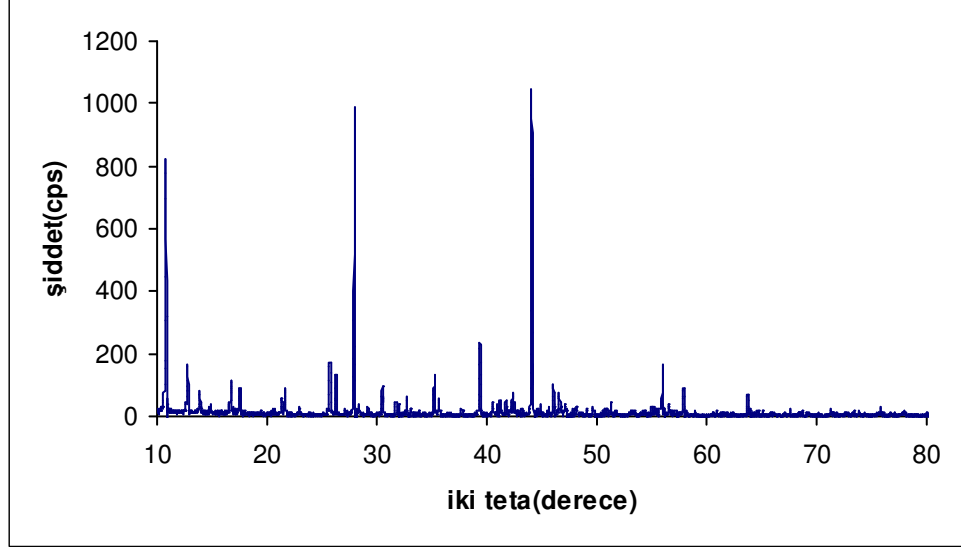
Şekil 4.17 KF-16b Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.12 KF-16b Kodlu Deneye ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			YBO <sub>3</sub> (ICDD 89-3501)		Li <sub>6</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (ICDD 80-843)	
2θ	I/I <sub>o</sub>	d <sub>deneyel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl
12.8158	1.03	6.90195	-	-	6.9026	97.6-(100)
20.1787	100.00	4.39708	4.4050	70.8-(002)	-	-
26.8130	1.63	3.32228	-	-	3.3771	35.5-(210)
27.2312	7.92	3.27220	3.2721	97.9-(020)	-	-
27.9824	2.57	3.18604	-	-	3.1817	100-(220)
29.0347	4.04	3.07292	3.0673	11-(021)	-	-
33.9866	9.73	2.63566	2.6267	100-(312)	-	-
34.2210	6.19	2.61815	2.6267	100-(022)	2.6389	2.6-(240)
38.6876	3.14	2.32553	-	-	2.3722	5.6-(250)
40.9687	25.38	2.20116	2.2025	12.6-(004)	-	-
44.9925	7.07	2.01321	-	-	2.0057	2.1-(-332)
48.1310	29.58	1.88900	1.8891	39.1-(330)	1.8828	7.3-(350)
49.7333	6.29	1.83183	1.8271	53.2-(024)	1.8293	7.8-(-153)
49.8712	9.11	1.82709	1.8271	53.2-(314)	-	-
50.0271	2.97	1.82176	-	-	1.7989	4.5-(341)
52.5912	2.14	1.73881	1.7361	38.6-(602)	-	-
52.8827	2.58	1.72992	1.7306	21.1-(133)	-	-
56.2178	1.72	1.63494	-	-	1.6378	8-(-282)
56.3844	1.13	1.63050	-	-	1.6217	5.6-(213)
60.2301	2.84	1.53526	1.5336	17.4-(622)	-	-
60.4497	6.03	1.53021	1.5336	17.4-(042)	-	-
65.5328	3.10	1.42328	1.4292	4.9-(623)	-	-
70.4300	2.14	1.33583	1.3396	12.4-(316)	-	-
71.7898	1.34	1.31383	1.3133	11.6-(624)	-	-
80.5447	1.27	1.19164	1.1906	13.1-(642)	-	-

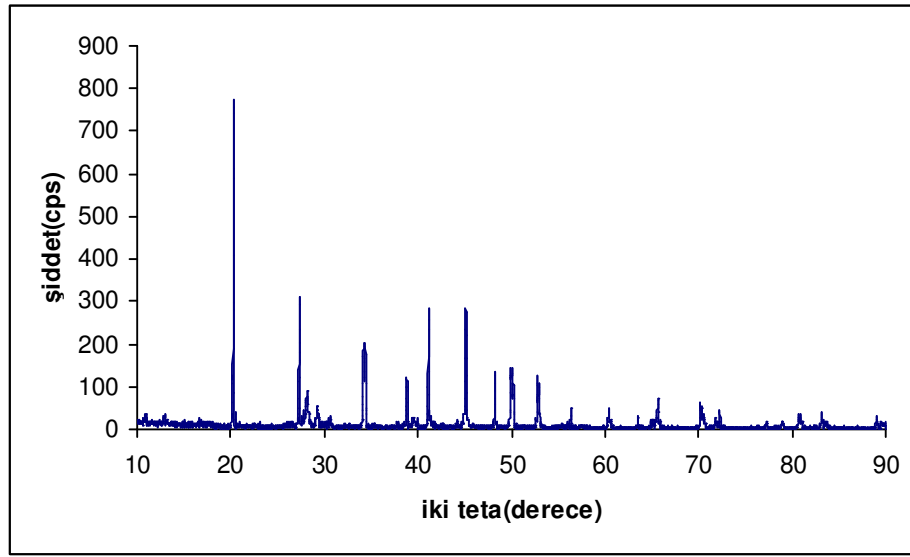
KF-17 kodlu deneyde hedeflenen Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiğine çok az bir safsızlıkla ulaşılmıştır. Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [47] bileşiği literatürde daha önce sentezlenmiş olup monoklinik yapıda kristallenmiştir. Hücre parametreleri ilgili literatürde a=7.157Å,

$b=16.37\text{\AA}$ ,  $c=6.623\text{\AA}$  olarak verilmiştir. Ürüne ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.18’ de verilmiştir.



Şekil 4.18 KF-17 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

KF-17a deneyinde literatürde daha önceden katı- hal reaksiyonu ile sentezlenmiş  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$  bileşiği farklı başlangıç maddeleri kullanılarak elde edilmeye çalışılmıştır. Ancak hedeflenen bileşik elde edilememiştir. Ürüne ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.19’ da verilmiştir.



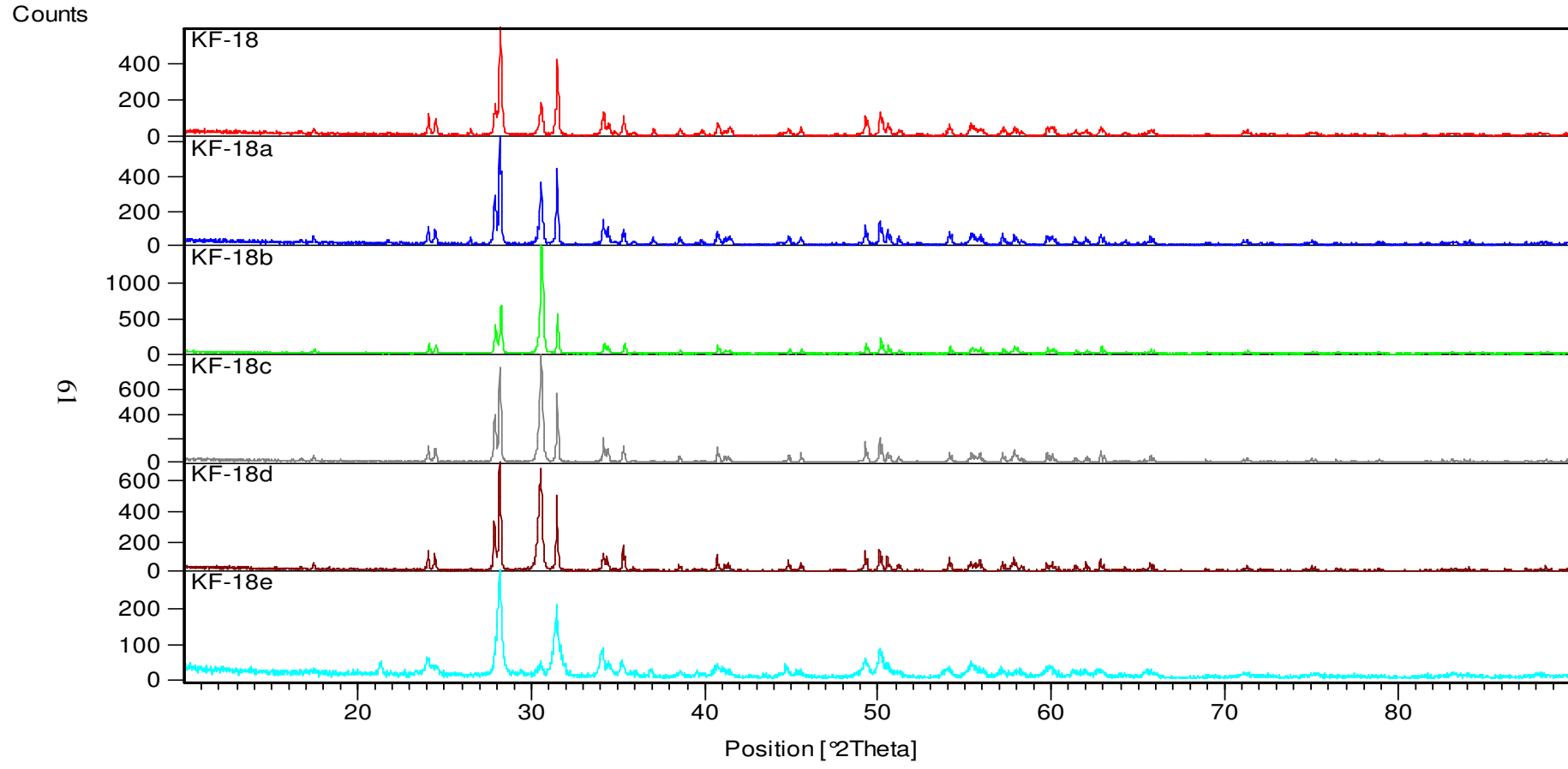
Şekil 4.19 KF-17a Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

#### 4.1.2 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / M(IV) / $\text{H}_3\text{BO}_3$ ( M(IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 4.13 Li/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

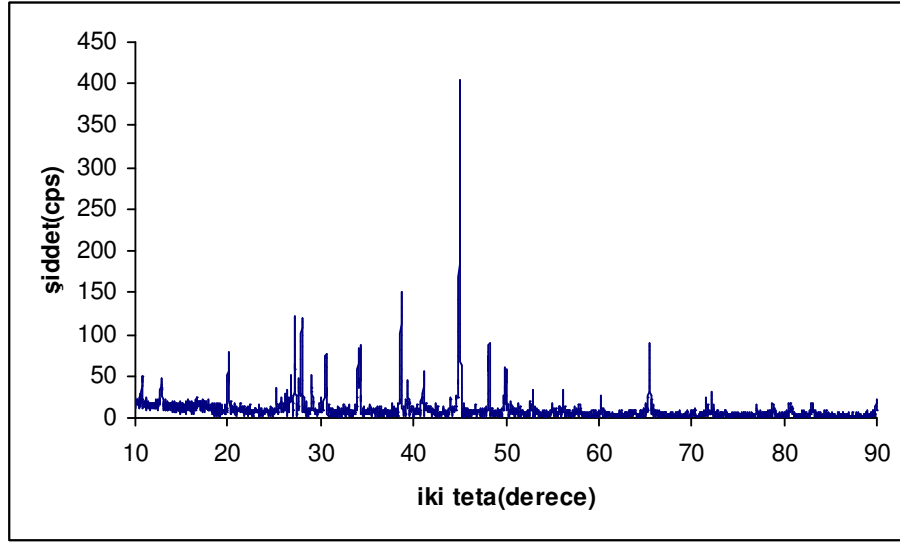
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-18	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	700 °C-36saat
KF-18a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	800 °C-36saat
KF-18b	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	900 °C-36saat
KF-18c	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	950 °C-36saat
KF-18d	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	1000 °C-36saat
KF-18e	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	1100 °C-36saat
KF-18f	$\text{LiF} + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	1000 °C-36saat

KF-18 deneyinde  $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği elde edilememiştir. x-ışınları toz kırınımı deseninden başlangıç maddesi olan  $\text{ZrO}_2$  (ICDD 65-2357) ve stokiyometrik olmayan Li-Zr-B-O bileşiğinin var olabileceği düşünülmektedir. Bu düşünceden yola çıkılarak 1100 °C' ye kadar 100 °C' lik artışlarla seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu seri deneylere ait x-ışınları toz kırınımı desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.20' de verilmiştir.



Şekil 4.20 KF-18, 18a,18b,18c,18d,18e Deneilerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

KF-18f deneyinde  $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşik farklı başlangıç maddeleri ile elde edilmeye çalışılmıştır.  $\text{LiBO}_2$  (ICDD84-118) fazı ile birlikte çok az Li-Zr-B-O fazının oluştuğu düşünülmektedir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.21’ de gösterilmiştir.



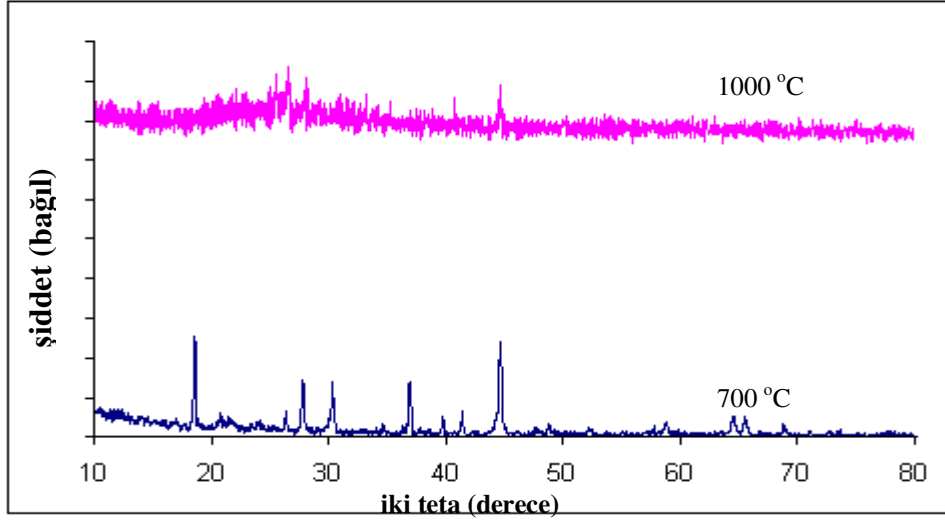
Şekil 4.21 KF-18f Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.14 Li/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-19	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	5/2:1:3	700 °C-36saat
KF-19a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	5/2:1:3	1000 °C-36saat
KF-20	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:1:3	700 °C-36saat
KF-21	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700 °C-36saat
KF-22	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	7/2:1:3	700 °C-36saat
KF-23	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	11/2:1:3	700 °C-36saat

KF-19 deneyinde  $\text{LiBO}_2$  (ICDD 84-118) ve  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (ICDD 27-1252) ikili fazının oluştuğu x-ışınları toz kırınımı deseni incelendiğinde görülmektedir. Aynı deneyde sıcaklık 1000 °C’ ye çıkarıldığında amorf bir yapının karşımıza çıktığı kırınım deseninden anlaşılmaktadır. Bu iki deneye ait karşılaştırmalı x-ışınları toz

kırınımı desenleri Şekil 4.22’de, KF-19 deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.15’ de verilmiştir.

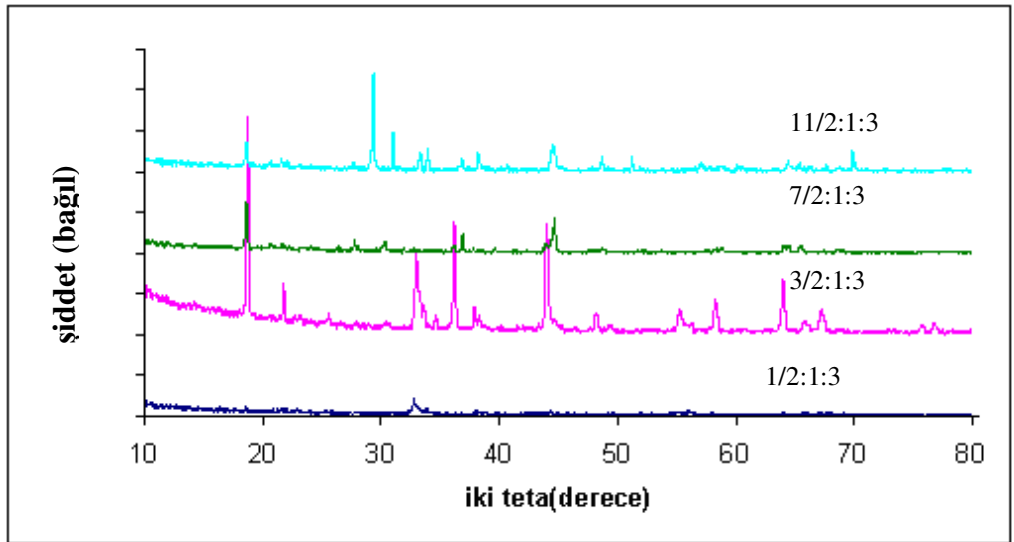


Şekil 4.22 KF-19,19a Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.15 KF-19 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> (ICDD 84-1634)		LiBO <sub>2</sub> (ICDD 84-118)	
2θ	I/I <sub>o</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl
18.6110	99.69	4.76379	4.7426	100-(001)	-	-
20.7741	12.96	4.27240	4.2660	18.9-(020)	-	-
26.3480	20.08	3.37985	-	-	3.3621	23.3-(110)
27.8341	55.01	3.20268	3.1716	13.1-(021)	3.1952	65.2-(-102)
30.3973	43.76	2.93820	-	-	2.9225	100-(002)
36.8942	53.65	2.43435	2.4347	10.6-(-201)	2.4255	22.6-(012)
39.7727	20.05	2.26455	-	-	2.2615	16.1-(210)
41.3726	25.21	2.18060	-	-	2.1765	21.2-(020)
44.6787	100.00	2.02662	2.0226	52.9-(131)	2.0396	6-(021)
48.7888	12.16	1.86506	1.8658	4.9-(-132)	-	-
58.8070	13.41	1.56898	1.5656	6.9-(132)	-	-
64.5157	20.58	1.44324	1.4443	11.8-(-133)	-	-
65.5394	21.37	1.42315	1.4243	12-(-331)	-	-
68.8718	9.02	1.36219	1.3622	6.8-(330)	-	-

Lityum miktarının artırılması ve diğer maddelerin miktarları ve parametrelerin sabit tutulmasıyla  $\text{LiMn}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği dört seri deneyle elde edilmeye çalışılmıştır. İlk deneyde (KF-20); başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiş, ikinci deneyde (KF-21)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (ICDD 35-782),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ICDD 18-717) fazlarının olduğu belirlenmiştir. Üçüncü deneyde (KF-22)  $\text{LiBO}_2$  (ICDD 84-118) ve  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (ICDD 18-718) ve fazları oluşmuş, dördüncü deneyde (KF-23) ise  $\text{LiMn}_6\text{O}_{18}$  (ICDD 4-265),  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (ICDD 18-718) fazları olduğu için hedeflenen bileşiğe ulaşamamıştır. Deneylere ait x- ışınları toz kırınımı desenleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.23’ de verilmiştir. KF-21 ve 22 deneylerine ait x- ışınları toz kırınımı verileri sırasıyla Tablo 4.16 ve Tablo 4.17’ de verilmiştir.



