

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

**LİTYUM VE BAZI GEÇİŞ METAL ATOMLARI İÇEREN ÇİFT METAL  
OKSİTLERİN SENTEZİ VE X-IŞINLARIYLA YAPISAL  
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kemal TAŞTEMÜR**

**Balıkesir, Haziran – 2009**

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

**LİTYUM VE BAZI GEÇİŞ METAL ATOMLARI İÇEREN ÇİFT METAL  
OKSİTLERİN SENTEZİ VE X-IŞINLARIYLA YAPISAL  
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kemal TAŞTEMÜR**

**Balıkesir, Haziran – 2009**

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

LİTYUM VE BAZI GEÇİŞ METAL ATOMLARI İÇEREN ÇİFT METAL  
OKSİTLERİN SENTEZİ VE X-IŞINLARIYLA YAPISAL  
KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kemal TAŞTEMÜR

Tez Danışmanı: Doç Dr. Halil GÜLER

( Yardımcı Danışman : Yrd. Doç Dr. Figen KURTULUŞ )

Smav Tarihi: 22.06.2009

Jüri Üyeleri: Doç Dr. Halil GÜLER (Danışman)

Yrd. Doç Dr. İlhan GÜLGÖNÜL

Yrd. Doç Dr. Berna TEKİN

*N. Güler*  
*U. Kurtuluş*  
*B. Tekin*

Balıkesir, Haziran - 2009

## ÖZET

# LİTYUM VE BAZI GEÇİŞ METAL ATOMLARI İÇEREN ÇİFT METAL OKSİTLERİN SENTEZİ VE X-IŞINLARIYLA YAPISAL KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

**Kemal TAŞTEMÜR**

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**

**Kimya Anabilim Dalı**

**(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Doç. Dr. Halil GÜLER)**

**( Yardımcı Danışman : Yrd. Doç Dr. Figen KURTULUŞ )**

**Balıkesir, 2009**

Bu tez çalışmasında, özellikle lityum elementinin geçiş metallereinden krom, demir, kobalt nikel ve bakır atomlarıyla oluşturabileceği olası çift metal oksitlerin sentezleri, hidrotermal teknik, termal ve mikrodalga enerji yardımlı katı-hal kimyasal reaksiyonlarıyla elde edilmesine çalışılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında hedeflenen ürünler genelde kristal yapılı olduklarından sentezlenen malzemelerin tanımlanmasında X-ışınları kırınımı tekniği kullanılmıştır.

Hidrotermal yöntemle 200°C’ de 3 ve 7 gün süreyle teflon otoklav içerisinde yapılan deneylerde lityumun oluşturabileceği olası çift metal oksitler yerine saf halde CrO.OH, Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşikleri elde edilirken ikili faz olarak da Fe<sub>1.833</sub> ( OH )<sub>0.5</sub>O<sub>2.5</sub> ile Fe<sub>2</sub> Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>) ve Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>) , ile Cu(OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O bileşiklerinin elde edildikleri görülmüştür.



Kül fırını kullanılarak termal enerjiden ve mikrodalga tekniklerinden yararlanılarak gerçekleştirilen katı-hal kimyasal sentezlerde ise lityum kaynağı olarak  $\text{LiCO}_3$  kullanılmış olup, krom atomuyla ilgili yapılan çalışmalarda  $\text{LiCrO}_2$  bileşiğinin iki farklı fazla elde edildiği görülmüştür. Bu bileşiklerin kimyasal formülleri aynı olup kristal yapılarının rombohedral sisteme ait olduğu ve hücre parametrelerinin ise az bir değerle değişen a ve c boyutlarıyla sırasıyla 2.889; 14.412 ve 2.902; 14.42 Å oldukları tespit edilmiştir.  $\text{LiCrO}_2$  bileşiklerinin sentezi benzer şekilde mikrodalga yöntemle 10 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmesi ve bu teknikle  $\text{LiCrO}_2$  bileşiklerinin daha önce elde edildiği rapor edilmemesi mikrodalga sentez çalışmasını orijinal kılmaktadır. Bakır atomu içeren çift metal oksit çalışmalarında, mikrodalga teknikle karışık faz olarak  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  ve  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  bileşikleri sentezlenirken, nikel elementi içeren çalışmalarda ise gerek kül fırını kullanılarak termal enerjiden ve gerekse de mikrodalga enerjiden yararlanılarak gerçekleştirilen katı-hal kimyasal reaksiyon ürünleri olarak iki fazlı, stokiyometrik olmayan  $\text{Li}_{0.28}\text{Ni}_{0.72}\text{O}$  ve  $\text{Li}_{.30}\text{Ni}_{.40}\text{Ni}_{.30}\text{O}$  bileşiklerinin elde edildikleri görülmüştür. Son olarak kobalt atomuyla yapılan çalışmalarda karışık faz olarak  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinin yanında beş farklı fazın  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.49}\text{CoO}_2$ ,  $(\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.02}\text{O}_2$  ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  açığa çıktığı ve demirle ilgili termal ortamda yapılan deneylerde ise  $\text{LiFeO}_2$  bileşiğiyle beraber  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ve  $\text{Fe}_{0.873}(\text{Li}_{0.365}\text{Fe}_{1.2915})\text{O}_4$  maddeleri oluşurken mikrodalga teknikle ise  $\text{LiFeO}_2$  bileşiğinin  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{.95}\text{O}_2$  maddesiyle beraber elde edildikleri tespit edilmiştir.

Sonuç olarak literatür de rapor edilen, kimyasal formülleri belirlenmiş bu tür malzemelerin gerçekleştirdiğimiz çalışmayla farklı üretim teknikleriyle de elde edilebileceğini ve son yıllarda bilim dünyasında çokça çalışılan bu tür malzemelerin daha kolay ve ekonomik olarak özellikle mikrodalga sentez yöntemiyle de üretilebileceklerini bu tez çalışmasıyla göstermiş oluyoruz.

**ANAHTAR SÖZCÜKLER :** Lityum Bileşikleri, Çift Metal Oksitler, Stokiyometrik Olmayan Bileşikler, Katı-Hal Kimyası, Mikrodalga Enerji

## **ABSTRACT**

# **SYNTHESIS OF CHEMICAL COMPOUNDS CONSISTING OF PARTICULAR TYPES OF THE DOUBLE METHAL ATOMS AND LITHIUM ELEMENT AND THEM STUDYING OF CHARACTERISATION BY X-RAY DIFFRACTION**

**Kemal TAŞTEMÜR**

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry**

**(Ms Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Halil GÜLER)**

**(Co-advisor: Assist. Prof. Dr. Figen KURTULUŞ)**

**Balıkesir - Turkey, 2009**

In this thesis, synthesisation of chemical compounds consisting of particular types of double methal atoms in other words between lithium atoms and some methal atoms such as chrome, iron, cobalt, nickel and copper atoms was attempted through the use of the hydrothermal method, the thermal method and the microwave energy source method. Then the synthesized compounds were investigated by X-ray diffraction.

The experiments were made to synthesize in teflon otoclave at 200°C during three days and seven days through the use of the hydrothermal method.  $\text{CrO.OH}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl(OH)}_3$ ,  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  and  $\text{Cu(OH)}_2\text{H}_2\text{O}$  were synthesized instead of synthesising compounds of some lithium double methal oxides,.

$\text{LiCO}_3$  was used in solid-state experiments as the source of lithium.  $\text{LiCrO}_2$  was synthesised through chrome atom experiments, in two different phase. The compounds of  $\text{LiCrO}_2$  were discovered. The latter are same compounds. However, they differ in cell parameters. Also, the compound of  $\text{LiCrO}_2$  could be synthesized firstly through the use of the microwave energy source method in 10 minutes. The compounds of  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  and  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  were synthesised as a mixed phase through copper atom experiments. The compounds of  $\text{Li}_{0.28}\text{Ni}_{0.72}\text{O}$  and  $\text{Li}_{.30}\text{Ni}_{.40}\text{Ni}_{.30}\text{O}$  were synthesised through the use of the hydrothermal method, the thermal method and the microwave energy source method. The compounds of  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.49}\text{CoO}_2$ ,  $(\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.02}\text{O}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  were synthesised through cobalt atom experiments. The compound of  $\text{LiFeO}_2$  was obtained together with the compounds of  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  and  $\text{Fe}_{0.873}(\text{Li}_{0.365}\text{Fe}_{1.2915})\text{O}_4$  through the use of the hydrothermal method. As for the compound of  $\text{LiFeO}_2$ , it was obtained together with the compound of  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{.95}\text{O}_2$  through the use of the microwave energy source method.

As a result, this study shows that some chemical compounds can be synthesised through different methods. Also we synthesised some compounds through the use of the microwave energy source method which is faster and more economic than the other methods

**KEY WORDS :** Lithium Compounds, Double Type Methal Oxides, Non- Stoichiometric Compounds, Solid-State Chemistry, The Microwave Energy

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.2 Elementel Lityum ve Bileşikleri	1
1.2.1 Lityum	1
1.2.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	2
1.2.1.2 Kullanım Alanları	2
1.2.1.3 Reaksiyonları	3
1.2.2 Lityum Bileşikleri	4
1.2.2.1 Lityum Boratlar	4
1.3 Krom Elementi ve Bileşikleri	5
1.3.1 Krom	5
1.3.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
1.3.1.2 Kullanım Alanları	7
1.3.1.3 Reaksiyonları	7
1.4 Bakır Elementi ve Bileşikleri	8
1.4.1 Bakır	8
1.4.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
1.4.1.2 Kullanım Alanları	9
1.4.1.3 Reaksiyonları	10
1.5 Nikel ve Bileşikleri	11
1.5.1 Nikel	11
1.5.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	12
1.5.1.2 Kullanım Alanları	13
1.5.1.3 Reaksiyonları	13
1.6 Kobalt Elementi ve Bileşikleri	14
1.6.1 Kobalt	14
1.6.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	15



1.6.1.2 Kullanım Alanları	16
1.6.1.3 Reaksiyonları	17
1.7 Demir Elementi ve Bileşikleri	18
1.7.1 Demir	18
1.7.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	19
1.7.1.2 Kullanım Alanları	20
1.7.1.3 Reaksiyonları	20
1.8 Lityum Elementinin Bazı Geçiş Metal İyonlarıyla Oluşturduğu Çift Metal Oksitli Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	22
1.9 Katı-Hal Sentezleri	23
1.9.1 Hidrotermal Sentez	24
1.9.2 Kül Fırını	24
1.9.3 Mikrodalga Enerji	24
1.9.3.1 Mikrodalga Enerjinin Prensibi	27
1.9.3.2 Mikrodalga ile Malzemelerin Etkileşimi	27
1.10 Tezin Amacı	30
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b>	<b>31</b>
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
2.2 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	31
2.3 Yöntem	32
2.3.1 Hidrotermal Yöntem	32
2.3.2 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi	32
2.3.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi	32
<b>3. BULGULAR</b>	<b>34</b>
3.1 Li ve Cr İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	34
3.2 Li ve Cu İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	35
3.3 Li ve Ni İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	36
3.4 Li ve Co İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	37
3.4 Li ve Fe İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	38
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b>	<b>39</b>
4.1 Li ve Cr İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	39
4.2 Li ve Cu İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	50
4.3 Li ve Ni İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	59
4.4 Li ve Co İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	71
4.5 Li ve Fe İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	80
4.6 Sonuç	90
<b>KAYNAKÇA</b>	<b>93</b>

## SEMBOL LİSTESİ

<b>Simge</b>	<b>Tanım</b>
XRD	X-Işınları Toz Difraksiyonu
IR	İnfrared
UV	Ultraviyole
Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	The position of a peak in [units of scan axis]
Rel. Int. [%]	Intensity relative to the strongest peak
FWHM [ $^{\circ}2\theta$ .]	Full Width at Half Maximum [Unit of scan axis]
d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	The d-spacing of the peak.
Height [cts]	Intensity at the maximum in [cps]
JCPDS:	The Joint Committee on Power Diffraction Standarts

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Adı	Sayfa No
Şekil 1.1	Elektromanyetik Spektrumda Mikrodalga Bölge	26
Şekil 4.1	D1' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	39
Şekil 4.2	D2' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	41
Şekil 4.3	D3' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	42
Şekil 4.4	D4' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	44
Şekil 4.5	D5' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	45
Şekil 4.6	D6' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	47
Şekil 4.7	D1, D2, D3, D4, D5 ve D6' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması	49
Şekil 4.8	D7' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	50
Şekil 4.9	D8' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	52
Şekil 4.10	D9' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	53
Şekil 4.11	D10' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	55
Şekil 4.12	D11' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	56
Şekil 4.13	D7, D8, D9, D10 ve D11' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması	58
Şekil 4.14	D12' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	59
Şekil 4.15	D13' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	61
Şekil 4.16	D14' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	62
Şekil 4.17	D15' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	64
Şekil 4.18	D16' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	65
Şekil 4.19	D17' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	67
Şekil 4.20	D18' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	68
Şekil 4.21	D12, D13, D14, D15, D16, D17 ve D18' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması	70
Şekil 4.22	D19' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	71
Şekil 4.23	D20' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	73
Şekil 4.24	D21' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	74
Şekil 4.25	D22' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	76
Şekil 4.26	D23' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	77
Şekil 4.27	D19, D20, D21, D22 ve D23' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması	79
Şekil 4.28	D24' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	80
Şekil 4.29	D25' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	82
Şekil 4.30	D26' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	83
Şekil 4.31	D27' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	84
Şekil 4.32	D28' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	86
Şekil 4.33	D29' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	87
Şekil 4.34	D24, D25, D26, D27, D28 ve D29' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması	89

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
Tablo 1.1	Mikrodalga Aktif Element, Doğal Mineral ve Bileşikler	29
Tablo 3.1	Li ve Cr İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	34
Tablo 3.2	Li ve Cu İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	35
Tablo 3.3	Li ve Ni İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	36
Tablo 3.4	Li ve Co İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	37
Tablo 3.5	Li ve Fe İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler	38
Tablo 4.1	D1' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	40
Tablo 4.2	D2' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	41
Tablo 4.3	D3' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	43
Tablo 4.4	D4' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	44
Tablo 4.5	D5' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	46
Tablo 4.6	D6' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	47
Tablo 4.7	D7' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	51
Tablo 4.8	D8' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	52
Tablo 4.9	D9' un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	54
Tablo 4.10	D10' un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	55
Tablo 4.11	D11' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	57
Tablo 4.12	D12' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	60
Tablo 4.13	D13' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	61
Tablo 4.14	D14' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	63
Tablo 4.15	D15' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	64
Tablo 4.16	D16' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	66
Tablo 4.17	D17' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	67
Tablo 4.18	D18' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	69
Tablo 4.19	D19' un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	72
Tablo 4.20	D20' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	73
Tablo 4.21	D21' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	75
Tablo 4.22	D22' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	76
Tablo 4.23	D23' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	78
Tablo 4.24	D24' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	81
Tablo 4.25	D25' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	82
Tablo 4.26	D26' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	84
Tablo 4.27	D27' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	85
Tablo 4.28	D28' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	86
Tablo 4.29	D29' un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	88



## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisansım süresince tecrübeleri ile çalışmalarına yön veren, bu tezimin yazımı sırasında da ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen, sabrına hayran kaldığım, bana danışmanlığından ziyade ağabeyliğini, yeri geldiğinde de babalığını cömert ve alçak gönüllükle sergileyen Doç. Dr. Halil GÜLER'e acziyetimi sunarak teşekkür ederim.

Yüksek lisansım süresince yardımcı danışmanlığının haricinde de ablalığını gösteren Yrd. Doç. Dr. Figen KURTULUŞ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca da beni yalnız bırakmayarak arkadaşlıklarını ve yardımlarını benden esirgemeyen Evrim ÇELEBİ, Murat SAYIN ve ailesine teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisansım süresince bana her türlü destek veren ve çalışmalarımda sabırla maddi ve manevi olarak yardımcı olan isimlerini buraya yazamadığım arkadaş ve öğretmenlerimi de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

**Balıkesir, 2009**

**Kemal TAŞTEMÜR**

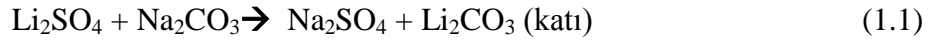
## 1. GİRİŞ

### 1.2 Elementel Lityum ve Bileşikleri

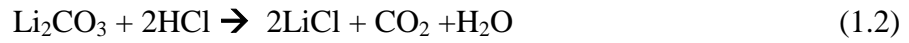
#### 1.2.1 Lityum

Lityum ilk olarak Johann Arvedson tarafından 1817 yılında keşfedilmiştir. İlk saf olarak izolasyonu ise W.T. Brande ve Humphrey Davy tarafından lityum oksitten elektroliz yolu ile gerçekleştirilmiştir [1, 2].

Spodumen cevheri,  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ , Lityum içeriği nedeniyle ticari olarak çok önemlidir. Öncelikle  $1100^\circ\text{C}$ ' de a formu ısıtılarak daha yumuşak b formuna dönüştürülür. b formu sıcak sülfürik asit ile reaksiyona sokularak  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  elde edilir. Elde edilen bu çökelek çözeltiden ayrılarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile yıkanır. Böylece suda çözünmeyen  $\text{LiCO}_3$  elde edilir.



Elde edilen  $\text{LiCO}_3$  çökeleği HCl ile reaksiyona sokularak LiCl elde edilir.



LiCl erime noktası  $600^\circ\text{C}$  den fazla olduğu için elektroliz ile saflaştırılması zor olduğundan LiCl (55%) ve KCl (45%) karışımı kullanılarak erime noktası  $430^\circ\text{C}$ 'ye düşürülür. Bu karışımın elektrolizi ile Li saf olarak elde edilir.



### 1.2.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Ağırlığı	: 6.941 g/mol
Yoğunluğu	: 0.535 g/ml
Erime noktası	: 180.54 °C (453.69K)
Kaynama noktası	: 1342°C (1615K)
Molar hacmi	: 13.02 ml/mol
Isı iletkenliği(300K)	: 0.85 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Özgül ısı	: 3.582 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Buharlaşma Entalpisi	: 147 kJ mol <sup>-1</sup>
Elektronik konfigürasyonu	: [He].2s <sup>1</sup>
Kabuk yapısı	: 2.1
Elektron ilgisi	: 59.6 kJmol <sup>-1</sup>
Elektronegatiflik	: 0.98
Atomik Yarıçapı	: 145 pm
<u>İyonlaşma enerjileri</u>	
I. İyonlaşma Enerjisi	: 520.2 kJ/mol
II. İyonlaşma Enerjisi	: 7298.1 kJ/mol
III. İyonlaşma Enerjisi	: 11815 kJ/mol
Oksidasyon sayısı	: 1

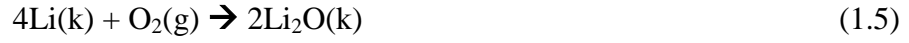
### 1.2.1.2 Kullanım Alanları

Yağlayıcı ve alaşım sertleştirici maddelerin bileşiminde, alaşımları organik bileşiklerin sentezinde ve nükleer uygulamalarda, lityum hidroksit; deniz araçlarında ve denizaltılarında havadaki karbondioksiti absorbe etmek amacı ile, alüminyum, bakır, mangan, ve kadmiyum ile olan alaşımları hava taşıtlarında, seramik ve cam yapımında, pil üretiminde, bazı lityum bileşikleri beyin ve

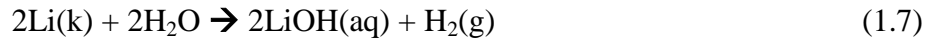
psikolojik hastalıkların tedavisinde ve lityum tuzları desikant olarak kullanılmaktadır.

### 1.2.1.3 Reaksiyonları

**Hava ile reaksiyonunda,** lityum metali bıçak ile kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Yüzeyi parlaktır. Fakat havadaki oksijen ve nem ile teması sonucunda matlaşır. Havada yandığı zaman lityum oksit bazende lityum peroksit bileşimini oluşturur.



**Su ile reaksiyonunda,** lityum metalinin su ile yavaş reaksiyonunun sonucunda renksiz lityum hidroksit çözeltisi ve hidrojen gazı oluşturur. Bu çözelti baziktir. Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle dikkatli olunmalıdır.

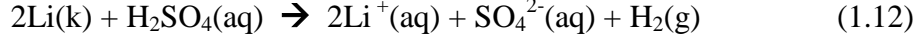


**Halojenler ile reaksiyonunda,**

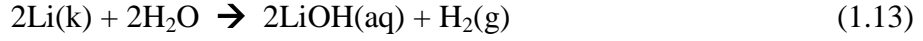




**Asitler ile reaksiyonunda**, seyreltik sülfürik asit ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Li(I) çözeltisini oluşturur.



**Baz ile reaksiyonunda**, lityum metalinin su ile yavaş reaksiyonunun sonucunda renksiz lityum hidroksit çözeltisi ve hidrojen gazı oluşturur. Bu çözelti çözünmüş hidroksit nedeni ile baziktir. Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Reaksiyon devam ederken hidroksit konsantrasyonu artar.



## 1.2.2 Lityum Bileşikleri

Doğrusal olmayan anorganik kökenli boratlı bileşiklerin, (non-linear) optik malzemelerin üretiminde kullanıldığı için, bilim adamlarının bu tür malzemeler hakkındaki çalışmaların artmasına neden olmuştur.  $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$  [3],  $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$  [4],  $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{Li}_2\text{AlBO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$  [5],  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  [6],  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [7],  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  [8],  $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [9] ve  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [10] bileşiklerinin, doğrusal olmayan optik malzemelerin üretiminde kullanıldıkları literatür kaynakların da gösterilmektedir [5].

### 1.2.2.1 Lityum Boratlar

Elektronik, malzeme hazırlama, ultraviyole (UV) ışın kaynakları yüksek yoğunluklu optik disk yapımı ve medikal işlemlerde fazla miktarda ihtiyaç duyulmaktadır. Çoğu lazer ışınlarının uygulama alanlarında doğrudan üretimi için uygun frekans ve güç özelliklerine sahip kaynak bulunmamaktadır. Talep edilen güç ve frekans, lazer demetinin non-lineer optik kristalden geçirilmesi ile elde edilmektedir.

Boratlar, mükemmel şeffaflık ve non-linear özellikleri, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, kendilerine özgü kristal ve elektronik yapıları, iyi mekanik ve kimyasal parametrelere sahip olmalarından dolayı yeni non-linear optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında etkili bir yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı, son yıllarda yapılan araştırmalar, boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır.

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO), en çok bilinen lityum borat bileşiği, 1989'daki ilk keşfinden günümüze dek non-linear optik uygulamalarda kullanılan en önemli ve ihtiyaç duyulan kristal haline gelmiştir. Çok geniş geçiş aralığı, yüksek bozulma eşiği ve kimyasal kararlılık gibi aranan özelliklere sahip olması nedeniyle LBO, lazer silahları yapımı, kaynak, radar, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

### **1.3 Krom Elementi ve Bileşikleri**

#### **1.3.1 Krom**

Krom, Fransız kimyageri Vauquelin 1797 yılında Sibirya'da bir maden yatağında tarafından bulundu. Ancak daha sonra Bunsen tarafından 1854 yılında elde edilebildi.

Krom metali, çok sert bir metal olup aşınmaz ve havadaki oksijen ile oksitlenmez ve parlaklığını korur. Isıya çok dayanıklı olduğu için 1765 °C de ergir. Bu metalin bütün tuzları renklendirici ve kuvvetli olduklarından, adı Yunanca' da renk anlamına gelen 'chrome' dan gelmektedir [12]. Yerkabuğunun % 0,037 - 0,040' ını krom tuzları oluşturmaktadır. Krom metalinin ekonomik olarak üretilebildiği tek mineral ise kromittir. Kromit, mineralojik olarak spinel grubuna ait bir mineral olup, kübik sistemde kristallenir. Teorik formülü  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  olmakla birlikte, doğada bulunan kromit mineralinin formülü  $(\text{Mg, Fe})(\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_4$  olarak verilmektedir [12,13].

$\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  cevherinin eritilmiş alkali ile oksidasyonu sonucunda elde edilir. Bu bileşikteki krom +6 yükseltgenme basamağına sahip olan  $\text{Cr}^{+6}$  çöktürülür ve daha sonra karbon ile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'e indirgenir.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 'ün Al veya Si ile reaksiyonu sonucunda Cr metali elde edilir.



### 1.3.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Ağırlığı	: 51.9961 g/mol
Yoğunluğu	: 7.140 g/ml
Erime noktası	: 1907°C (2180K)
Kaynama noktası	: 2671°C (2944K)
Molar hacmi	: 7.23 ml mol <sup>-1</sup>
Isı iletkenliği (300K)	: 0.94 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Özgül ısı	: 0.45 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Buharlaşma Entalpisi	: 339 kJ mol <sup>-1</sup>
Elektronik konfigürasyonu	: [Ar].3d <sup>5</sup> .4s <sup>1</sup>
Kabuk yapısı	: 2.8.13.1
Elektron ilgisi	: 64.3 kJmol <sup>-1</sup>
Elektronegatiflik	: 1.66
Atomik Yarıçapı	: 140 pm
<u>İyonlaşma enerjileri</u>	
I. İyonlaşma Enerjisi	: 652.9 kJ mol <sup>-1</sup>
II. İyonlaşma Enerjisi	: 1590.6 kJ mol <sup>-1</sup>
III. İyonlaşma Enerjisi	: 2987 kJ mol <sup>-1</sup>
Oksidasyon sayısı	: 6, 3, 2

### 1.3.1.2 Kullanım Alanları

Dericilikte ve tekstil sanayide, kromaj adı verilen kaplamacılıkta, boya endüstrisinde pigment olarak, palanmaz çelik üretiminde, kaplamacılıkta korozyonu engellemek için, ateşe dayanıklı tuğla üretiminde, katalizör olarak deneylerde,  $K_2Cr_2O_7$  bileşiği yükseltgen olarak ve birçok nicel analizde kullanılmaktadır.

### 1.3.1.3 Reaksiyonları

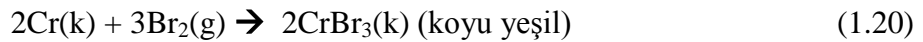
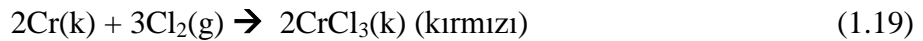
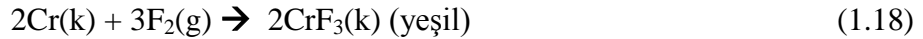
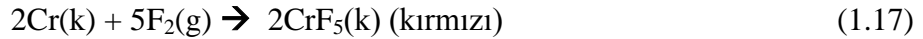
**Hava ile reaksiyonunda**, oda sıcaklığında Cr metali hava veya oksijen ile reaksiyon vermez.

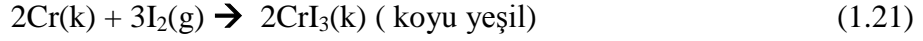
**Su ile reaksiyonunda**, oda sıcaklığında Cr metali su ile reaksiyona girmez.

**Flor ile reaksiyonunda**, Cr,  $400^\circ C$  de ve 200-300 atm basınçta F ile reaksiyona girerek  $CrF_6$  oluşturur.



**Halojenler ile reaksiyonunda**, Cr, normal koşullar altında halojenlerle aşağıdaki reaksiyonları verir.





**Asitler ile reaksiyonunda,** Cr metalinin seyreltik HCl asit ile reaksiyonu sonucunda Cr(II) sulu çözeltisi ve hidrojen gazı açığa çıkar. Normal de Cr(II) iyonu  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  kompleksi halinde bulunur. Sülfürik asit ile benzer reaksiyon verir. Nitrik asit ile reaksiyon vermez.



## 1.4 Bakır Elementi ve Bileşikleri

### 1.4.1 Bakır

Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan iki metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır. Doğada iki yüzden fazla bakır minerali bulunmasına rağmen sadece yirmi tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Dünya bakır rezervlerinin % 68'ine Şili, ABD, Rusya Federasyonu, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; % 32'sine ise diğer ülkeler olmak üzere yaklaşık  $6,5 \times 10^8$  ton olduğu tahmin edilmektedir [14, 15].

Bakır sülfür kavrularak bakır (I) okside indirgenir ve ortamdaki kükürt  $\text{SO}_2$  şeklinde uzaklaştırılır. Elde edilen oksit fırınlanarak %99 saflıkta elementel bakır elde edilir.



Daha sonra bu elementel bakır daha da saflaştırılmak istenirse, elektrolitik yöntemlerle katot saf bakır ile kaplanarak saflaştırılır.

#### 1.4.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Ağırlığı	: 29 g/mol
Yoğunluğu	: 8.920 g/ml
Erime noktası	: 1084.62°C (1357.77K))
Kaynama noktası	: 2927 °C (3200K)
Molar hacmi	: 7.11 ml/mol
Isı iletkenliği(300K)	: 4 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Özgül ısı	: 0.38 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Buharlaştırma Entalpisi	: 300 kJ mol <sup>-1</sup>
Elektronik konfigürasyonu	: [Ar].3d <sup>10</sup> .4s <sup>1</sup>
Kabuk yapısı	: 2.8.18.1
Elektron ilgisi	: 118.4 kJmol <sup>-1</sup>
Elektronegatiflik	: 1.90
Atomik Yarıçapı	: 135 pm
<u>İyonlaşma enerjileri</u>	
I. İyonlaşma Enerjisi	: 745.5 kJ mol <sup>-1</sup>
II. İyonlaşma Enerjisi	: 11957.9kJ mol <sup>-1</sup>
III. İyonlaşma Enerjisi	: 3555 kJ mol <sup>-1</sup>
Oksidasyon sayısı	: 2, 1

#### 1.4.1.2 Kullanım Alanları

Bakırın sanayide önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci,

çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup sanayide (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlarla kullanılmaktadır [16, 17].

Bakırın yukarıda sayılan kullanım alanlarından başka birçok kullanım alanları vardır:

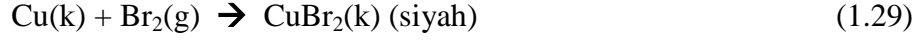
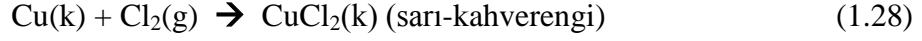
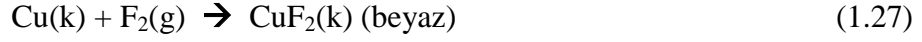
- Bakır tel yapımında
- Yüksek frekans hattı yapımında
- Bileşikleri şeker analizinde Fehlings çözeltisinin hazırlanmasında
- Müzik çalgılarının yapımında
- Renkli cam yapımında
- Vakum tüpleri, katot ışık tüpleri, mikrodalga fırınlarda
- Kabartma metal olarak
- Elektrik endüstrisinde
- Bakır sülfat tarım zehri olarak ve suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

#### 1.4.1.3 Reaksiyonları

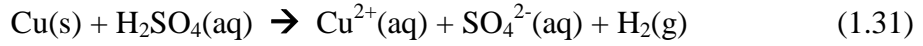
**Hava ile reaksiyonunda,** bakır metali normal şartlar altında açık havada kararlı bir yapıya sahiptir. Isıtılarak oksijen ile reaksiyonu sonucunda  $\text{Cu}_2\text{O}$  oluşturur.



### **Halojenler ile reaksiyonunda,**



**Asitler ile Reaksiyonunda,** bakır metali sıcak derişik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda Cu(II) çözültisi içeren  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  kompleksidir. Aynı zamanda hidrojen gazı açığa çıkar.



Bakır metali seyreltik ve derişik nitrik asit içerisinde de çözünür.

## **1.5 Nikel ve Bileşikleri**

### **1.5.1 Nikel**

Nikel ilk olarak 1751 yılında Axel Fredrik Cronstedt tarafından bulunmuştur.

Nikelin önemli mineralleri nikel brendi (NiS), nikelin (NiAs), arsenikli nikel galeni (NiAsS), bunsenit (NiO) ve anabergit  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'tir.

Nikel saf olarak, ham nikelin karbon monoksit ile  $50^\circ\text{C}$  reaksiyonu sonucunda  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  oluşur. Oluşan bu bileşğin  $250^\circ\text{C}$  bozunması elde edilir.





Diğer bir metot ise pirotin adı verilen piritlerin işlenmesi sürecinde elde edilir. Kavurma işleminde demir, demir okside yükseltgenirken, nikel sülfürleri halinde kalır. Bu ürün silis, kok ve kil ile karıştırılarak eritilir. Oluşan nikel matı denilen kükürtçe zengin erimiş haldeki karışım kavruarak NiO elde edilir. Oksit derişik HCl asit ile çözüldükten sonra oluşan tuz bazikleştirilerek Ni(OH)<sub>2</sub> elde edilir. Kızdırılarak tekrar daha saf NiO elde edilir. Son olarak kok ile indirgenmesiyle saf nikel elde edilir.

### 1.5.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Ağırlığı	: 58.6934 g/mol
Yoğunluğu	: 8.908 g/ml
Erime noktası	: 1455 °C (1728K)
Kaynama noktası	: 2913°C (3186K)
Molar hacmi	: 6.59 ml/mol
Isı iletkenliği(300K)	: 0.907 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Özgül ısı	: 0.440 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Buharlaşma Entalpisi	: 378 kJ mol <sup>-1</sup>
Elektronik konfigürasyonu	: [Ar].3d <sup>8</sup> .4s <sup>2</sup>
Kabuk yapısı	: 2.8.16.2
Elektron ilgisi	: 112 kJmol <sup>-1</sup>
Elektronegatiflik	: 1.91
Atomik Yarıçapı	: 135 pm
<u>İyonlaşma enerjileri</u>	
I. İyonlaşma Enerjisi	: 737.1kJ/mol
II. İyonlaşma Enerjisi	: 1753 kJ/mol
III. İyonlaşma Enerjisi	: 3395 kJ/mol
Oksidasyon sayısı	: 2, 3

### 1.5.1.2 Kullanım Alanları

Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklı olduğu için eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında, aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde, pillerin ve akülerin yapımında, cama yeşil renk vermek amacıyla, özel çeliklerin yapımında, hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak ve madeni paraların yapımında kullanılır.

### 1.5.1.3 Reaksiyonları

**Hava ile reaksiyonunda**, nikel metali normal koşullar altına hava ile reaksiyon vermemesine rağmen yüksek sıcaklıklarda oksijen ile reaksiyon sonucunda nikel(II) oksit oluşturur.



**Su ile reaksiyonunda**, nikel normal koşullar altında su ile reaksiyona girmez.

**Halojenler ile reaksiyonunda**, nikel metali flor gazı ile çok yavaş reaksiyon verir. Bu nedenle de flor gazını korumak için hazırlanan kapların yapımında kullanılır.



**Asitler ile reaksiyonunda,** seyreltik sülfürik asit ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve Ni(II) iyonu içeren  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  kompleksini oluşturur.



**Baz ile reaksiyonunda,** nikel metali sulu sodyum hidroksit çözeltisi ile reaksiyon vermez.

## 1.6 Kobalt Elementi ve Bileşikleri

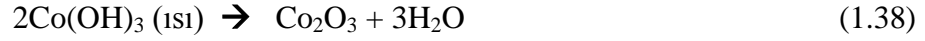
### 1.6.1 Kobalt

Kobalt adını ortaçağ Avrupa madencilerinin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi esnasında oluşan, ergimeyen ve metalin kullanılmasını engelleyen katı yapı nedeniyle maden ruhu, şeytan anlamına gelen “ kobold ” tanımlamasından almıştır. M.Ö. 2000’li yıllardan beri kobalt bileşikleri cam ve emayede mavi boya olarak kullanılmasına rağmen, element olarak 1742 yılında İsveçli araştırmacı G. Brant tarafından yeni bir metal olarak ve 1780’de Torbem Bergman tarafından element olarak tanımlanmıştır [18].

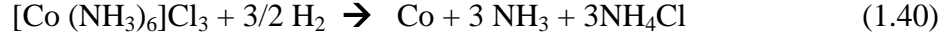
Yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile kobalt en az sıklıkta bulunan elementler grubundadır. Okyanus diplerinde bulunan mangan yumruları ( %0,25 Co ) dışında, tahmini rezerv  $5,7 \times 10^6$  ton olarak tahmin edilmektedir [19].

Kobaltın doğada bilinen mineralleri Smaltin ( $\text{CoAs}_2$ ), kobaltin ( $\text{CoAsS}$ ), linnatin ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) dir.

$\text{Co}(\text{OH})_3$  ısıtılarak  $\text{Co}_2\text{O}_3$  oksidine dönüştürüldükten sonra karbon ile indirgenerek saf kobalt elde edilir.



Bir diğ er eldesi ise aşağıdaki reaksiyon ile gerçekleşir.



### 1.6.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Ağırlığı	: 58.9332 g/mol
Yoğunluğu	: 8.900 g/ml
Erime noktası	: 1495°C (1768K)
Kaynama noktası	: 2927 °C (3200K)
Molar hacmi	: 6.67 ml/mol
Isı iletkenliğı(300K)	: 1 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Özgöl ısı	: 0.42 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Buharlaşma Entalpisi	: 375 kJ mol <sup>-1</sup>
Elektronik konfigürasyonu	: [Ar].3d <sup>7</sup> .4s <sup>2</sup>
Kabuk yapısı	: 2.8.15.2
Elektron ilgisi	: 63.7 kJmol <sup>-1</sup>
Elektronegatiflik	: 1.88
Atomik Yarıçapı	: 135 pm
<u>İyonlaşma enerjileri</u>	
I. İyonlaşma Enerjisi	: 760.4 kJ mol <sup>-1</sup>
II. İyonlaşma Enerjisi	: 1648 kJ mol <sup>-1</sup>
III. İyonlaşma Enerjisi	: 3232 kJ mol <sup>-1</sup>
Oksidasyon sayısı	: 3, 2

### 1.6.1.2 Kullanım Alanları

Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak kullanılır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır. Günümüzde kobaltın en büyük maden üretici ülkesi Zaire (%52) ve en büyük metal kullanıcısı ise Amerika Birleşik Devletleri'dir [20].

Kobaltın yukarıda sayılan kullanım alanlarından başka bir çok kullanım alanları vardır:

- Alnico adı verilen alüminyum, nikel ve kobalt alaşımı manyetik direnç ve dayanıklılığı arttırdığı için bir çok üretimde,
- Mıknatıs çeliği ve paslanmaz çelik üretiminde,
- Alaşımları türbinli uçak yapımında,
- Petrol ve kimya endüstrisinde katalizör olarak,
- Oksitlenmeye karşı dirençli olduğu ve sert olduğu için galvanik kaplamacılıkta (elektrikle maden kaplama),
- Yüksek hızlı tekerleklerde,
- Tuzları, emaye, porselen, cam boyamak amacı ile,
- Bileşikleri boyacılıkta pigment olarak,
- Co 60 izotopu gama ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır.

### 1.6.1.3 Reaksiyonları

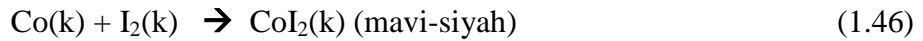
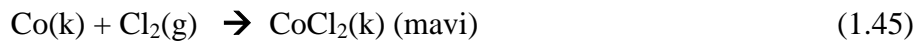
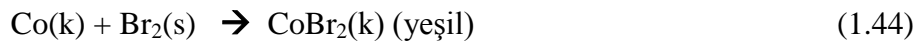
**Hava ile reaksiyonunda,** kobalt hava ile reaksiyona girecek reaktifliğe sahip olmadığı için ısıtıldığında oksidi  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oluşur. Eğer reaksiyon  $900^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşir ise kobalt (II) oksit ( $\text{CoO}$ ) oluşur. Havadaki azot ile ise direkt olarak reaksiyona vermez.



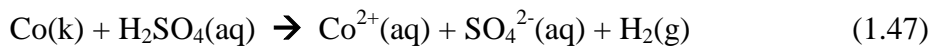
**Su ile Reaksiyonunda,** kobalt metali suya karşı da çok reaktif bir element değildir. Fakat kırmızı sıcaklık denen sıcaklıkta kobalt metali ve su buharı arasındaki reaksiyon sonucunda kobalt(II) oksit ( $\text{CoO}$ ) oluşur



#### **Halojenler ile reaksiyonunda,**



**Asit ile reaksiyonunda,** kobalt metali seyreltik sülfürik asit içerisinde yavaşça çözünerek, hidrojen gazı açığa çıkararak,  $\text{Co(II)}$  iyonu içeren  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  kompleksini oluşturur.



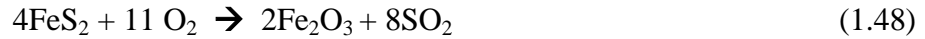
## 1.7 Demir Elementi ve Bileşikleri

### 1.7.1 Demir

Meteorların bileşiminde elementel halde bulunan demir metalinin keşfi tam olarak bilinmemektedir. Başlıca mineralleri pirit ( $\text{FeS}_2$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), limonit ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ve hematittir ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Endüstriyel olarak yüksek fırınlarda (30-40 metre yüksekliğinde) demirin oksit minerallerinin karbonla indirgenmesi sonucunda ham demir meydana getirilir.

Eğer pirit minerali kullanılacaksa, pirit önce kavrularak demir okside çevrilir.



Demir oksit, kireç taşı ve kok kömürü yüksek fırınlara üstten yüklenir. Alttan basınçlı hava gönderilerek reaksiyon başlatılır. Kullanılan kireç taşının ( $\text{CaCO}_3$ ) görevi ortamdaki  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{P}_2\text{O}_5$  gibi asidik oksitlerin reaksiyon verecekleri bazik ortam oluşturmak.  $\text{CaCO}_3$  yüksek sıcaklıkta ayrışarak asit oksitlerle reaksiyon verebilecek  $\text{CaO}$ 'i oluşturur.



Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan maddelere cüruf denir.

Karbon ile oksijen arasında aşağıdaki ürün oluşur.



Oluşan CO demir oksit ile reaksiyonu sonucunda erimiş demir alttan alınır.



Yüksek fırınlardan elde edilen ham demire “pik demir” denir. Yaklaşık % 95 demir, % 4 C geri kalanı ise Mn, P ve S’ den oluşmaktadır. Pik demir hurda demirlerle beraber eritilerek karbon miktarı % 2’ ye düşürülür. Bu demire de döküm demirleri denir.

Pik demir ve döküm demirleri işlenerek (C içeriği %0.1-1.7) kırılğan olmayan yumuşak demir yani çelik elde edilir. Elementel saf demir dövülebilir, ince demir ve tel haline getirebilir. Demirin ferromanyetik özelliği 769 °C normal paramanyetizmaya dönüşür. Bu sıcaklığa manyetik dönüşüm noktası veya Curie noktası denir.

### 1.7.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Atom Ağırlığı	: 55.845 g/mol
Yoğunluğu	: 7.874 g/ml
Erime noktası	: 1538 °C (1811K)
Kaynama noktası	: 2861°C (3134K)



Molar hacmi	: 7.09 ml/mol
Isı iletkenliği(300K)	: 0.80 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Özgöl ısı	: 0.440 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Buharlaşma Entalpisi	: 347 kJ mol <sup>-1</sup>
Elektronik konfigürasyonu	: [Ar].3d <sup>6</sup> .4s <sup>2</sup>
Kabuk yapısı	: 2.8.14.2
Elektron ilgisi	: 15.7 kJmol <sup>-1</sup>
Elektronegatiflik	: 1.83
Atomik Yarıçapı	: 140 pm
<u>İyonlaşma enerjileri</u>	
I. İyonlaşma Enerjisi	: 762.5 kJ/mol
II. İyonlaşma Enerjisi	: 1561.9 kJ/mol
III. İyonlaşma Enerjisi	: 2957 kJ/mol
Oksidasyon sayısı	: 2, 3 ,4, 6

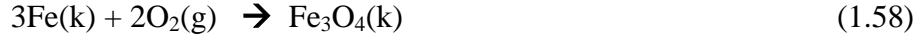
### 1.7.1.2 Kullanım Alanları

Çelik sanayinin ana hammaddesi olarak, insan ve hayvan yaşamının en önemli parçası olan hemoglobinin yapısında, demir oksitleri boya endüstrisinde pigment olarak, saf halde demir karbon ve diğer metallerle alaşımları halinde, inşaatlarda beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde kullanılır.

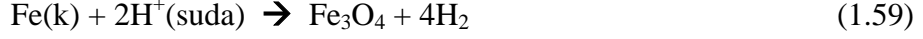
### 1.7.1.3 Reaksiyonları

**Hava ile reaksiyonunda**, demir nemli havada korozyona uğrayarak pas denilen yapıyı oluşturur. Pas, hidratize demir(III) oksittir. Isınmaya bağlı olarak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oksitlerini oluşturur.

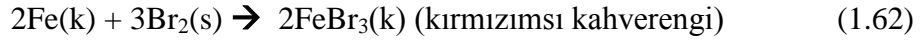
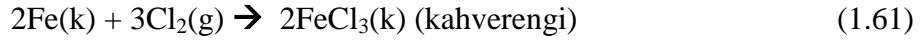
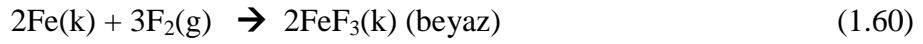




**Su ile reaksiyonunda,** su buharı ile tersinir bir reaksiyon meydana getirir.



**Halojenler ile reaksiyonunda,**



Fe(III) çok kuvvetli yükseltgen, iyodür ise çok kuvvetli indirgendir olduğu için aralarındaki reaksiyonları çok başarılı değildir.

Demir metalinin iyodür ile direk reaksiyonu sonucunda FeI<sub>2</sub> oluşur.



**Asitler ile reaksiyonunda,** seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyonu sonucunda Fe<sup>+2</sup> katyonu içeren [Fe(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> kompleksini oluşturur.



Eğer ortamda oksijen varsa Fe(II) , Fe(II)' e yükseltgenir.

**Bazlar ile reaksiyonunda,** kuvvetli bazik çözeltilerde nötral ve asidik ortamda bozunan kararlı (FeO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> kompleksleri oluşturur.

## 1.8 Lityum Elementinin Bazı Geçiş Metal İyonlarıyla Oluşturduğu Çift Metal Oksitli Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Son yıllarda, şarj edilebilir lityum-iyon pilleri, çok farklı türdeki taşınabilir elektronik cihazlar için örneğin mobil telefonlar, dizüstü bilgisayarlar ve değişik türdeki elektronik cihazlar için alternatif güç kaynağı olarak kullanılmaya başlandığı görülmektedir. Bu pillerin çok kullanışlı olmalarındaki gerçek neden ise onların diğer türdeki şarj edilebilir pillere göre daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olmalarıdır. Birçok türde lityumun oluşturduğu çift metal oksit bileşikleri mevcut olup, başlıca önemli olanlarını sayacak olursak bu bileşiklerin formülleri  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{LiFePO}_4$  şeklinde olup bunların lityum-iyon pillerinde birer katot malzemesi olarak kullanıldıkları literatür de rapor edilmektedir [21, 22].

Bu bileşiklerin arasında  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinin katmanlı bir kristal yapısına sahip olduğunu ve bu türün lityum-iyon pillerinde en başarılı bir şekilde katot malzemesi olarak kullanıldığını görmekteyiz [23]. Stokiyometrik olarak  $\text{LiCoO}_2$ 'nin iki belirgin fazı vardır ve bu iki faz sentezlenmeleri için gerek duyulan sıcaklıklara göre indekslenir. Bunlardan yüksek sıcaklık  $\text{LiCoO}_2$  (YS- $\text{LiCoO}_2$ ) rombohedral (uzay grubu  $R\bar{3}m$ ) iken düşük sıcaklık  $\text{LiCoO}_2$  (DS- $\text{LiCoO}_2$ ) kübik yapıya (uzay grubu  $Fd\bar{3}m$ ) sahiptir. Rombohedral ve kübik yapılar eşit oksijen alt örgülerine sahiptir ve bu yapılar katyonların uzaysal düzenlenmesi sayesinde ayırt edilir. YS- $\text{LiCoO}_2$  yapısında Li ve Co atomları sırayla sıkı paketlenmiş oksijen yüzeyleri arasındaki oktahedral bölgenin katmanları arasına yerleşmiştir. Bu tür bileşiklerin sentezlerinde de en çok tercih edilen yöntemlerin çözelti reaksiyonları, katı-hal kimyasal, sol-jel ve hidrotermal tekniklerden yararlanıldığını görmekteyiz. Bu ilginç kristal yapı özelliklerine sahip olan  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinin şarj edilebilir pillerde kullanımının yanında ayrıca bir bor bileşiği olan ve hidrojen deposu olarak kullanılan  $\text{NaBH}_4$  bileşiğinden  $\text{H}_2$  gazının elde edilmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanıldığı da literatür de rapor edilen çalışmalardan anlamaktayız [24-29].

LiNiO<sub>2</sub> bileşiğinin ise lityum-iyon pillerinde kobalt atomu içeren türe göre üretiminde ucuzluğu ve çevresel bir ürün olması nedeniyle bir avantaj sağladığını görmekteyiz. Açık atmosferde yapılan LiCO<sub>3</sub> ve NiO bileşiği arasındaki kimyasal reaksiyon sırasında oluşan katı çözeltili fazı Li<sup>+2</sup><sub>(2-2x)</sub>Ni<sup>+3</sup><sub>(x)</sub>O<sub>2</sub>, bu sırada Ni iyonu +2'den +3'e yükseltgenmektedir. Bu kimyasal reaksiyonda oluşan Li<sup>+2</sup><sub>(2-2x)</sub>Ni<sup>+3</sup><sub>(x)</sub>O<sub>2</sub> bileşiğinin NiO'nun bir elektrot malzemesi olarak kullanıldığında yakıt pilleri veya ikincil türdeki pil türlerinde elektriksel iletkenliğinin arttırdığı görülmektedir [30-34].

LiNiO<sub>2</sub> bileşiğinin düşük voltaj ve yüksek tersine çevrilebilir özelliğine sahipken LiCrO<sub>2</sub> bileşiğinin ise şarj sırasında oldukça düşük tersine çevrilebilir özelliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. LiTiO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub> ve LiFeO<sub>2</sub> bileşiklerinin kristal yapılarının kaya tuzu türüne bağlı olduğu ve özellikle bu tür bileşiklerin LiCoO<sub>2</sub>'ye oranla önemsiz bir az bir değerle daha küçük şarj-deşarj kapasitelerine sahip olmaları ve üretimlerinin de daha ekonomik olması bu bileşiklerin lityum-iyon pil teknolojisinde onları oldukça önemli kılmaktadırlar [35].