Şekil 4.23 KF-20, 21, 22, 23 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.16 KF-21 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ICDD 35-782)		Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (ICDD 18-717)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d [Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl	d [Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
18.6731	100.00	4.74810	4.7638	100-(111)	4.7400	8-(200)
21.7764	18.34	4.07797	-	-	4.0800	100-(112)
23.0121	1.25	3.86170	-	-	3.9180	18-(211)
25.5559	5.94	3.48279	-	-	3.4850	40-(202)
30.4768	1.90	2.93073	2.9144	1-(220)	-	-
32.9933	36.88	2.71271	-	-	-	-
33.6711	9.86	2.65964	-	-	2.6650	40-(213)
34.6208	7.06	2.58882	-	-	2.5890	55-(312)
36.1657	51.83	2.48170	2.4870	38-(311)	-	-
37.8514	10.72	2.37496	2.3812	10-(222)	-	-
38.3408	5.68	2.34576	-	-	2.3690	6-(400)
44.0496	52.35	2.05409	2.0620	33-(400)	2.0490	25-(332)
48.2724	8.45	1.88380	1.8920	7-(331)	1.9090	10-(413)
49.4252	2.75	1.84253	-	-	1.8580	2-(510)
52.1312	1.33	1.75307	-	-	1.7480	2-(512)
52.5661	0.99	1.73958	-	-	1.7420	4-(404)
55.2242	11.57	1.66198	-	-	1.6600	8-(116)
56.3509	3.60	1.63139	-	-	1.6350	6-(424)
58.2300	16.22	1.58314	1.5874	10-(511)	-	-
58.4480	7.74	1.57775	-	-	1.5790	2-(600)
63.9181	22.41	1.45528	1.4580	16-(440)	-	-
65.8105	4.74	1.41794	-	-	1.4180	2-(613)
67.2976	11.12	1.39018	1.3941	7-(531)	-	-
67.9100	1.27	1.37913	-	-	1.3740	6-(534)
74.5233	0.62	1.27226	-	-	1.2730	2-(642)
76.0285	1.75	1.25077	-	-	1.2420	2-(615)
76.7740	4.06	1.24048	1.2435	3-(622)	-	-
78.3551	0.89	1.21936	-	-	1.2170	2-(723)

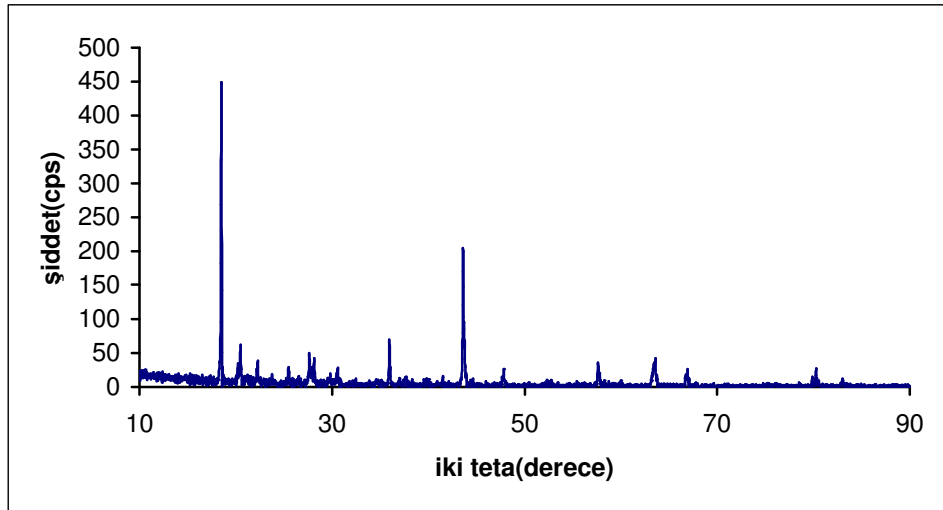
Tablo 4.17 KF-22 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> (ICDD 84-1634)		LiBO <sub>2</sub> (ICDD 84-118)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
18.6584	100.00	4.75179	4.7426	100-(001)	-	-
20.7688	11.49	4.27348	4.2724	18.9-(020)	-	-
21.6972	8.86	4.09267	4.0863	31.2-(110)	-	-
24.2752	5.61	3.66355	3.6719	21.8-(-111)	-	-
26.4467	8.26	3.36746	-	-	3.3621	23.3-(110)
27.8166	23.40	3.20466	3.1716	13.1-(021)	3.1952	65.2-(-102)
30.4386	16.68	2.93431	-	-	2.9225	100-(002)
36.9276	30.67	2.43222	2.4269	22.3-(130)	2.4255	22.6-(012)
37.9198	4.43	2.37083	2.3745	4-(-112)	-	-
38.6111	3.89	2.32996	2.3308	3-(200)	-	-
39.8200	4.34	2.26197	-	-	2.2615	16.1-(210)
41.3938	8.66	2.17953	-	-	2.1765	21.2-(020)
44.0466	14.86	2.05422	-	-	2.0396	6-(021)
44.7375	57.96	2.02409	2.0226	52.9-(131)	-	-
48.8497	6.50	1.86288	1.8658	4.9-(-132)	-	-
52.3536	3.67	1.74615	-	-	1.7456	11.3-(022)
58.9452	6.27	1.56562	1.5656	6.9-(132)	-	-
64.5633	11.40	1.44229	1.4443	11.8-(-133)	-	-
65.5119	14.50	1.42368	1.4243	12-(-331)	-	-
67.4641	2.32	1.38715	-	-	-	-
68.9895	5.43	1.36016	1.3622	6.8-(330)	-	-
77.7246	1.70	1.22766	-	-	1.1936	2.6-(231)

Tablo 4.18 Li/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-24	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:2	1000 °C-36saat
KF-25	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	11/2:1:3	700 °C-36saat
KF-26	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	7/2:1:3	700 °C-36saat
KF-27	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:3:3	700 °C-36saat
KF-28	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:1:3	700 °C-36saat
KF-28a	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:1:3	1000 °C-36saat

KF-24 kodlu deneyde belirlenen şartlarda  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (ICDD 33-831 ) bileşiği tek faz olarak elde edilmiştir. Castellanos ve arkadaşları [112] tarafından katı-hal reaksiyonu ile elde edilen bileşik 1000 °C' de sentezlenmiştir. Daha önce de PDF kartında gösterildiği gibi bileşiğin hücre parametreleri  $a= 5.069 \text{ \AA}$ ,  $b=8.799 \text{ \AA}$ ,  $c=9.759 \text{ \AA}$  olup uzay grubu C2/c (15) olarak not edilmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınım deseni Şekil 4.24' de x- ışınları toz kırınımı verileri Tablo 4.19' da verilmiştir.

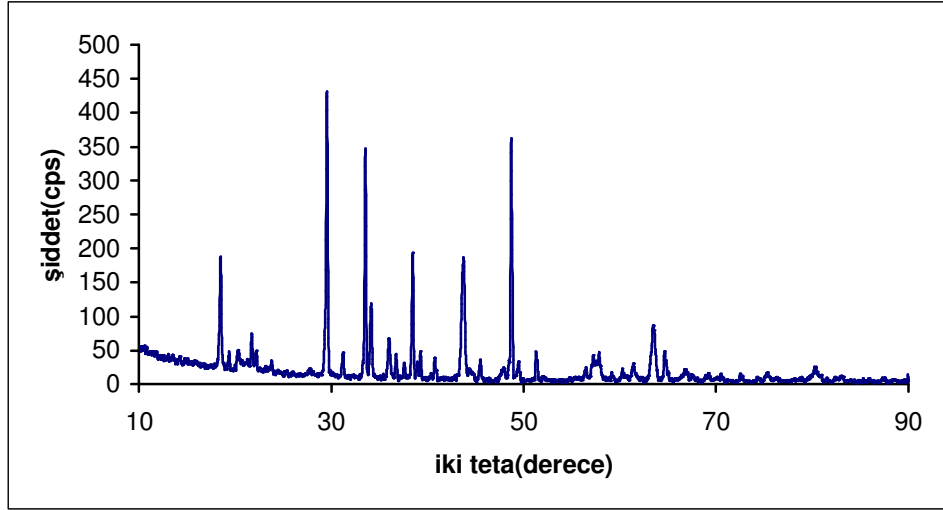


Şekil 4.24 KF-24 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.19 KF-24 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> (ICDD 33-831)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneysel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
18.5209	100.00	4.79074	4.8000	100-(002)
20.2378	5.95	4.38801	4.4000	5-(020)
20.5099	14.30	4.33042	4.3400	8-(110)
21.2092	1.94	4.18918	4.2090	4-(-111)
22.2802	6.42	3.99018	4.0050	6-(021)
23.7917	2.46	3.73999	3.7460	1-(111)
25.5076	6.00	3.49216	3.4990	2-(-112)
27.6378	10.06	3.22765	3.2430	1-(022)
29.8477	2.75	2.99352	2.9980	2-(112)
35.9471	14.00	2.49629	2.5020	30-(-131)
36.0509	10.55	2.48934	2.5020	30-(200)
37.7313	2.46	2.38422	2.4040	1-(004)
39.8084	1.18	2.26448	2.2540	1-(-114)
43.6102	40.40	2.07376	2.0750	80-(-133)
43.7361	28.96	2.07322	2.0690	50-(202)
47.8449	6.89	1.89963	1.9030	7-(133)
57.6128	5.11	1.59862	1.5998	9-(006)
63.5752	8.69	1.46230	1.4698	20-(312)

KF-25 deneyinde Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (18-718) ana faz olmak üzere Li<sub>1.26</sub>Ti<sub>1.66</sub>O<sub>4</sub> (82-1617) bileşiği ile beraber iki faz elde edilmiştir. Hedeflenen ürüne ulaşamamıştır. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.25’ de, x-ışınları toz kırınımı verileri Tablo 4.20’ de verilmiştir.



Şekil 4.25 KF-25 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

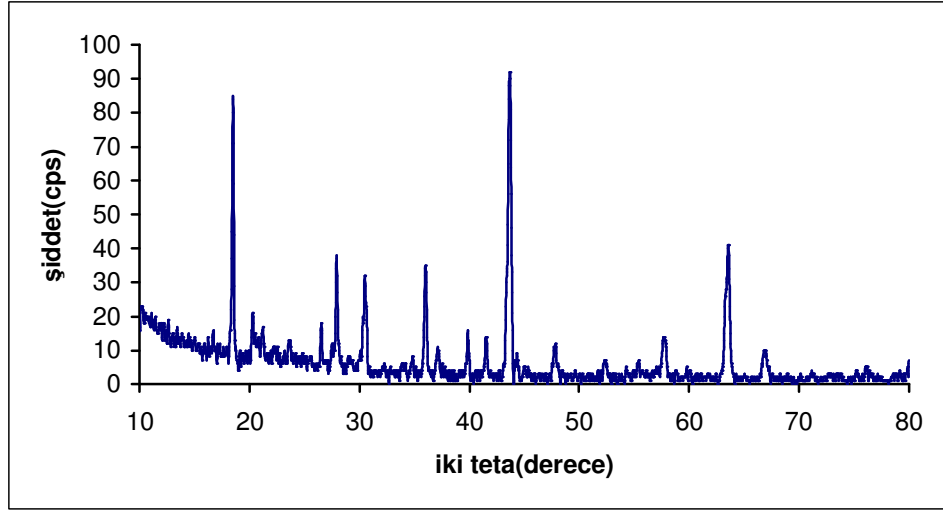
Tablo 4.20 KF-25 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			$\text{Li}_{1.26}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ (ICDD 82-1617)		$\text{Li}_3\text{BO}_3$ (ICDD 18-718)	
2θ	I/Io	$d_{\text{deneyisel}} [\text{Å}]$	$d[\text{Å}]$	I/Io-hkl	$d[\text{Å}]$	I/Io-hkl
18.4864	41.31	4.79562	4.8248	100-(111)	-	-
19.3953	6.20	4.57289	-	-	4.5900	20-(020)
21.7362	13.75	4.08541	-	-	4.0800	20-(200)
22.2547	7.31	3.99139	-	-	4.0000	25-(120)
23.8018	4.43	3.73534	-	-	3.7310	2-(210)
27.7631	2.36	3.21071	-	-	3.2010	8-(-101)
29.5032	100.00	3.02518	-	-	3.0220	100-(-111)
31.2520	8.73	2.85977	-	-	2.8660	30-(-130)
33.5320	84.21	2.67035	-	-	2.6700	45-(111)
34.1728	25.80	2.62173	-	-	2.6250	60-(-121)
35.9653	14.82	2.49506	2.5196	35.1-(311)	-	-
36.7123	8.89	2.44599	-	-	2.4490	8-(-130)
37.5419	5.39	2.39383	2.4124	2.1-(222)	2.3940	10-(-221)
38.4609	45.78	2.33871	-	-	2.3410	40-(320)
38.9334	6.30	2.31141	-	-	2.3140	8-(-301)
39.2382	9.92	2.29416	-	-	2.2950	16-(040)
40.7330	8.15	2.21335	-	-	2.2110	10-(-131)

Tablo 4.20' nin devamı;

43.7449	45.50	2.06769	2.0892	50.4-(400)	2.0670	2-(-231)
44.2669	4.04	2.04451	-	-	2.0410	4-(400)
44.8060	1.85	2.02115	-	-	2.0340	4-(-330)
45.5058	7.28	1.99168	-	-	1.9930	8-(410)
48.0525	4.20	1.89190	1.9171	5.1-(331)	1.8940	4-(301)
48.7334	87.00	1.86705	-	-	1.8650	25-(-141)
48.8822	36.67	1.86172	-	-	1.8650	25-(-141)
49.5179	7.08	1.83929	-	-	1.8400	4-(231)
51.3100	10.68	1.77918	-	-	1.7770	12-(-241)
51.4625	7.75	1.77427	-	-	1.7770	12-(-241)
56.5387	4.60	1.62642	-	-	1.6300	6-(-341)
57.2433	8.40	1.60806	1.6082	14.4-(511)	1.6050	10-(-112)
57.8784	10.59	1.59192	-	-	1.5920	4-(-151)
59.2177	2.25	1.55907	-	-	1.5600	4-(411)
60.2885	4.60	1.53391	-	-	1.5340	6-(151)
60.7467	1.89	1.52344	-	-	1.5250	2-(-440)
61.4605	6.27	1.50744	-	-	1.5030	2-(160)
63.4255	19.48	1.46539	1.4773	25.1-(440)	1.4640	2-(-441)
64.6413	9.84	1.44073	-	-	1.4400	4-(-322)
66.8674	3.73	1.39807	1.4125	8.1-(531)	1.4050	2-(431)
67.0583	3.42	1.39456	-	-	1.3870	2-(-412)
68.0542	1.22	1.37655	-	-	1.3650	2-(-450)
70.5949	1.72	1.33311	-	-	1.3340	4-(511)
75.3361	3.11	1.26054	1.2744	2.6-(533)	-	-
80.2906	4.99	1.19477	1.2062	5.4-(444)	-	-

KF-26 deneyinde  $\text{Li}_{1.26}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$  (82-1617) ana faz olmak üzere  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (18-718) bileşiği elde edilmiştir. Hedeflenen ürüne ulaşılamamıştır. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.26' de, x-ışınları toz kırınımı verileri Tablo 4.21' de verilmiştir.



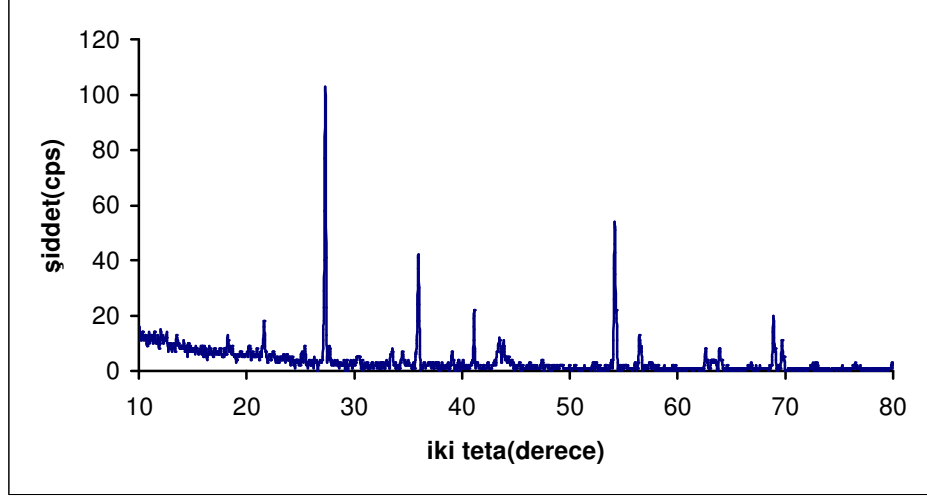
Şekil 4.26 KF-26 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.21 KF-26 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			$\text{Li}_{1.26}\text{Ti}_{1.66}\text{O}_4$ (ICDD 82-1617)		$\text{LiBO}_2$ (ICDD 51-517)	
2θ	I/Io	$d_{\text{deneyisel}} [\text{Å}]$	$d[\text{Å}]$	I/Io-hkl	$d[\text{Å}]$	I/Io-hkl
18.5404	76.08	4.78177	4.8248	100-(111)	-	-
27.9262	37.13	3.19232	-	-	3.1965	64-(-102)
30.5259	28.95	2.92612	2.9545	7-(220)	2.9239	100-(002)
36.0670	32.68	2.48827	2.5196	35.1-(311)	-	-
37.1219	8.20	2.41994	2.4124	2.1-(222)	2.4253	24-(-211)
39.8544	13.73	2.26010	-	-	2.2619	20-(-210)
41.5104	13.62	2.17368	-	-	2.1758	25-(020)
43.7533	100.00	2.06731	2.0892	50.4-(400)	-	-
47.7679	10.17	1.90251	1.9171	5.1-(331)	1.9122	5-(-302)
52.3685	3.75	1.74568	-	-	1.7452	10-(-221)
57.7764	13.58	1.59448	1.6082	14.4-(511)	1.5925	7-(-104)
63.5964	44.79	1.46186	1.4773	25.1-(440)	-	-
66.8953	9.62	1.39756	1.4125	8.1-(531)	-	-

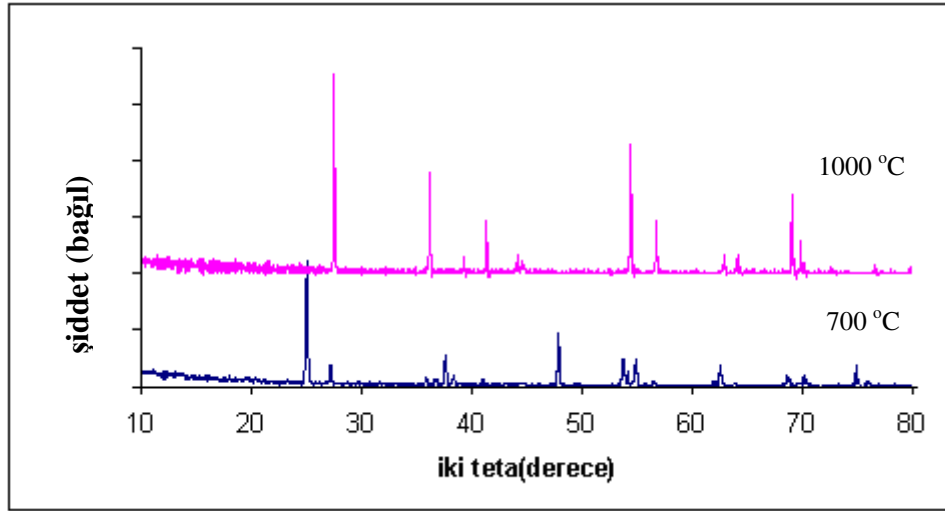
KF-27 deneyinde yeni faz oluşumu gözlenmemiştir.  $\text{Li}_2\text{O}$  ( ICDD 77-2144) bileşiğinin oluştuğu ve  $\text{TiO}_2$  (ICDD 16-934) bileşiğinin reaksiyona girmediği

x- ışınları toz kırınımı deseninden açıkça görülmektedir. Deneye ait x- ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.27' de verilmiştir.



Şekil 4.27 KF-27 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

KF-28 ve 28a kodlu deneylerde aynı mol oranında fakat farklı sıcaklıkta çalışılmıştır. Her iki deneyde de yeni faz oluşumu gözlenmemiştir. Deneylere ait x-ışınları toz kırınımı desenleri incelendiğinde stokiometrik olmayan lityum-titanyum –oksijen bileşiğine ortamda reaksiyondan artan titanyum(IV)oksit bileşiğinin eşlik ettiği görülmektedir. Deneylere ait karşılaştırmalı x- ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.28' de verilmiştir.



Şekil 4.28 KF-28, 28a Deneilerine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

#### 4.1.3 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ / M(V) / $\text{H}_3\text{BO}_3$ ( M(V): V ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneiler ve Sonuçları

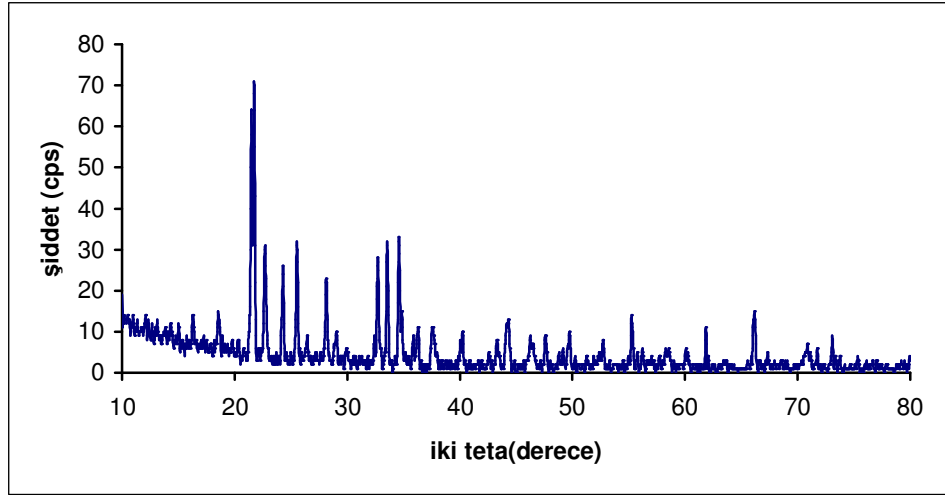
Tablo 4.22 Li/V/B Sisteminde Yapılan Deneiler ve Kod Numaraları

Denei Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Denei Sıcaklığı ve süresi
KF-29	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1/2:3	700 °C-36saat
KF-30	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{BO}_3$	5:1/2:3	700 °C-36saat

Literatür bilgileri incelendiğinde Li-V-B-O türünde sadece bir tane bileşiğin sentezlendiğini ve bu bileşimde stokiometrik olmadığı belirlenmiştir. Onoda ve arkadaşları [113] tarafından 1998 yılında katı-hal yöntemi ile sentezlenen bileşiğin kristal yapısının ortorombik olduğu ve hücre parametrelerinin  $a= 9.195 \text{ \AA}$ ,  $b=12.20 \text{ \AA}$ ,  $c=2.992 \text{ \AA}$  olduğu ve Pbam (55) uzay grubuna ait olduğu bilinmektedir. Bu veriler dikkate alınarak Tablo 4.22’ de ifade edilen deneiler tasarlanmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir.

KF-29 kodlu deneide  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ICDD 8-717) ve  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  ( ICDD 38-1247)’ dan oluşan ikili faz elde edilmiştir. Hedflenen bileşiğe ulaşılammıştır. Deneide ait

x- ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.29’ da, x- ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.23’ de verilmiştir.



Şekil 4.29 KF-29 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.23 KF-29 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

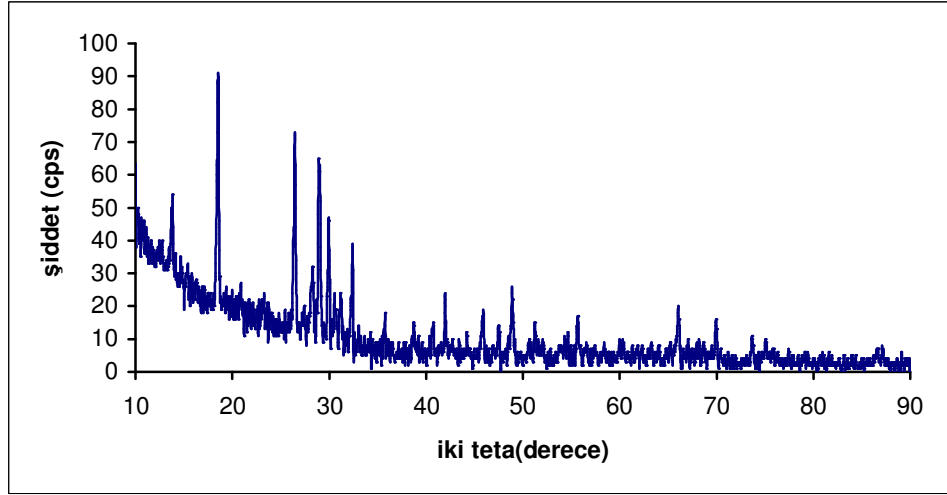
Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (ICDD 18-717)		Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> (ICDD 38-1247)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
16.3073	10.72	5.43121	-	-	5.4400	82-(100)
18.5738	9.13	4.77325	4.7400	8-(200)	-	-
21.5015	91.48	4.12947	-	-	4.1300	100-(110)
21.7442	100.00	4.08393	4.0800	100-(112)	-	-
22.6743	37.93	3.91846	3.9180	18-(211)	3.8990	45-(011)
24.3194	32.40	3.65699	-	-	3.6630	34-(101)
25.5271	42.93	3.48665	3.4850	40-(202)	-	-
28.1190	29.80	3.17088	-	-	3.1690	26-(111)
29.8798	2.69	2.98791	2.9970	2-(310)	-	-
32.7363	37.45	2.73341	-	-	2.7250	85-(200)
33.5176	39.11	2.67146	2.6650	40-(213)	-	-
34.5863	46.87	2.59132	2.5890	55-(312)	-	-
36.3733	8.68	2.46801	-	-	2.4750	28-(002)

Tablo 4.23' ün devamı;

37.5593	13.33	2.39276	2.3690	6-(400)	-	-
40.1733	8.19	2.24289	2.2430	14-(411)	-	-
43.3435	8.08	2.08590	2.0860	10-(323)	-	-
44.3383	17.45	2.04138	2.0490	25-(332)	-	-
46.3091	8.66	1.95899	1.9590	10-(422)	-	-
47.5988	11.34	1.90887	1.9090	10-(413)	1.9047	11-(221)
49.7673	12.48	1.83066	-	-	1.8350	8-(122)
50.2759	2.40	1.81333	-	-	1.8159	10-(300)
52.5830	5.02	1.73907	1.7340	8-(521)	-	-
54.5566	2.42	1.68073	-	-	1.6674	6-(230)
55.2681	20.34	1.66076	1.6600	8-(116)	-	-
56.2131	5.93	1.63506	1.6350	6-(424)	-	-
58.3611	4.91	1.57990	1.5790	2-(600)	-	-
61.8825	13.29	1.49817	1.4980	4-(620)	-	-
66.2045	20.57	1.41046	-	-	1.4111	13-(203)
70.7750	6.55	1.33016	1.3380	2-(525)	-	-
73.0120	6.98	1.29482	1.2950	4-(624)	-	-

KF-30 deneyinde  $\text{LiVO}_3$  (ICDD 70-1545) bileşiği elde edilmiştir. x- ışınları toz kırınımı verileri incelendiğinde borun amorf olarak yer aldığı düşünülmektedir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.30' da x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.24' de verilmiştir.

Lityum metavanadat bileşiğinin hücre parametrelerinin  $a= 10.15 \text{ \AA}$ ,  $b= 8.417 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.885 \text{ \AA}$ , kristal yapısının monoklinik olduğu ilgili makalede belirtilmiştir. Sanannon ve arkadaşları [114] tarafından sentezlenen bileşiğin elektriksel iletkenliğinin de yüksek olduğu belirtilmelidir.



Şekil 4.30 KF-30 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.24 KF-30 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			LiVO <sub>3</sub> (ICDD 70-1545)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
13.7513	24.87	6.43446	6.3048	10.2-(110)
18.5609	100.00	4.77655	4.7579	100-(200)
26.4504	80.62	3.36700	3.3453	88.6-(021)
28.3076	27.51	3.15018	3.1524	8.5-(220)
28.9178	70.36	3.08507	3.0592	88.8-(-311)
29.9622	50.04	2.97988	2.9682	29.5-(310)
31.2792	19.06	2.85735	2.8581	28.2-(-202)
32.3869	32.98	2.76210	2.7566	40.9-(002)
38.8363	8.03	2.31697	2.3161	10.5-(311)
40.6931	10.63	2.21543	2.2272	2.6-(-402)
42.0020	20.84	2.14937	2.1683	3.3-(-421)
45.9493	18.58	1.97349	1.9660	11.6-(041)
48.9281	24.98	1.86008	1.8563	11.5-(510)
51.0450	4.17	1.78779	1.7769	14.1-(-223)
55.7248	13.61	1.64823	1.6455	13-(-423)
66.1046	17.02	1.41234	1.4104	8.9-(531)
69.9665	13.72	1.34354	1.3421	6.3-(512)

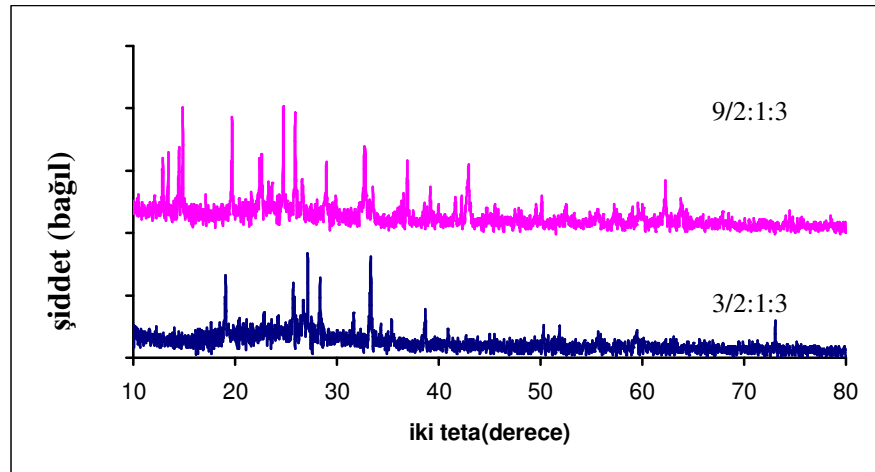
#### 4.1.4 Li / M(VI) / B ( M: W ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 4.25 Li/W/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-31	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1/2:3	700°C-36saat
KF-32	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1/2:3	700°C-36saat
KF-33	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700°C-36saat

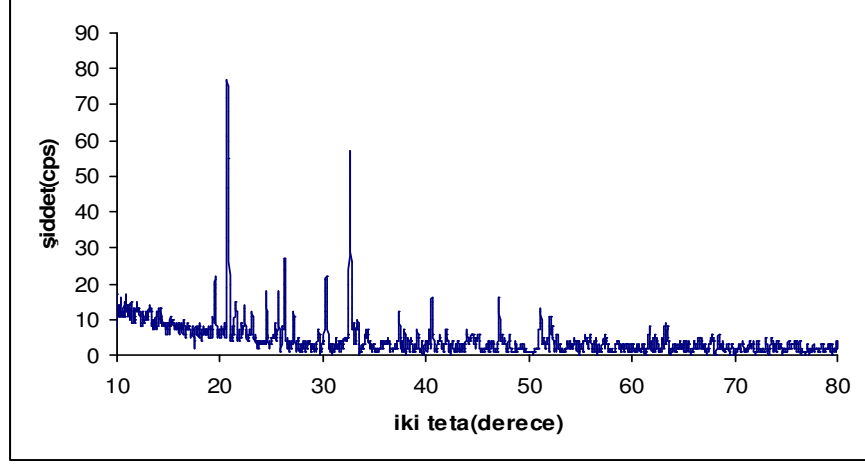
Literatür bilgileri incelendiğinde Li-W-B-O bileşiğinin olmaması dikkat çekicidir. Bu nedenle farklı mol oranlarında Tablo 4.25’de belirtilen deneyler tasarlanmıştır.

$\text{Li}_9\text{W}(\text{BO}_3)_3$  bileşiği elde etmek için tam stokiyometrik orandaki bir deney ile beraber lityum miktarının fazla tutulduğu ikinci bir deney de tasarlanmıştır. KF-31 ve 32 kodlu bu deneylerde hedeflenen bileşik sentezlenememiştir. KF-31 deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni incelendiğinde  $\text{Li}_4\text{WO}_5$  (ICDD 88-756) ve  $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  (ICDD 52-136) bileşiklerinden oluşan ikili fazın bulunduğu belirlenmiştir. KF-32 deneyinde ise aynı bileşikler elde edilmiş yeni bir ürün elde edilememiştir. Her iki deneye ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.31’ de verilmiştir.



Şekil 4.31 KF-31, 32 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

KF-33 deneyinde hedeflenen bileŒiĐe ulaŒılamamıŒtır. Deneye ait x-ıŒınları toz kırınımı deseni Œekil 4.32' de verilmiŒtir.



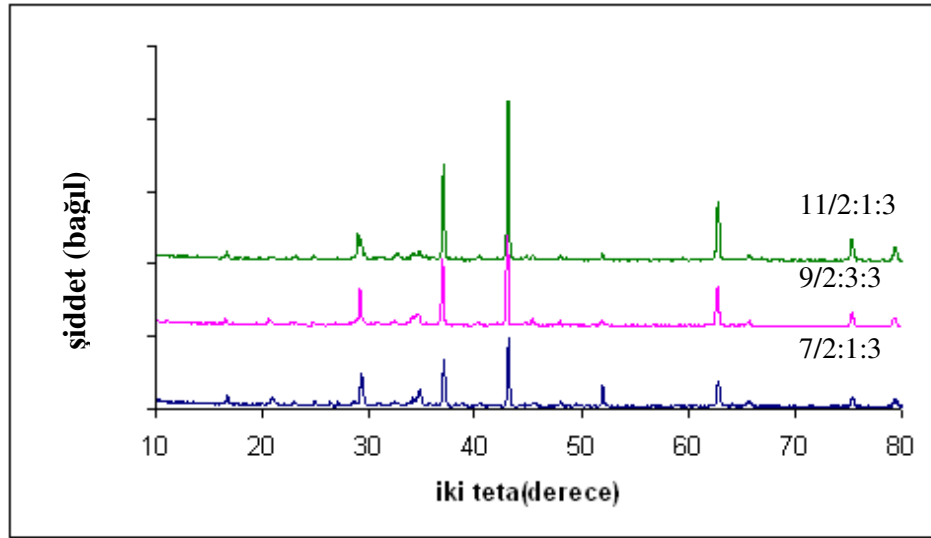
Œekil 4.32 KF-33 Deneyine ait x-ıŒınları toz kırınımı deseni

#### 4.1.5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / M(II) / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ( M(II): Ni, Cu ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.26 Na/Ni/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-34	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NiO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11/2:1:3	800 °C-36saat
KF-35	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NiO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9/2:3:3	800 °C-36saat
KF-36	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NiO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	7/2:2:3	800 °C-36saat

Literatürde Na-Ni-B-O türünde bileşik bulunmadığı için farklı mol oranlarında Tablo 4.26' da belirtilen deneyler yapılmıştır. Deneylere ait x-ışınları toz kırınımı desenleri incelendiğinde ana faz olarak NiO bileşiğinin bulunduğu belirlenmiş, sodyum ve borun ise amorf fazda yer aldığı düşünülmektedir. Deneylere ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.33' de verilmiştir.



Şekil 4.33 KF-34, 35, 36 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.27 Na/Cu/B Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-37	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	13/2:1:3	800 °C-36saat
KF-38	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11/2:2:3	800 °C-36saat
KF-39	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9/2:3:3	800 °C-36saat
KF-40	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	7/2:4:3	800 °C-36saat
KF-41	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5/2:5:3	800 °C-36saat
KF-42	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +CuO +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:6:3	800 °C-36saat

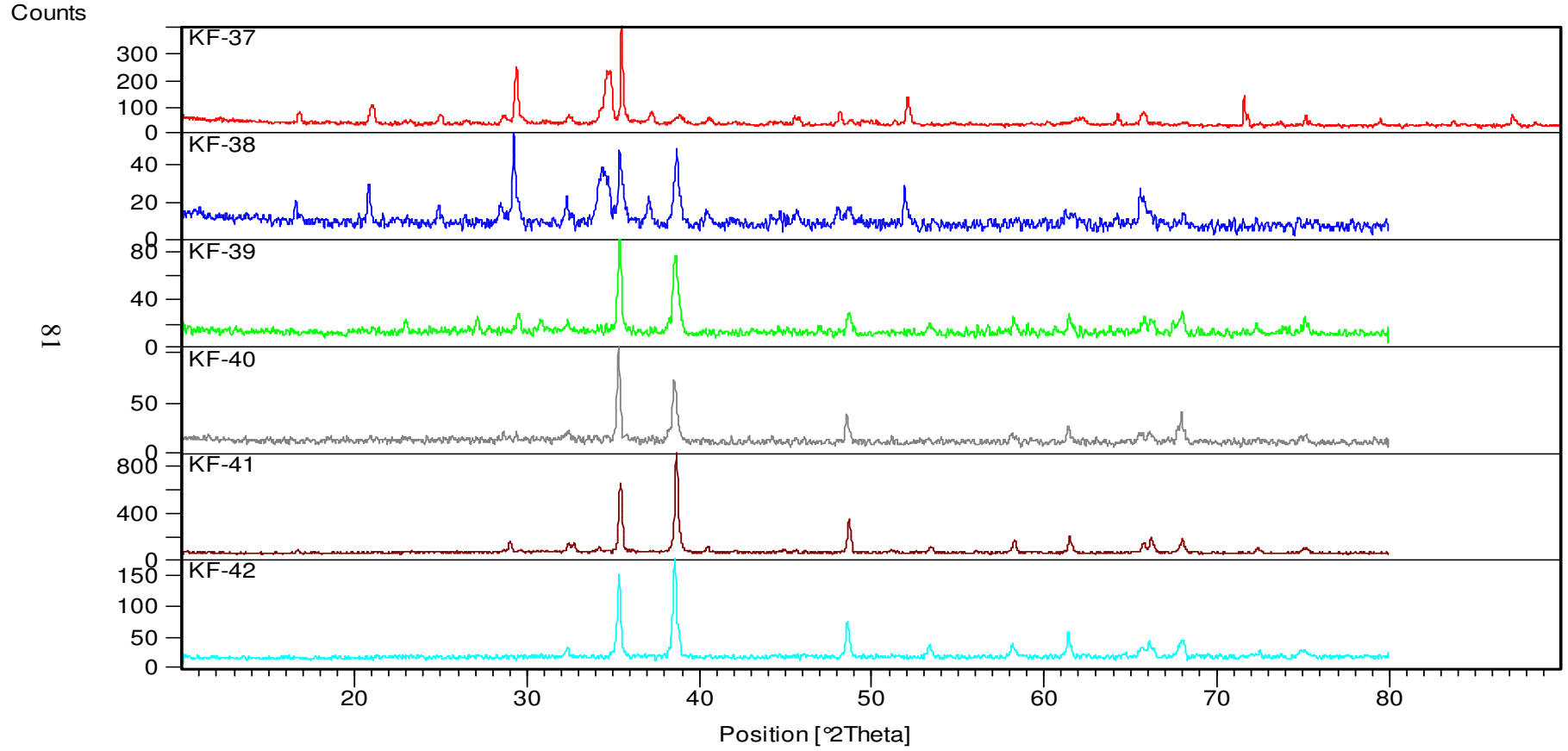
KF-37, 38, 39, 40, 41, 42 deneylerinde başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiştir. Deneylere ait x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.34' de gösterilmiştir.

#### 4.1.6 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / M(III) / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ( M(III): Fe, La, Nd, Y, Cr, Al ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Demir boratlar, sodyum boratlar ve bazı alkali metallerin Fe-B-O içeren bileşikleri literatürde bulunmakla beraber Na-Fe-B-O türünde bileşik bundan önce yapılmış çalışmalarda bulunmamaktadır. Bu nedenle Tablo 4.28' de yer alan farklı mol oranlarında iki deney yapılmıştır.

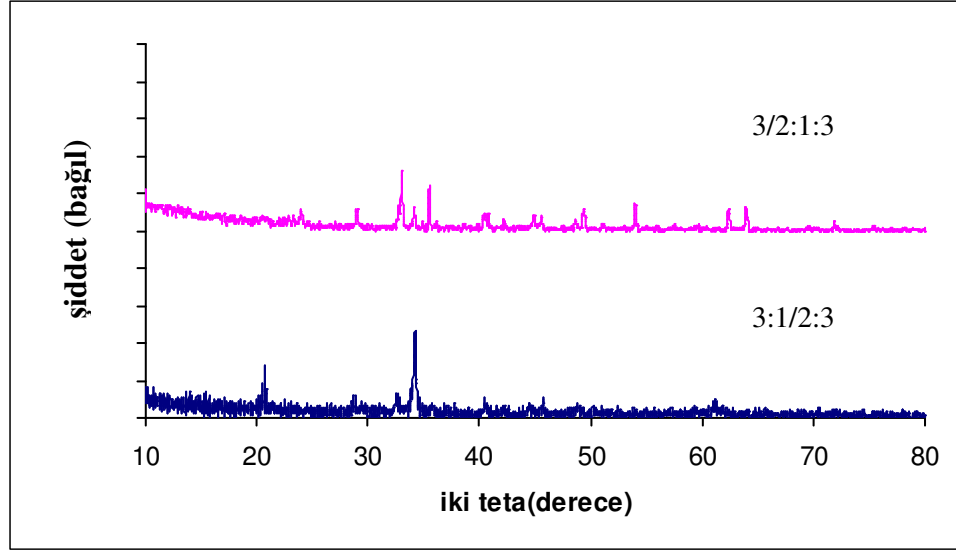
Tablo 4.28 Na/Fe/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-43	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:1:3	800 °C-36saat
KF-44	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3:1/2:3	800 °C-36saat



Şekil 4.34 KF-37, 38, 39, 40, 41, 42 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

KF-43, KF- 44 deneylerinde başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiştir. Hedeflenen bileşiklere ulaşılammıştır. Deneylere ait x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.35' de verilmiştir.

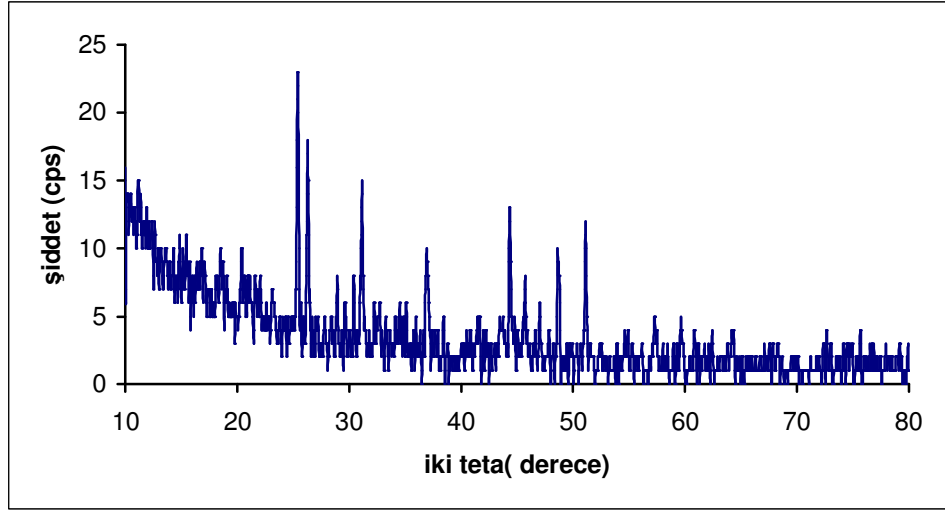


Şekil 4.35 KF-43, 44 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.29 Na/La/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-45	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	6:1/2:3	800 °C-36saat

$\text{Na}_6\text{La}(\text{BO}_3)_3$  bileşiği elde etmek için yapılan deneyde hedeflenen ürün elde edilememiştir.  $\text{LaBO}_3$  (ICDD 12-762) ve  $\text{Na}_2\text{O}$  bileşiklerinden oluşan ikili faz elde edilmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.36' da x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.30' da verilmiştir.



Şekil 4.36 KF-45 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

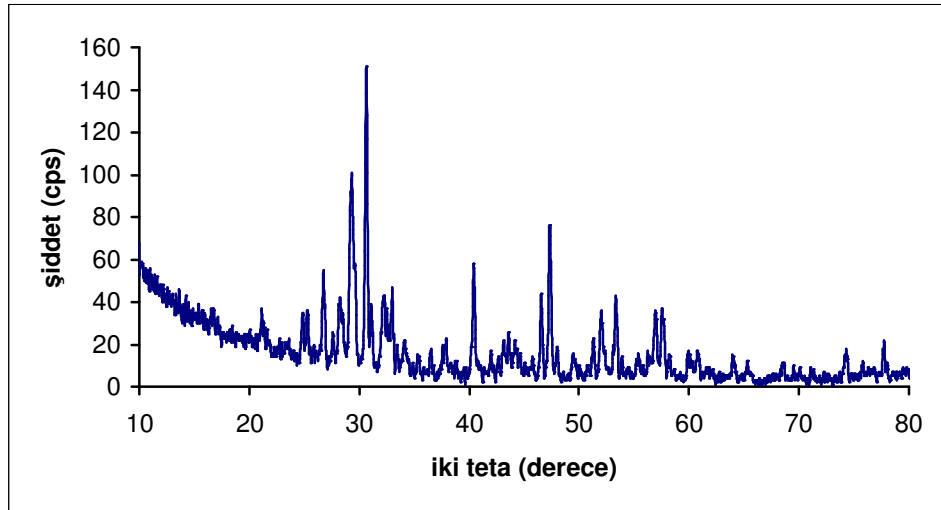
Tablo 4.30 KF-45 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			LaBO <sub>3</sub> (ICDD 12-762)		β-Na <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>16</sub> (ICDD 70-1446)	
2θ	I/Io	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/Io-hkl	d[Å]	I/Io-hkl
25.3913	100.00	3.50500	3.4950	20-(011)	3.4845	27-(220)
26.3075	69.69	3.38496	-	-	3.3546	100-(-221)
31.1074	52.11	2.87274	-	-	2.9092	12.7-(-231)
36.8458	35.12	2.43744	2.4330	40-(211)	2.4170	10-(212)
41.0713	3.66	2.19590	2.1730	12-(022)	2.1948	5.2-(323)
44.3100	48.97	2.04262	2.0370	45-(122)	2.0223	12.3-(035)
48.8054	32.30	1.86446	1.8690	30-(231)	1.8525	11.4-(244)
51.1196	34.37	1.78536	1.7850	20-(311)	1.7968	11.6-(500)
53.9966	7.82	1.69683	1.6900	6-(240)	1.6901	1.2-(-245)
57.2762	13.52	1.60722	1.6039	14-(113)	-	-
59.6695	12.65	1.54834	1.5482	12-(142)	-	-
68.3547	8.30	1.37123	1.3906	8-(411)	-	-
75.6942	13.61	1.25547	-	-	1.2935	10-(223)

Tablo 4.31 Na/Nd/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-46	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:2:3	800 °C-36saat

Daha önceden yapılmış çalışmalar incelendiğinde  $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{BO}_3)_2$  (ICDD 73-1901) [115],  $\text{Na}_{18}\text{Nd}(\text{BO}_3)_7$  (ICDD36-747) [116] bileşiklerinin sentezlenmiş olduğu görülmektedir. Bu verilerden yola çıkılarak mol oranı her iki bileşikten de farklı olan  $\text{Na}_3\text{Nd}_4(\text{BO}_4)_3$  bileşiği elde edilmeye çalışılmıştır. Ancak belirlenen şartlarda hedeflenen ürün elde edilememiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.37' de verilmiştir.