Li-Cu-O sistemiyle de ilgili olarak çalışmalarda Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Li<sub>1,5</sub>CuO<sub>2</sub>), LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve LiCuO<sub>2</sub> bileşiklerinin kristal yapılarının aydınlatıldığı literatürde belirtilmektedir. [36]

## 1.9 Katı-Hal Sentezleri

Katı hal reaksiyonlar katı bir fazın kompozisyonunda bir değişim yada atomik düzende değişimle var olduğu işlemleri kapsar [37]. Bu reaksiyonlarda kristalin reaksiyona giren maddeleri ve reaksiyon ürünleri arasındaki Gibbs enerjisinin farklı olmasından dolayı genellikle katı- hal reaksiyonları ekzotermiktir. Katıların etkileşimi yapı kusurlarına bağlıdır. Katı-katı reaksiyonlarda nokta kusurları önemli rol oynarlar. Katı-hal reaksiyonları, gaz ve sıvı faz reaksiyonlarından daha zor olduğu bilinmektedir.

### **1.9.1 Hidrotermal Sentez**

Hidrotermal metot; ilk kez Schafthaul tarafından 1845'te uygulanmış, bu yöntemle quarz kristalleri başarı ile sentezlenmiştir. Bu gün hidrotermal teknikler bilim ve teknolojinin bir çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilimde malzeme mühendisliği, metalürji, fizik, kimya ve biyoloji alanlarında; hidrotermal elektrokimyasal reaksiyonlarda, hidrotermal faz dengelerinde, hidrotermal cüruf (toprak) oluşturmada, metamorfoz, dehidrasyon, yeniden düzenleme, ekstraksiyon (çıkarma), büyütme ve sentez reaksiyonlarında kullanılmaktadır [38]. Bu yöntem, normal koşullarda çözülmeleyen materyalleri tekrar kristallendirmek ve çözmek için yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta sulu çözücülerini ve mineralleştiricileri kullanmak esasına dayanır. Bu şekilde kristalleşmeyi sağlayan en güzel düzenleyici, yüksek çözünürlük alanından düşük çözünürlük alanına maddenin geçişine yardım eden sıcaklık faktörüdür [38].

### **1.9.2 Kül Fırını**

Teknolojik olarak çok önemli katı-hal reaksiyonları toz reaktantlar arasında yüksek sıcaklıkta ısıtma yöntemi ile meydana gelir. Yüksek sıcaklık fırınlarında (500-1300 °C) yapılan çalışmalarda ise, başlangıç maddesi olarak kullanılacak bileşiklerin uygun mol oranlarından, seramik havanda homojen bir karışım elde edilerek, uygun miktardaki bu karışım seramik veya Pt krozelere yerleştirilir. Daha sonra hazırlanan homojen karışım, fırınlarda katı-katı kimyasal tepkimeye girmesi için genellikle 4 saat veya bir gün süreyle ısıtılır [39].

### **1.9.3 Mikrodalga Enerji**

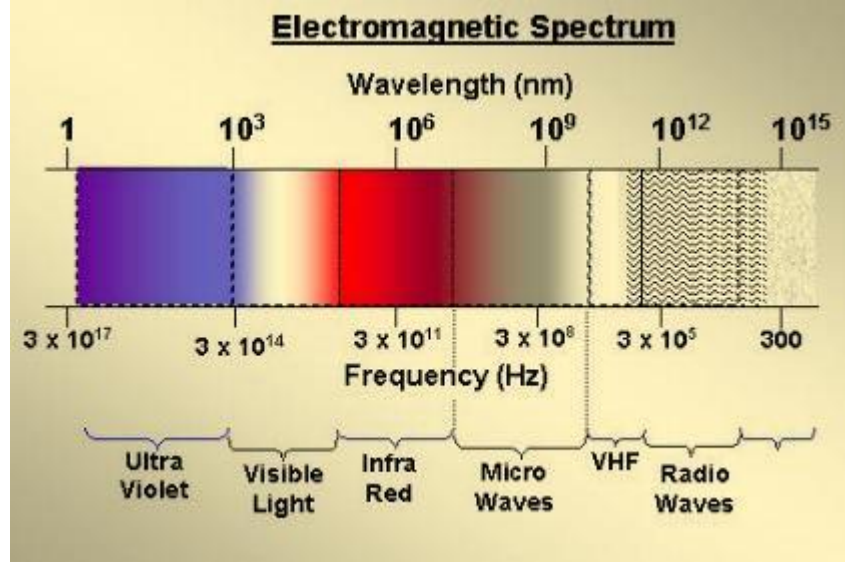
Malzeme kimyasında sürekli araştırılan bir konulardan biri de katıların sentezlenmesi için yeni yöntemlerin geliştirilmesidir. Son yıllarda hidrotermal yöntem ve sol-jel tekniği gibi kimyasal tekniklerin gelişmesi yeni tür malzemelerin

hazırlanmasına yol açmıştır [40, 41]. Sentezde yeni bir metot olan mikrodalga enerji yöntemi son yıllarda yapılan çalışmalar da en fazla kullanılmaktadır [42, 43].

Mikrodalga enerjisi ve sentezlerde kullanımı; ilk defa 1988 yılında, Kanada Laurentian Üniversitesi'nde, R. Gedye [44] tarafından yapılan bir çalışmada, mikrodalgaların bazı reaksiyonları klasik ısıtma yöntemlerine göre, binlerce kat hızlandırdığı görüldü. Ayrıca, Clark ve Sutton, çeşitli durumlar için mikrodalga uygulamaları açıklamışlardır [45].

Son zamanlarda yapılan araştırmalar, geleneksel tekniklerin mikrodalga yöntemi ile yer değiştirdiğini göstermiştir. Mikrodalga yöntem, bir süredir hızlandırılmış organik reaksiyonlar için de kullanılmaktadır [46-49]. Mikrodalga yardımcı sentezler, geleneksel metotlardan daha ekonomik, hızlı, temiz ve enerji etkilidir. Meselâ parfümlerde kullanılan ve niobe yağı olarak bilinen metilbenzoatın sentezi, klasik ısıtma yöntemine göre 8 saat sürerken, reaksiyon mikrodalga fırında 5 dakikada tamamlanmaktadır. Yani reaksiyon için gereken zaman 96 kat daha azdır. Bu yüzlerce kilometrelik bir yolculuğu, çok kısa bir süre içinde uçakla yapmaya benzemektedir. Tıbbî uygulamalarda boyar madde olarak kullanılan floresein, klasik ısıtmayla, % 72 verimle 10 saatte sentez edilebilirken, reaksiyon mikrodalga fırında yapıldığında, floresein yarım saatte %82 verimle elde edilmiştir. Yakın zamanda mikrodalga ısıtma yöntemi, laboratuarlardan çıkarak endüstriyel uygulamalar ile gündeme gelerek daha kısa sürede, yüksek verimle ve daha ekonomik üretimin olacağı aşikardır.

Malzemelerin sentezi boyunca reaktantlarla mikrodalga etkileşiminin kesin doğası bilinmemektedir ve bu yüzden bir çok konu tam olarak anlaşılmamıştır. Bununla beraber mikrodalgadan materyale, enerji transferinin hızlı ısınmadan kaynaklanan hem rezonans hem de geri salınım oluşturduğu zannedilmektedir. Bu bilgi, reaksiyon mekanizmaları tartışmalarında bilgi olarak kullanılmaktadır. Mikrodalga, dalga boyları 1mm - 1m aralığında uzanan elektromanyetik radyasyon şeridindedir (frekans 0.3 – 300 GHz aralığında) (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Elektromanyetik Spektrumda Mikrodalga Bölge

Mikrodalga spektrumun büyük bir bölümü iletişim işlemleri için ve yalnızca 900 MHz merkezinde dar frekans pencereleri için ve 2.45 GHz mikrodalga ısınma işlemlerine izin verir. Mikrodalga ısınma uygulaması için 28, 30, 60 ve 83 MHz frekansları kimyasal reaksiyonlarda kullanılmaktadır [50, 51]. Metalik bir levha benzeri basit bir aynadan yansıma yapabilen mikrodalgalar, bir dielektrik ara yüzeyde kırılır ve parabolik bir reflektör (yansıtıcı) ya da boynuz antenle odaklanabilir. Mikrodalga enerjisi 2450 MHz için yaklaşık %50'lik, 915 MHz için yaklaşık %85'lik bir dönüşüm verimiyle elektrik enerjisinden elde edilebilmektedir. Mikrodalgalar; görünür, ultraviyole ya da infrared ışık gibi diğer elektromanyetik enerji şekillerinden daha yüksek dalga boylarına ve daha düşük enerjiye sahiptir [52]. Literatürde mikrodalga uygulamaların çoğunda, laboratuarda birkaç gramlık numunenin kullanıldığı belirtilmiştir. Bu uygulamalarda 250–1000 KW aralığı gücünde ve genellikle 2.45 GHz frekansında çalışan mikrodalga fırınlar kullanılmıştır [51, 53, 54].

### **1.9.3.1 Mikrodalga Enerjinin Prensibi**

Mikrodalgalar, iyonik parçaların göçü ve/veya dipolar parçaların dönüşü ile moleküler hareketi sağlarlar. Bir malzemeyi mikrodalga ile ısıtma, malzemenin harcama faktörüne büyük oranda bağlıdır. Bu faktör malzemenin dielektrik sabitine, dielektrik kaybının oranı olarak ifade edilir. Dielektrik sabiti, malzemenin mikrodalga enerjisinin içerisinde geçmesi esnasında alıkoyma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kayıp faktörü ise malzemenin enerjiyi tüketmesi yeteneğinin bir ölçüsüdür. Diğer bir deyişle, “kayıp faktörü” giren mikrodalga enerjisinin malzeme içinde ısı olarak tükenmesiyle kayıp olma miktarını vermektedir. Bu nedenle yüksek kayıp faktörlü bir malzeme mikrodalga enerjisi ile kolaylıkla ısıtılabilir. Gerçekte iyonik iletim ve dipolar rotasyon mikrodalga enerjisi kaybının iki önemli mekanizmasıdır. Mikrodalga ısıtma sistemi dört temel kısım ile yapılmaktadır. Bunlar güç uygulayıcı, magnetron, hedef malzemenin ısıtılması için aplikatör (örneğin; fırın) ve jeneratörden gelen mikrodalgaları aplikatöre ileten dalga rehberidir [52].

### **1.9.3.2 Mikrodalga ile Malzemelerin Etkileşimi**

Malzemelerin mikrodalga ile olan etkileşimi, genellikle üç farklı kategoriye ayrılır:

**a.** Mikrodalga yansıtıcılar, mikrodalga enerjinin üretilmesinde kullanılan pirinç gibi maden alaşımları ve hacimli metaller en tipik örneğidir.

**b.** Mikrodalgayı geçiren mikrodalga iletkenler, teflon, seramikler (geçiş elementi içermeyen) bazı camlar, zirkon ve erimiş kuvars en tipik örneklerdir. Bunlar mikrodalgada kimyasal reaksiyonların meydana geldiği kapların ve yemek pişirme kaplarının yapılmasında kullanılır.



c. Mikrodalga sentezler için en önemli sınıfı oluşturan mikrodalga soğurucular, mikrodalgayla çok hızlı bir iletişim göstererek çok hızlı bir şekilde ısı alırlar [55].

İnorganik materyallerin çoğunun normal sıcaklıklarda mikrodalgayla oldukça iyi bir şekilde etkileşme gösterdiği bilinmektedir. Tablo 1.3 'te bazı mineral ve inorganik bileşikler sıralanmıştır. Ev tipi mikrodalga fırınında mikrodalga yayınlanırken malzemelerin maruz kaldıkları zaman ile, ulaştıkları sıcaklıklar Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1 Mikrodalga Aktif Element, Doğal Mineral ve Bileşikler

Element / Mineral / Bileşik	Mikrodalgaya Maruz Kalma Süresi (dakika)	Sıcaklık ( T, K )
Al	6	850
C(amorf, <1µm)	1	1556
C(grafit, 200mesh)	6	1053
C(grafit,< 1µm)	1,75	1346
Co	3	970
Fe	7	1041
Mo	4	933
V	1	830
W	6,25	963
Zn	3	854
TiB <sub>2</sub>	7	1116
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1563
CuO	6,25	1285
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,75	1531
MnO <sub>2</sub>	6	1560
NiO	6,25	1578
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11	987
WO <sub>3</sub>	6	1543
Ag <sub>2</sub> S	5,25	925
Cu <sub>2</sub> S	7	1019
CuFeS <sub>2</sub>	1	1193
Fe <sub>1-x</sub> S	1,75	1159
FeS <sub>2</sub>	6,75	1292
MoS <sub>2</sub>	7	1379
PbS	1,25	1297
PbS (galena)	7	956
CuBr	11	995
CuCl	13	892
ZnBr <sub>2</sub>	7	847
ZnCl <sub>2</sub>	7	882

Tablo 1.1' in içermediği HgS, MoS<sub>2</sub>, As, ZnS ve diğerleri gibi bazı kalgonitler mikrodalgayla etkileşir, fakat Tablo 1.1'de verilen maddeler gibi çok hızlı ısınmazlar. Çok hızlı ısınan, oksijen ve hidrür içeren geçiş metalleri de Tablo 1.1'de verilmemiştir. Karbonun çoğu formu toz halinde mikrodalgayla etkileşir. Özellikle toz amorf karbon 1 kw güçte uygulanan mikrodalga işleminde, 1 dakikada, sıcaklığını çok hızlı bir şekilde 1550 K'e yükselmesini sağlayarak, mikrodalga enerjisiyle güçlü bir etkileşim gösterdiği gözlenmiştir [56].

### 1.10 Tezin Amacı:

Lityum iyonunun genelde geçiş metali iyonları ile oluşturduğu stokiometrik ve stokiometrik olmayan tipteki bileşiklerinin son yıllarda gerek şarj edilebilir Li-iyon pil teknolojisinde katot malzemesi olarak kullanılması gerekse de katalitik özellikleri nedeniyle özellikle NaBH<sub>4</sub> çözeltisinden hidrojen gazının elde edilmesiyle ilgili yürütülen bilimsel çalışmalarda kullanılmaya başlanmasıyla, bu tipteki bileşiklerin kimyasal sentezleri, kristal yapı analizleri, fiziksel ve kimyasal davranışlarının incelenmesi çalışmaları bilim dünyasında önemli bir yer bulmasına sebep olmuştur.

Bu tez çalışmasında özellikle lityum iyonunun geçiş metallere krom, demir, kobalt nikel ve bakır iyonlarıyla oluşturabileceği olası çift metal oksitlerin sentezlerinin termal ve mikrodalga enerji yardımı katı-hal kimyasal reaksiyonlarıyla ve hidrotermal tekniklerden yararlanılarak elde edilmesine çalışılacaktır. Çalışmada sağlanacak orijinalite ise literatürden farklı olarak bu bileşiklerin sentezlenmesinde yeni alternatif tekniklerin geliştirilmesine, sentez sürelerinde reaksiyon zamanının kısaltılmasına ve ürünlerin en ekonomik yönden elde edilmesine çalışılacaktır. Elde edilen malzemelerin genelde kristal yapı olmaları nedeniyle analizlerimizi toz X-ışınları kırınımı tekniğiyle gerçekleştirerek, malzemelerin kristal yapı tayinlerini de bu şekilde gerçekleştirmiş olacağız.

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Kullanılan kimyasal analitik saflıkta olup  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bileşikleri kimyasal sentezlerde başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır

### **2.2 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler**

Hidrotermal deneyler için etüv olarak BINDER ED 53/E2 max: 300°C, kül fırını deneyleri için yüksek sıcaklığa sahip PROTHERM PLF 120/10 max:1200°C ve Barnstead/Thermolyne 47900 model fırınları ve mikrodalga deneyleri için de, Vestel MD 17 model, 2.45 GHz, mikrodalga fırını kullanılmıştır.

X-ışını toz difraksiyon çekimleri,  $\text{CuK}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$ , 30 mA , 45 kV, radyasyonunda Philips X'Pert Pro marka X-ışını toz difraktometreleri ile elde edilmiştir.

Ayrıca 100ml iç hacme sahip içi teflon kaplı çelik otoklav, Pt ve porselen krezeller, havanlar ve teflon kaplar kullanılmıştır. Beher, huni, baget, erlen, saat camları, süzgeç kâğıtları ve çeşitli spatüllerde kullanılan araçlardır.

## **2.3 Yöntem**

### **2.3.1 Hidrotermal Yöntem**

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına göre tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilmek suretiyle öğütülerek homojen olarak karışması sağlanmıştır. Yaklaşık 10 ml saf su ve 10.0000 gram tam tartım alınarak hidrotermal kap içine konulmuştur. Kabin doluk oranı hacimce yaklaşık olarak % 65 oranında sabit tutulmuştur. Karışım, 200°C sıcaklıkta 3 gün ve bir hafta süreyle etüvde bekletilmiştir. Daha sonra soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra hidrotermal kap içinde bulunan sıvı ve katı kısım süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Bu katı kısmın içerdiği sıvıyı uzaklaştırmak için 45-50°C arasında etüvde bekletilerek uzaklaştırılmıştır. Daha sonra sıcaklığın ve basıncın etkisiyle oluşan ürünler, X-ışını toz difraksiyon desenlerinin alınması için desikatöre konulmuştur. Hidrotermal yöntemiyle yapılan deneylerin tümünde aynı işlemler yapılmıştır.

### **2.3.2 Yüksek Sıcaklıkta Isıtma Yöntemi**

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına uygun olarak tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilerek öğütülmüş, öğütülen karışımdan uygun tartımlar alınarak kroze konularak 750°C'de 4 saat, 1100 °C'de 4 saat ve 1100 °C'de 24 saat, sürelerle ısıtılmıştır. Oluşan malzemeler havanlarda dövülerek mümkün olduğunca toz haline getirilmiştir. Daha sonra sıcaklığın etkisiyle oluşan ürünler, X-ışını toz difraksiyon desenlerinin alınması için desikatöre konulmuştur. Bu yöntem ile yapılan deneylerin tümünde aynı işlemler yapılmıştır.

### **2.3.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi**

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına göre tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilmek suretiyle öğütülerek homojen olarak karışması

sağlanmıştır. Yaklaşık 2.0000 gram tam tartım alınarak krozeeye konulmuştur. Karışım, 1000 Watt 10 dakika süreyle mikrodalga fırında bekletilmiştir. Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan malzemeler havanda homojen olarak öğütülerek, X-ışını toz difraksiyon desenlerinin alınması için desikatöre konulmuştur. Mikrodalga enerji yöntemiyle yapılan deneylerin tümünde aynı işlemler yapılmıştır.

### 3. BULGULAR

#### 3.1 Li ve Cr İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.1 Li ve Cr İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemler

Deney Kodu	Deneyde Kullanılan Bileşikler ve Mol Sayıları	Uygulanan Yöntem	Reaksiyon Süresi	Reaksiyon Sıcaklığı	Gözlemler
D1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	3 gün	200°C	Gri renkli ürün elde edildi.
D2	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	7 gün	200°C	Gri renkli ürün elde edildi.
D3	$\text{LiCl} + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	7 gün	200°C	Gri renkli ürün elde edildi.
D4	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	750°C	Yeşil renkli ürün elde edildi.
D5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	1100°C	Yeşil renkli ürün elde edildi.
D6	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga	10 dakika	-	Siyah renkli ürün elde edildi.

### 3.2 Li ve Cu İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.2 Li ve Cu İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemler

Deney Kodu	Deneyde Kullanılan Bileşikler ve Mol Sayıları	Uygulanan Yöntem	Reaksiyon Süresi	Reaksiyon Sıcaklığı	Gözlemler
D7	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ + $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	3 gün	200°C	Mavi renkli ürün elde edildi.
D8	$\text{LiCl}$ + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	7 gün	200°C	Mavi-yeşil renkli ürün elde edildi.
D9	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ + $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	750°C	Koyu karışık renkli ürün elde edildi.
D10	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ + $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	1100°C	Koyu karışık renkli ürün elde edildi.
D11	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ + $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga	10 dakika	-	Koyu karışık renkli ürün elde edildi.



### 3.3 Li ve Ni İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.3 Li ve Ni İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemler

Deney Kodu	Deneyde Kullanılan Bileşikler ve Mol Sayıları	Uygulanan Yöntem	Reaksiyon Süresi	Reaksiyon Sıcaklığı	Gözlemler
D12	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	3 gün	200°C	Açık yeşil renkli ürün elde edildi.
D13	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	7 gün	200°C	Yeşil renkli ürün elde edildi.
D14	$\text{LiCl} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	7 gün	200°C	Yeşil renkli ürün elde edildi.
D15	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	750°C	Yeşil renkli ürün elde edildi.
D16	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	1100°C	Yeşil renkli ürün elde edildi.
D17	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	24 saat	1100°C	Yeşil renkli ürün elde edildi.
D18	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga	10 dakika	-	Yeşil renkli ürün elde edildi.

### 3.4 Li ve Co İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.4 Li ve Co İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemler

Deney Kodu	Deneyde Kullanılan Bileşikler ve Mol Sayıları	Uygulanan Yöntem	Reaksiyon Süresi	Reaksiyon Sıcaklığı	Gözlemler
D19	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	3 gün	200°C	Siyah renkli ürün elde edildi.
D20	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	750°C	Siyah renkli ürün elde edildi.
D21	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	1100°C	Siyah renkli ürün elde edildi.
D22	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	24 saat	1100°C	Siyah renkli ürün elde edildi.
D23	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga	10 dakika	-	Siyah renkli ürün elde edildi.

### 3.5 Li ve Fe İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

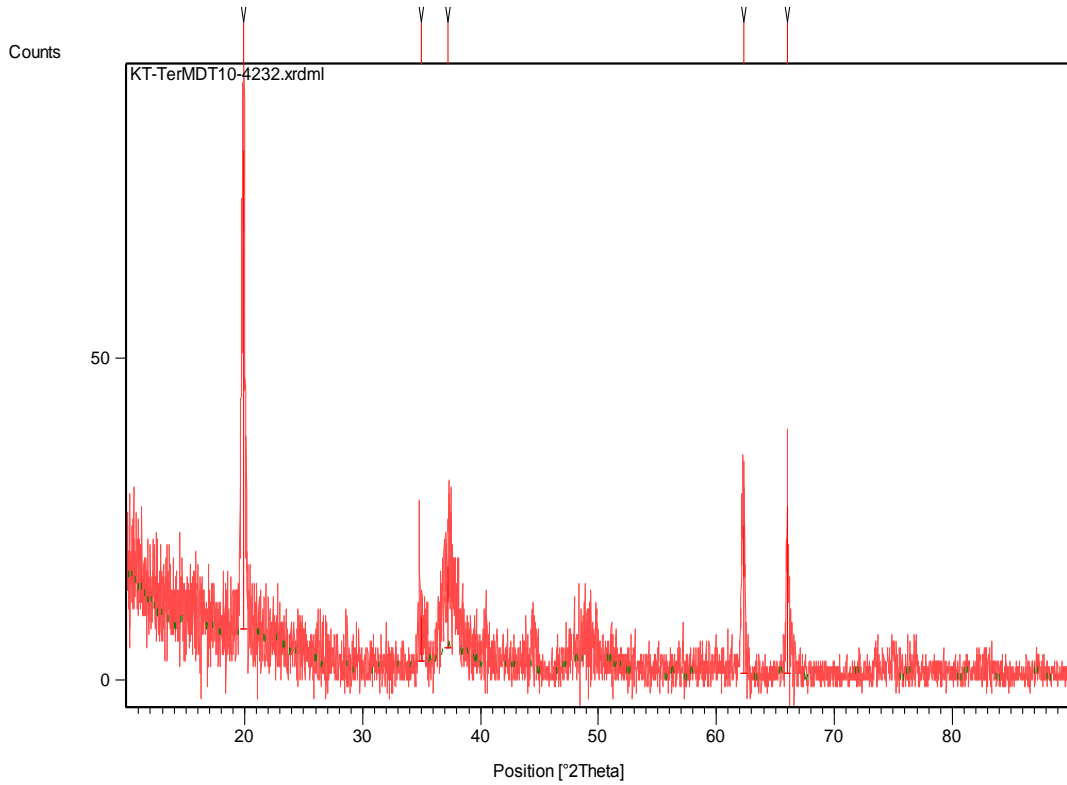
Tablo 3.5 Li ve Fe İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemler

Deney Kodu	Deneyde Kullanılan Bileşikler ve Mol Sayıları	Uygulanan Yöntem	Reaksiyon Süresi	Reaksiyon Sıcaklığı	Gözlemler
D24	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	3 gün	200°C	Kahve renkli ürün elde edildi.
D25	$\text{LiCl} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Hidrotermal	7 gün	200°C	Koyu kahve renkli ürün elde edildi.
D26	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	750°C	Kahve renkli ürün elde edildi.
D27	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	4 saat	1100°C	Kahve renkli ürün elde edildi.
D28	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Kül Fırını	24 saat	1100°C	Kahve renkli ürün elde edildi.
D29	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Mikrodalga	10 dakika	-	Kahve renkli ürün elde edildi.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Li ve Cr İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

**D1 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : Hidrotermal yöntem kullanarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 3 gün süreyle  $200^\circ\text{C}$  etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı (XRD) desenlerinden (Şekil 4.1) bulunan değerler (Tablo 4.1) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{CrO} \cdot \text{OH}$  - (JCPDS Kart No : 06-0160) bileşiğinin hidrotermal ortamda kristallenerek oluştuğu tespit edilmiştir. Ortamdaki hidroksil iyonlarının varlığını ise zayıf bir baz olan karbonat iyonlarının suyla aşağıdaki kimyasal tepkimesi sonucu oluşturduğunu anlamaktayız ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$ ) .

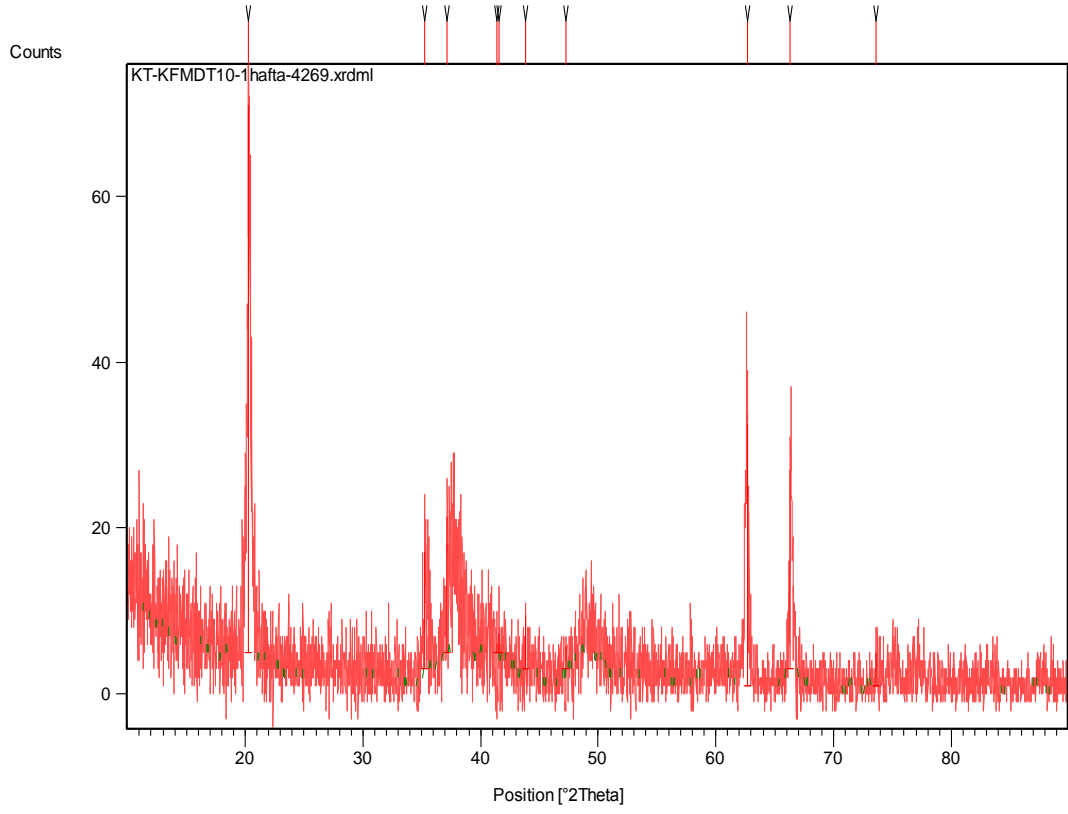


Şekil 4.1 D1'in X-ışınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.1 D1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19,9054	75,97	0,3360	4,45685	100,00
26,3928	7,78	0,0480	3,37422	10,25
26,8337	4,76	0,0720	3,31976	6,27
34,8127	12,17	0,3840	2,57499	16,02
37,2029	16,00	1,1520	2,41486	21,06
44,3987	6,62	0,1920	2,03874	8,72
44,6495	6,38	0,0960	2,02787	8,40
57,1548	4,82	0,1440	1,61034	6,35
62,3679	23,34	0,4320	1,48767	30,72
66,0025	26,22	0,2400	1,41428	34,51
67,5598	1,82	0,2400	1,38542	2,39
73,4939	3,23	0,2880	1,28752	4,26
75,0206	4,47	0,2880	1,26506	5,89
75,6257	1,61	0,1920	1,25643	2,12

**D2 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : Hidrotermal yöntem kullanılarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 7 gün süreyle 200°C etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.2) bulunan değerler (Tablo 4.2) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{CrO.OH}$  - (JCPDS Kart No: 06-0160) bileşiğine rastlanmıştır (Referans : EK A ). Reaksiyon süresinin 3 günden 7 güne uzatılması elde edilen ürünün D1 ile aynı olduğu ve herhangi bir değişimin gerçekleşmediğini görmekteyiz.

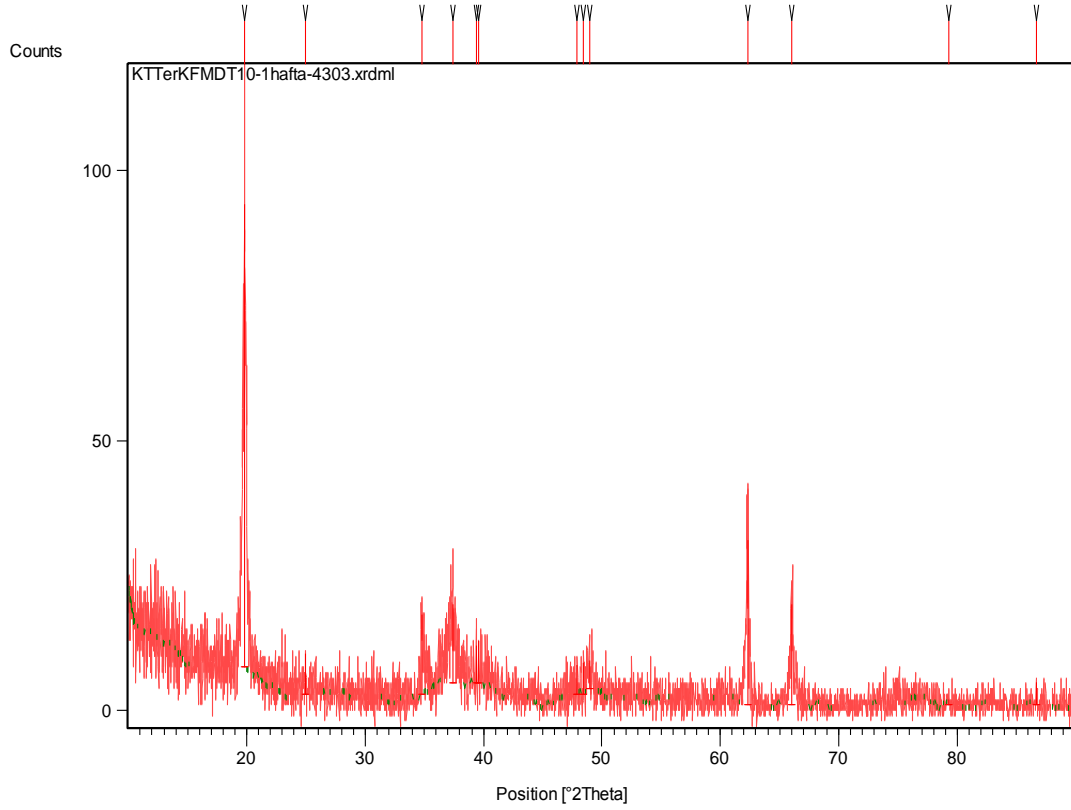


Şekil 4.2 D2' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.2 D2' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
20,2940	66,91	0,2880	4,37238	100,00
28,5883	5,81	0,0480	3,11988	8,69
33,6321	6,44	0,1200	2,66263	9,63
35,2936	15,11	0,0960	2,54100	22,58
37,1517	19,66	0,0960	2,41807	29,38
41,3488	3,91	0,1440	2,18180	5,84
41,5730	5,02	0,0960	2,17055	7,50
43,7986	3,40	0,1200	2,06528	5,09
47,2732	4,32	0,1200	1,92126	6,46
52,3048	3,11	0,1920	1,74766	4,65
62,6500	31,53	0,3840	1,48165	47,13
66,3424	26,01	0,1440	1,40786	38,87
69,0965	0,37	0,2880	1,35831	0,55
73,6623	3,78	0,1440	1,28499	5,65
75,2758	2,17	0,9600	1,26140	3,24
87,3123	0,99	0,9600	1,11584	1,48

**D3 - LiCl + Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O** : Hidrotermal yöntem kullanılarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 7 gün süreyle 200°C etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.3) bulunan değerler (Tablo 4.3) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda CrO.OH (JCPDS Kart No : 06-0160) bileşiğinin bu deneyde de kararlı bir şekilde oluştuğunu görmekteyiz.



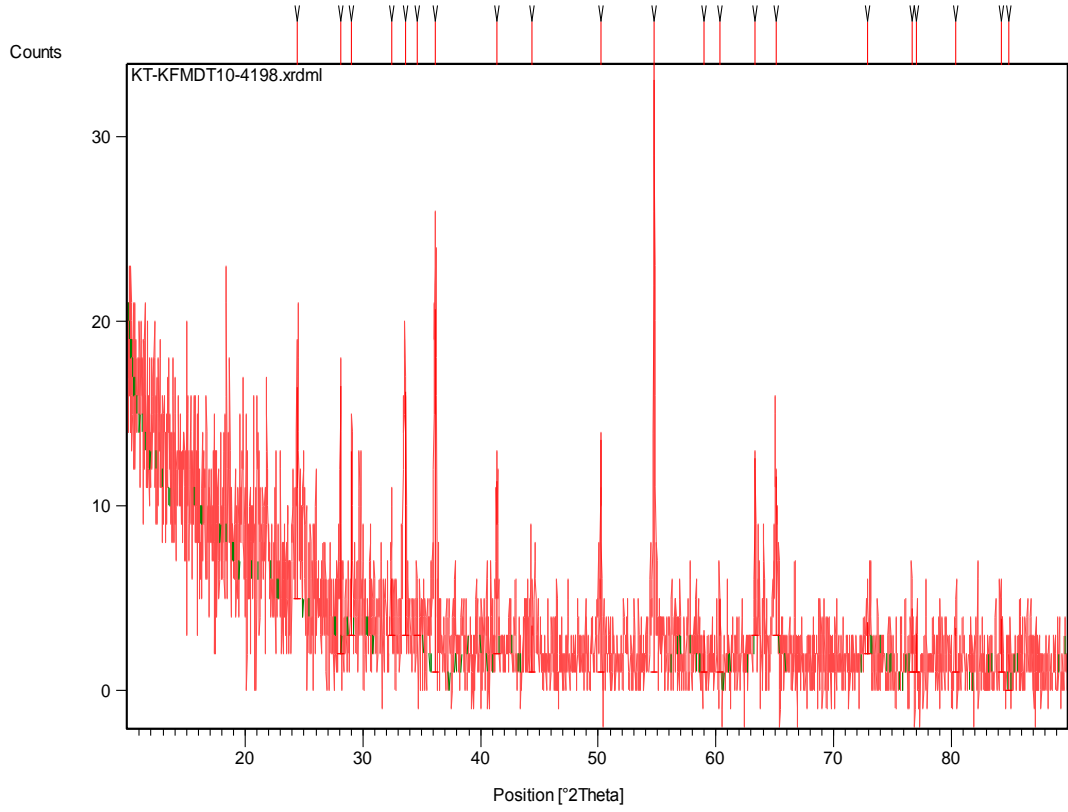
Şekil 4.3 D3' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.3 D3' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19,8224	88,14	0,3360	4,47532	100,00
24,9725	7,97	0,0960	3,56281	9,04
33,3892	1,83	0,0960	2,68144	2,07
34,7926	16,05	0,1920	2,57643	18,21
37,4155	18,28	0,3840	2,40163	20,74
39,3995	10,89	0,0720	2,28514	12,36
39,5824	11,14	0,0720	2,27500	12,64
46,2957	2,41	0,3360	1,95952	2,73
48,4637	8,25	0,0960	1,87681	9,36
48,9436	8,16	0,5760	1,85953	9,26
51,1901	2,35	0,1440	1,78307	2,66
62,3040	30,74	0,1440	1,48905	34,88
66,0330	19,36	0,2400	1,41370	21,96

**D4 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :** Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle 750 °C 'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.4) ve bulunan değerler (Tablo 4.4) yorumlandığında herhangi bir kristalleşmenin gerçekleşmediği son derece düşük cps (cycle per second) değerlerinden anlaşılmakta olup oluşan fazların daha çok amorf yapıda kaldıkları görülmektedir.



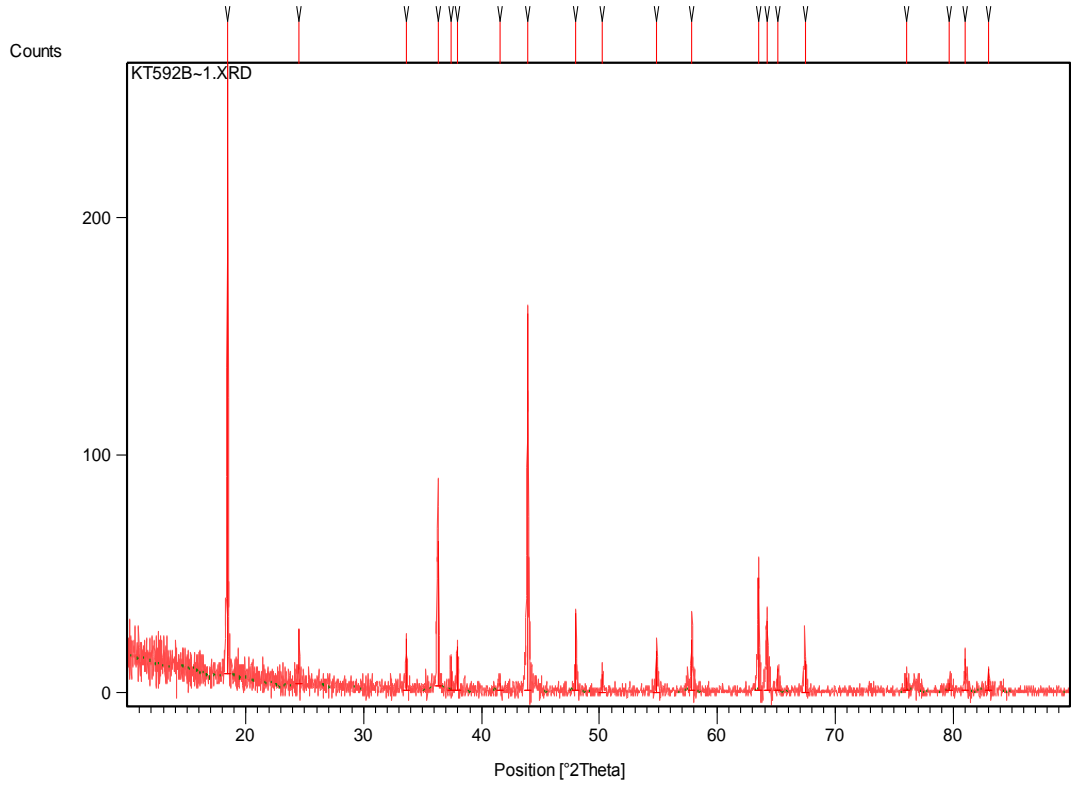


Şekil 4.4 D4'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.4 D4' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
24,4633	10,70	0,2400	3,63581	36,19
28,1161	10,61	0,0720	3,17120	35,89
29,0852	8,70	0,2880	3,06770	29,42
33,5807	14,82	0,2400	2,66659	50,13
36,1283	21,52	0,2880	2,48418	72,78
41,3966	9,36	0,2400	2,17939	31,67
44,3159	2,24	0,7680	2,04236	7,58
50,2237	10,86	0,1440	1,81509	36,74
54,7761	29,56	0,1440	1,67451	100,00
60,3360	3,34	0,1440	1,53282	11,29
63,3329	11,97	0,1920	1,46731	40,50
65,1387	9,83	0,3840	1,43093	33,26
72,8235	2,49	1,1520	1,29771	8,44
76,7004	3,51	0,2400	1,24148	11,86
80,3822	2,03	0,2400	1,19363	6,85
84,1603	2,24	0,2880	1,14941	7,59

**D5 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle 1100 °C 'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.5) ve bulunan değerler (Tablo 4.5) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{LiCrO}_2$  - (JCPDS Kart No : 24-0600 ve 25-0476) bileşiğine rastlanmıştır.

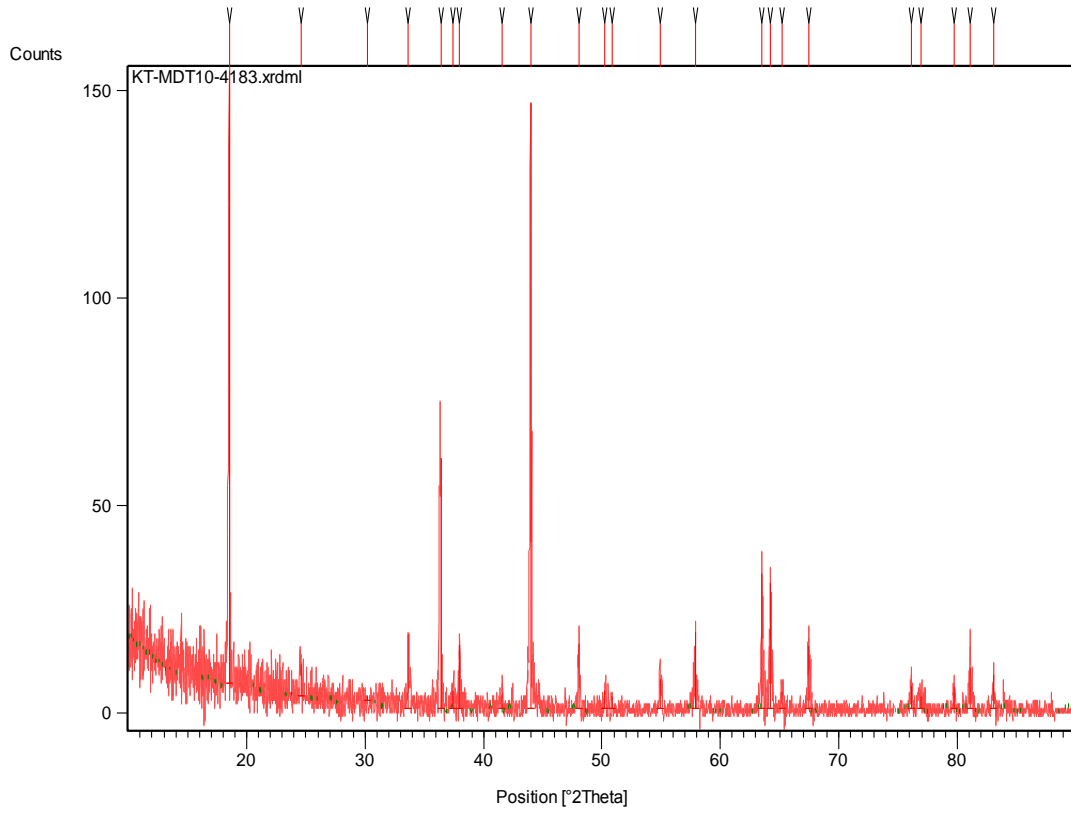


Şekil 4.5 D5 ' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.5 D5' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,4696	259,04	0,0960	4,79994	100,00
24,5326	24,81	0,0720	3,62569	9,58
33,6051	22,34	0,0960	2,66471	8,63
36,3406	63,47	0,1680	2,47015	24,50
37,3954	15,61	0,0960	2,40287	6,02
37,9674	19,00	0,1440	2,36797	7,33
41,5303	3,85	0,1920	2,17268	1,49
43,9067	158,58	0,0960	2,06044	61,22
48,0075	33,44	0,1200	1,89357	12,91
50,2212	7,21	0,1440	1,81517	2,78
54,8546	17,86	0,2400	1,67230	6,89
57,8172	22,36	0,1920	1,59346	8,63
63,4953	48,44	0,1440	1,46395	18,70
64,1923	30,17	0,1440	1,44972	11,65
65,1250	9,93	0,1440	1,43120	3,83
67,4516	13,34	0,1920	1,38738	5,15
76,0352	7,13	0,2880	1,25068	2,75
81,0283	14,30	0,1920	1,18574	5,52
83,0084	9,86	0,1920	1,16241	3,81
83,8769	1,59	0,5760	1,15257	0,61

**D6 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : Mikrodalga yöntemi kullanarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasalları homojen karışımdan sonra seramik kroze içinde 10 dakika süreyle mikrodalga enerjiye maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.6) ve bulunan değerler (Tablo 4.6) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{LiCrO}_2$  - (JCPDS Kart No : 24-0600 ve 25-0476) bileşiğine rastlanmıştır.

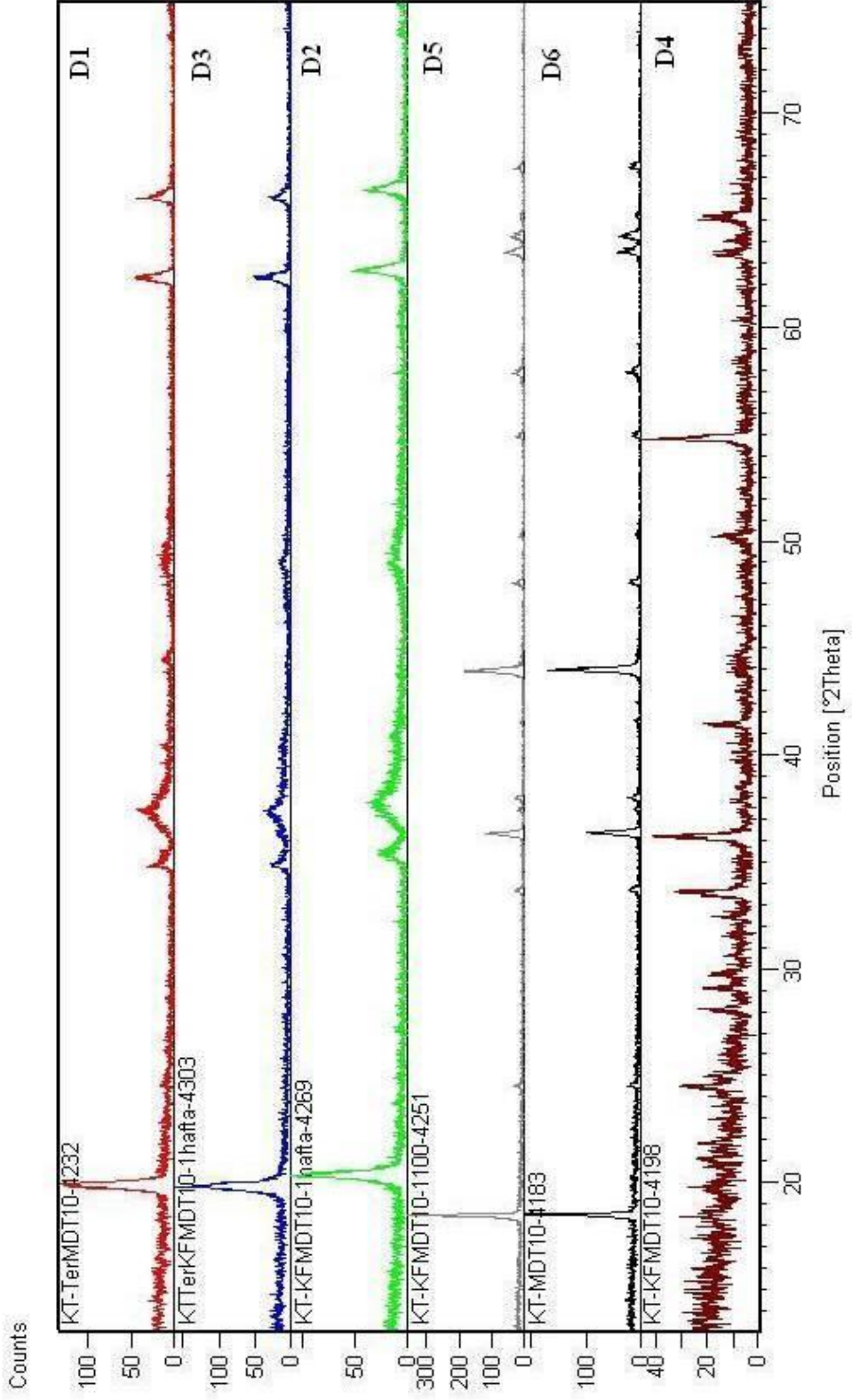


Şekil 4.6 D6' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.6 D6' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,5169	147,67	0,0960	4,78778	100,00
24,6200	7,22	0,1440	3,61301	4,89
33,6575	18,41	0,1920	2,66068	12,47
36,3858	60,41	0,1200	2,46719	40,91
37,9678	15,87	0,1920	2,36794	10,75
43,9643	146,95	0,1680	2,05788	99,51
48,0617	15,67	0,1440	1,89157	10,61
50,2379	4,78	0,2880	1,81461	3,23
54,9456	7,64	0,2880	1,66974	5,18
57,9081	14,43	0,2880	1,59117	9,77
63,4978	34,00	0,1200	1,46390	23,02
64,2409	31,48	0,2400	1,44875	21,32
65,2407	4,96	0,1920	1,42894	3,36
67,4556	15,83	0,1920	1,38731	10,72
76,0625	6,43	0,2400	1,25030	4,35
76,9485	3,69	0,5760	1,23810	2,50
79,7645	5,60	0,2880	1,20132	3,79
81,1071	10,96	0,3840	1,18479	7,42
83,0604	8,98	0,1920	1,16181	6,08