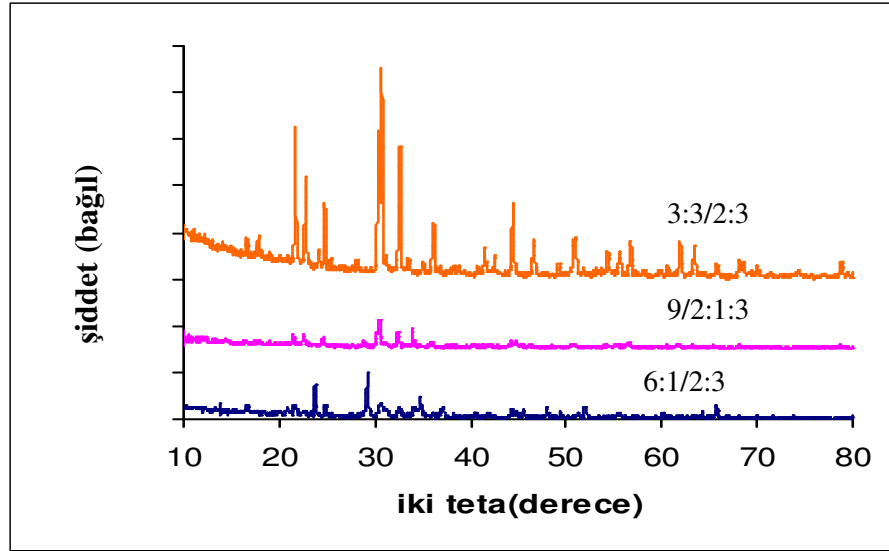


Şekil 4.37 KF-46 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.32 Na/Cr/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
K F-47	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	6:1/2:3	800 °C-36saat
KF-48	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	9/2:1:3	800 °C-36saat
KF-49	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:3/2:3	800 °C-36saat

Literatürde Na-Cr-B-O bileşiği bulunmadığı için KF-47, 48, 49, deneyleri yapılmıştır. Ancak her üç deneyde de başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiştir. Hedeflenen bileşiklere ulaşılammıştır. Deneylere ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.38’ de verilmiştir.



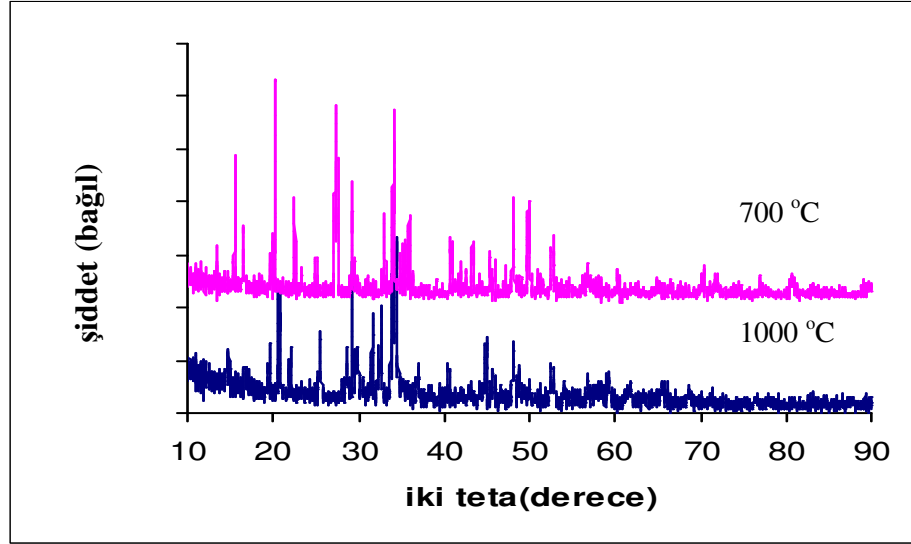
Şekil 4.38 KF-47, 48, 49 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.33 Na/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-50	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	700 °C-36saat
KF-50a	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat
KF-51	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3:1/2:3	800 °C-36saat

KF-50 deneyinde hedeflenen bileşiğe ulaşılammıştır.  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  (ICDD 53-1131) ve  $\text{YBO}_3$  ve artan  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ’den oluşan üçlü faz elde edilmiştir.  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği literatürde yer alan tek Na-Y-B-O türünde bileşik olduğu için KF-50 deneyi ile elde edilemeyen  $\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği sıcaklık parametresi değiştirilerek 1000 °C’ de (KF-50a) tekrarlanmıştır. Ancak yine hedeflenen bileşik elde edilememiş ve aynı üçlü fazla karşılaşılmıştır. Deneylere ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı

desenleri Şekil 4.39’ da, x-ışınları toz kırınımı verileri ise sırasıyla Tablo 4.34 ve Tablo 4.35’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.39 KF-50, 50a Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.34 KF-50 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			$\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ (ICDD 53-1131)		$\text{Y}_2\text{O}_3$ (ICDD 89-5591) $\text{Na}_2\text{B}_{18}\text{O}_{28}$ (ICDD 22-1348)	
$2\theta$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{deneysel}} [\text{Å}]$	$d[\text{Å}]$	I/I <sub>0</sub> -hkl	$d[\text{Å}]$	I/I <sub>0</sub> -hkl
16.7115	10.12	5.30074	5.3490	100-(100)	-	-
19.5388	29.29	4.53963	4.4896	60-(012)	4.5700	60
20.6992	62.93	4.28769	-	-	4.3297	13.1-(211)
21.9965	25.56	4.03765	-	-	4.0700	60
23.3024	6.25	3.81424	3.8039	18-(111)	-	-
24.9217	6.27	3.56995	3.5576	35-(-121)	-	-
25.4753	33.74	3.49362	-	-	3.4500	10
28.1173	10.58	3.17106	-	-	3.1600	100
29.2934	68.52	3.04637	3.0278	18-(21-2)	3.0615 3.0300	100-(222) 80
29.8973	30.92	2.98619	2.9922	18-(112)	-	-

Tablo 4.34' ün devamı;

30.4409	12.42	2.93409	-	-	2.9500	30
31.6177	45.17	2.82752	2.8305	8-(-114)	-	-
32.6599	57.80	2.73963	2.7416	14-(031)	2.7500	30
33.8541	74.93	2.64567	2.6409	25-(004)	2.6514	24.5-(400)
34.2498	93.39	2.61601	-	-	2.6200	10
34.3994	100.00	2.60498	2.5788	30-(22-2)	-	-
36.9605	15.90	2.43014	-	-	2.4050	30
38.3768	5.69	2.34365	2.3610	7-(131)	2.3714 2.3600	1.1-(420) 30
39.5447	4.01	2.27708	2.2968	18-(-115)	2.2611	5.4-(332)
40.5299	18.43	2.22397	-	-	2.2400	60
42.0383	4.20	2.14759	2.1420	10-(221)	2.1250	30
42.9824	6.52	2.10259	2.0828	35-(-312)	2.0799 2.0800	7.7-(134) 30
44.2986	6.83	2.04312	2.0507	25-(015)	2.0500	30
44.9209	34.31	2.01625	-	-	1.9900	30
45.7502	15.77	1.98161	1.9965	40-(-311)	-	-
47.0573	3.53	1.92957	-	-	1.9363	2.4-(125)
48.1161	31.68	1.88955	1.8922	25-(025)	1.8748	38.2-(440)
48.7152	18.26	1.86771	1.8603	10-(310)	-	-
49.4475	7.69	1.84175	1.8258	12-(-135)	-	-
50.0893	9.67	1.81964	1.8258	12-(-135)	1.8188	2-(433)
51.8316	6.95	1.76250	1.7793	20-(24-2)	-	-
52.6381	20.68	1.73738	1.7398	4-(320)	1.7204	4.5-(611)
54.1040	8.17	1.69371	1.6812	18-(-334)	-	-
54.8705	5.51	1.67185	1.6641	9-(134)	1.6768	1-(026)
56.7966	15.15	1.61964	1.6219	30-(-236)	-	-
57.6164	10.15	1.59853	1.6081	16-(321)	1.5988	24.1-(622)
59.1934	14.08	1.55965	1.5702	5-(302)	1.5637	5.1-(136)
60.0716	2.48	1.53893	-	-	1.5307	3.9-(444)
62.7233	5.38	1.48010	-	-	1.4707	1-(046)
71.3786	8.20	1.32039	-	-	1.3257	3.4-(800)
76.4855	3.94	1.24444	-	-	1.2328	2.5-(831)
87.7959	3.21	1.11094	-	-	1.1179	1.6-(158)

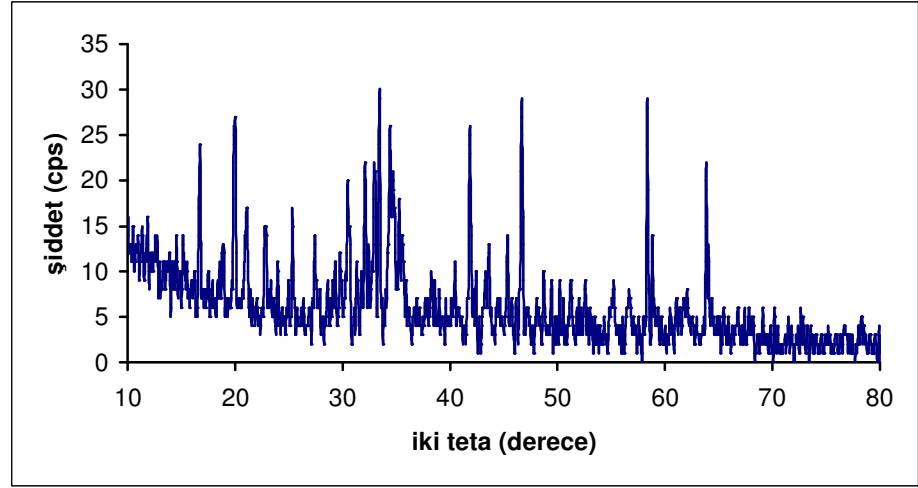
Tablo 4.35 KF-50a Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Na <sub>3</sub> Y(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ICDD 53-1131)		YBO <sub>3</sub> (ICDD 89-3501)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
13.3992	17.75	6.60818	6.6292	50-(011)	-	-
15.5355	61.47	5.70397	5.7179	100-(100)	-	-
16.5787	34.20	5.34735	5.3490	70-(-102)	-	-
18.6937	3.46	4.74683	4.7459	9-(110)	-	-
19.8089	19.05	4.48204	4.4896	60-(012)	-	-
20.1899	100.00	4.39833	-	-	4.4050	70.8-(002)
22.5368	42.86	3.94532	3.9479	80-(021)	-	-
23.3902	6.93	3.80328	3.8039	18-(111)	-	-
25.0511	18.18	3.55476	3.5576	35-(-121)	-	-
26.0656	1.73	3.41866	3.4141	4-(-120)	-	-
27.2696	96.97	3.27039	-	-	3.2721	97.9-(020)
27.5264	65.80	3.24046	3.2421	90-(20-2)	-	-
29.2495	50.65	3.05337	-	-	3.0500	11-(021)
29.4742	13.42	3.03060	3.0278	18-(21-2)	-	-
31.0171	4.76	2.88328	2.8967	9-(-123)	-	-
31.6960	2.16	2.82305	2.8305	8-(-114)	-	-
32.7012	1.30	2.73854	2.7416	14-(031)	-	-
33.0409	35.93	2.71115	2.7099	50-(-210)	-	-
34.1005	77.92	2.62712	2.6409	25-(004)	-	-
34.2445	63.64	2.62290	-	-	2.6267	100-(022)
34.8002	15.15	2.57589	2.5788	30-(22-2)	-	-
35.1685	20.35	2.54975	2.5514	40-(-214)	-	-
35.5682	22.94	2.52201	2.5227	60-(014)	-	-
35.9139	34.63	2.49852	2.4996	80-(032)	-	-
36.3722	8.66	2.46808	2.4721	18-(-223)	-	-
37.2621	4.33	2.41116	2.4091	8-(113)	-	-
38.1555	3.90	2.35673	2.3610	7-(131)	-	-
39.1750	6.06	2.29771	2.2968	18-(-115)	-	-
40.8120	19.48	2.20925	2.2099	60-(033)	-	-
40.9730	27.27	2.20641	-	-	2.2025	12.6-(004)
42.0309	9.96	2.14795	2.1420	10-(221)	-	-

Tablo 4.35'in devamı;

42.5024	8.23	2.12521	2.1225	30-(132)	-	-
43.3390	21.21	2.08611	2.0828	35-(-312)	-	-
44.1045	4.76	2.05166	2.0507	25-(015)	-	-
45.4209	16.45	1.99521	1.9965	40-(-311)	-	-
45.9247	13.74	1.97449	1.9764	35-(-206)	-	-
47.1259	10.82	1.92692	-	-	1.9264	0.8-(132)
48.1929	41.13	1.88672	1.8922	25-(025)	1.8891	39.1-(330)
48.9764	6.06	1.85836	1.8603	10-(310)	-	-
49.8602	41.99	1.82746	1.8258	12-(-135)	-	-
50.0794	33.77	1.81998	-	-	1.8271	53.2-(314)
50.9729	3.90	1.79015	1.7875	12-(-235)	-	-
51.3022	7.36	1.77944	1.7793	20-(24-2)	-	-
52.6426	19.05	1.73724	1.7398	4-(320)	1.7306	21.1-(133)
53.8953	4.33	1.69978	1.7019	10-(311)	-	-
54.5892	6.93	1.67980	1.6812	18-(-334)	-	-
55.1622	3.03	1.66370	1.6641	9-(134)	-	-
56.1976	8.66	1.63548	1.6219	30-(-236)	1.6360	8.6-(040)
57.7905	4.32	1.59413	1.6081	16-(321)	-	-
58.2850	4.33	1.58178	1.5702	5-(302)	-	-
60.2583	9.09	1.53461	-	-	1.5336	17.4-(042)
64.9064	5.63	1.43549	-	-	1.4339	9-(334)
70.4458	11.26	1.33557	-	-	1.3396	12.4-(316)
71.6237	6.93	1.31647	-	-	1.3133	11.6-(044)
80.0607	1.30	1.19762	-	-	1.1906	13.1-(642)
80.7356	7.79	1.18930	-	-	1.1888	6.8-(153)
83.2059	5.19	1.16015	-	-	1.1593	3.3-(336)

Farklı mol oranında KF-51 deneyi ile  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ICDD 51-1718) ve Na<sub>3</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ICDD 53-1131) bileşikleri elde edilmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.40' da verilmiştir.



Şekil 4.40 KF-51 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.36 KF-51 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			$\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ (ICDD 53-1131)		$\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ICDD 51-1718)	
$2\theta$	I/I <sub>0</sub>	$d_{\text{deneyisel}} [\text{Å}]$	$d[\text{Å}]$	I/I <sub>0</sub> -hkl	$d[\text{Å}]$	I/I <sub>0</sub> -hkl
16.7423	62.97	5.29107	5.3490	70-(-102)	-	-
19.9969	76.78	4.43665	4.4896	60-(012)	4.4450	45-(011)
21.0945	40.93	4.20822	-	-	4.2030	100-(210)
22.7351	33.13	3.90812	3.9479	80-(021)	-	-
25.2989	44.28	3.51758	3.5576	35-(-121)	-	-
27.4013	28.57	3.25227	3.2421	90-(20-2)	3.2450	8-(410)
30.5524	39.17	2.92364	2.8967	9-(-123)	2.9330	24-(113)
32.0776	65.34	2.78803	2.7416	14-(031)	2.7590	40-(502)
33.0382	62.03	2.70912	2.7099	50-(-210)	-	-
33.4488	87.87	2.67680	2.6749	10-(-204)	-	-
34.3519	63.79	2.60847	2.5788	30-(22-2)	2.5930	9-(-114)
41.8289	81.81	2.15786	2.1634	20-(123)	2.1540	16-(612)
43.5036	17.15	2.07859	2.0828	35-(-312)	2.0690	34-(-123)
45.4093	30.99	1.99569	1.9965	40-(-311)	1.9960	33-(006)
46.6682	86.91	1.94475	1.9764	35-(-206)	1.9960	33-(006)
47.9664	3.24	1.89510	1.8922	25-(025)	1.8820	23-(315)
48.7169	24.92	1.86765	1.8603	10-(310)	-	-
51.2689	22.15	1.78051	1.7875	12-(-235)	-	-

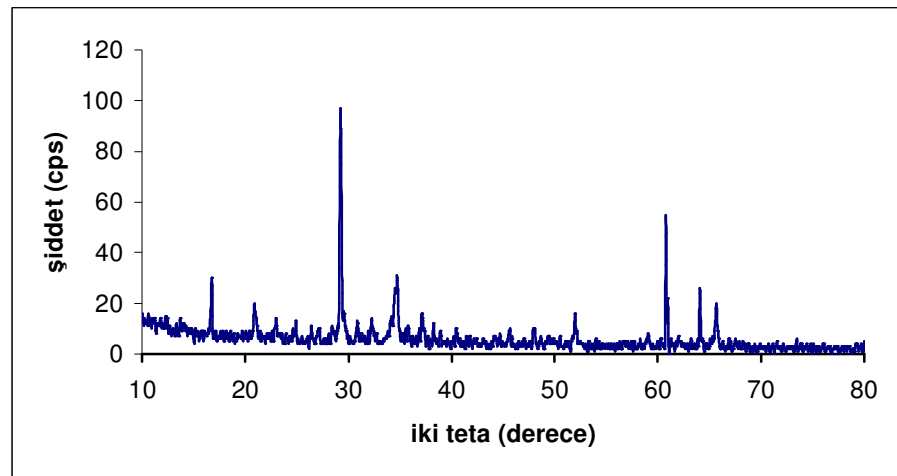
Tablo 4.36'nın devamı;

55.1354	16.73	1.66445	1.6641	9-(134)	-	-
56.5148	11.95	1.62705	1.6219	30-(-236)	-	-
58.3635	100.00	1.57984	1.5862	8-(-317)	-	-
58.8313	41.58	1.56838	1.5702	5-(302)	-	-

Tablo 4.37 Na/Al/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
K F-52	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	6:1/2:3	800 °C-36saat

Literatürde yapılan araştırmalar  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (ICDD 53-1124) bileşiğinin oksitlerden 900 °C' de 24 saat süreyle yapılan katı-hal reaksiyonu ile elde edildiğini,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  (ICDD 37-926) bileşiğinin de katı- hal reaksiyonu ile sentezlendiğini ancak kristal hücre parametrelerinin henüz hesaplanmadığını göstermiştir. Na-Al-B-O türünde  $\text{Na}_6\text{Al}(\text{BO}_3)_3$  bileşiğini elde etmek için yapılan KF-52 deneyinde hedeflenen bileşiğe ulaşılamamıştır. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.41' de verilmiştir.



Şekil 4.41 KF-52 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

#### 4.1.7 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / M(IV) / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ( M(IV): Zr, Mn, Ti ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 4.38 Na/Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyler

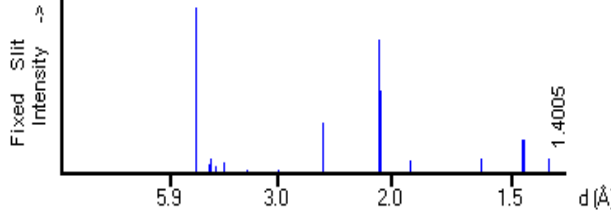
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-53	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1:2	700 °C-36saat
KF-53a	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1:2	800 °C-36saat
KF-53b	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1:2	900 °C-36saat
KF-53c	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1:2	950 °C-36saat
KF-53d	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1:2	1000 °C-36saat
KF-53e	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1:2	1100 °C-36saat
KF-53f	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2:1:2	1000 °C-36saat
KF-54	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	7/2:2:3	800 °C-36saat
KF-55	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3/2:3:3	800 °C-36saat
KF-56	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5/2:1:3	800 °C-36saat
KF-57	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1/2:2:3	800 °C-36saat

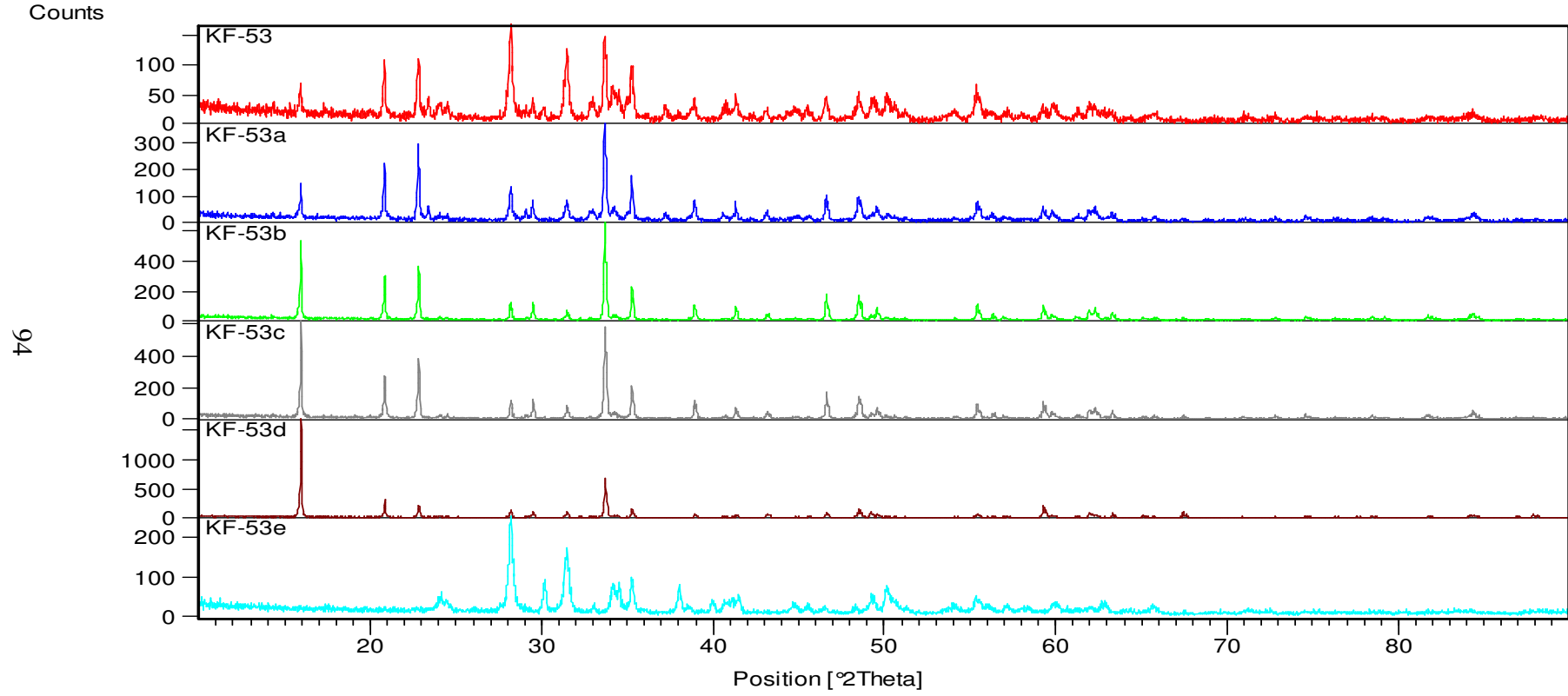
Daha önce yapılmış olan bir çok çalışmada geçiş metallerinin oksitleri ve borik asidin etkileşiminden metal borat bileşiklerinin elde edildiği bilinmesine rağmen zirkonyum-borat bileşikleri ile ilgili herhangi bir bilgi kaynaklarda yer almamaktadır. Zirkonyum içeren çift metal boratlı bileşikler incelendiğinde ise karşımıza tek kristal olarak sentezlenmiş K<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiği çıkmaktadır. Bu bilgilerden yola çıkılarak Na-Zr-B-O türünde bileşik elde edilmeye çalışılmıştır.

Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiğini elde etmek için 700-800-900-950-1000-1100 °C' lik sıcaklıklarda başka hiçbir faktörü değiştirmeden seri deneyler yapılmıştır. X-ışınları toz kırınımı desenlerinde yapılan inceleme sonucunda 1000°C' ye kadar yeni bir faz 1100 °C' de ise ortamda tekrar başlangıç maddelerinin var olduğu gözlenmiştir. KF-53, 53a, 53b, 53c, 53d, 53e deneylerine ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.42' de verilmiştir.

1000°C’ de yapılan deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseninde 1100°C’ ye oranla tespit edilmiş olan farklı pikler hedeflenen bileşiğin elde edilmiş olabileceğini düşündürmüştür. Hedeflenen bileşiğe benzer yapıya sahip olan önceden sentezlenmiş bileşikler araştırıldığında Akella ve Keszler [30] tarafından sentezlenen  $K_2Zr(BO_3)_2$  bileşiğinin sadece kapalı formül açısından benzer olduğu, x-ışınları toz kırınımı deseninin de  $Li_2TiO_3$  (ICDD 33-831) bileşiğinin x-ışınları toz kırınımı deseni ile fotoğrafik görüntüsüne yakın olduğu fark edilmiştir.  $Li_2TiO_3$  bileşiğine ait ICDD kartı Tablo 4.39’ da gösterilmiştir.

Tablo 4.39  $Li_2TiO_3$  Bileşiğine ait ICDD Kartı

33-0831	Quality: I	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>												
CAS Number:		Lithium Titanium Oxide												
Molecular Weight: 109.78		Ref: Castellanos, M., West, J. Mater. Sci., 14, 450 (1979)												
Volume[CD]: 428.39														
Dx: Dm:														
Sys: Monoclinic														
Lattice: End-centered														
S.G.: C2/c (15)														
Cell Parameters:														
a 5.069 b 8.799 c 9.759														
$\alpha$ $\beta$ 100.2 $\gamma$														
SS/FDM: F30=9(0.040, 88)														
I/Cor:														
Rad: CuK $\alpha$														
Lambda: 1.5418														
Filter: Ni														
d-sp: diffractometer														
														
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
4.8000	100	0	0	2	2.4040	1	0	0	4	1.6337	<1	3	1	2
4.4000	5	0	2	0	2.2540	<1	1	1	4	1.6337	<1	3	1	0
4.3400	8	1	1	0	2.1910	<1	2	2	1	1.6192	<1	0	4	4
4.2090	4	1	1	1	2.0750	80	1	3	3	1.6192	<1	2	4	2
4.0050	6	0	2	1	2.0690	50	2	0	2	1.5998	9	0	0	6
3.7460	1	1	1	1	2.0460	1	2	2	1	1.5998	9	1	3	5
3.4990	2	1	1	2	1.9030	7	2	0	4	1.5411	1	2	4	3
3.2430	1	0	2	2	1.9030	7	1	3	3	1.5411	1	1	5	2
2.9980	2	1	1	2	1.8734	<1	2	2	2	1.4698	20u	3	1	2
2.7930	<1	1	1	3	1.8128	<1	0	4	3	1.4641	u	2	0	6
2.5890	1	0	2	3	1.6588	1	1	5	0	1.4005	9	0	6	2
2.5020	30	1	3	1	1.6588	1	3	1	1	1.4005	9	3	3	3
2.5020	30	2	0	0	1.6502	<1	1	5	1					
2.4040	1	1	1	3	1.6502	<1	2	4	0					



Şekil 4.42 KF-53, 53a, 53b, 53d, 53e Deneilerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

1000 °C' de yapılan deneyden elde edilen bileşiğe ait pikler indekslenmeye çalışıldığında tüm piklerin indekslemeye katıldığı görülmüştür. İlk kez bu çalışmada 1000 °C' de katı-hal reaksiyonları ile elde edilmiş olan Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin ortorombik kristal sistem hücre parametreleri, a= 6.7212 Å, b=11.6591 Å ve c=16.6653 Å olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin uzay grubu ise Pmmm (47) olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada ilk kez sentezlenen Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O bileşiğinin özgül ağırlığı deneysel olarak 3.000 g/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuş ve bu değerden de Z değerinin 7 olduğu bilgisine ulaşılmıştır. Bileşiğin mol ağırlığı 331.5426 g/mol ve birim hücrenin hacmi V=1.3059. 10<sup>-21</sup> cm<sup>3</sup>, dür, rengi beyazdır. Bileşiğe ait x-ışınları toz kırınımı verileri Tablo 4.40' da verilmiştir.

İlk kez bu tez çalışmasında saf olarak elde edilen Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiğinin FTIR spektrumu verileri (BO<sub>3</sub>)<sup>-3</sup> fonksiyonel grubunun varlığını desteklemektedir. Katı-hal reaksiyonu ile sentezlenen yeni bileşik için FTIR spektrumu Şekil 4.43'de, spektrum verileri ise Tablo 4.41'de verilmiştir. Düzlem üçgen yapıya sahip (BO<sub>3</sub>)<sup>-3</sup> fonksiyonel grubu temel olarak 4 titreşim frekansına sahiptir. Bunlar;  $\nu_3=1164-1450$  cm<sup>-1</sup>, (B-O bağı simetrik gerilme, zayıf),  $\nu_2=700-785$  cm<sup>-1</sup> (düzlem-dışı bükülme, keskin ve güçlü) ve  $\nu_4= 480-680$  cm<sup>-1</sup> (düzlem-içi bükülme, orta) titreşim frekanslarıdır [14, 119,120,121,122].

Tablo 4.41 KF-53d Deneyine ait FTIR Spektrumu Verileri

Titreşimler	Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> ) Na <sub>2</sub> Zr(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O
$\nu_3(\text{BO}_3)$	1255.19
$\nu_3(\text{BO}_3)$	1131.76,1000.54
$\nu_2(\text{BO}_3)$	738,776
$\nu_4(\text{BO}_3)$	621
$\nu_1(\text{BO}_3)$	945

Sentezlenen bileşiğin DTA-TGA eğrileri incelendiğinde 300 °C’ de bir kütle kaybının olduğu tespit edilmiştir. Bu da ürünün yapısında suyun bulunabileceğini düşündürmüştür. Orijinal faza ait DTA-TGA desenleri Şekil 4.44’ de birlikte verilmiştir.

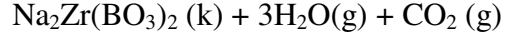
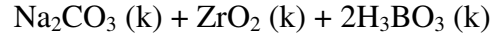
DTA/TGA desenleri incelendiğinde oda sıcaklığı ile 875 °C sıcaklık arasında herhangi bir endotermik yada ekzotermik bir pikin olmadığı bu da deneysel ürünün bu sıcaklık aralığında termal bozunmaya karşı kararlılık gösterdiğini ortaya koymuştur. DTA/TGA analizinde oda sıcaklığı ile yaklaşık 250 °C aralığında endotermik piklerin görüldüğü, bu piklerin bileşiğin bünye suyunun bu sıcaklıklar arasında buharlaşması olayıyla ilgili olduğu yorumlanmıştır.

Yapıdaki bünye suyunun tespiti için deneysel ürün, 100 °C’ de bir gün ve 300°C’ de bir gün bekletilerek gerekli tartımlar alınmıştır. Gerekli hesaplamalar yapıldığında yapıda yaklaşık bir mol suyun olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiğin bu işlemde sonra çekilmiş olan x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.45’ de gösterilmektedir.

Sentezlenen bileşik, fırından çıkarılıp desikatör ortamında saklandığında kimyasal formülünün  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  olarak belirlenmesine fakat oda sıcaklığında açıkta bekletildiğinde nem çekmesi nedeni ile kimyasal formülünün bünye suyuyla beraber  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  olarak belirlenmesinin uygun olacağına karar verilmiştir. DTA/TGA analizleri bu yorumları desteklemektedir

Ürünün çözünürlüğüne yönelik yapılan denemelerde seçilen çözücülerde [su (23°C), su (100°C), etil alkol (23°C), HCl (0.1M), 1M HCl (100°C), 1M HCl (300 °C), 8M HCl (100°C), 8M HCl (300°C), 1M HNO<sub>3</sub> (100°C), 1M HNO<sub>3</sub> (300 °C), 8M HNO<sub>3</sub> (100°C), 8M HNO<sub>3</sub> (300°C)] oluşan bu yeni fazın hiç çözünmediği ancak kral suyunda çözüldüğü tespit edilmiştir. Bu bilgilerden de yararlanılarak  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğindeki borun mol sayısı deneysel olarak 1.96 olarak bulunmuştur.

İlk kez bu çalışmada sentezlenen  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğinin katı-hal sentezi için öngörülen kimyasal denklem aşağıdaki gibidir:

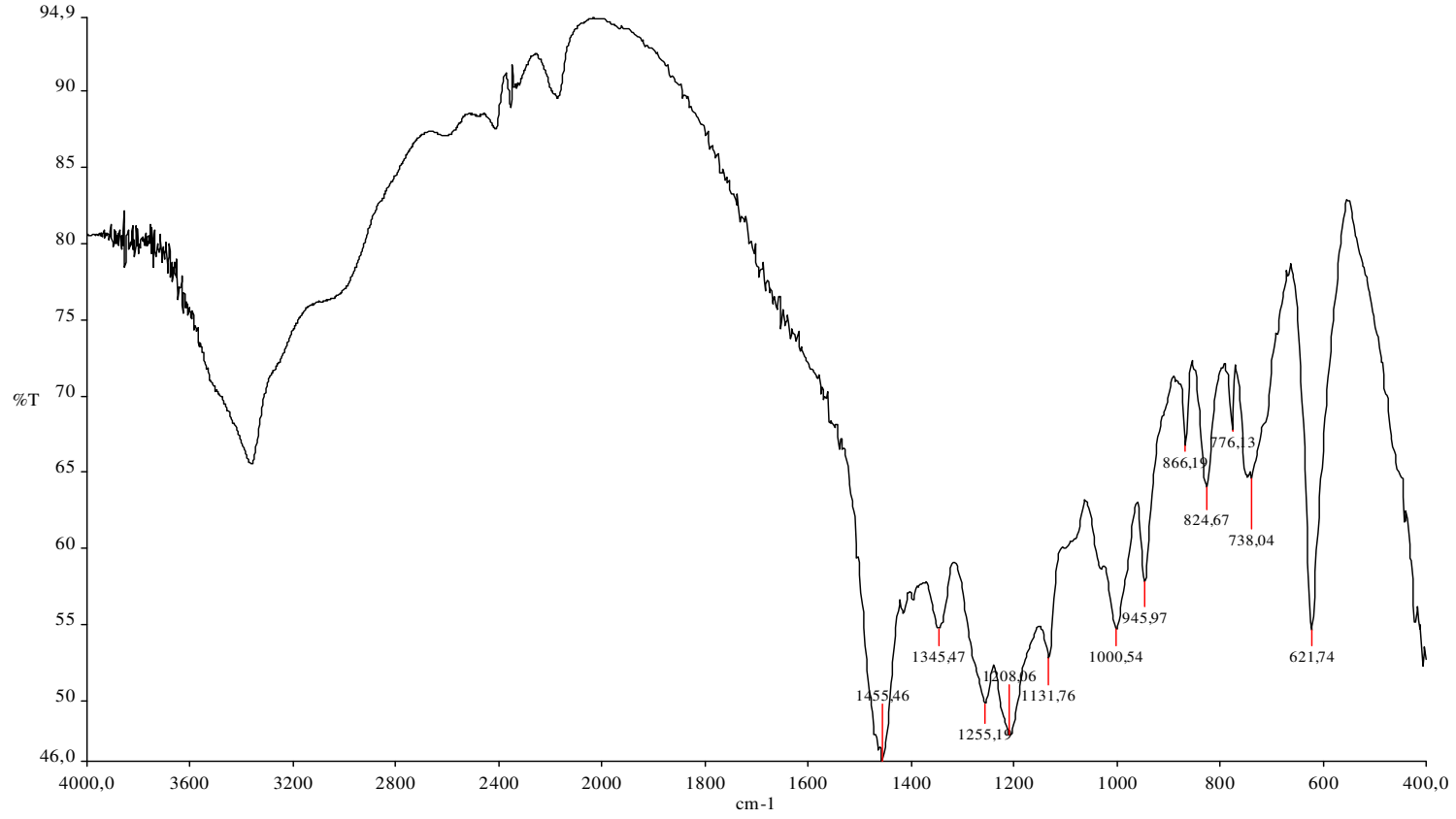


Tablo 4.40 KF-53d Deneyine ait x-Işınları toz kırınımı verileri

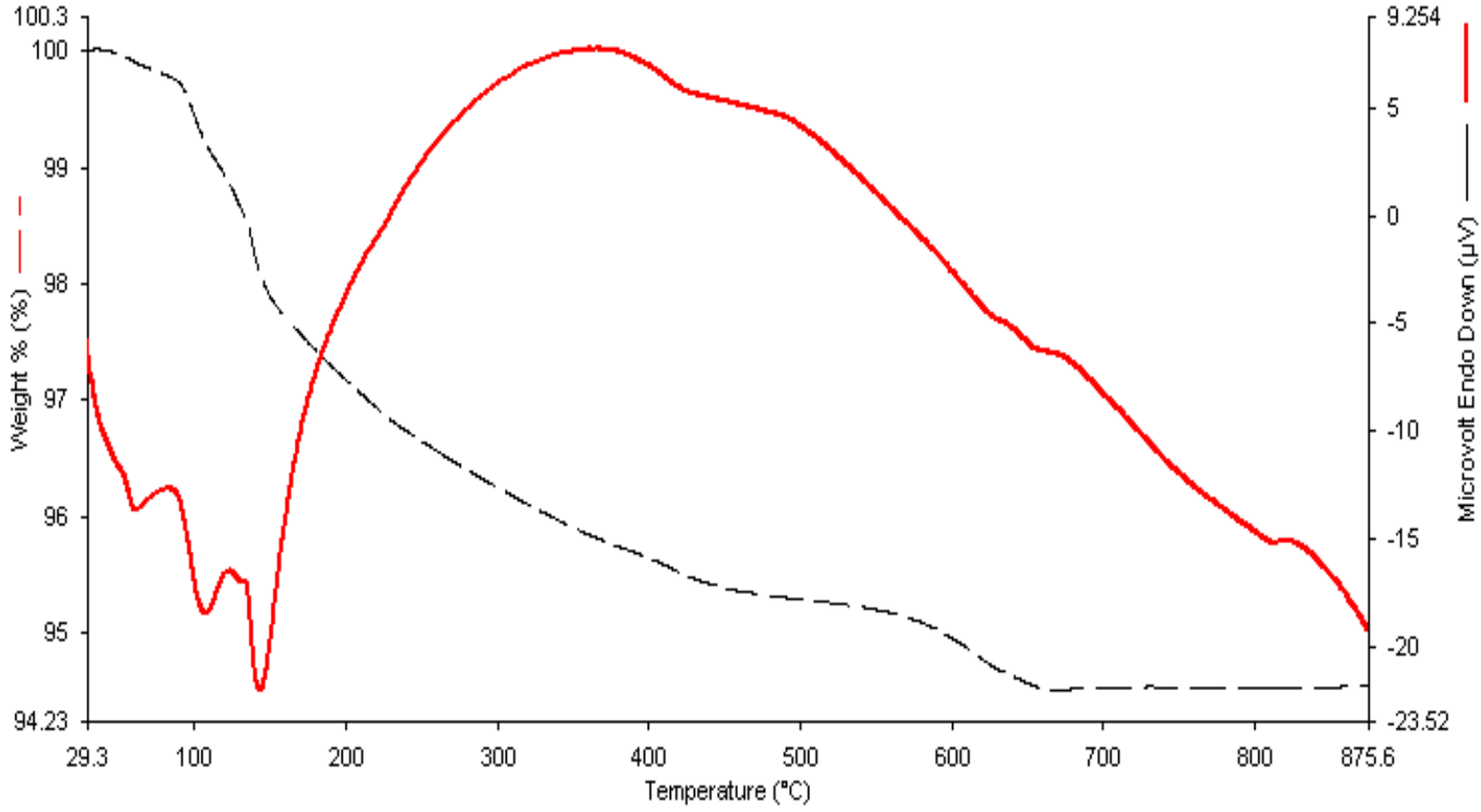
<b>2θ</b>	<b>hkl</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>Ortorombik sistemde kristallenen Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O Bileşiğinin x- ışınları toz kırınımı verileri</b>		
			<b>d hesaplanan</b>	<b>d deneysel</b>	<b>fark(x10<sup>-4</sup>)</b>
15.94	003	100	5.5551	5.5557	0.1
20.85	121	18.79	4.2577	4.2616	0.4
22.82	122	34.36	3.8935	3.8962	0.7
28.12	211	7.64	3.1702	3.1663	1.4
29.49	124	11.81	3.0265	3.0279	0.1
31.45	034	6.90	2.8419	2.8423	0.8
32.20	006	1.28	2.7775	2.7766	0.7
33.69	125	69.18	2.6577	2.6581	0.5
35.28	230	14.67	2.5420	2.5412	1.2
38.93	233	9.76	2.3115	2.3128	1
40.91	027	1.13	2.2040	2.2139	7.6
41.30	151	8.54	2.1840	2.1839	0.1
43.16	127	6.44	2.0943	2.0974	0.3
44.80	235	1.02	2.0213	2.0236	3
45.55	108	0.65	1.9898	1.9863	1.5
46.60	154	14.18	1.9475	1.9475	0.3
48.50	236	17.56	1.8752	1.8758	0.2
49.16	009	6.17	1.8517	1.8512	0.7
49.57	245	8.04	1.8372	1.8376	0.3

Tablo 4.40' in devamı;

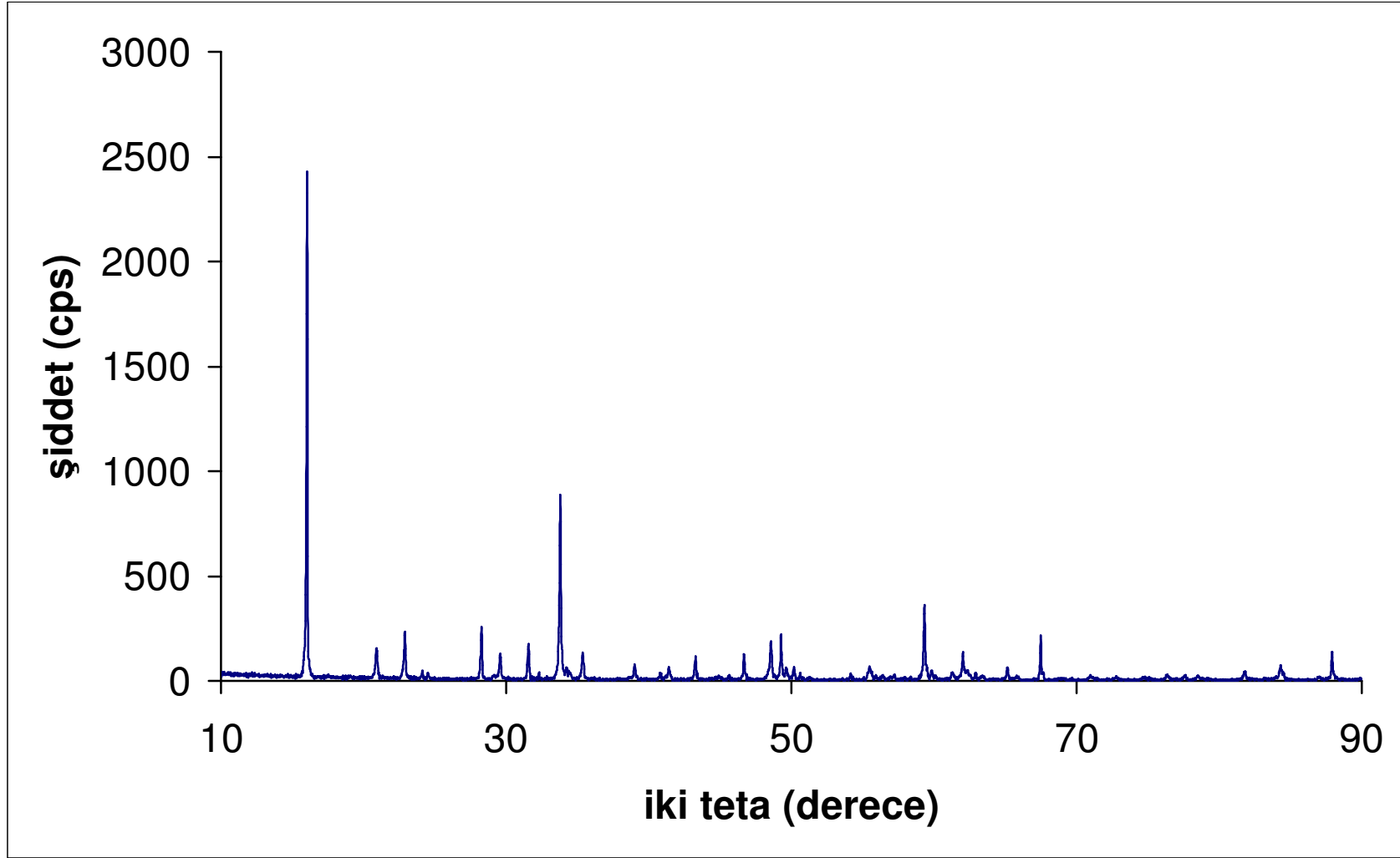
50.03	162	1.46	1.8216	1.8198	3.9
54.09	228	1.03	1.6942	1.6942	1
55.26	255	7.89	1.6610	1.6568	9.5
56.28	072	3.38	1.6333	1.6327	5.9
56.94	317	2.78	1.6158	1.6133	2.4
59.24	404	14.03	1.5583	1.5581	2
59.74	074	4.31	1.5466	1.5460	1
61.19	248	3.22	1.5133	1.5131	1.8
61.96	346	9.74	1.4965	1.4964	0.4
62.26	075	8.14	1.4899	1.4889	3.3
63.30	360	3.56	1.4680	1.4679	0.2
65.05	1 2 11	2.42	1.4326	1.4319	3.3
65.69	338	1.90	1.4201	1.4295	2
67.37	0 0 12	6.83	1.3888	1.3879	4
68.80	417	1.67	1.3634	1.3632	0.7
70.88	3 1 10	2.09	1.3285	1.32846	0.1
72.81	366	2.13	1.2978	1.2975	1.7
74.60	460	3.20	1.2710	1.2713	1.6
75.06	277	0.74	1.2645	1.2645	1
76.24	3 1 11	2.91	1.2478	1.2477	1.2
76.88	463	0.98	1.2390	1.2391	2.7
77.48	1 2 13	0.92	1.2309	1.2303	5
78.42	381	2.58	1.2184	1.21804	1.3
79.17	382	1.74	1.2087	1.2085	3.2
81.73	4 1 10	3.25	1.1772	1.1774	1.2
83.57	1 4 13	1.15	1.1560	1.1559	1.2
84.21	1 2 14	4.74	1.1488	1.1485	3.6
84.44	545	4.43	1.1462	1.1464	1.7
86.90	4 1 11	2.12	1.1200	1.1201	0.05
87.86	602	3.98	1.1102	1.11030	0.82
88.58	561	0.34	1.1031	1.10348	3.7