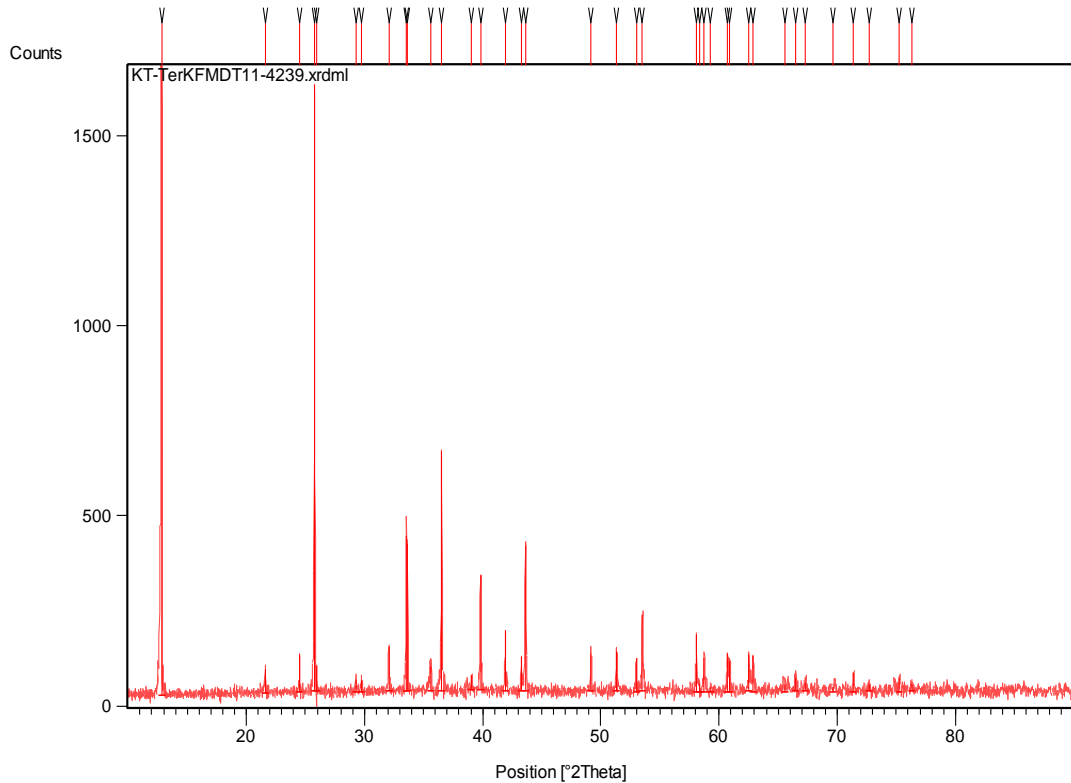
**Li ve Cr içeren bileşiklerle yapılan D1, D2, D3, D4, D5 ve D6 X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin Karşılaştırılması :** Li ve Cr içeren bileşiklerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında (Şekil 4.7) hidrotermal yöntem ile yapılan D1, D2 ve D3'nin aynı pik pozisyonlarına, kül fırını ve mikrodalga ile yapılan D5 ve D6'da kendi aralarında aynı pik pozisyonlarına sahip ve tekrar kül fırını ile fakat farklı sıcaklıkta yapılan D4'ün diğerlerinden tamamen farklı pik pozisyonlarına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7 D1, D2, D3, D4, D5 ve D6' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması

## 4.2 Li ve Cu İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

**D7 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$**  : Hidrotermal yöntem kullanarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 3 gün süreyle  $200^\circ\text{C}$  etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.8) ve bulunan değerler (Tablo 4.7) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  - (JCPDS Kart No : 01-075-1779) ve  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - (JCPDS Kart No: 42-0638) bileşiklerine rastlanmıştır. Ortamdaki hidroksil iyonlarının oluşumunu ise daha önce D1 deneyinde açıkladığımız gibi zayıf bir baz olan karbonat iyonlarının suyla aşağıdaki kimyasal tepkimesi sonucu açığa çıktığı ve oluşan ürünlerdeki hidroksil iyonlarının buradan sağlandığı görülmektedir ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$ ).



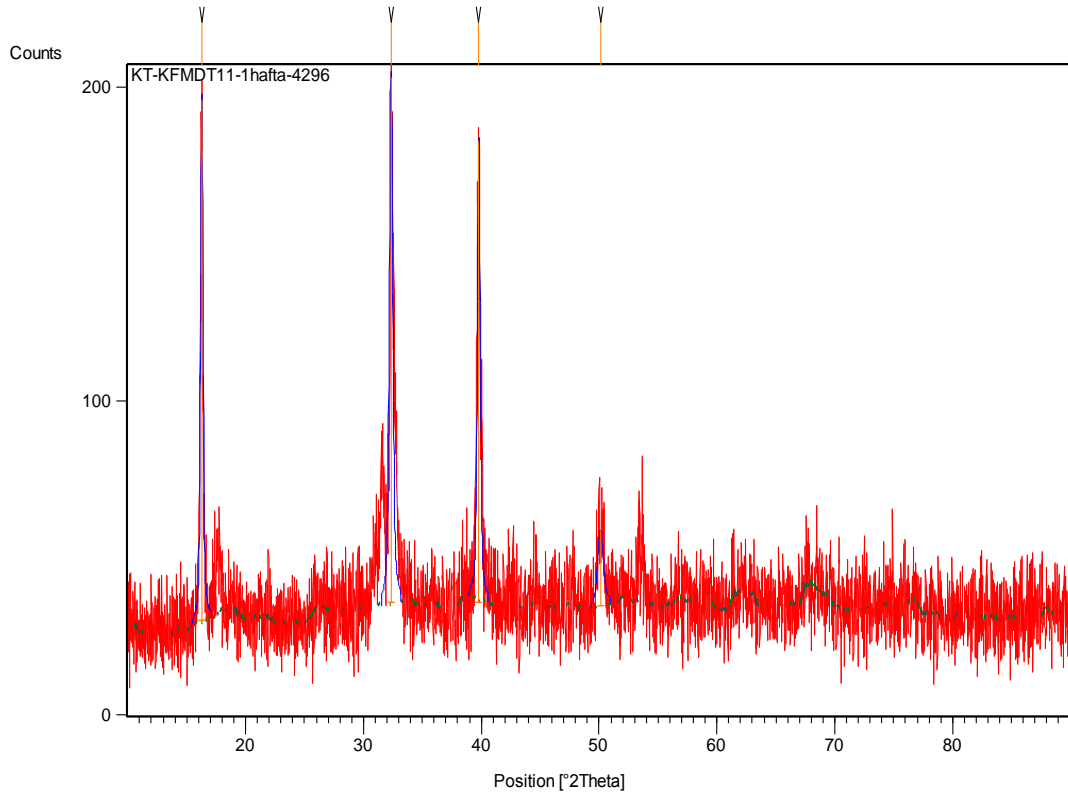
Şekil 4.8 D7' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.7 D7' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12,8209	1694,11	0,0720	6,89921	100,00
21,6020	67,32	0,1440	4,11049	3,97
24,5260	104,50	0,0720	3,62665	6,17
25,7653	1603,72	0,0960	3,45495	94,66
25,9690	72,89	0,0480	3,42831	4,30
29,7539	32,11	0,1920	3,00026	1,90
32,0455	120,10	0,0720	2,79074	7,09
33,5407	412,27	0,0720	2,66967	24,34
33,6344	391,76	0,0480	2,66245	23,13
35,5958	67,64	0,1440	2,52011	3,99
36,5278	632,97	0,0960	2,45793	37,36
39,0772	46,79	0,0720	2,30324	2,76
39,8225	308,18	0,0960	2,26183	18,19
41,9244	163,32	0,0720	2,15317	9,64
43,2797	92,83	0,1200	2,08883	5,48
43,6227	396,73	0,0720	2,07319	23,42
49,1812	105,65	0,1200	1,85109	6,24
51,3389	108,56	0,1440	1,77825	6,41
52,9885	89,71	0,0720	1,72671	5,30
53,5214	205,27	0,0960	1,71077	12,12
58,0976	154,13	0,0960	1,58643	9,10
58,7399	91,75	0,0960	1,57061	5,42
60,7355	102,66	0,1440	1,52369	6,06
60,9088	82,80	0,0720	1,51977	4,89
62,5357	69,76	0,2880	1,48408	4,12
62,8900	98,41	0,0960	1,47657	5,81
65,6166	20,63	0,7680	1,42166	1,22
66,4818	39,90	0,1440	1,40524	2,36
67,3135	27,13	0,2880	1,38989	1,60
69,6581	16,22	0,3840	1,34873	0,96
71,3883	47,51	0,1440	1,32023	2,80
72,6743	20,89	0,1920	1,30000	1,23
75,2788	40,54	0,1440	1,26136	2,39
76,3328	25,75	0,2880	1,24655	1,52

**D8 - LiCl + Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5/2H<sub>2</sub>O** : Hidrotermal yöntem kullanılarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 7 gün süreyle 200 °C etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.9) ve bulunan değerler (Tablo 4.8) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>-(JCPDS Kart No : 01-087-0679 ve 01-070-0821) bileşiğinin oluştuğu anlaşılmıştır.



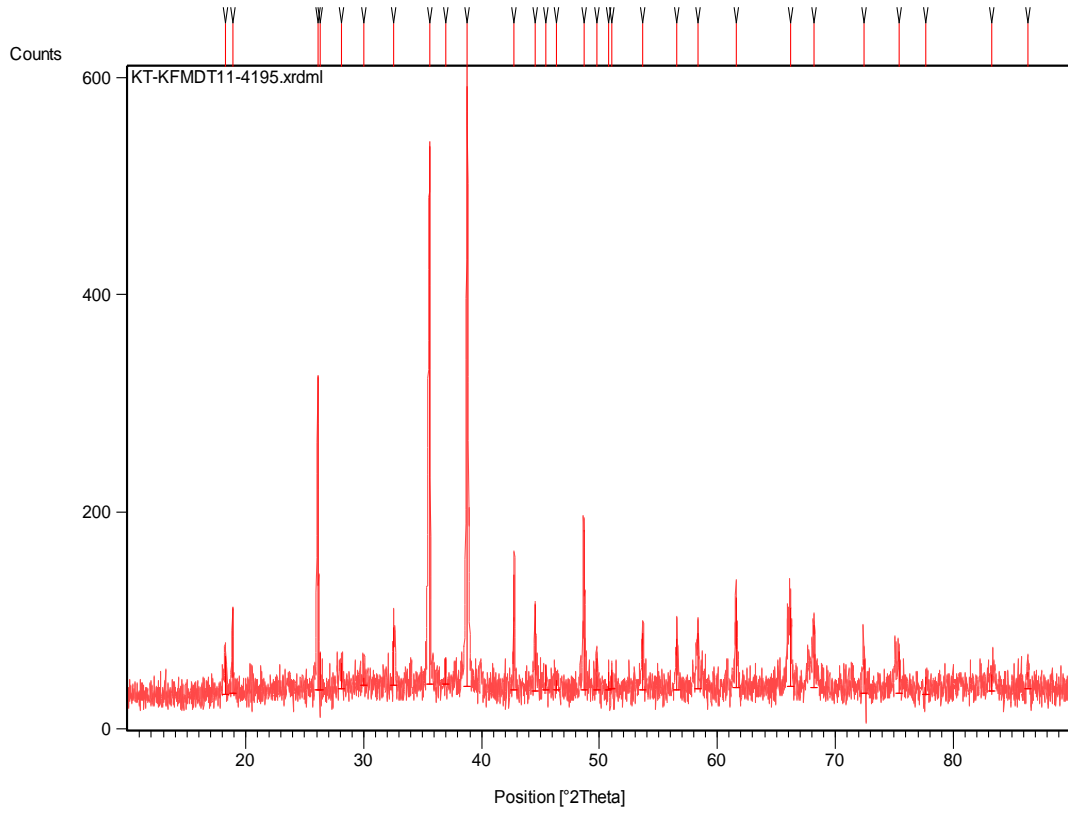


Şekil 4.9 D8' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.8 D8' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
16,3097	177,63	0,1440	5,43043	100,00
17,7277	26,22	0,5760	4,99911	14,76
25,7303	20,95	0,0480	3,45958	11,79
31,5984	53,74	0,2880	2,82921	30,26
32,3249	162,21	0,0960	2,76726	91,32
37,4889	8,85	0,1200	2,39709	4,98
39,8110	148,90	0,1200	2,26246	83,83
43,1665	14,31	0,1200	2,09404	8,06
47,2987	17,53	0,0960	1,92028	9,87
50,1202	28,79	0,5760	1,81859	16,21
53,4370	40,07	0,1440	1,71327	22,56
60,4615	4,61	0,2400	1,52994	2,59
67,6058	16,90	0,4800	1,38459	9,51
77,7289	11,10	0,2400	1,22761	6,25

**D9 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$**  : Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle 750 °C 'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.10) bulunan değerler (Tablo 4.9) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda CuO - (JCPDS Kart No : 01-089-5898) ve  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-073-2423) bileşiklerine rastlanmıştır.

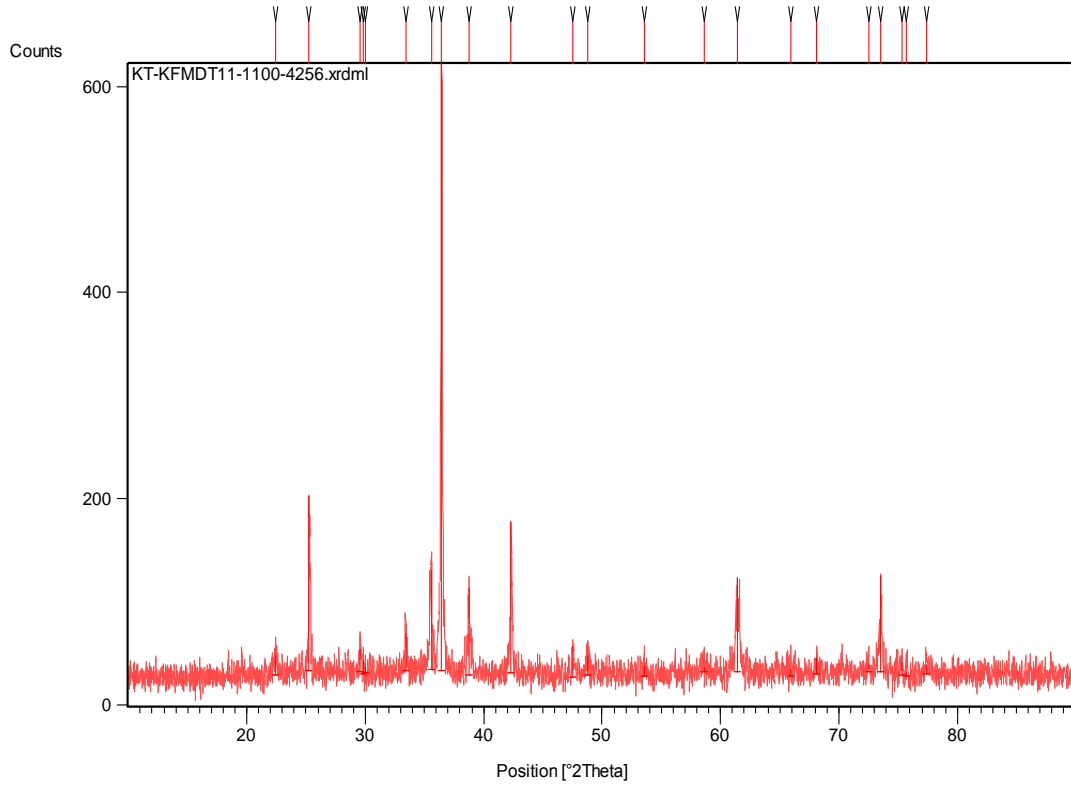


Şekil 4.10 D9' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.9 D9' un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,2032	30,36	0,2880	4,86959	5,46
18,8766	81,90	0,0720	4,69737	14,74
26,1065	291,95	0,1920	3,41056	52,54
26,3312	35,23	0,0480	3,38198	6,34
28,0857	25,64	0,3840	3,17456	4,61
32,5476	57,10	0,2400	2,74883	10,28
35,5821	504,33	0,0960	2,52105	90,77
38,7884	555,63	0,1680	2,31972	100,00
42,7594	107,57	0,0960	2,11303	19,36
44,5472	81,02	0,1200	2,03229	14,58
48,6655	148,20	0,1200	1,86950	26,67
49,7639	30,54	0,1440	1,83077	5,50
51,0716	19,44	0,1440	1,78693	3,50
53,6683	53,69	0,1920	1,70643	9,66
56,5332	48,43	0,1920	1,62656	8,72
58,3449	54,00	0,2400	1,58030	9,72
61,5773	85,77	0,1920	1,50486	15,44
66,2041	77,05	0,1440	1,41046	13,87
68,1951	62,84	0,2400	1,37405	11,31
72,4476	33,00	0,1920	1,30351	5,94
75,4037	40,61	0,5760	1,25958	7,31
77,7648	19,15	0,1920	1,22713	3,45
83,3142	17,31	0,5760	1,15892	3,12
86,3672	17,60	0,2880	1,12561	3,17

**D10 - 2Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5/2H<sub>2</sub>O** : Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle 1100 °C 'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.11) ve bulunan değerler (Tablo 4.10) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda Cu<sub>2</sub>O - (JCPDS Kart No : 01-078-2076) ve CuO - (JCPDS Kart No : 01-089-5899) bileşiklerine rastlanmış olup bu sıcaklıkta lityum ve bakır elementleri arasında bir çift metal oksit oluşumun gerçekleşmediğini görmekteyiz.

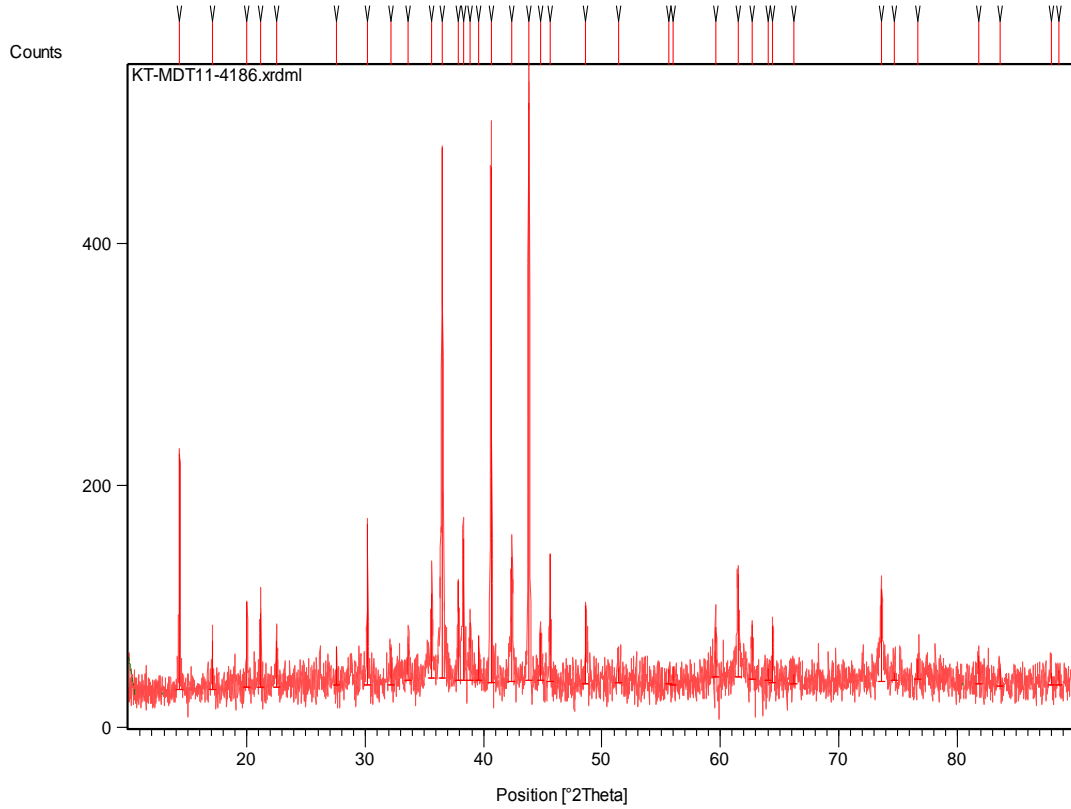


Şekil 4.11 D10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.10 D10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
22,3989	19,69	0,5760	3,96601	3,30
25,2725	175,63	0,1200	3,52120	29,42
29,5461	25,92	0,1920	3,02089	4,34
29,8704	15,99	0,0720	2,98883	2,68
33,4187	40,61	0,1920	2,67914	6,80
35,5897	102,83	0,1440	2,52053	17,22
36,4530	597,05	0,0960	2,46279	100,00
38,7526	85,96	0,0960	2,32178	14,40
42,3256	150,73	0,1200	2,13368	25,25
47,5114	32,01	0,1440	1,91218	5,36
48,7925	22,32	0,2880	1,86493	3,74
53,6006	11,59	0,5760	1,70843	1,94
61,4062	95,96	0,2880	1,50865	16,07
65,9645	7,86	1,1520	1,41500	1,32
73,5346	97,32	0,0720	1,28691	16,30
75,7301	5,95	0,2400	1,25496	1,00
77,4399	11,74	1,1520	1,23147	1,97

**D11 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$**  : Mikrodalga yöntemi kullanarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasalları homojen karışımdan sonra seramik kroze içinde 10 dakika süreyle mikrodalga enerjiye maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.12) ve bulunan değerler (Tablo 4.11) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{Cu}_2\text{O}$  - (JCPDS Kart No : 03-065-3288),  $\text{CuO}$  - (JCPDS Kart No : 03-065-2309),  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  - (JCPDS Kart No : 01-080-1227) ve  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No : 46-1214 ve 01-080-1226) bileşiklerine rastlanmıştır. Burada mikrodalga teknikle  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  ve  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  bileşiklerinin karışık fazla birlikte elde edileceği görülmektedir.