Şekil 4.43 KF-53d Deneyine ait FTIR Spektrumu

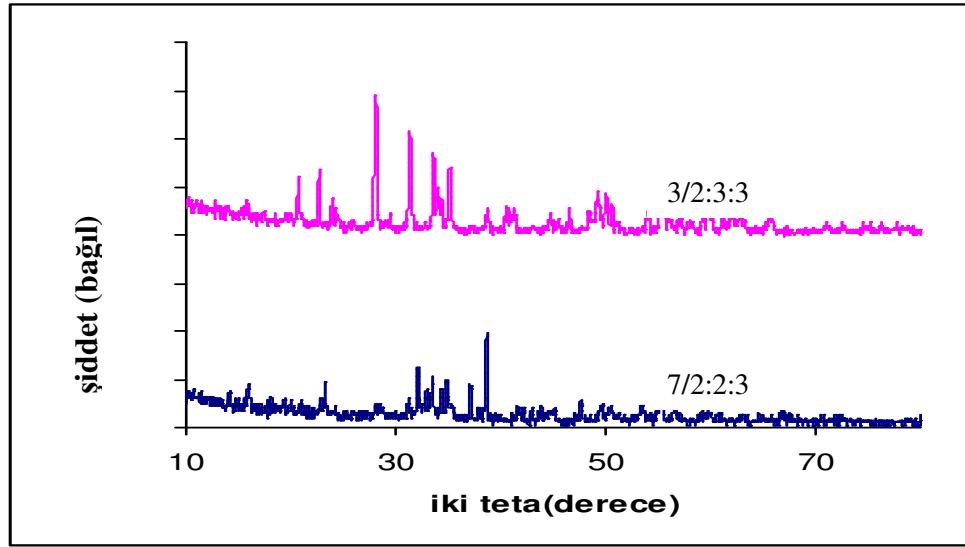


Şekil 4.44 KF-53d Deneyine ait DTA-TGA eğrileri



Şekil 4.45  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiğine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Hedeflenen ikinci bileşik KF-54 deneyi ile ifade edilen  $\text{Na}_7\text{Zr}_4(\text{BO}_4)_3$  bileşiği, üçüncü bileşik ise KF-55 deneyi ile ifade edilen  $\text{Na}_3\text{Zr}_3(\text{BO}_4)_3$  bileşiğidir. Her iki deneye ait x-ışınları toz kırınımı desenleri incelendiğinde çok az  $\text{ZrO}_2$  bileşiğinin yanı sıra ilk kez bu tez çalışmasında sentezi yapılmış olan  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiğinden oluşan ikinci bir fazın varlığı görülmektedir. KF-53 ve KF-54 deneylerine ait karşılaştırmalı x-ışınları toz kırınımı desenleri Şekil 4.46’ da verilmiştir. KF-54 deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri Tablo 4.42’ de verilmiştir.

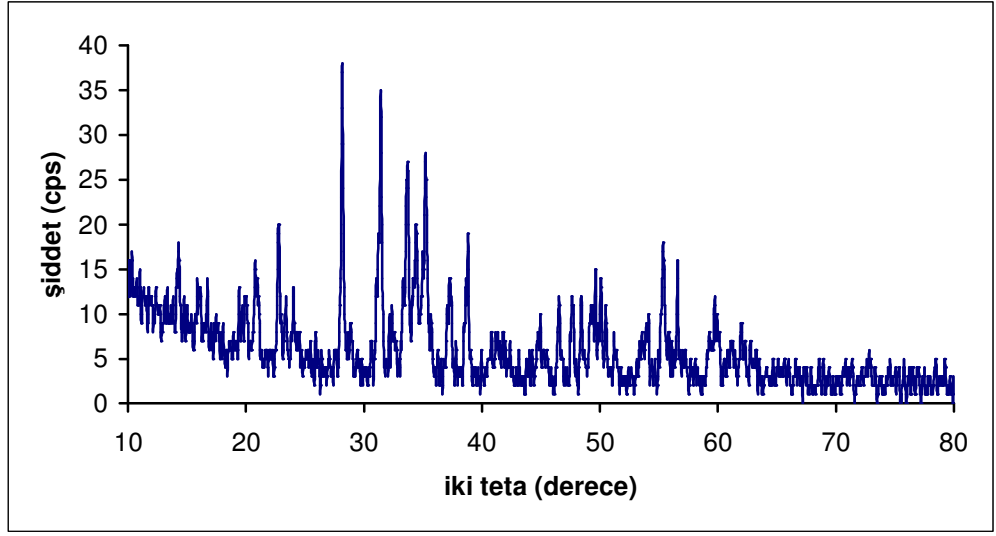


Şekil 4.46 KF-54, 55 Deneylerine ait x-ışınları toz kırınımı desenleri

Tablo 4.42 KF-54 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

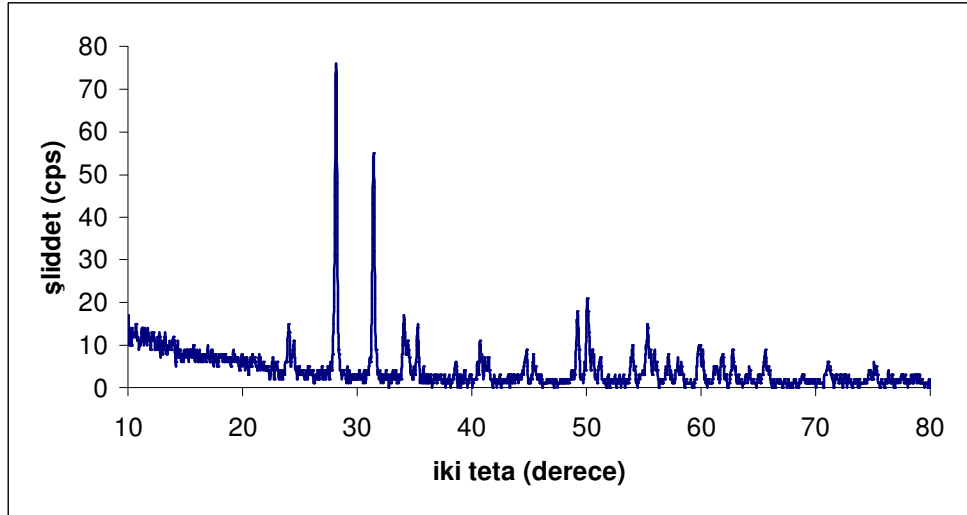
Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Ürün /ürünlerin verilerine benzeyen kristal yapılara ait veriler			
			PbZr(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ICDD 28-545)		Na <sub>2</sub> Zr(BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
20.6896	35.16	4.28966	-	-	4.2577	18-(121)
22.6627	42.33	3.92045	3.9000	100	3.8935	34-(221)
23.9764	20.35	3.70853	-	-	-	-
28.0520	100.00	3.17830	-	-	3.1702	7-(112)
31.3591	74.18	2.85025	-	-	2.8419	7-(430)
33.6104	56.70	2.66430	2.6600	40	2.6577	69-(521)
34.3888	22.00	2.60575	-	-	-	-
35.1146	44.99	2.55354	2.5600	80	2.5420	14-(032)
38.7467	10.85	2.32212	2.3300	40	2.3115	10-(332)
41.3030	10.58	2.18411	-	-	2.1840	9-(151)
44.9178	6.40	2.01638	-	-	2.0213	1-(532)
46.5673	15.22	1.94872	1.9550	60	1.9475	14-(451)
48.3089	13.90	1.88246	1.8790	100	1.8752	18-(632)
49.2189	26.47	1.84977	-	-	1.8372	8-(542)
50.0859	27.66	1.81976	-	-	1.8216	1-(261)
54.0310	14.82	1.69583	-	-	1.6942	1-(822)
55.2858	21.78	1.66027	-	-	1.6610	8-(552)
57.2462	7.95	1.60799	-	-	1.6158	3-(713)
59.1574	9.08	1.56051	1.5550	60	1.5583	14-(404)
59.8211	19.64	1.54478	-	-	1.5466	4-(470)
61.8778	14.09	1.49828	-	-	1.4965	10-(643)
65.5556	11.43	1.42284	-	-	1.4201	2-(833)
71.0958	5.31	1.32494	1.3300	20	1.3285	2-(1013)

KF-56 deneyinde ortamda ZrO<sub>2</sub>' nin ve Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O bileşiğinin oluştuğu düşünülmektedir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.47' de verilmiştir.



Şekil 4.47 KF-56 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

KF-57 deneyinde hedeflenen  $\text{NaZr}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği elde edilememiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.48' de verilmiştir.



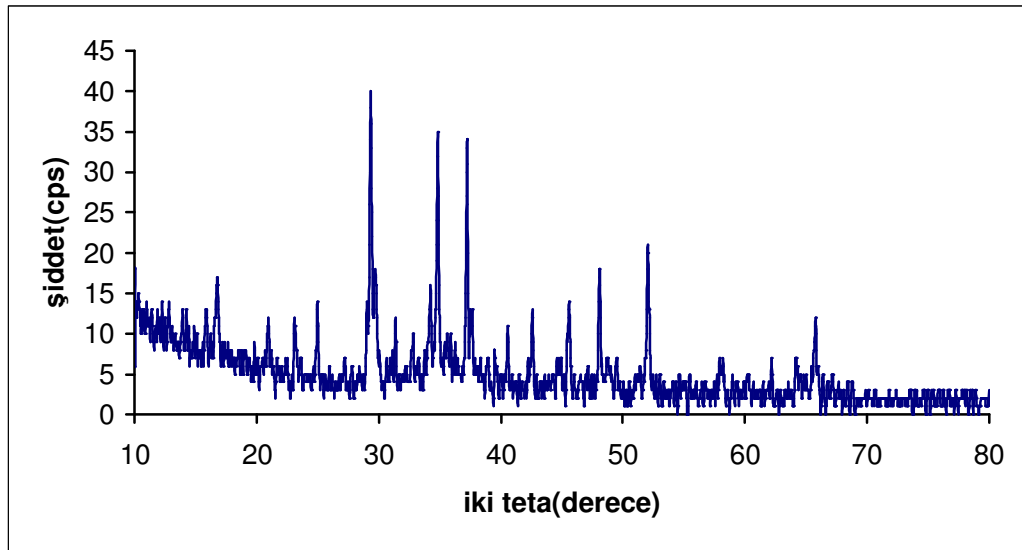
Şekil 4.48 KF-57 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.43 Na/Mn/B Sisteminde Yapılan Deneyler

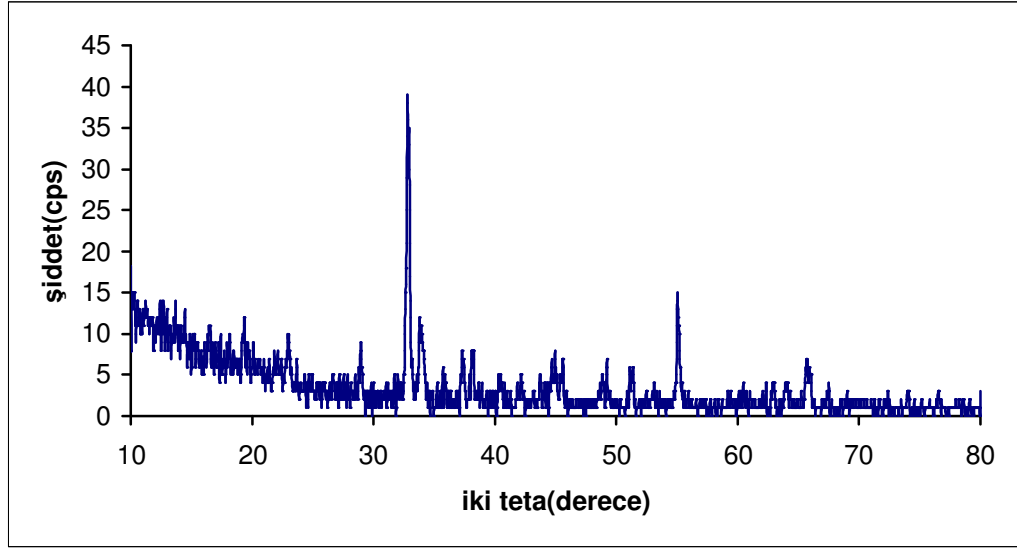
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-58	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	11/2:1:3	800 °C-36saat
KF-59	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:3:3	800 °C-36saat

Literatür bilgilerinde mangan-borat bileşikleri bulunmasına rağmen Na-Mn-B-O türünde sentezlenmiş bileşik bulunmamaktadır. Bu düşünceden yola çıkılarak Tablo 4.44’ da yer alan deneyler tasarlanmıştır.

KF-58 ve KF-59 deneylerinde hedeflenen bileşikler elde edilememiştir. Başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiştir. Deneylere ait x-ışınları toz kırınımı desenleri sırasıyla Şekil 4.49 ve 4.50’ de verilmiştir.



Şekil 4.49 KF-58 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

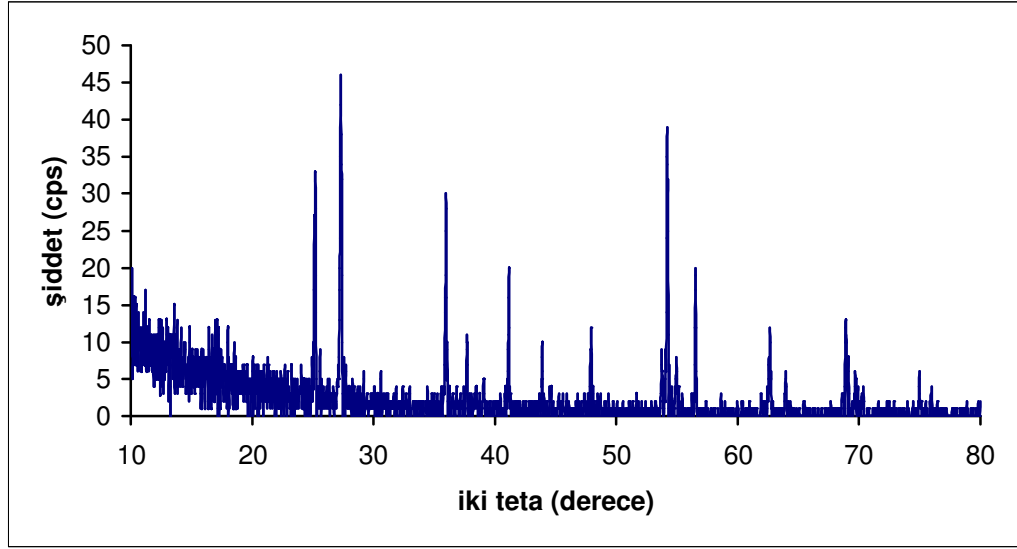


Şekil 4.50 KF-59 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.44 Na/Ti/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-60	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1/2:2:3	800 °C-36saat

Literatürde titanyum-borat bileşikleri olduğu halde Na-Ti-B-O türünde bileşik bulunmamaktadır. Bu nedenle KF-60 deneyinde  $\text{NaTi}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği hedeflenmiştir. Ancak tabloda belirtilen şartlar altında başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.51' de verilmiştir.



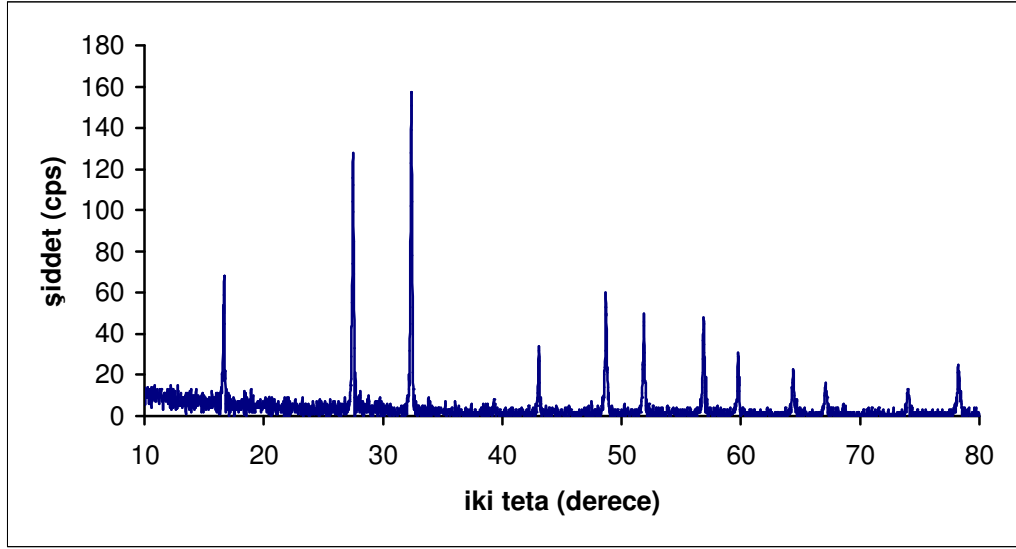
Şekil 4.51 KF-60 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

#### 4.1.8 Na / M(VI) / B ( M: W ) Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 4.45 Na/W/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-61	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{WO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	800 °C-36saat

KF-61 deneyinde hedeflenen bileşiğe ulaşılamamıştır. Ancak tek faz  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (ICDD 12-772) bileşiği elde edilmiştir. Borik asidin ise amorf fazda bulunduğu düşünülmektedir. Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.52' de, x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.47' de verilmiştir.



Şekil 4.52 KF-61 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.46 KF-61 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (ICDD 70-1040)	
2θ	I/I <sub>o</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>o</sub> -hkl
16.6635	39.06	5.31589	5.2729	89.4-(111)
27.4953	81.18	3.24137	3.2290	100-(220)
32.3599	100.00	2.76435	2.7537	94-(311)
43.0205	16.48	2.10081	2.0952	14-(331)
48.7055	33.66	1.86806	1.8642	35-(442)
51.8700	24.89	1.76128	1.7576	24.6-(511)
56.9133	26.64	1.61660	1.6145	24.7-(440)
59.7923	15.46	1.54545	1.5437	12.9-(531)
64.4216	13.17	1.44512	1.4440	12.8-(620)
67.1096	8.31	1.39362	1.3927	7.8-(533)
74.0014	6.85	1.27994	1.2788	6.2-(551)
78.2631	12.92	1.22056	1.2204	13.5-(642)

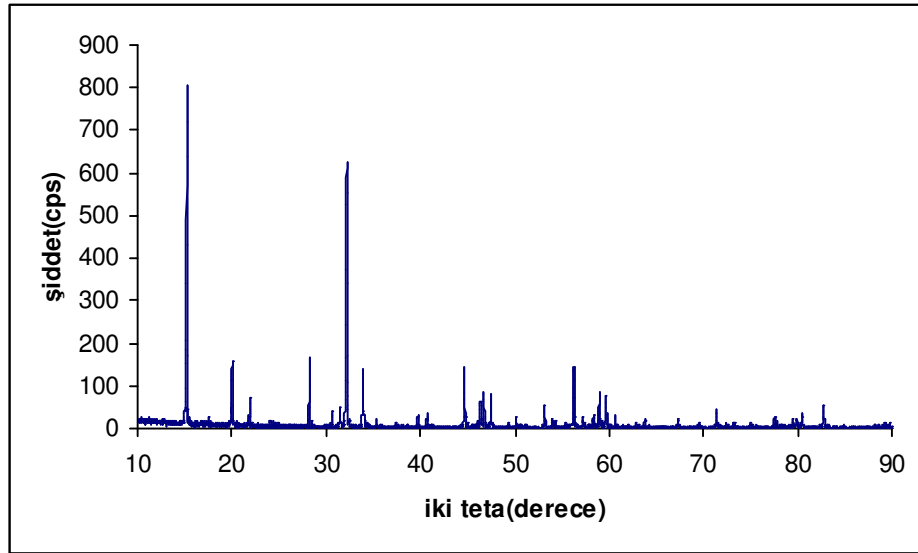
Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> bileşiği Okoda ve arkadaşları [123] tarafından sentezlenmiş, kristal yapısı kübik ve hücre parametresi 9.133 Å olarak belirtilmiştir.

#### 4.1.9 K / M / B ( M: Y, Zr ) Maddeleri Kullanılarak Yapılan Deneyle

Tablo 4.47 K/Y,Zr/B Sisteminde Yapılan Deneyle

Deneyle Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deneyle Sıcaklığı ve süresi
KF-62	$K_2CO_3 + ZrO_2 + H_3BO_3$	1:1:2	1000 °C-36saat
KF-63	$K_2CO_3 + Y_2O_3 + H_3BO_3$	3/2:2:3	1000 °C-36saat

KF-62 deneyleinde hedeflenen  $K_2Zr(BO_3)_2$  bileşığı çok az bir safsızlıkla elde edilmiştir. Akella ve Keszler [30] tarafından katı-hal yöntemi ile önceden sentezlenmiş olan bileşik bu tez çalışmasında farklı başlangıç maddeleri ile tekrar sentezlenmiştir. Bileşige ait bilgilere daha önceki bölümlerde açıkça değinilmiştir. Deneyle ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.53' de x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.49' da gösterilmiştir.