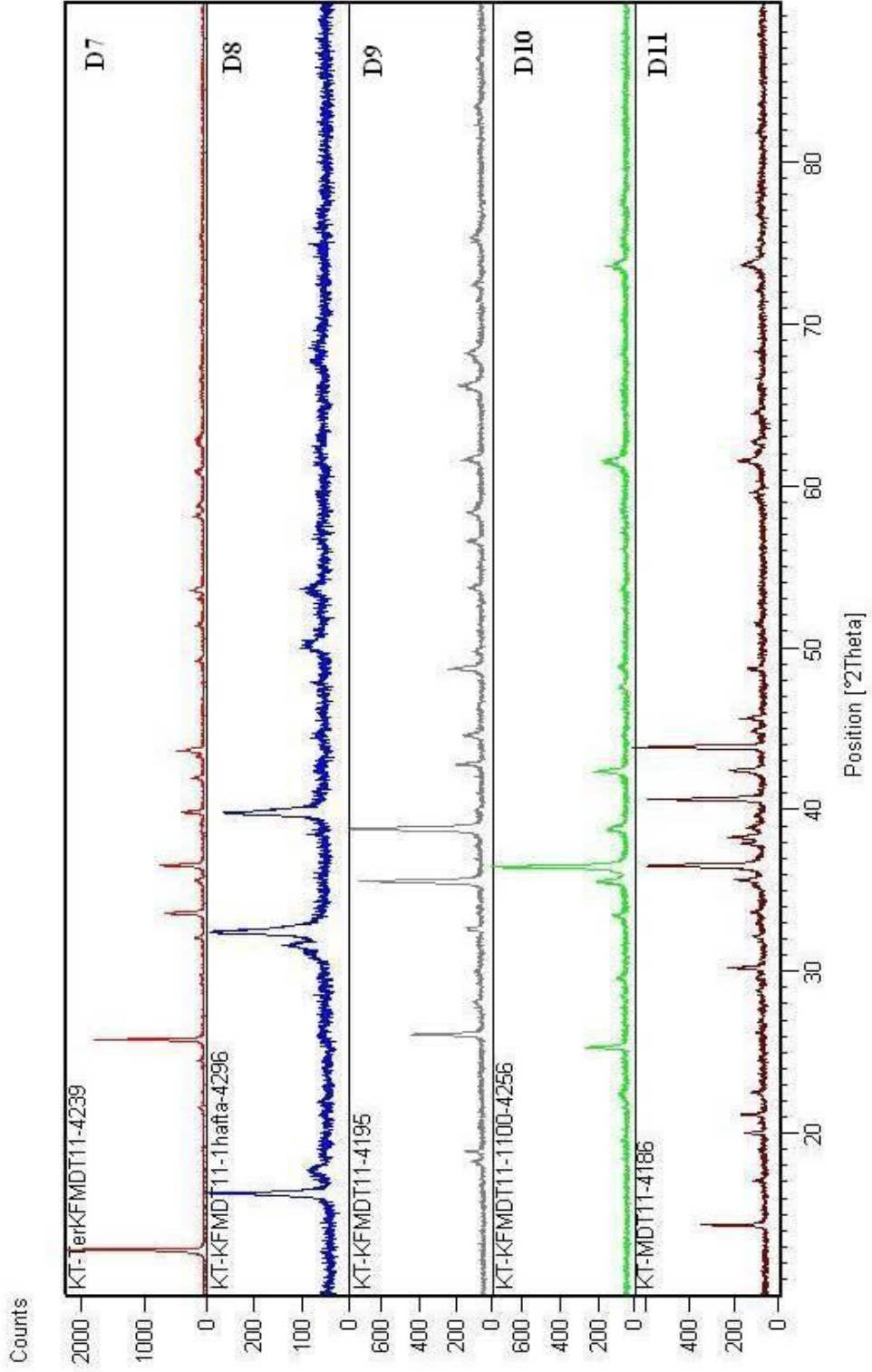


Şekil 4.12 D11' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.11 D11' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ .]	d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
14,3415	198,35	0,0720	6,17096	41,26
17,0943	22,39	0,2880	5,18290	4,66
20,0224	72,91	0,0720	4,43105	15,17
21,1864	63,66	0,0720	4,19018	13,24
22,5421	42,38	0,1920	3,94114	8,82
27,6053	34,67	0,0720	3,22871	7,21
30,2051	136,26	0,0960	2,95646	28,35
32,1473	32,65	0,1920	2,78214	6,79
33,6343	35,44	0,1200	2,66246	7,37
35,6218	76,20	0,1440	2,51833	15,85
36,5162	444,47	0,0960	2,45868	92,46
37,8876	86,49	0,1440	2,37277	17,99
38,3071	121,18	0,0960	2,34775	25,21
38,8894	52,16	0,1440	2,31393	10,85
39,5882	39,94	0,1200	2,27468	8,31
40,6384	427,51	0,1200	2,21829	88,94
42,3775	105,89	0,1200	2,13119	22,03
43,8232	480,69	0,1200	2,06417	100,00
44,8226	42,47	0,1920	2,02044	8,84
45,6091	107,20	0,0720	1,98741	22,30
48,6432	66,83	0,0960	1,87030	13,90
56,0296	15,04	0,1680	1,63998	3,13
59,6185	48,37	0,1440	1,54954	10,06
61,4754	90,97	0,1920	1,50712	18,92
62,6892	49,94	0,1920	1,48082	10,39
64,4408	50,21	0,1440	1,44473	10,45
73,6421	78,70	0,1440	1,28529	16,37
76,7028	21,55	0,2880	1,24145	4,48
81,7807	26,86	0,2400	1,17672	5,59
83,5860	16,77	0,2400	1,15584	3,49
88,5742	12,10	0,3840	1,10318	2,52

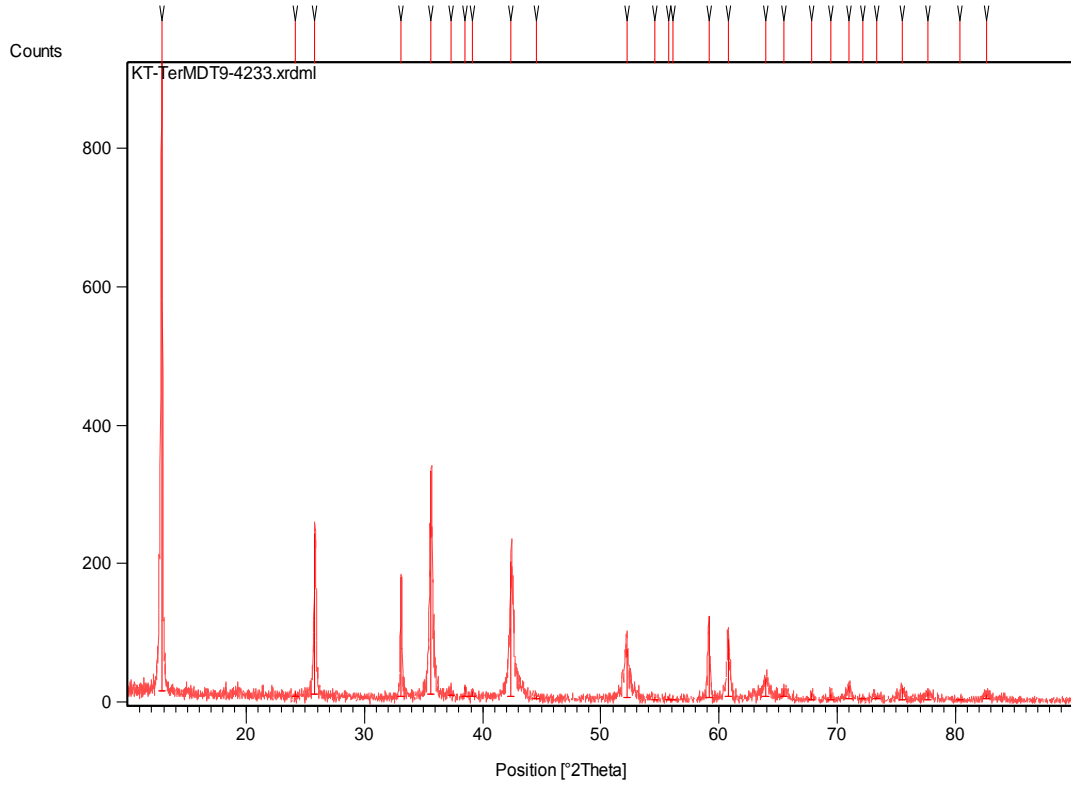
**Li ve Cu içeren bileşiklerle yapılan D7, D8, D9, D10 ve D11 X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin Karşılaştırılması:** Li ve Cu içeren bileşiklerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında (Şekil 4.13) değişik yöntemler ile yapılan D7, D8, D9, D10 ve D11' in aynı pik pozisyonlarına sahip olmadığı, D10 ve D11' in ise bazı pik pozisyonlarının benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13 D7, D8, D9, D10 ve D11' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması

### 4.3 Li ve Ni İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

**D12 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : Hidrotermal yöntem kullanarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 3 gün süreyle  $200^\circ\text{C}$  etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD deseni (Şekil 4.14) ve bulunan değerler (Tablo 4.12) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  - (JCPDS Kart No : 022-0752) bileşiğinin hidrotermal ortamda kristalleşerek sentezlendiğini ispatlamaktadır .



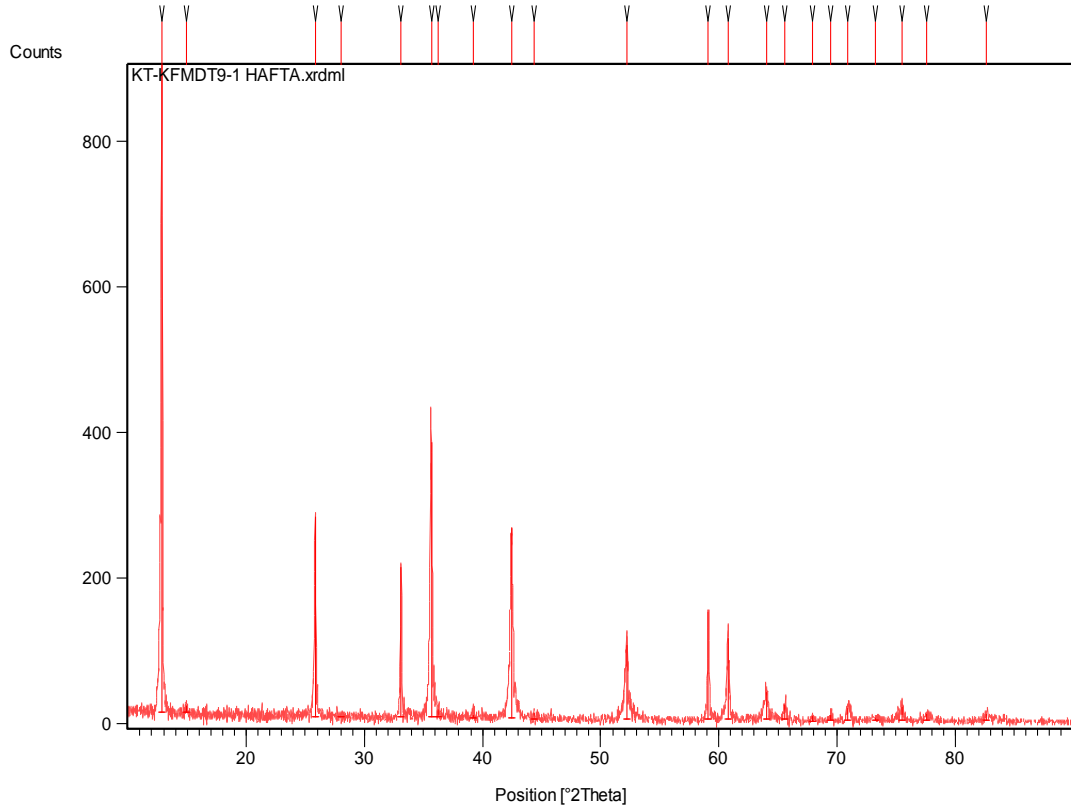
Şekil 4.14 D12' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Tablo 4.12 D12' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12,8494	910,93	0,1440	6,88395	100,00
25,7885	236,52	0,2160	3,45189	25,96
33,1239	175,55	0,1680	2,70231	19,27
35,6414	329,37	0,1200	2,51699	36,16
38,5271	15,70	0,1440	2,33485	1,72
39,1671	11,45	0,2880	2,29816	1,26
42,4106	198,47	0,1920	2,12960	21,79
43,3544	26,19	0,1440	2,08540	2,88
44,5043	6,11	0,5760	2,03415	0,67
48,3877	4,48	0,2880	1,87958	0,49
52,2465	72,59	0,3840	1,74947	7,97
55,7844	4,45	0,2400	1,64661	0,49
59,1464	121,32	0,1680	1,56078	13,32
60,7628	87,73	0,2400	1,52307	9,63
63,9953	30,74	0,5760	1,45371	3,37
65,7395	12,82	0,5760	1,41930	1,41
67,8674	9,98	0,2880	1,37989	1,10
69,4439	9,59	0,2880	1,35236	1,05
70,9750	21,06	0,2400	1,32690	2,31
73,2979	4,64	0,7680	1,29048	0,51
75,4805	17,81	0,4800	1,25849	1,96
77,6918	11,41	0,7680	1,22810	1,25
82,6291	9,66	0,5760	1,16678	1,06

**D13 - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O** : Hidrotermal yöntem kullanarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 7 gün süreyle 200°C etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı (Şekil 4.15) bulunan değerler (Tablo 4.13) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda Ni<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub> - (JCPDS Kart No : 022-0752) bileşiğine rastlanmıştır. D12 deneyine göre bekleme süresini 3' den 7 güne çıkarmamız bu deneyle elde edilen ürünün türünü değiştirmedini ispatlamaktadır.

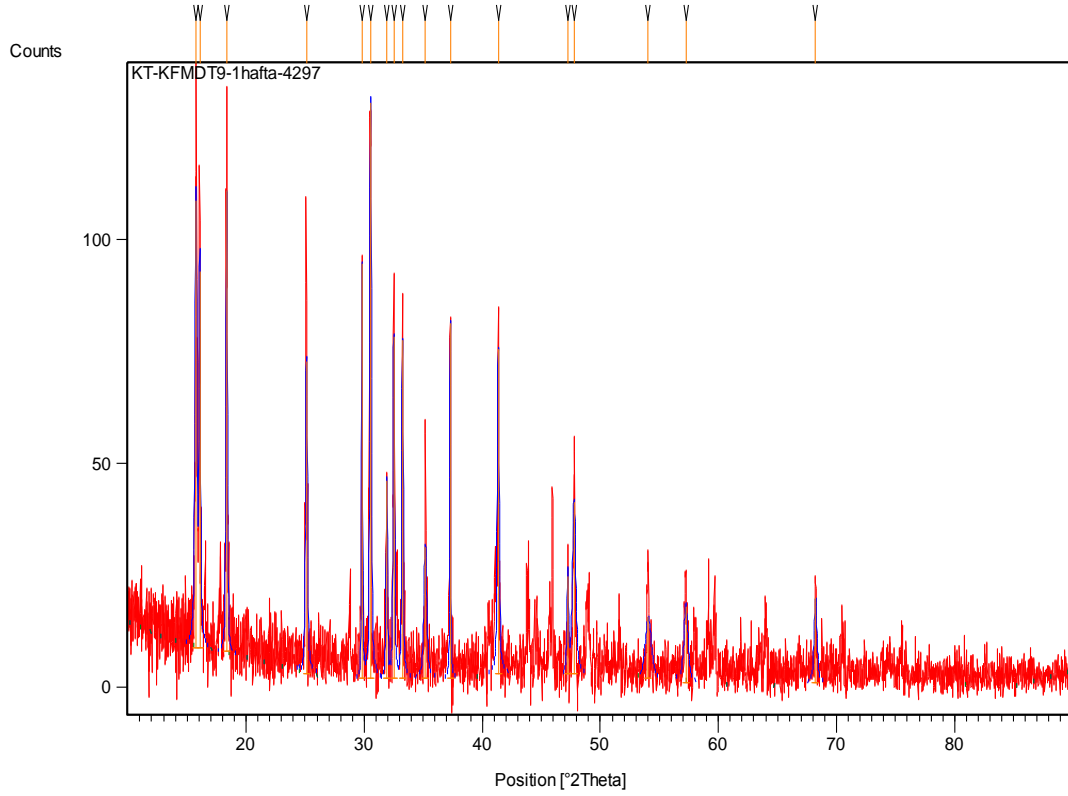


Şekil 4.15 D13' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.13 D13' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12,8664	893,50	0,1200	6,87491	100,00
14,9223	11,50	0,2880	5,93204	1,29
25,8512	276,78	0,1680	3,44367	30,98
28,0124	3,42	0,1440	3,18270	0,38
33,1163	209,48	0,1440	2,70292	23,45
35,6644	382,15	0,1680	2,51542	42,77
36,2640	14,16	0,1440	2,47520	1,59
42,4493	263,18	0,1680	2,12775	29,46
44,3848	10,91	0,1200	2,03935	1,22
52,2189	106,27	0,2400	1,75033	11,89
59,1197	154,49	0,0720	1,56142	17,29
60,7687	115,60	0,1440	1,52294	12,94
64,0120	40,66	0,2400	1,45337	4,55
65,6059	24,03	0,2880	1,42187	2,69
67,8929	8,01	0,3840	1,37943	0,90
69,4772	9,19	0,3840	1,35180	1,03
71,0261	20,20	0,3840	1,32607	2,26
75,4762	21,18	0,3840	1,25855	2,37
77,5952	11,59	0,2880	1,22939	1,30
82,6400	12,33	0,4800	1,16665	1,38

**D14 - LiCl + Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O** : Hidrotermal yöntem kullanılarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 7 gün süreyle 200 °C etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD deseni (Şekil 4.16) ve bulunan değerler (Tablo 4.14) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O - (JCPDS Kart No : 25-1044) bileşiğine rastlanmıştır. Burada da hidrotermal ortamda NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşiğinin kristallendiğini ve LiNO<sub>3</sub> bileşiğinin de çözelti ortamında iyonlarının çözünür halde kaldığını anlamaktayız.

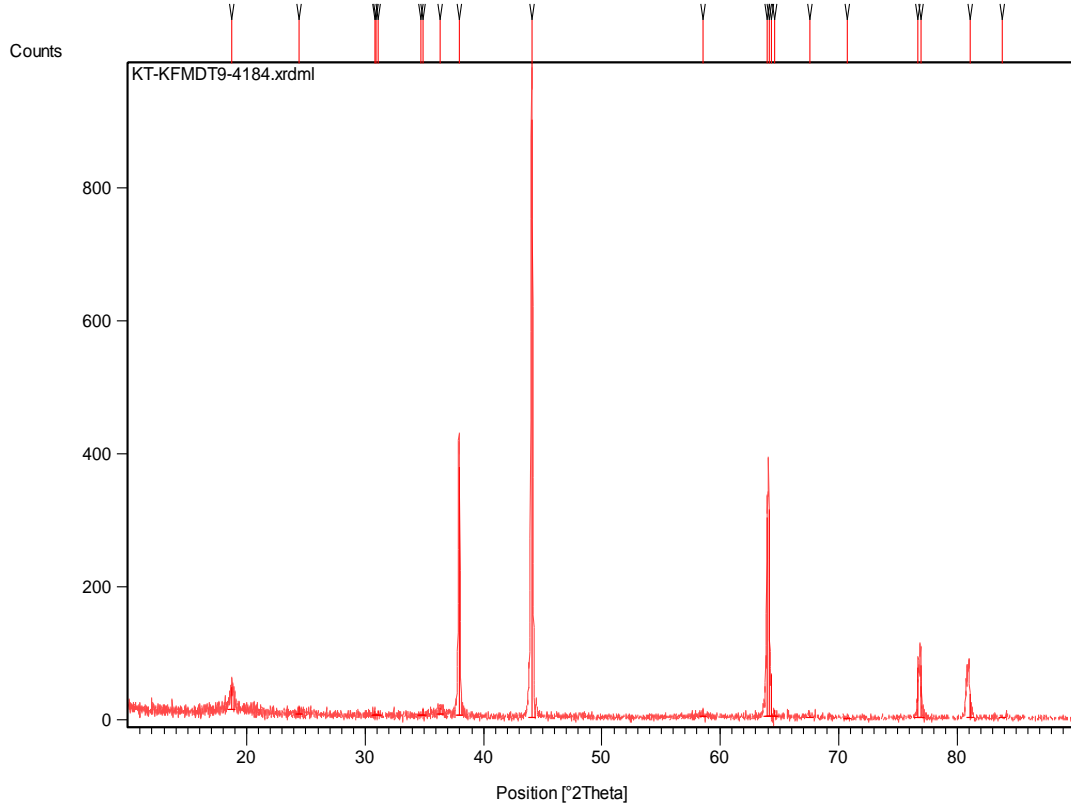


Şekil 4.16 D14' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.14 D14' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
15,7731	109,34	0,1200	5,61394	86,10
16,0757	86,16	0,0720	5,50893	67,84
16,5087	15,01	0,1440	5,36539	11,82
18,3586	102,49	0,1440	4,82872	80,70
25,0915	105,07	0,0480	3,54618	82,73
28,7595	11,73	0,2880	3,10169	9,23
29,8165	91,25	0,0960	2,99411	71,85
30,5482	127,00	0,1680	2,92403	100,00
31,9225	37,88	0,1200	2,80122	29,83
32,5293	73,19	0,1200	2,75034	57,63
33,2496	66,16	0,0960	2,69238	52,10
35,2068	39,40	0,1920	2,54706	31,03
37,2934	77,30	0,0960	2,40921	60,87
41,3497	80,60	0,0960	2,18176	63,46
43,8618	11,41	0,2880	2,06244	8,98
45,9288	40,42	0,0720	1,97432	31,83
47,2390	21,13	0,1440	1,92257	16,64
47,7784	37,96	0,3360	1,90212	29,89
48,9667	15,71	0,2880	1,85870	12,37
50,5080	3,01	0,4800	1,80553	2,37
51,6031	8,22	0,2880	1,76976	6,47
52,2052	5,19	0,1200	1,75076	4,09
54,0103	23,40	0,1920	1,69643	18,42
57,2543	16,12	0,3840	1,60778	12,70
58,0283	8,02	0,2880	1,58816	6,32
59,6490	17,93	0,1920	1,54882	14,12
63,4952	7,36	0,2880	1,46395	5,79
64,0359	13,11	0,2400	1,45289	10,32
68,2171	24,50	0,1440	1,37366	19,29
70,5578	7,87	0,2880	1,33372	6,19
75,5144	8,69	0,1920	1,25801	6,84

**D15 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle 750°C 'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.17) ve bulunan değerler (Tablo 4.15) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{Li}_{0,28}\text{Ni}_{0,72}\text{O}$  - (JCPDS Kart No : 01-077-2023) ve  $\text{Li}_{,30}\text{Ni}_{,40}\text{Ni}_{,30}\text{O}$  - (JCPDS Kart No: 01-075-0543) bileşiklerine iki fazlı bir karışım olarak elde edilmiştir. Diğer deneylere göre bu bileşiklerin en önemli özelliğinin ise lityumun oluşturduğu çift metal oksitlerden stokiyometrik olmayan (non-stoichiometric) kimyasal bir formüle sahip olduklarını görmekteyiz.

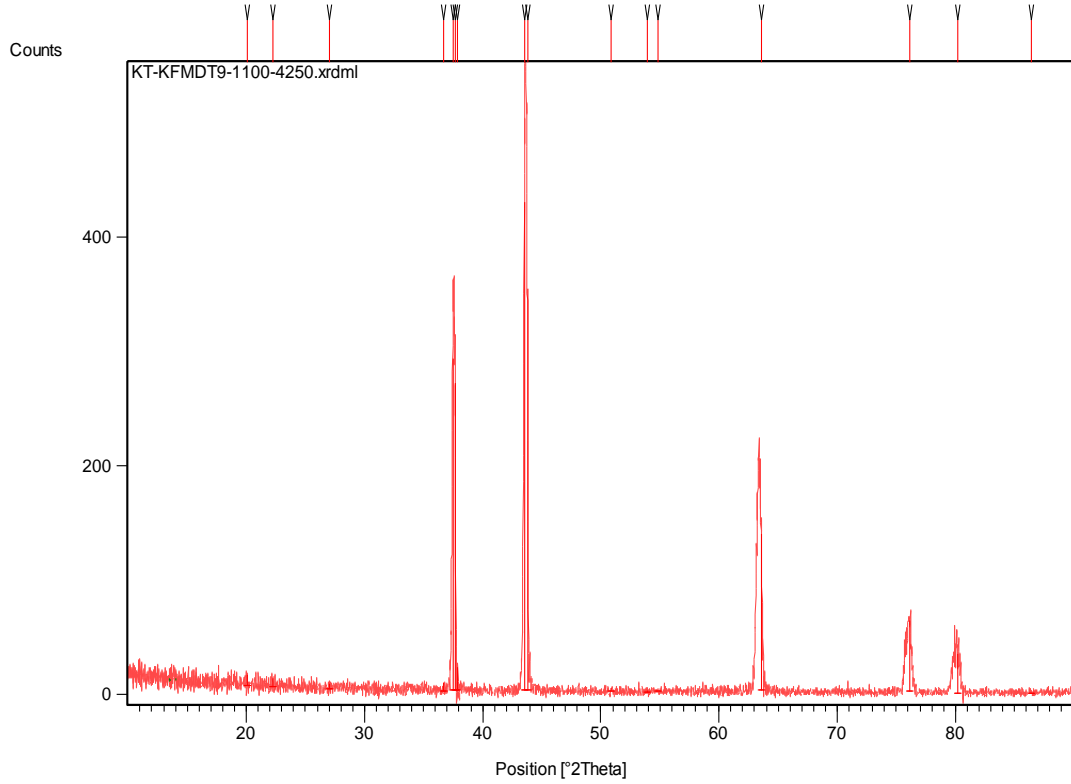


Şekil 4.17 D15' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.15 D15' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,8245	36,06	0,2880	4,71024	4,01
24,4510	14,42	0,0720	3,63761	1,60
36,3402	12,92	0,5760	2,47018	1,44
37,9822	375,43	0,1680	2,36708	41,71
44,1191	900,11	0,1920	2,05101	100,00
58,5044	4,77	1,1520	1,57637	0,53
63,9329	302,14	0,0960	1,45498	33,57
64,1034	314,10	0,1440	1,45152	34,90
64,5562	11,75	0,1440	1,44243	1,31
67,4239	3,80	1,1520	1,38788	0,42
76,7181	78,00	0,1920	1,24124	8,67
76,9150	79,26	0,1440	1,23855	8,81
81,0708	37,63	0,1440	1,18523	4,18

**D16 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle 1100 °C 'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.18) ve bulunan değerler (Tablo 4.16) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda bu deneyde elde edilen ürünlerin  $\text{Li}_{0.28}\text{Ni}_{0.72}\text{O}$  – (JCPDS Kart No : 01-077-2023) ve  $\text{Li}_{.30}\text{Ni}_{.40}\text{Ni}_{.30}\text{O}$  – (JCPDS Kart No: 01-075-0543) D15'nolu deneyle aynı olduğunu, diğer bir deyişle reaksiyon sıcaklığının artırmanın ürün oluşumunda herhangi bir değişime yol açmadığını görmekteyiz.

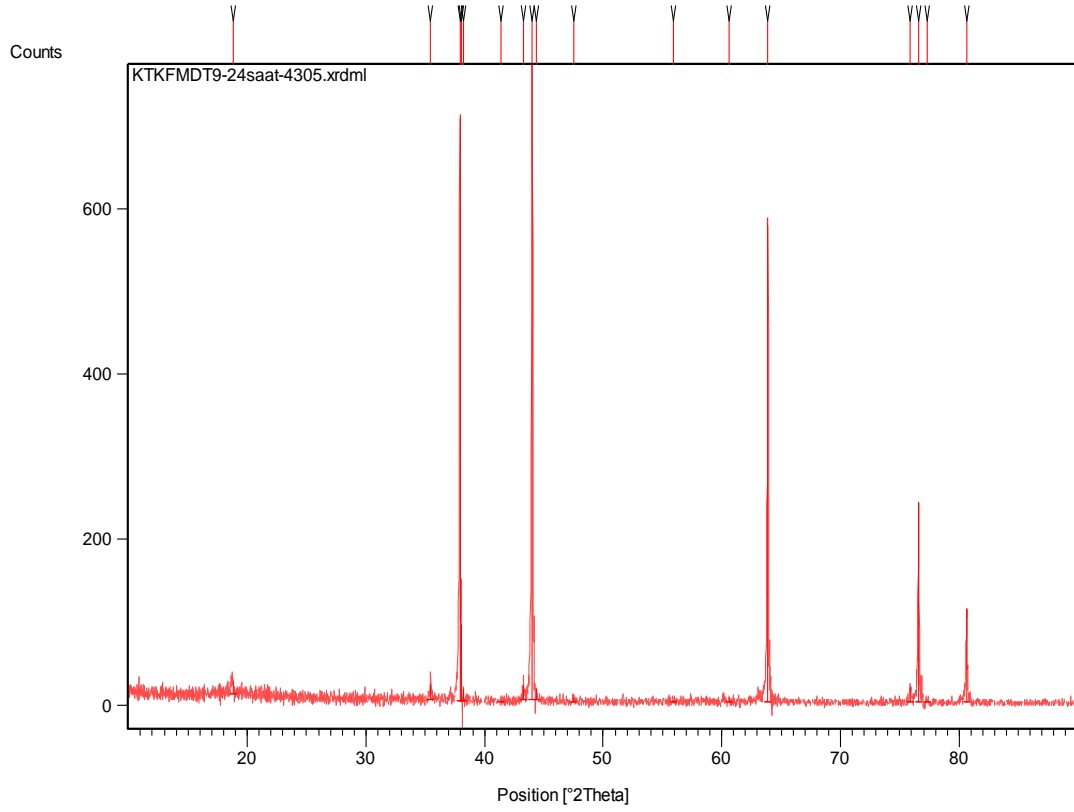


Şekil 4.18 D16' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.16 D16' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
20,0911	10,78	0,0480	4,41607	2,52
37,4632	291,59	0,1200	2,39867	68,19
37,6886	269,19	0,0960	2,38484	62,95
37,8901	21,73	0,0960	2,37263	5,08
43,5121	427,61	0,1200	2,07821	100,00
43,7861	353,48	0,1680	2,06584	82,66
63,5598	142,95	0,6720	1,46262	33,43
75,7346	37,09	0,2880	1,25490	8,67
76,1502	63,13	0,2880	1,24908	14,76
80,2440	35,24	0,8640	1,19534	8,24
88,3764	1,18	0,1680	1,10514	0,28

**D17 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : D17 nolu deneyin D16'dan farkı reaksiyon süresi 4'den 24 saate çıkartılmasıdır. Bu deney sonucunda elde edilen ürünün XRD analizlerinin de D16'nolu deneyle aynı olduklarını görüyoruz. Burada yapılabilecek yorum ise  $\text{Li}_{0,28}\text{Ni}_{0,72}\text{O}$  ve  $\text{Li}_{,30}\text{Ni}_{,40}\text{Ni}_{,30}\text{O}$  formüllü bileşiklerin bu yöntemle son derece karalı bir şekilde aynı anda ikili bir fazla sentezlenebileceklerini yapılan D15, D16 ve D17'nolu deneylerle ispatlanmaktadır.



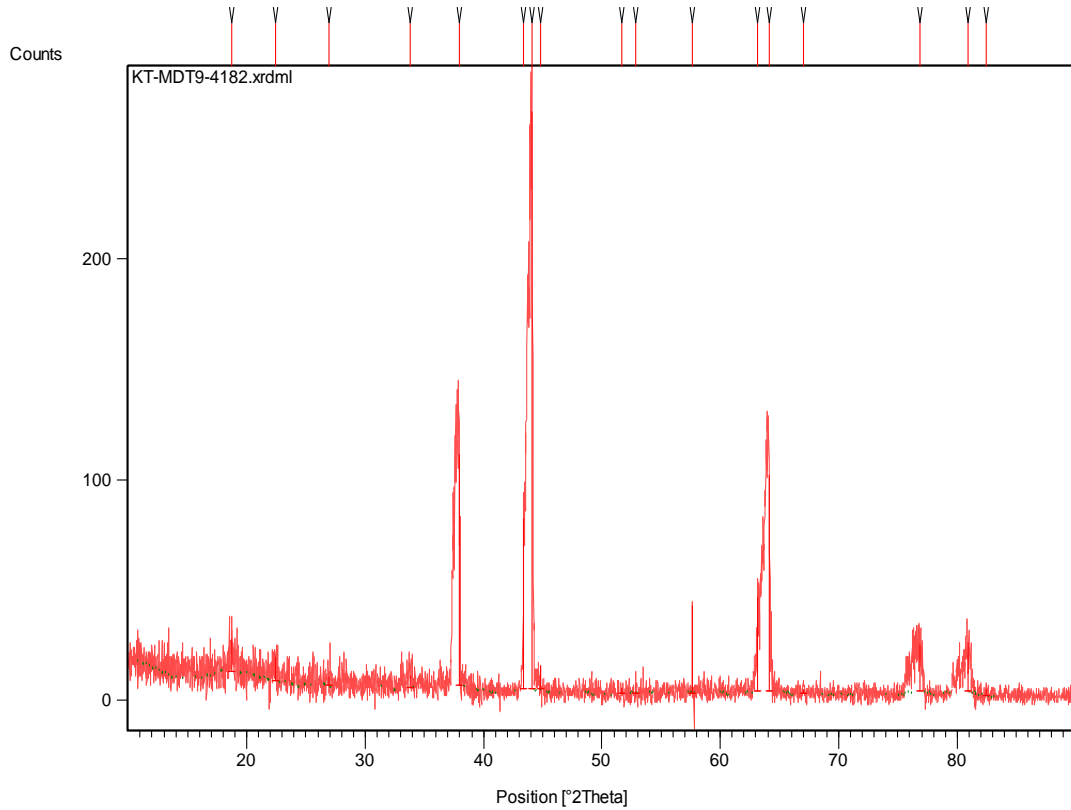
Şekil 4.19 D17' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.17 D17' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,7716	19,46	0,2400	4,72341	2,52
35,4514	21,37	0,1440	2,53004	2,77
37,9260	709,87	0,0720	2,37046	92,02
38,0516	93,57	0,0480	2,36292	12,13
38,2090	17,09	0,0960	2,35355	2,22
43,2438	20,94	0,1440	2,09048	2,71
44,0151	771,48	0,1200	2,05562	100,00
44,4092	16,76	0,1440	2,03829	2,17
47,4949	6,07	0,2400	1,91281	0,79
60,5858	6,09	0,1440	1,52710	0,79
63,8805	587,13	0,0720	1,45605	76,10
75,8981	21,58	0,1200	1,25260	2,80
76,5818	244,44	0,0960	1,24311	31,69
77,3606	4,11	0,2400	1,23253	0,53
80,6342	116,35	0,1200	1,19054	15,08



**D18 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : Mikrodalga yöntemi kullanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasalları homojen karışımdan sonra seramik kroze içinde 10 dakika süreyle mikrodalga enerjiye maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.20) ve bulunan değerler (Tablo 4.18) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{Li}_{0.28}\text{Ni}_{0.72}\text{O}$  -(JCPDS Kart No : 01-077-2023) ve  $\text{Li}_{.30}\text{Ni}_{.40}\text{Ni}_{.30}\text{O}$  -(JCPDS Kart No : 01-075-0543) bileşiklerine rastlanmıştır. Bu sonuçtan çıkartabileceğimiz yorum ise aynı başlangıç kimyasallarla D15, D16 ve D17' nolu deneylerin kül fırınında 750 ve 1100 °C' de elde edilen ürünlerle XRD analizlerinin aynı sonuçlara ulaşmasının  $\text{Li}_{0.28}\text{Ni}_{0.72}\text{O}$  ve  $\text{Li}_{.30}\text{Ni}_{.40}\text{Ni}_{.30}\text{O}$  formüllü bileşiklerin mikrodalga ortamında da benzer bir şekilde iki fazlı bir karışım olarak elde edilebileceğini göstermektedir.

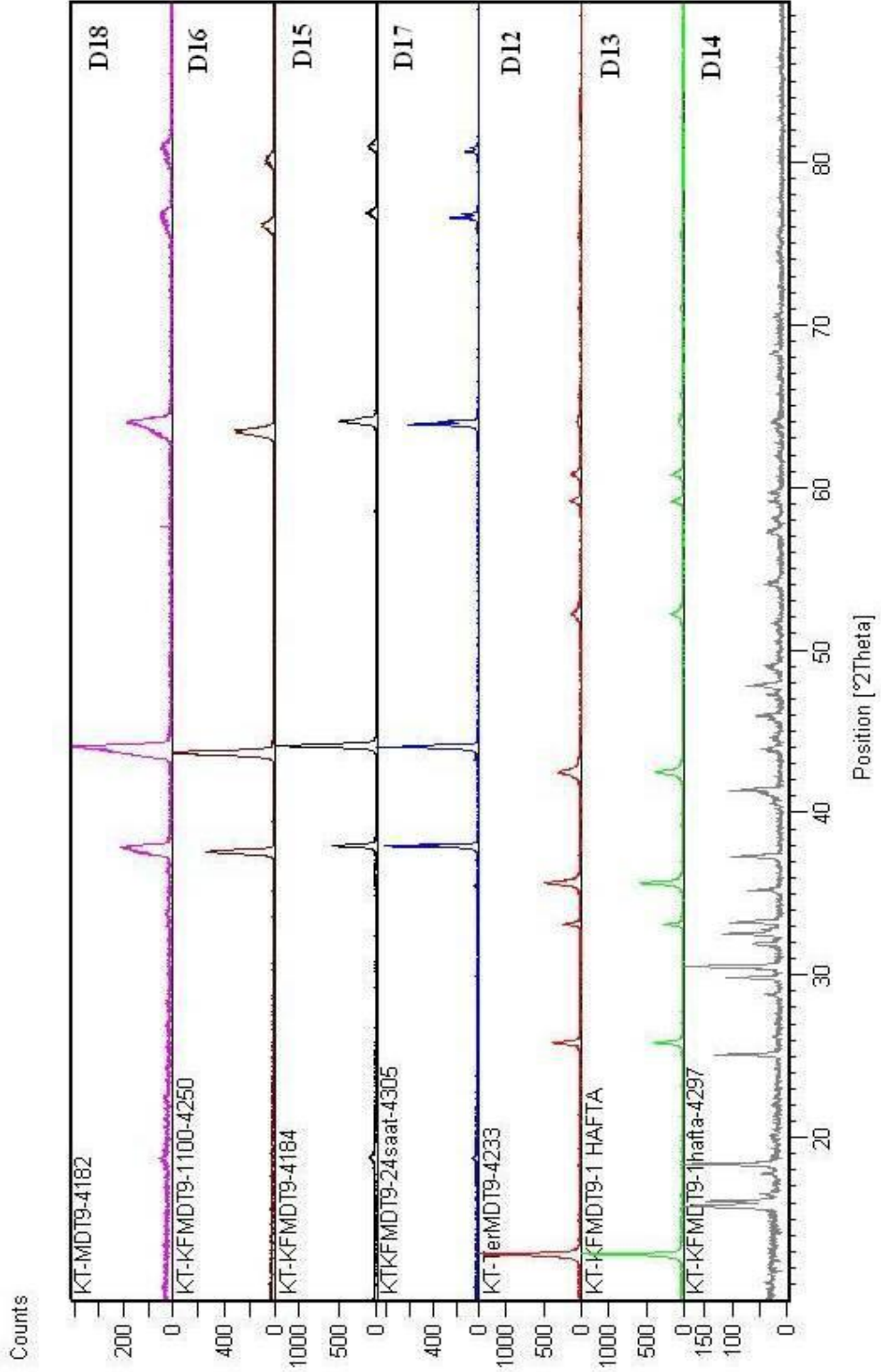


Şekil 4.20 D18 ' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.18 D18 ' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,6985	15,25	0,5760	4,74169	5,77
22,2067	7,99	0,4800	3,99991	3,02
26,9350	5,07	0,4800	3,30751	1,92
37,9507	108,98	0,2880	2,36897	41,23
43,4119	79,45	0,1440	2,08277	30,06
44,0731	264,34	0,1440	2,05305	100,00
51,7231	3,97	0,2400	1,76594	1,50
57,6062	41,53	0,0720	1,59879	15,71
63,1381	43,69	0,1440	1,47137	16,53
64,1128	100,57	0,4800	1,45133	38,05
76,8502	23,56	0,6720	1,23944	8,91
80,9041	24,71	0,3840	1,18725	9,35
82,4624	3,32	0,2880	1,16872	1,26

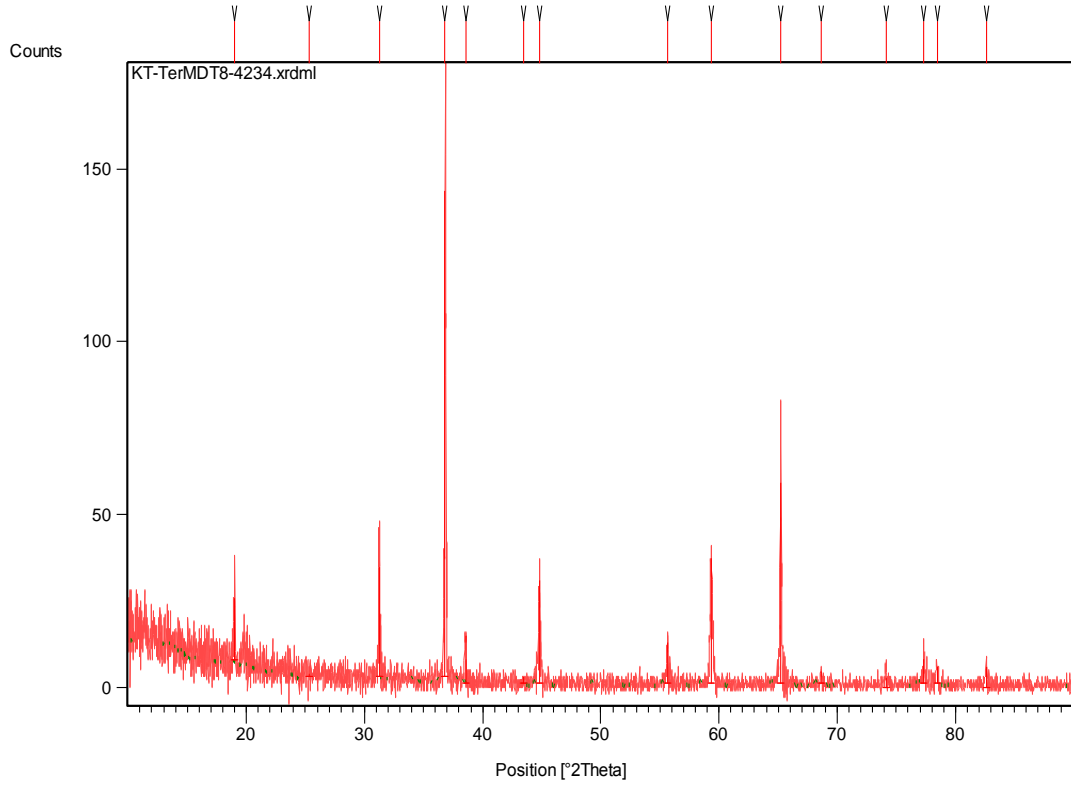
**Li ve Ni içeren bileşiklerle yapılan D12, D13, D14, D15, D16, D17 ve D18 X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin Karşılaştırılması :** Li ve Ni içeren bileşiklerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında (Şekil 4.21) hidrotermal yöntem ile yapılan D12 ve D13' aynı pik pozisyonlarına, kül fırını ve mikrodalga ile yapılan D15, D16, D17 ve D18'inde kendi aralarında aynı pik pozisyonlarına sahip ve tekrar hidrotermal ile fakat farklı Li tuzu ile yapılan D14'ün diğerlerinden tamamen farklı pik pozisyonlarına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21 D12, D13, D14, D15, D16, D17 ve D18' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması

#### 4.4 Li ve Co İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler

**D19 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : Hidrotermal yöntem kullanarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 3 gün süreyle  $200^\circ\text{C}$  etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD deseni (Şekil 4.22) ve bulunan değerler (Tablo 4.19) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - (JCPDS Kart No: 01-078-1969) bileşiğinin hidrotermal ortamda kristallenerek oluştuğunu göstermektedir .

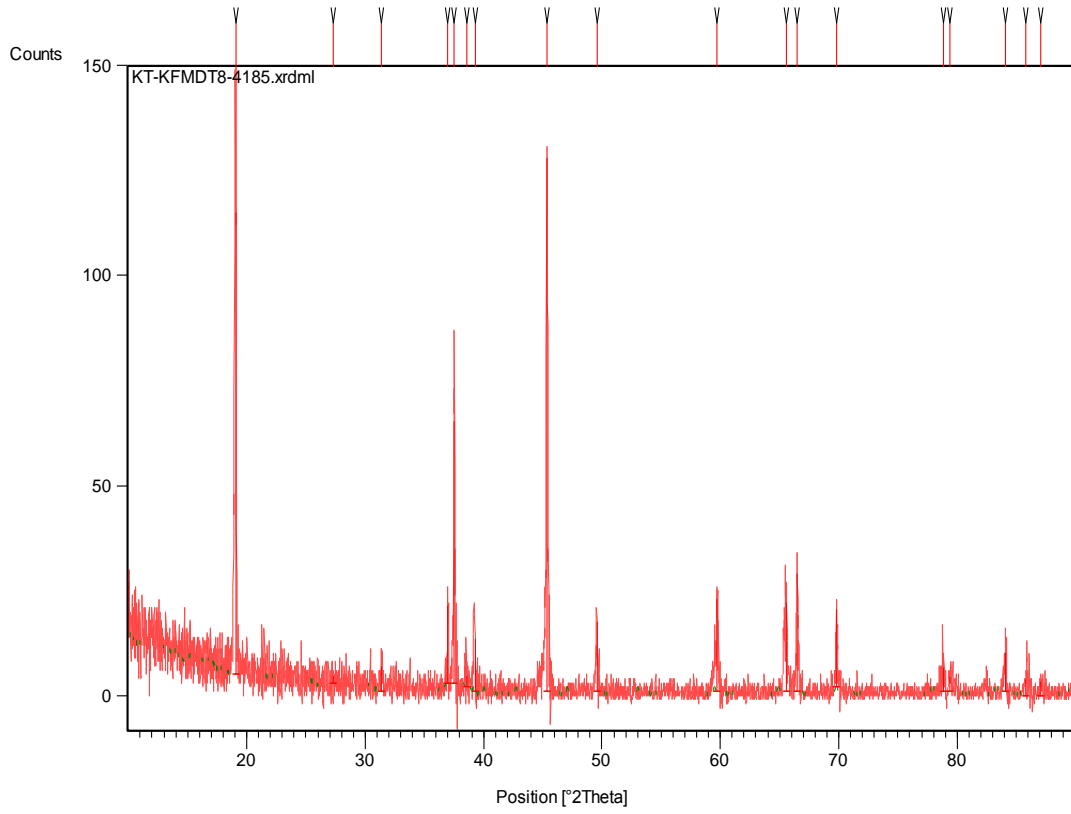


Şekil 4.22 D19' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.19 D19' un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,9941	19,28	0,1440	4,66856	13,52
31,2525	33,10	0,0960	2,85972	23,21
36,8176	142,61	0,1200	2,43924	100,00
38,5507	13,87	0,1680	2,33347	9,73
44,8030	30,63	0,1440	2,02128	21,48
55,6319	13,71	0,1440	1,65076	9,62
59,3415	37,33	0,2400	1,55611	26,18
65,2196	59,47	0,0960	1,42935	41,70
68,6639	4,31	0,2880	1,36581	3,02
74,1571	2,79	0,3840	1,27764	1,96
77,3345	8,17	0,2880	1,23288	5,73
78,4417	5,94	0,2880	1,21823	4,16
82,5738	5,12	0,2880	1,16742	3,59

**D20 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  :** Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle 750°C 'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.23) ve bulunan değerler (Tablo 4.20) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{LiCoO}_2$  - (JCPDS Kart No : 016-0427, 01-077-1370 ve 01-075-0532) bileşiğinin ana faz olarak oluştuğu az oranlarda da  $\text{Li}_{0,4}\text{CoO}_2$  - (JCPDS Kart No : 044-0146),  $\text{Li}_{0,49}\text{CoO}_2$  -(JCPDS Kart No : 01-080-2159 ve 01-081-1957),  $(\text{Li}_{1,01}\text{Co}_{0,99})\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-082-0342) ve -  $\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{1,02}\text{O}_2$  (JCPDS Kart No : 01-082-0343) stokiyometrik olmayan fazlara rastlanmıştır.

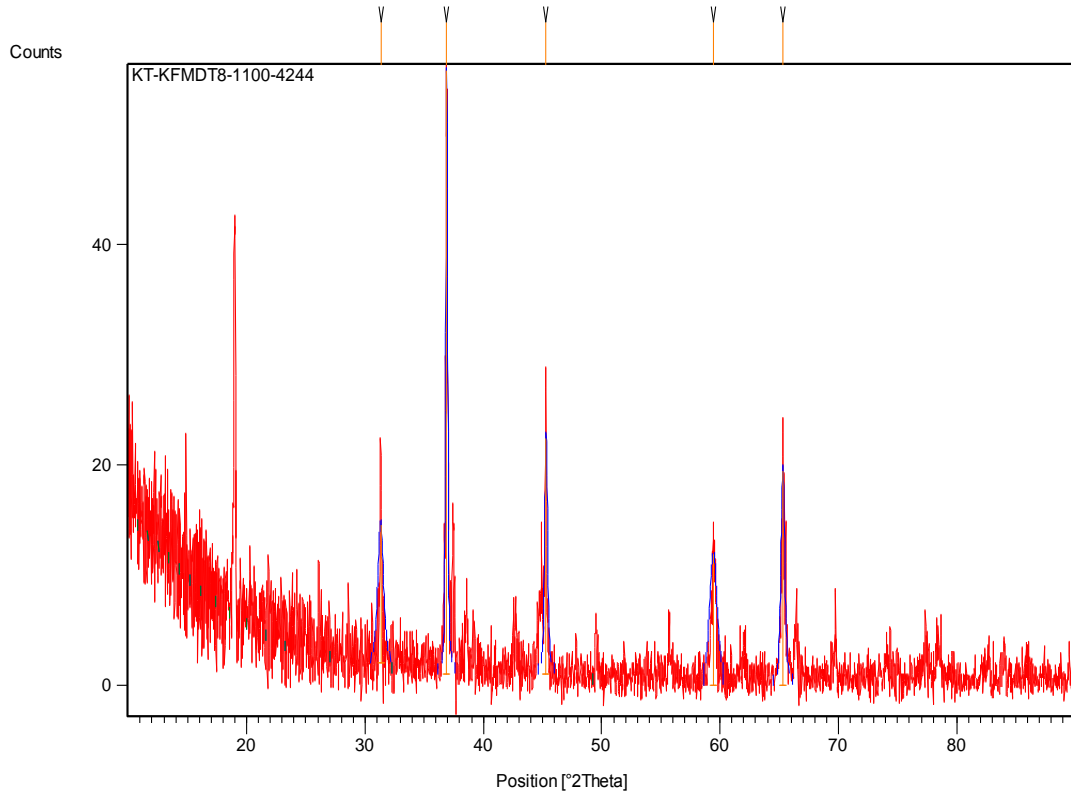


Şekil 4.23 D20' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.20 D20' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19,0559	109,22	0,0960	4,65357	83,72
31,3831	5,45	0,3840	2,84812	4,18
37,0065	20,72	0,1200	2,42722	15,88
37,5212	64,13	0,1200	2,39510	49,16
39,2204	20,81	0,1920	2,29516	15,95
45,3633	130,45	0,1200	1,99761	100,00
49,5597	17,07	0,1440	1,83784	13,09
59,7466	23,05	0,1440	1,54653	17,67
65,5687	22,15	0,1440	1,42258	16,98
66,4951	29,23	0,1920	1,40499	22,40
69,8258	18,80	0,1440	1,34590	14,41
78,8596	5,80	0,2400	1,21282	4,45
79,3986	4,32	0,2880	1,20593	3,31
84,1114	10,34	0,2880	1,14995	7,93
85,8852	4,83	0,5760	1,13069	3,70

**D21 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : D20 nolu deneyden farklı olarak deney süresi aynı tutulmakla beraber reaksiyon sıcaklığı  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye çıkartılmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri (Şekil 4.24) ve bulunan değerler (Tablo 4.21) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  - (JCPDS Kart No : 001-1152 ve 01-080-1543),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  - (JCPDS Kart No : 03-065-3103) ve  $\text{LiCoO}_2$  -(JCPDS Kart No : 016-0427 ve 050-0653) bileşiklerine rastlanmıştır.