Şekil 4.53 KF-62 Deneyleine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

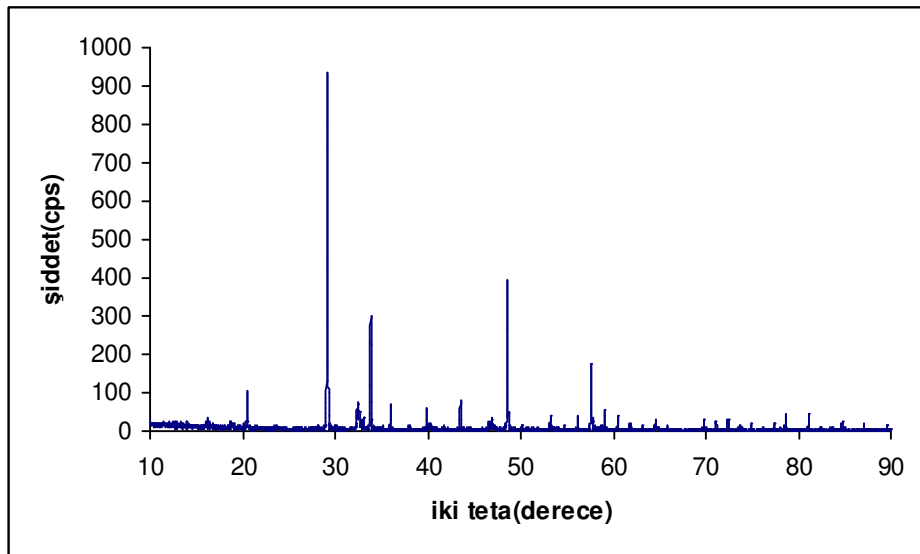
Tablo 4.48 KF-62 Kodlu Deneye ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			$K_2Zr(BO_3)_2$ (ICDD 80-204)		$ZrO_2$ (ICDD 78-1807)	
$2\theta$	I/Io	$d_{\text{deneysel}} [\text{Å}]$	$d[\text{Å}]$	I/Io-hkl	$d[\text{Å}]$	I/Io-hkl
15.1829	27.28	5.83082	5.8393	23.2-(003)	-	-
20.0341	32.53	4.42851	4.4267	61.8-(101)	-	-
21.8875	14.18	4.05751	4.0553	21.8-(012)	-	-
24.0482	7.35	3.69761	-	-	3.6981	16.8-(011)
24.4347	4.33	3.63999	-	-	3.6391	11.8-(110)
28.1766	49.60	3.16452	3.1637	23.4-(104)	3.1656	100-(-111)
31.4811	21.24	2.83948	-	-	2.8417	67.8-(111)
32.1582	100.00	2.78122	2.7816	100-(015)	-	-
33.8955	32.72	2.64254	2.6415	48.5-(110)	-	-
34.2040	5.84	2.61941	-	-	2.6242	20.1-(002)
34.3757	9.76	2.60672	-	-	2.6058	13-(020)
35.3160	7.02	2.53944	-	-	2.5419	14.9-(200)
37.3196	2.13	2.40758	2.4067	3-(113)	-	-
39.6794	8.78	2.26966	2.2683	9.7-(012)	-	-
40.7492	7.90	2.21251	2.2133	4.1-(202)	2.2148	12.8-(-211)
44.6488	33.66	2.02790	2.0276	32.6-(024)	2.0212	6.4-(112)
45.5525	2.09	1.98975	1.9751	1.4-(018)	-	-
46.3095	9.78	1.95897	1.9588	13.7-(116)	-	-
46.6511	2.35	1.94542	1.9464	2-(009)	-	-
47.4254	15.04	1.91545	1.9154	13.8-(205)	-	-
49.2534	4.23	1.84855	-	-	1.8490	17.1-(022)
50.1119	11.00	1.81888	-	-	1.8195	21.2-(220)
50.5708	4.61	1.80344	-	-	1.8044	12.2-(-122)
53.1694	10.25	1.72126	1.7209	13-(211)		
54.0440	1.81	1.69545	1.6884	1.9-(027)		
55.4162	1.87	1.65667			1.6585	9.8-(013)
56.2287	9.93	1.63465	1.6359	13.1-(1 0 10)	-	-
57.1999	6.11	1.60918	1.6084	7-(214)	-	-
58.2938	5.71	1.58156	1.5818	4.8-(208)	-	-
58.9127	8.73	1.56641	1.5669	14.1-(119)	-	-
59.5596	11.54	1.55093	1.5506	15.7-(125)	-	-

Tablo 4.48' in devamı;

59.7684	3.50	1.54601	-	-	1.5460	8.7-(131)
60.0716	1.83	1.53893	-	-	1.5406	8-(-302)
60.6538	3.49	1.52555	1.5250	6-(300)	-	-
62.0400	1.13	1.49475	-	-	1.4970	6.4-(-213)
62.8748	3.32	1.47689	1.4755	1.1-(303)	-	-
67.2681	2.61	1.39072	1.3908	2.3-(0 2 10)	-	-
71.3423	8.41	1.32097	1.3207	8.1-(220)	-	-
73.2587	1.08	1.29107	1.2926	1.3-(1 0 13)	-	-
75.0501	1.73	1.26463	1.2656	2-(131)	-	-
77.5472	2.75	1.23003	1.2306	5.9-(2 1 10)	-	-
78.3467	1.31	1.21947	1.2188	2.2-(134)	-	-
79.3779	2.29	1.20619	1.2069	2.3-(0 1 14)	-	-

KF-63 deneyinde literatürde K-Y-B-O türünde bileşik bulunmadığı için  $K_3Y_2(BO_3)_3$  bileşiği hedeflenmiştir. Deney sonucunda  $ZrO_2$  (ICDD 89-5591) reaksiyona girmeden ana faz olarak kalmakla beraber potasyum ve borun amorf fazda birlikte kaldığı ikinci bir fazın var olduğu belirlenmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.54' de gösterilmiştir.



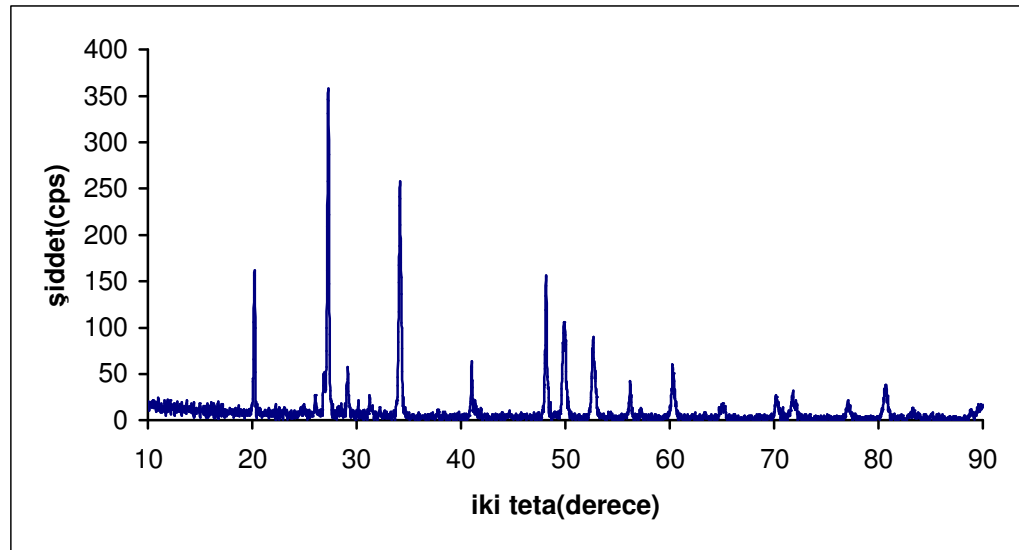
Şekil 4.54 KF-63 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

#### 4.1.10 Rb / M / B (M: Y, Zr) Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 4.49 Rb/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler

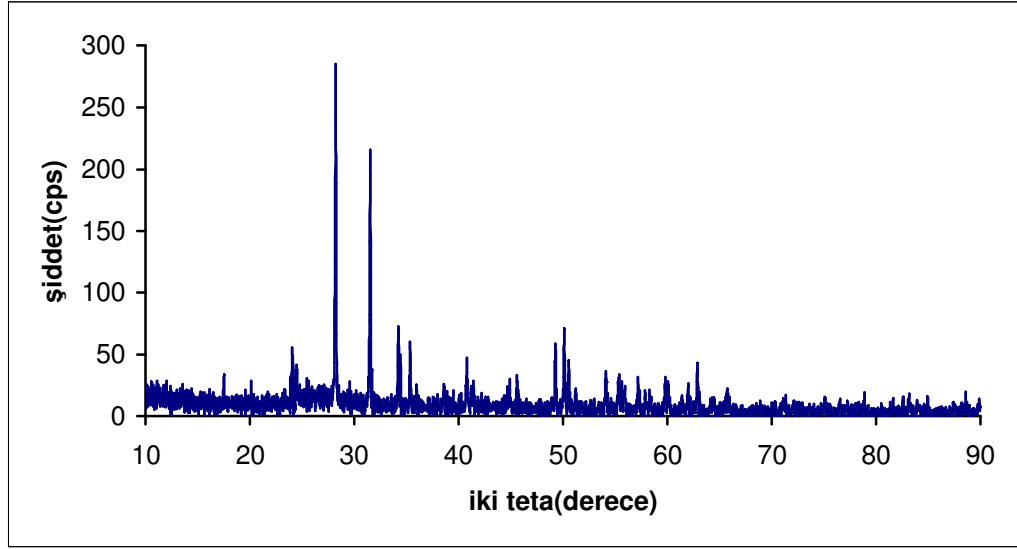
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-64	RbF + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3:1:3	1000 °C-36saat
KF-65	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub> + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1/2:2	1000 °C-36saat

Literatürde sentezlenmiş olan Rb<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiği bu tez çalışmasında farklı başlangıç maddeleri kullanılarak KF-64 deneyinde sentezlenmeye çalışılmıştır. X-ışınları toz kırınımı deseni incelendiğinde hedeflenen bileşiğe ulaşamadığı ancak tek faz Y(BO<sub>3</sub>) (ICDD 89-3501) bileşiğinin var olduğu görülmektedir. Ancak amorf fazda da Rb-B-O bileşiğinin bulunduğu düşünülmektedir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.55’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.55 KF-64 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Literatürde rubidyum-borat bileşikleri bulunmasına rağmen KF-65 deneyinde hedeflenen Rb<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiği elde edilememiş, ZrO<sub>2</sub> (ICDD 78-107) ve β- RbB<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (ICDD 53-192) bileşikleri elde edilmiştir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.56’ da gösterilmiştir.



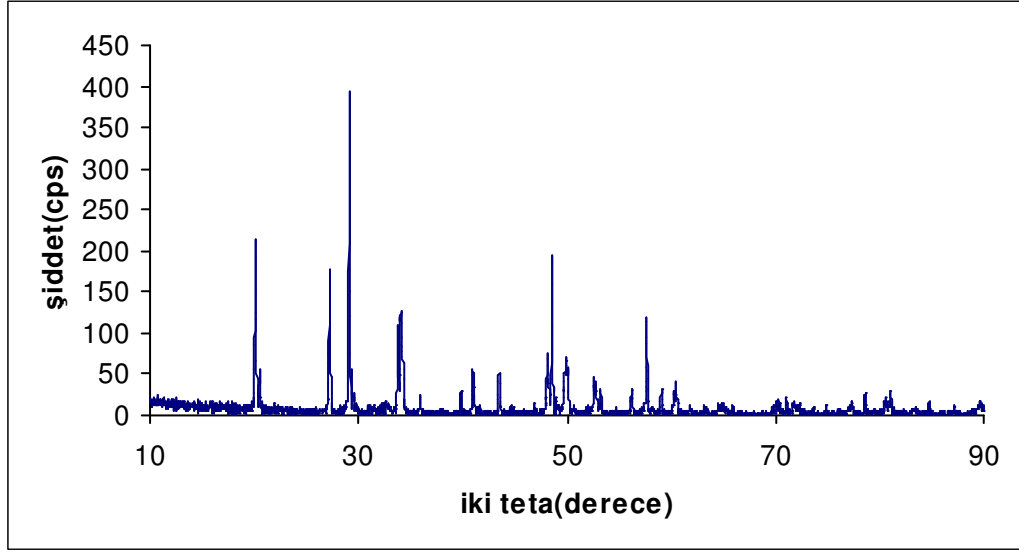
Şekil 4.56 KF-65 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

#### 4.1.11 Cs / M / B ( M: Y, Zr ) Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 4.50 Cs/Y/B Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
KF-66	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	1000 °C-36saat
KF-67	$\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	2:1:2	1000 °C-36saat

$\text{Cs}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği elde etmek için yapılan KF-66 deneyinde  $\text{YBO}_3$  (ICDD 74-1929) bileşiği oluşmuştur.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ICDD 89-5591) bileşiğinin bir kısmı reaksiyona girmemiştir. Sezyum ve borun ise amorf fazda birlikte buldukları düşünülmektedir. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.59' da, x-ışınları toz kırınımı verileri ise Tablo 4.52' de gösterilmiştir.

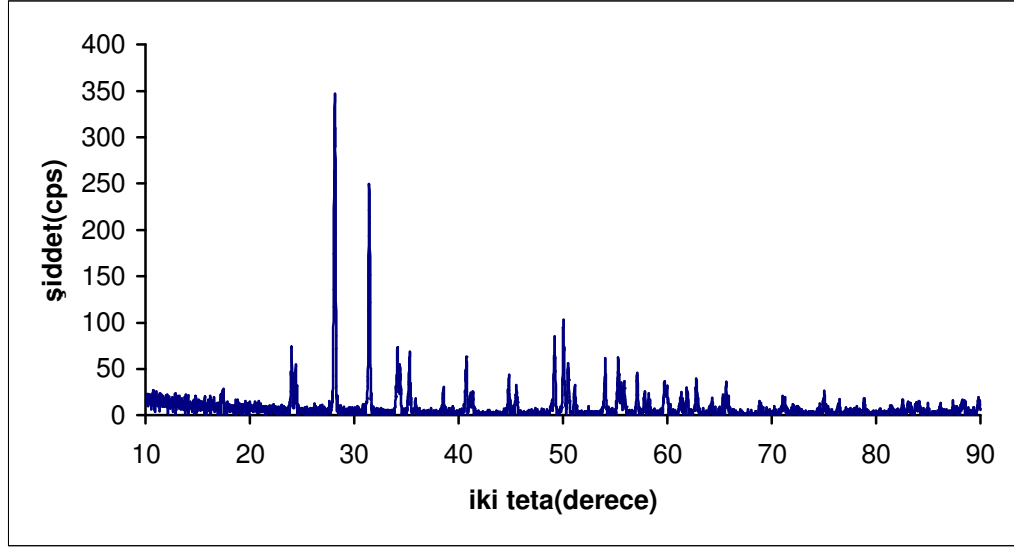


Şekil 4.57 KF-66 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.51 KF-66 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınımı verileri			YBO <sub>3</sub> (ICDD 74-1929)		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 89-5591)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub> [Å]	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl	d[Å]	I/I <sub>0</sub> -hkl
20.1732	52.93	4.39828	4.4070	43.4-(002)	-	-
20.5092	11.22	4.32697	-	-	4.3297	13.1-(211)
27.2414	41.73	3.27100	3.2718	100-(110)	-	-
29.1541	100.00	3.06061	3.0673	14.5-(110)	-	-
33.7806	24.71	2.65126	-	-	2.6514	24.5-(400)
34.0385	30.55	2.63177	2.6270	72.6-(102)	-	-
35.9185	5.12	2.49821	-	-	2.4997	4.8-(411)
39.8610	6.91	2.25973	-	-	2.2611	5.4-(332)
40.9684	12.66	2.20117	2.2035	8.5-(004)	-	-
43.4849	9.77	2.07944	-	-	2.0799	7.7-(134)
48.1390	18.14	1.88871	1.8890	39.6-(110)	-	-
48.5323	44.42	1.87432	-	-	1.8748	38.2-(440)
49.9719	15.46	1.82364	1.8276	52.3-(104)	-	-
52.6941	9.83	1.73566	1.7362	19.4-(112)	-	-
56.1820	7.69	1.63589	1.6359	9.3-(200)	-	-
59.0678	7.27	1.56267	-	-	1.5688	24.1-(622)
60.4566	8.14	1.53005	1.5336	11.8-(202)	-	-
78.5899	5.37	1.21630	-	-	1.2165	5.6-(662)
80.7842	2.96	1.18871	-	-	1.1857	3.5-(048)

$\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$  bileşiği için yapılan KF-67 deneyinde x-ışınları toz kırınımı verileri incelendiğinde  $\text{ZrO}_2$  (ICDD 37-1484) bileşiğinin reaksiyona girmedeği sezyum ve borun amorf fazda birlikte buldukları düşünülmüştür. Deneye ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.58’ de gösterilmiştir.



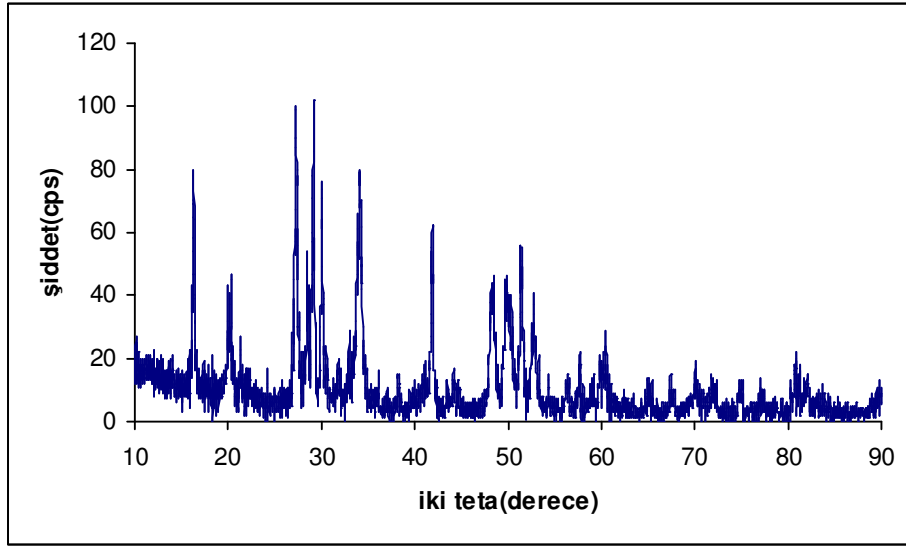
Şekil 4.58 KF-67 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

#### 4.2 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.52 Li/Y/B Sisteminde Yapılan (HD) Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
HD-1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	3/2:1:3	250 °C- 7 gün

Katı-hal sentezi ile elde edilen  $\text{Li}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  bileşiği teflon otoklavda hidrotermal olarak elde edilmeye çalışılmış ancak başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiştir. HD-1 deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.59’ de verilmiştir.

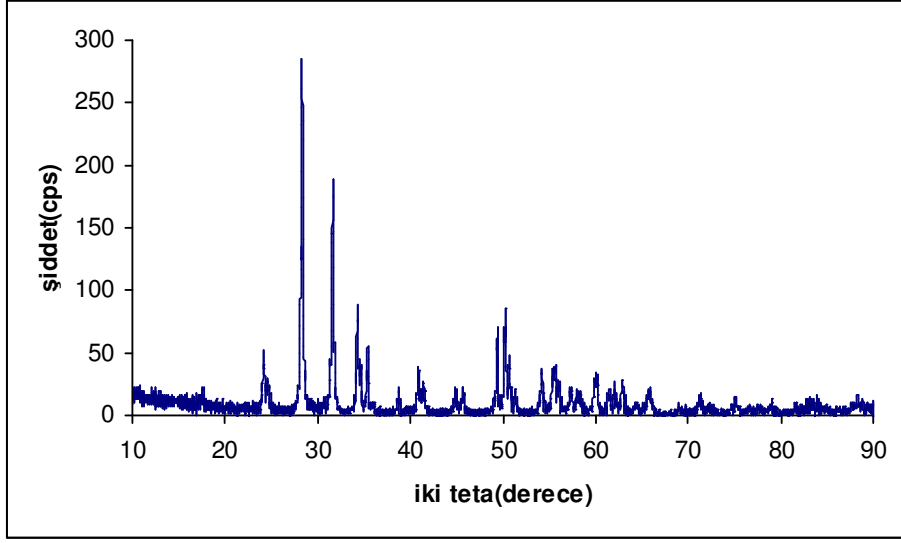


Şekil 4.59 HD-1 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

Tablo 4.53 Na/Zr/B Sisteminde Yapılan (HD) Deneyler ve Kod Numaraları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranı	Deney Sıcaklığı ve süresi
HD-2	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1/2:2	250 °C- 7 gün

Katı-hal sentezi ile elde edilen  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bileşiği teflon otoklavda hidrotermal olarak elde edilmeye çalışılmış ancak başlangıç maddeleri reaksiyona girmemiştir. HD-2 deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.60' da verilmiştir.



Şekil 4.60 HD-2 Deneyine ait x-ışınları toz kırınımı deseni

### 4.3. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, termal ısı yardımıyla katı-hal kimyasal reaksiyonları ile yeni tip çift metal ortoborat bileşiklerin sentezlenmesine çalışılmıştır. Çift metal içeren ortoborat bileşiklerinin [A-M-(BO<sub>3</sub>)] tipinde [A= I-A grubu elementleri (Li, Na, K, Cs, Rb) ve M= (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Y, W, La, Nd)] belli stokiyometrik oranlarda Bor içeren borik asitle karıştırılarak katı-hal kimyasal reaksiyonları ile elde edilmesine çalışılmıştır.

Denemeler sonucunda bu çalışmayla ilk kez Li<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşikleri sentezlenmiştir.

Lityum itriyum ortoborat bileşiğinin ortorombik kristal sistemde deneysel tüm x-ışınları piklerinin katılımla kabul edilebilir hata limitleri içerisinde indekslendiği görülmüştür. Li<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik sistemdeki hücre parametreleri a=8.9228 Å, b=9.5840 Å, c=20.4469 Å, olarak Z değeri 9, birim hücrenin hacmi ise V=1.7485.10<sup>-21</sup> cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. Li<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinin ortorombik sisteme göre uzay grubu Pmmm (47) olarak, deneysel lmlle belirlenen özgül ağırlığı ise d=3.1974 g/ cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. Bileşiğin rengi ise beyaz olup, gerçekleştirilen DTA/TGA analizleri ürünün oda sıcaklığı ile yaklaşık 800 C aralığında termal bozunmaya karşı kararlı olduğunu ispatlamaktadır.

Sodyum Zirkonyum ortoborat bileşiğinde yapılan indeksleme çalışmasında, bileşiğin ortorombik sistemde kristallendiği hücre parametrelerinin a=6.7212 Å, b=11.6591 Å, c=16.6653 Å, Z=9 olduğu ve birim hücrenin hacminin V=1.305.10<sup>-21</sup> cm<sup>3</sup> olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin renginin beyaz olduğu, oda sıcaklığı ile 875 C aralığında termal bozunmaya karşı kararlı olduğu ve oda şartlarında bekletildiğinde bu bileşiğin ortamdan nem kaptığı DTA/TGA eğrilerinin yorumlanması ile açıkça ortaya konmuştur. Yapılan gravimetrik analizlerden yola çıkılarak tespit edilen bünye suyunun bileşiğin formülüne Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O olarak yazılmasının uygun olacağı belirlenmiştir.

Katı-hal yöntemi kullanılarak yapılan deneylerde literatürdeki üç bileşik LiVO<sub>3</sub> (ICDD 70-1545), Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> (ICDD 33-831), Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (ICDD 70-1040) tek faz

ve saf olarak, 14 bileşik ise [Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 74-2139) - Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (ICDD 80-843)], [NdBO<sub>3</sub> (ICDD 12-756) - Li<sub>3</sub>Nd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (ICDD 83-2022)], [LiCrO<sub>2</sub> (ICDD 24-600) - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 82-1484)], [LiBO<sub>2</sub> (ICDD 84-118) - Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (ICDD 27-1252)], [LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ICDD 35-782) - Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ICDD 18-717)], [LiMn<sub>6</sub>O<sub>18</sub> (ICDD 4-265) - LiBO<sub>2</sub> (ICDD 84-118)], [Li<sub>1.26</sub>Ti<sub>1.66</sub>O<sub>4</sub> (ICDD 82-1617) - Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ICDD 18-718)], [Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (ICDD 18-717) - Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (ICDD 38-1247)], [Li<sub>4</sub>WO<sub>5</sub> (ICDD 88-756) - Li<sub>2</sub>B<sub>8</sub>O<sub>13</sub> (ICDD 52-136)], [LaBO<sub>3</sub> (ICDD 12-762) - (Na<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>16</sub> (ICDD 70-1446)], [Na<sub>3</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ICDD 53-1131) - Na<sub>2</sub>B<sub>18</sub>O<sub>28</sub> (ICDD 22-1348)] - [K<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ICDD 80-204) - ZrO<sub>2</sub> (ICDD 78-1807)], [YBO<sub>3</sub>(ICDD 74-1929) - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 89-5591)], [RbB<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (ICDD 53-192) - ZrO<sub>2</sub>(ICDD 78-107)] iki fazlı sistemlerin bileşenleri olarak elde edilmiştir.

Bu çalışmada literatürde önceden sentezlenmiş olan K<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşiği farklı başlangıç kimyasalları kullanılarak çok az bir safsızlıkla sentezlenmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında ilk kez saf olarak Li<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>Zr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşikleri başarıyla sentezlenmiş olup ayrıca bu bileşiklerin kristal sistemleri, örgü parametreleri ve uzay grupları belirlenmiştir.

## 5. EKLER

### EK:A BAZI FONKSİYONEL GRUPLARIN ve BİLEŞİKLERİN FTIR SPEKTRUMU DALGA SAYILARI

#### EK:A.1 Bazı Fonksiyonel Gruplara ait Literatürlerde Bulunan Makalelerden Elde Edilmiş Dalga Sayıları

Titreşimler	Dalga Sayıları (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ (BO <sub>3</sub> )	1450-1200 [120] / 1300 [124]
$\nu_{as}$ (BO <sub>3</sub> )	1000-1300 [14] / 1241 [121]
$\nu_s$ (BO <sub>3</sub> )	900-1000 [14] / 949 [121] / 957, 898 [122]
$\delta_{di}$ (BO <sub>3</sub> )	560-680 [14] / 676, 581, 529 [122]
$\nu_3$ (BO <sub>3</sub> )	1353, 1210, 1164 [34] / 1347-1089 [125] / 1230 [126] / 1304, 1252, 1208 [127] / 1345-1156 [128] / 1200-1245 [119]
$\nu_1$ (BO <sub>3</sub> )	938, 912 [34] / 933-940 [125] / 913-907 [128] / 1040 [119]
$\nu_2$ (BO <sub>3</sub> )	767, 742 [34] / 780-712 [125] / 727 [126] 779-623 [128] / 785-750 [119]
$\nu_4$ (BO <sub>3</sub> )	645-613 [34] / 653-529 [125] / 644, 592, 551 [126] / 598-574 [128] / 662-623 [119]
$\nu$ (BO <sub>4</sub> )	790-1200 [120] / 900-1050 [124] / 1100-800 [129]
$\nu_{as}$ (BO <sub>4</sub> )	1098, 1026 [122] / 1030-992 [129]
$\nu_s$ (BO <sub>4</sub> )	863, 812 [122] / 850-900 [129]
$\delta$ (BO <sub>4</sub> )	581, 529, 436 [122]
$\nu_3$ (BO <sub>4</sub> )	1051, 1011, 919 [125] / 1196, 1095, 1022, 965, 885, 856, 805, 748 [130] / 1117 [131] / 1120, 1185, 1100 [132] / 1103-1024 [133]
$\nu_1$ (BO <sub>4</sub> )	871, 844 [125] / 654 [130] / 882 [131] / 899 [132] / 882 [133]
$\nu_4$ (BO <sub>4</sub> )	709 [125] / 614, 549 [130] / 519, 466 [131] / 627, 517, 439 [132] / 576 [133]
$\nu_2$ (BO <sub>4</sub> )	596 [125] / 466 [130]

## 6. KAYNAKÇA

- [1] Bruce King R., Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Chichester, John Wiley, 1994, 354-364.
- [2] Adams, R.M., Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Wiley-Interscience, New York, (1964).
- [3] Smith, R.A., Mc Brom, R.B., Boron Compounds, Oxides, Acid, Borates, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Tecnology, Wiley, New York, (1992).
- [4] <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html>.
- [5] Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, J., Savaşçı, T. ve Tolun, R., Akışkan Yatakta Bor Oksit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi, Tübitak Araştırma Merkezi, Rapor No. KM 323, (1998).
- [6] <http://www.boren.gov.tr/termin.htm>
- [7] Muetterties, E.L., The Chemistry of Boron and Its Compounds, John Wiley Publ., New York, (1967).
- [8] Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, Oxford, Carendon Pres, (1975).
- [9] Byrappa, K., Pushcharovky, D.Y., *Crystal Growth and Characterization*, (1992), **24**, 269.
- [10] Zhang Y., Liang J.K., Chen X.L., He M., Xu T., *Journal of Alloy and Compounds*, (2001), **327**, 96.
- [11] Keszler, D.A., *Current Opinion In Solid State and Materials Science*, (1999), **4**, 155.
- [12] <http://www.fizikdosyasi.com/lazerler.html>.
- [13] Zhang, Y., Chen, X.L., Liang, J.K., Xu, T., *Journal of Alloys and Compounds*, (2002), **333**, 72.
- [14] Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G., Chen, C., *Journal Of Physics and Chemistry of Solid*, (2002), **63**, 145.
- [15] Rowsell, J.L.C., Taylor, N.J., Nazar, L.F., *Journal of Solid State Chemistry*, (2003), **174**, 189.
- [16] Boyer, D., Bertrand-Chadeyron, G., Mahiou, R., Brioude, A., Mugnier, J., *Optical Materials*, (2003), **24**, 35.

- [17] Song, Y., Huang, Z., *Materials Letters*, (1991), **12**, 363.
- [18] Ahman, J., Svenson, G., Grins, J., *Acta Chem. Scand.* *51.*, (1997), 1045.
- [19] He, M., Chen, X.L., Gramlich, V., Baerlocher, Ch., Zhou, T., Hu, B.Q., *Journal of Solid State Chemistry.*, (2002), **163**, 369-376.
- [20] Chen, C., Wu, B., Jiang, A., You, G., *Sci. Sinica.*, (1985), **B 28**, 235.
- [21] Chen, C., Wu, Y., Jiang, A., Wu, B., You, G., Li, R., Lin, S., *J. Opt. Soc. Am.*, (1989), **B6**, 616.
- [22] Wu, Y., Sasaki, T., Nakai, S., Yokotani, A., Tang, H., Chen, C., *Appl. Phys. Lett.*, (1993), **62**, 2614.
- [23] Chen, C., Wang, Y., Wu, B., Wu, K., Zeng, W., Yu, L. *Nature.*, (1995), **373**, 322
- [24] Hu, Z., Higashiyama, T., Yoshimura, M., Mori, Y., Sasaki, T., *Z. Kristallogr.*, (1999), **214**, 433.
- [25] Whitaker, A., Channell, A., *J. Mater. Sciences.*, (1993), **28**, 2489.
- [26] Luo, Z., Huang, Y., Montes, M., Jaque, D., “Improving The Performance of A Neodymium Aluminum Borate Microchip Laser Crystal by Resonant Pumping”, *Applied Physics Letter.*, (2004), **85(5)**, 715.
- [27] Brody, J.R., Kern, S.E., “Sodium boric acid: a tris-free, cooler conductive medium for DNA electrophoresis”, *Biotechniques*, (2004), **36(2)**, 214.
- [28] Kaminskii, A.A., Bohatý, L., Becker, P., Liebertz, J., Eichler, H.J., Rhee, H., *Laser Physics Letters*, (2006), **3**, 519.
- [29] Gao, J.H., Li, R.K., “ $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3$  With A Noncentrosymmetric Structure”, *Acta Crystallographica Section C*, (2007), **63**, 12.
- [30] Keszler, D.A., Akella, A., “Buetschliite Derivative  $\text{K}_2\text{Zr}(\text{BO}_3)_2$ ”, *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 1554.
- [31] Miessen, M., Hoppe, R., “Quaternary Monoborates of Alkali Metals:  $\text{Na}_4\text{Li}_5(\text{BO}_3)_3$ ”, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, (1985), **536(5)**, 101.
- [32] Miessen, M., Hoppe, R., “New Borates of Alkali Metals:  $\text{CsLi}_5(\text{BO}_3)_2$ ”, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, (2004), **536(5)**, 92.
- [33] Chen, X., Li, M., Chang, X., Zang, H., Xiao, W., “Synthesis and Crystal Structure of a novel pentaborate,  $\text{Na}_3\text{ZnB}_5\text{O}_{10}$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, (2007), **180(5)**, 1658.

- [34] Zhang, Y., Chen, L., Liang, K., Xu, T., *Journal of Alloys and Compounds*, (2002), **333**, 72.
- [35] Jubera, V., Gravereau, P., Chaminade, J.P., *Solid State Sciences*, (2001), **3**, 469.
- [36] Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Liu, H., Fan, G., Chen, C., *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, (2002), **63**, 145.
- [37] Li, X., Chen, X.L., Jian, J.K., Wu, L., Xu, Y.P., Cao, Y.G., *Journal of Solid State Chemistry*, (2004), **177**, 216.
- [38] Zhang, Y., Liang, J.K., Chen, X.L., He, M., Xu, T., *Journal of Alloys and Compounds*, (2001), **327**, 96.
- [39] Chen, G., Wu, Y., Fu, P., “Synthesis and Crystal structure of a new cesium barium borate, CsBaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, (2007), **180(8)**, 2194.
- [40] Hornebecq, V., Gravereau, P., Chaminade, J.P., Lebraud, E., *Materials Research Bulletin*, (2002), **37(13)**, 2165.
- [41] Robert, W.Smith., Lenore, J.Koliha., “A new noncentrosymmetric orthoborate Ba<sub>2</sub>Zn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Material Research Bulletin*, (1994), **29(11)**, 1203.
- [42] Zhang, G., Wu, Y., Fu, P., Wang, G., Pan, S., Chen, C., “A New Nonlinear Optical Borate Crystal Na<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>”, *Chem Lett.*, (2001), **5**, 456.
- [43] Dolzhenkova, E.F., Baumer, V.N., Tolmachev, A.V., *Crystallography Reports*, (2005), **50(6)**, 982.
- [44] Shekhovtsov, A.N., Tolmachev, A.V., Dubokiv, M., Dolzhenkova, E.F., Korshikova, T.I., Grinyov, B.V., Baumer, V.N., Zelenskaya, O.V., “Structure and Growth of Pure and Ce<sup>+3</sup>-doped Li<sub>6</sub>Gd(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Single Crystals”, *Journal of Crystal Growth*, (2002), **242**, 167.
- [45] He, X.L., Chen, V., Gramlich, C., Baerlocher, T., “Synthesis, Structure and Thermal Stability of Li<sub>3</sub>AlB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>”, *Journal of Solid State Chemistry*, (2002), **163**, 369.
- [46] Smith, R.W., Keszler, D.A., *Materials Research Bulletin*, (1989), **24**, 6.
- [47] Zhang, Y., Chen, X.L., Liang, J.K., Xu, T., Xu, Y.P., “Phase relations in the system Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Journal of Alloys and Compounds*, (2001), **327**, 1.
- [48] Smith, R.W., Keszler, D.A., “Structure and Properties of Orthoborate SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>” *Journal of Solid State Chemistry*, (1991), **93(2)**, 430.
- [49] Zorko, A., Arcon, D., Nuttall, C., Lappas, A., “X-band ESR study of 2D spin gap system SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, (2004), **272-276**, 699.

- [50] Lucas, F., Jaulmes, S., Quarton, M., Guillen, F., Fouassier, C., “Crystal Structure of  $\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$  and  $\text{Eu}^{2+}$  Luminescence”, *Journal of Solid State*. (2000), 150, 404.
- [51] Pan, S., Smit, J.P., Marvel, M.R., Stern, C.L., Watkins, B., Poeppelmeier, K.R., “Synthesis, structure and properties of  $\text{Pb}_2\text{CuB}_2\text{O}_6$ ”, *Materials Research Bulletin*, (2006), **41**, 916.
- [52] Tekin, B., Güler, H., *Materials Chemistry and Physics*, (2008), **108**, 88-91.
- [53] Smith, W.R., Keszler, D.Z., *Journal of Solid State Chemistry*, (1997), **129**, 184.
- [54] Henaff, L., *Acta Crystallogr., Sec.B: Structural Science*, (1997), **53**, 870.
- [55] Miessen, M., Hoppe, R., *Z.Anorg. Allg.Chem*, (1987), **545**, 157.
- [56] Krogh-Moe, J., *Ark. Kemi*, (1959), **14**, 439.
- [57] Touboul, M., Univ. de Picardie Jules Verne, Laboratoire de Reactivite et de Chimie des Solides, Amiens, France, ICDD Grand in Aid, 1999.
- [58] Bubnova, R., Filatov, S., St. Petersburg State Univ., Russia, ICDD Grand-in-Aid, 2002.
- [59] Bednorz, J.G., Müller, K.A., *Physik, Z.*, (1986), **B64**, 189.
- [60] Ludwig, H.A., Fietz, W.H., Wuehl, H., *Physica C: Superconductivity*, (1992), **197**, 113.
- [61] Simon S., Trubenbach, K., Borrmann, H., *J. Solid State Chem*, (1993), **106**, 128.
- [62] Chryssikos, G.D., *Physica C: Superconductivity*, (1995), **44**, 254.
- [63] Schwer, H., et al., *Physica C: Superconductivity*, (1993), **211**, 265.
- [64] De Leeuw, D.M., et al., *Physica C: Superconductivity*, (1989), **158**, 391.
- [65] Gillan, E.G., Kaner, R.B., *J. Mater. Chem.*, (2001), **11**, 1951.
- [66] Wiley, J.B., et al., *Mater. Res. Bull.*, (1993), **28**, 893.
- [67] Parkin, I. P., Rowley, A. T., *Polyhedron.*, (1993), **12**, 2961.
- [68] Hector, A., Parkin, I.P., *Polyhedron.*, (1993), **12**, 1855.
- [69] Hector, A., Parkin, I.P., *J. Mater. Sci. Lett.*, (1994), **13**, 219.
- [70] Mandal, T. K., Gopalakrishnan, J., *J. Mater. Chem.*, (2004), **14**, 1273.

- [71] Parhi, P., et al., *Mater. Lett.*, (2004), **58**, 3610.
- [72] Bonneau, P.R., et al., *Inorg. Chem.*, (1992), **31**, 2127.
- [73] Janes, R.A., et al., *Inorg. Chem.*, (2003), **42**, 2714.
- [74] Cumberland, R.W., et al., *J. Phys. Chem., B* (2001), **105**, 11922.
- [75] O'Loughlin, J.L., et al., *Inorg. Chem.*, (2001), **40**, 2240.
- [76] Wallace, C.H., et al., *Appl. Phys. Lett.*, (1998), **72**, 596.
- [77] Blair, R.G., et al., *Chem. Mater.*, (2005), **17**, 2155.
- [78] Shemkunas, M.P., et al., *J. Am. Cer. Soc.*, (2002), **85**, 101.
- [79] Gibson, K., et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2003), **629**, 1863.
- [80] Jarvis, R.F., et al., *Inorg. Chem.*, (2000), **39**, 3243.
- [81] Treece, R.E., et al., *Inorg. Chem.*, (1994), **33**, 5701.
- [82] Rowley, A.T., Parkin, I.P., *J. Mater. Chem.*, (1993), **3**, 689.
- [83] Nartowski, A.M., et al., *J. Mater. Chem.*, (1999), **9**, 1275.
- [84] Nartowski, A.M., et al., *J. Mater. Chem.*, (2001), **11**, 3116.
- [85] Nartowski, A.M., Parkin, I.P., *Polyhedron.*, (2002), **21**, 187.
- [86] Rao, L., et al., *J. Mater. Res.*, (1995), **10**, 353.
- [87] Lupinetti, A.J., et al., *Inorg. Chem.*, (2002), **41**, 2316.
- [88] Blair, R.G., et al., *Chem. Mater.*, (2003), **15**, 3286.
- [89] O'Loughlin, J.L., et al., *J. Phys. Chem., B*(2001), **105**, 1921.
- [90] Ye, X.R., et al., *Adv. Mater.*, (1999), **11**, 941.
- [91] Mcmillan, P.F., et al., *J. Solid State Chem.*, (2005), **178**, 937.
- [92] Janes, R.A., et al., *Chem. Mater.*, (2003), **15**, 4431.
- [93] Hanay, N.B., *Treatise Solid State Chemistry (Reactivity of Solids)*, Plenum Pres, New York, 1976, 4.
- [94] <http://www.chemistry.ohio-state.edu/~woodward/ch754/synth.htm>.

- [95] Sigma Aldrich., Chem Files, Solid-State Synthesis, **5(3)**, 9.
- [96] Baykal, A., Synthesis and Characterization of Alkaline Earth and Rare Earth Borophosphate Compounds, Ph.D.Thesis, METU, Ankara, (1999).
- [97] Byrappa, K., Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, Vol.21, Pergamon Pres, Frankfurt, (1991).
- [98] [www.univlemans.fr/enseignements/chimie/01/divers/elaboration/elab2\\_2.pdf](http://www.univlemans.fr/enseignements/chimie/01/divers/elaboration/elab2_2.pdf)
- [99] Geballe, T.H., Introduction to the Special Issue on High-T<sub>c</sub> Superconductors *Journal of Crystal Growth.*, (1987) , **85**, 567.
- [100] Copelle, R., *Anal. Chim. Acta.*, (1961), **24**, 555.
- [101] Zaijun, L., Yuling, Y., Jiaomai, P., Jan, T., *The Analyst.*, (2001), **126**, 1160.
- [102] Wu, E., POWD (An Interactive Powder Diffraction Data Interpretation and Indexing Program Version 2.2.), School of Physical Science, Flinders University of South Australia, Bedford Park, S.A. 5042, Australia.
- [103] Abdullaev, G.K., Mamedov, H.S., *Kristallografiya*, (1977), **22**, 271.
- [104] McIlvried, McCarty, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, ICDD Grand-in-aid, (1972).
- [105] Jiang, A.D., Luo, Z.D., *J.Struct. Chem.*,(1989), **8**, 215.
- [106] Bu, W.H., et al., *Zeolites.*, (1997), **62**, 115.
- [107] Swanson, A., et al., *Natl. Bur. Stand.[US] Circ.*, (1955), **562**, 539.
- [108] Ando, F.L., *J.Agric. Food. Chem.*, (1968), **16**, 961.
- [109] Graetsch, H. Inst., f. Mineralogie, Ruhr-Univ. Bochum, Germany, Private Communication, (1999).
- [110] Aurivillius, K., Nilsson, B.A., *Z. Kristallogr.*, (1975), **1**, 141.
- [111] Whitaker, A., *Acta Crystallogr. Sec.B.*, (1975), **31**, 2026.
- [112] Castellanos, M., *J.Mater. Sci.*, (1979), **14**, 450.
- [113] Onoda, M., *J. Solid State Chem.*, (1998), **141**, 418.
- [114] Shannon, R.D., Calvo, C., *J.Chem.*, (1973), **51**, 265.
- [115] Mascetti, J., Classe, M., Fouassier, C., *J. Solid State Chem.*, (1981), **39**, 288.

- [116] Mascetti, J., et al., *J.Solid State Chem.*, (1983), **50**, 204.
- [117] Xu, Y., He, M., Chen, X., Inst. of Physics, *Chinese Academy of Sciences*, Beijing, P.R.C., ICDD Grand-in Aid, (2002).
- [118] Abdullaev, G., et al., *Russ. J. Inorg. Chem.*, (1983), **28**, 115.
- [119] Gözel, G., Baykal, A., Kızılyallı, M., Kniep, R., *Journal of European Ceramic Society*, (1998), **18**, 2241.
- [120] Huppertz, H., Altmannshofer, S., Heymann, G., *Journal of Solid State Chemistry*, (2003), **170**, 320.
- [121] Lin, J.H., Zhou, S., Yang, L., Yao, G., Su, M.Z., *Journal of Solid State Chemistry*, (1997), **134**, 158.
- [122] Yongzhang, J., Shiyang, G., Shuping, X., Jun, L., *Spectrochimica Acta Part.*, (2000), **A 56**, 1291.
- [123] Okada, K., et al., *Acta Crystallogr.*, (1974), **B 30**, 1872
- [124] Ren, M., Lin, J.H., Dong, Y., Yang, L.Q., Su, M.Z., You, L.P., *Chem. Mater.*, (1999), **11**, 1576.
- [125] Lemanceau, S., Bertrand- Chadeyron, G., Mahiou, R., et al., *Journal of Solid State Chemistry*, (1999), **148**, 229.
- [126] Wang, G., Wu, Y., Fu, P., Liang, X., Xu, Z., Chen, C., *Chem. Matters.*, (2002), **14**, 2044.
- [127] Ternane, R., Cohen-Adad M.Th., Boulon, G., Florian, P., Massiot, D., et al., *Solid State Ionics*, (2003), **160**, 183.
- [128] Shi, Y., Liang, J., Zhang, H., et al., *Journal of Solid State Chemistry*, (1997), **129**, 45.
- [129] Huppertz, H., *Z. Naturforsch.*, (2003), **58b**, 278.
- [130] Shi, Y., Liang, J., et al., *Journal of Solid State Chemistry.*,(1998), **135**, 43.
- [131] Baykal, A., Gözel, G., Kızılyallı, M., Kniep, R., *Cryst. Res. Technol.*, (2000), **35**, 247
- [132] Baykal, A., Gözel, G., Kızılyallı, M., Toprak, M., Kniep, R., *Turk J.Chem.*, (2000), **24**, 381.
- [133] Baykal, A., Kızılyallı, M., *J. Mater. Sciences*, (2000), **35**, 4621