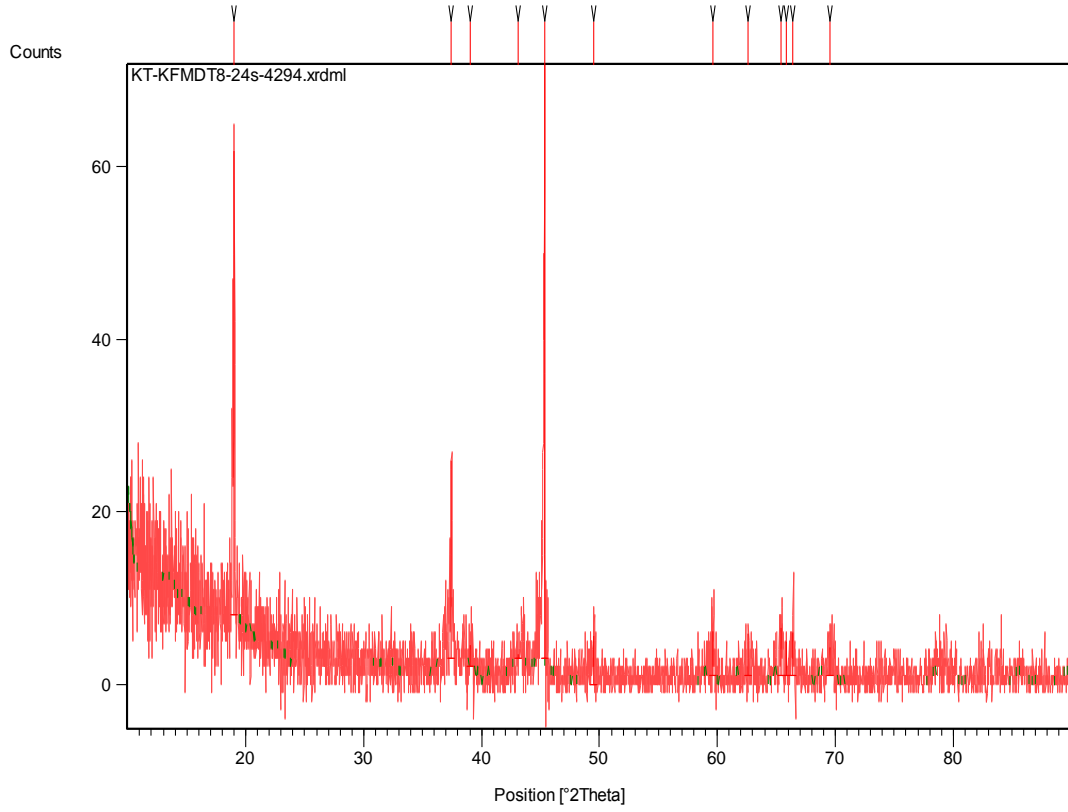
Şekil 4.24 D21' in X-Işımları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.21 D21' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
18,9958	38,89	0,1440	4,66817	73,62
31,3626	13,24	0,1920	2,84994	25,06
36,8968	52,83	0,1920	2,43418	100,00
37,4596	11,74	0,1920	2,39890	22,23
38,6136	7,35	0,2880	2,32982	13,92
42,6906	3,66	0,5760	2,11628	6,92
45,2776	27,31	0,1440	2,00119	51,70
49,5772	2,61	0,5760	1,83723	4,94
55,7052	5,37	0,2880	1,64876	10,16
59,5131	11,22	0,3840	1,55204	21,24
61,9139	1,82	0,5760	1,49749	3,45
65,3158	19,64	0,3840	1,42748	37,18
66,4387	5,98	0,2880	1,40605	11,32
69,7230	4,10	0,5760	1,34763	7,76
74,1704	1,79	1,1520	1,27744	3,39
78,3751	2,77	0,6720	1,21910	5,25
84,0012	2,71	0,2880	1,15118	5,12

**D22 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : D22 nolu deneyde ise D21'e göre reaksiyon sıcaklığı 1100 °C olmasına rağmen sadece süre 24 saate çıkarılmıştır. Ürünün XRD analizleri yapıldığında (Şekil 4.25) ve bulunan değerler (Tablo 4.22) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{LiCoO}_2$  -(JCPDS Kart No : 016-0427, 01-077-1370 ve 01-075-0532),  $\text{Li}_{0,4}\text{CoO}_2$  - (JCPDS Kart No : 044-0146),  $\text{Li}_{0,49}\text{CoO}_2$  -(JCPDS Kart No : 01-080-2159 ve 01-081-1957),  $(\text{Li}_{1,01}\text{Co}_{0,99})\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-082-0342) ve  $\text{Li}_{0,5}\text{Co}_{1,02}\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-082-0343) bileşiklerine rastlanmıştır. Burada reaksiyon sıcaklığının artışının stokiometri olmayan çift metal oksitleri oluşumunu arttırdığını görmekteyiz.





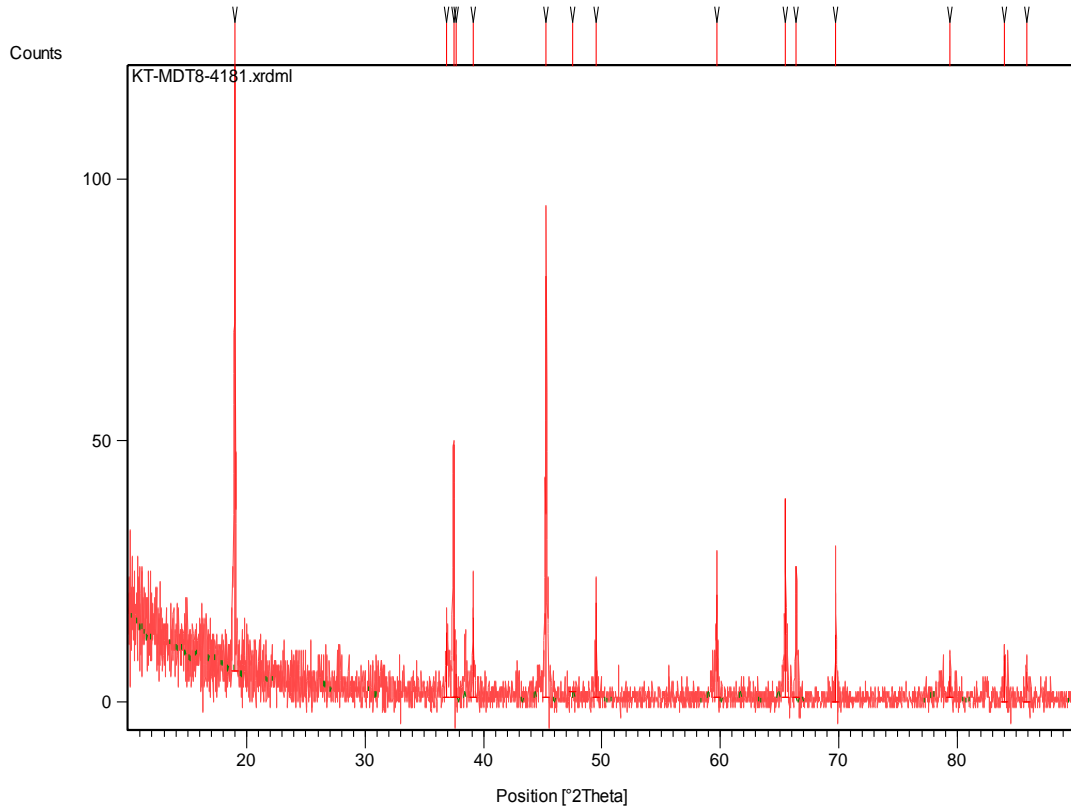
Şekil 4.25 D22' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.22 D22' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
19,0240	55,58	0,0720	4,66130	76,35
37,4510	18,69	0,3840	2,39942	25,68
39,0686	3,88	0,2880	2,30373	5,33
43,1120	2,93	1,1520	2,09656	4,02
45,3456	72,79	0,0720	1,99835	100,00
49,5346	4,99	0,2880	1,83871	6,85
59,6268	5,97	0,2880	1,54935	8,21
65,4169	6,12	0,1920	1,42552	8,40
66,4043	5,76	0,3840	1,40670	7,91
69,5152	3,84	0,6720	1,35115	5,28
83,0874	2,91	0,2880	1,16150	4,00

**D23 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**  : Mikrodalga yöntemi kullanılarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasalları homojen karışımdan sonra seramik kroze içinde 10 dakika süreyle mikrodalga enerjiye maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.26) ve bulunan

değerler (Tablo 4.23) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{LiCoO}_2$  - (JCPDS Kart No : 016-0427, 01-077-1370 ve 01-075-0532),  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$  - (JCPDS Kart No : 044-0146),  $\text{Li}_{0.49}\text{CoO}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-080-2159 ve 01-081-1957),  $(\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99})\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-082-0342) ve  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.02}\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-082-0343) bileşiklerine rastlanmıştır. Burada da gördüğümüz gerçek reaksiyon sıcaklığının mikrodalga ortamında oldukça yükselmesi lityumun kobalt atomuyla stokiometrik olmayan çift metal oksit oluşumlarının sayısının arttırdığı anlaşılmaktadır.

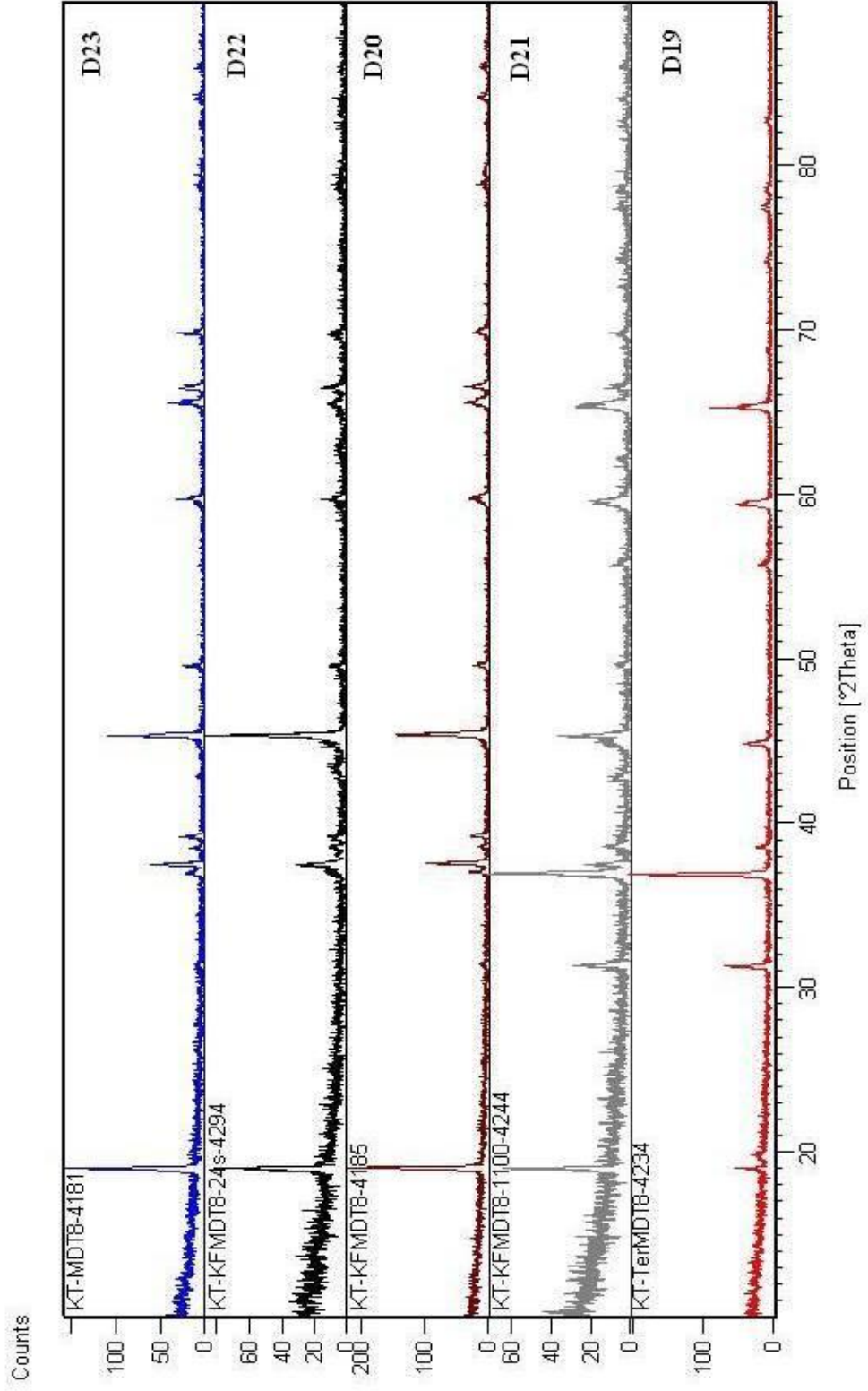


Şekil 4.26 D23' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.23 D23' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ .]	d-spacing [ $\text{\AA}$ ]	Rel. Int. [%]
18,9970	119,76	0,0720	4,66787	100,00
36,9352	9,82	0,3840	2,43174	8,20
37,4738	48,62	0,0960	2,39802	40,60
39,1239	18,97	0,1920	2,30059	15,84
45,2991	81,14	0,0960	2,00029	67,75
49,5030	14,47	0,1440	1,83981	12,08
59,6853	19,89	0,1920	1,54797	16,61
65,5088	39,05	0,0960	1,42374	32,60
66,4285	24,58	0,1920	1,40624	20,53
69,7371	13,31	0,1200	1,34739	11,11
79,4008	4,97	0,2880	1,20590	4,15
84,0244	9,09	0,1920	1,15092	7,59
85,8754	5,65	0,2880	1,13079	4,72

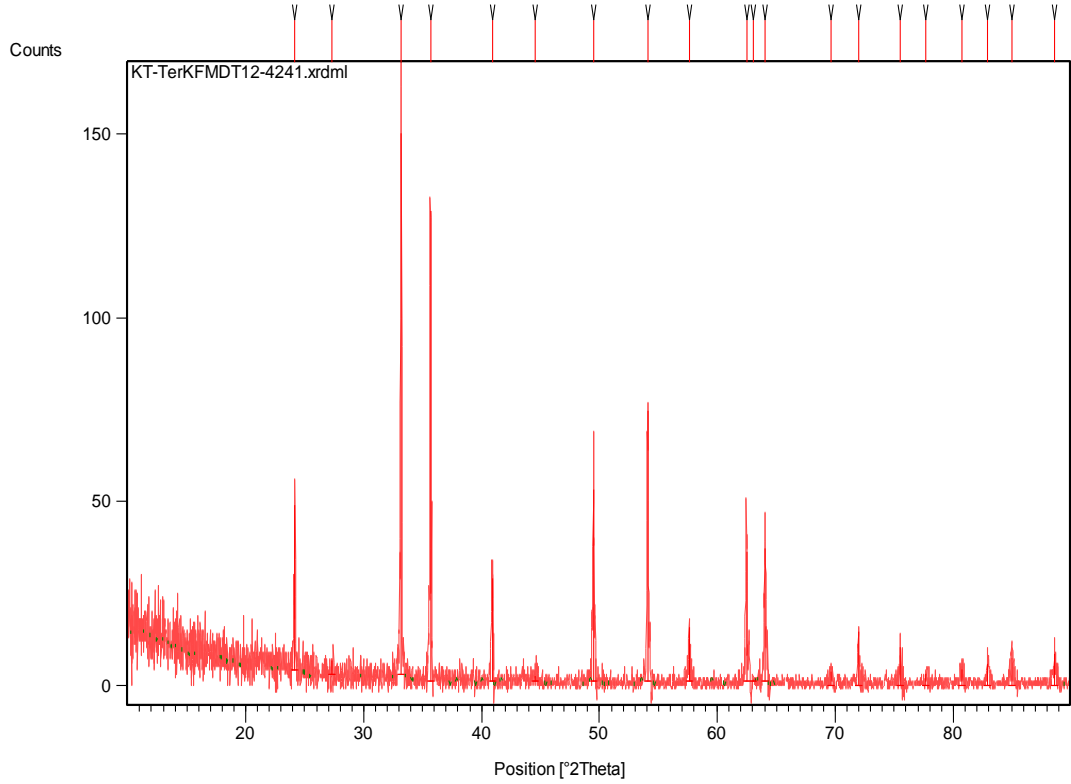
**Li ve Co içeren bileşiklerle yapılan D19, D20, D21, D22 ve D23 X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin Karşılaştırılması:** Li ve Co içeren bileşiklerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında (Şekil 4.27) kül fırını ve mikrodalga ile yapılan D20, D22 ve D23' ün aynı pik pozisyonlarına, hidrotermal yöntem ve farklı sıcaklıkta kül fırını ile yapılan D19 ve D21' inde aynı pik pozisyonlarının yanı sıra bazı ekstra piklerinin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.27 D19, D20, D21, D22 ve D23' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması

#### 4.5 Li ve Fe İçerikli Bileşikler Kullanılarak Yapılan Deneyler :

**D24 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : Hidrotermal yöntem kullanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 3 gün süreyle 200 °C etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.28) ve bulunan değerler (Tablo 4.24) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda stokiyometrik olmayan formülde  $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$  - (JCPDS Kart No : 01-076-0182) ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - (JCPDS Kart No : 01-079-1741) bileşiklerine rastlanmıştır.

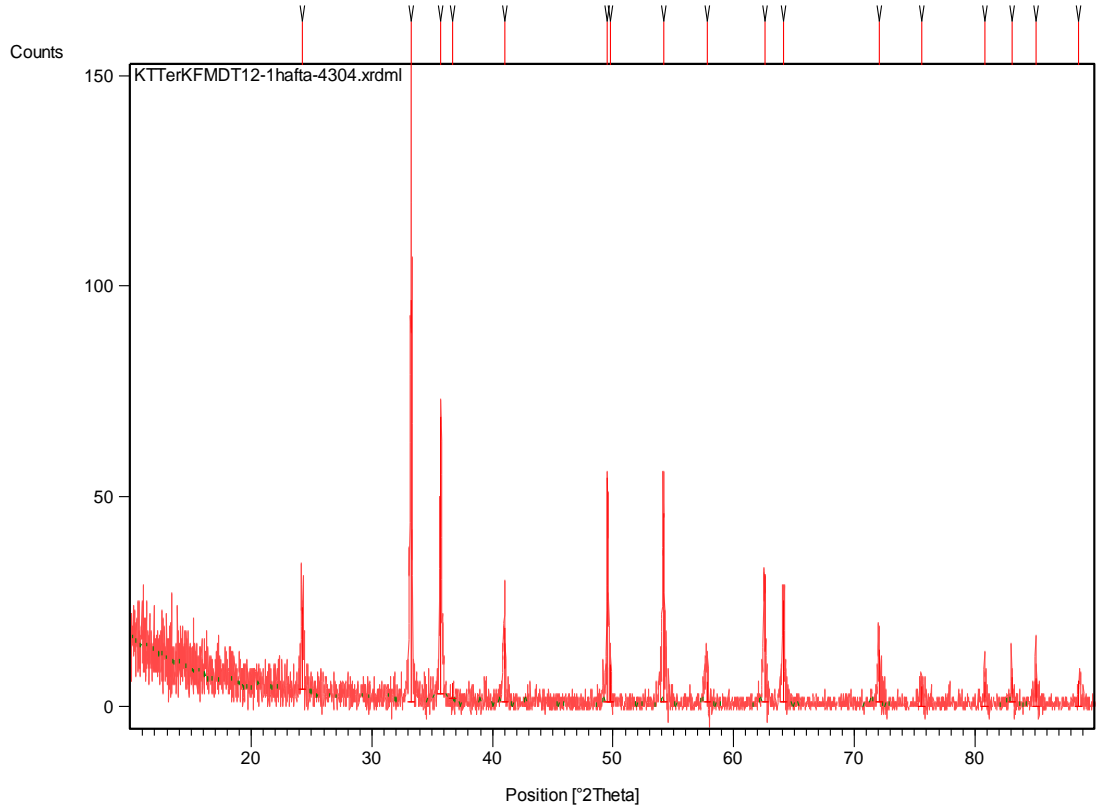


Şekil 4.28 D24' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.24 D24' ün X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
24,1745	45,43	0,0960	3,67858	30,54
33,1865	148,76	0,1200	2,69736	100,00
35,6597	133,10	0,0960	2,51575	89,48
40,9004	28,71	0,2400	2,20468	19,30
43,6004	3,62	0,2880	2,07420	2,43
44,6047	2,60	0,5760	2,02980	1,75
49,4741	53,52	0,0960	1,84082	35,98
54,0832	75,14	0,1440	1,69432	50,51
57,5985	15,75	0,1440	1,59898	10,59
62,4743	36,67	0,1200	1,48540	24,65
64,0272	36,92	0,1920	1,45306	24,82
69,6844	3,74	0,2880	1,34828	2,51
71,9825	14,17	0,1680	1,31079	9,52
75,5223	6,50	0,2880	1,25790	4,37
80,7407	4,60	0,3360	1,18924	3,09
82,9362	5,85	0,2400	1,16324	3,93
85,0046	8,81	0,3840	1,14014	5,92
88,6014	7,98	0,2400	1,10291	5,37

**D25 - LiCl + Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O:** Hidrotermal yöntem kullanarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan çözelti otoklavda 7 gün süreyle 200 °C etüv de bekletilmiştir, elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.29) bulunan değerler (Tablo 4.25) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda Fe<sub>1,833</sub>(OH)<sub>0,5</sub>O<sub>2,5</sub> - (JCPDS Kart No : 01-076-0182) ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - (JCPDS Kart No : 01-079-1741) bileşiklerine rastlanmıştır. Bu deneyde D24'den farklı olarak başlangıç maddesi olarak Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> yerine LiCl kullandığımızda da elde edilen ürünlerde bir değişiklik olmadığı görülmektedir.

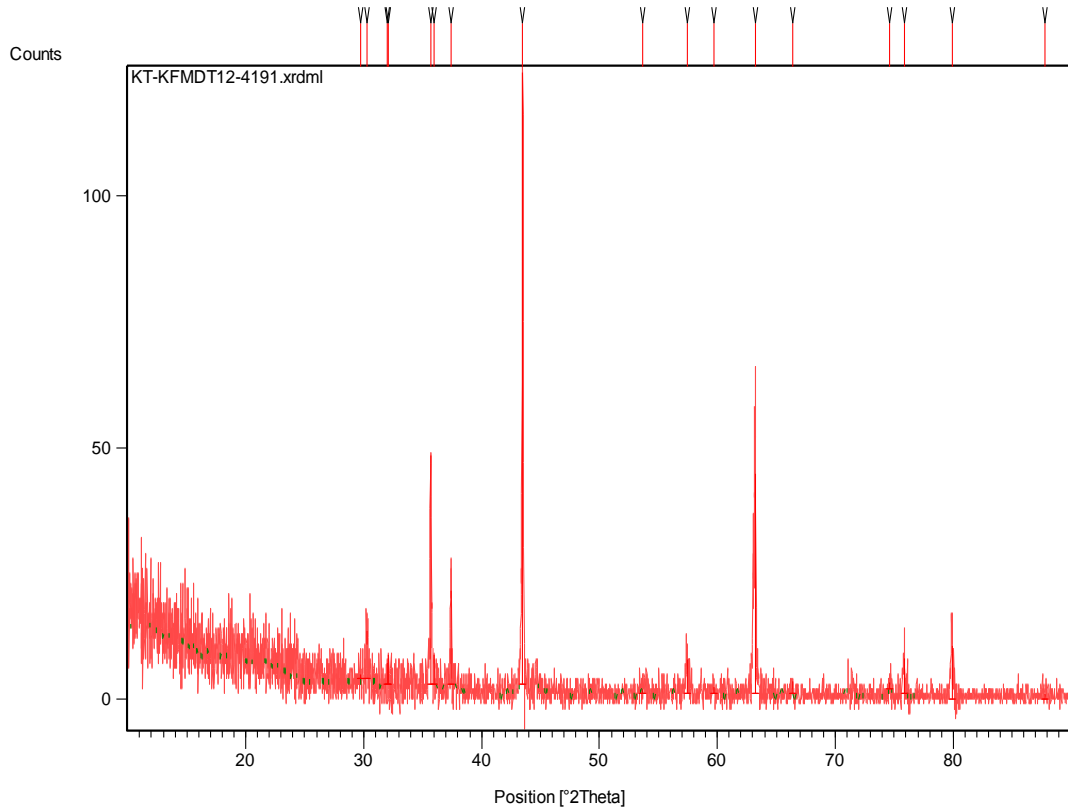


Şekil 4.29 D25' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.25 D25' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
24,2031	21,23	0,1920	3,67430	22,24
33,2852	95,44	0,0960	2,68959	100,00
35,7201	70,75	0,0960	2,51163	74,13
38,0696	2,28	0,1200	2,36185	2,39
41,0308	15,75	0,2880	2,19797	16,50
49,5552	54,72	0,0960	1,83800	57,33
49,8106	9,99	0,0960	1,82917	10,47
54,1769	46,18	0,1200	1,69161	48,39
57,8045	6,33	0,2400	1,59378	6,63
62,5555	31,47	0,2400	1,48366	32,97
64,1331	25,36	0,2400	1,45092	26,57
72,0454	13,90	0,1920	1,30980	14,56
75,5564	4,88	0,2880	1,25741	5,11
80,8098	5,97	0,2880	1,18839	6,26
83,0569	6,89	0,2880	1,16185	7,22
85,0561	6,86	0,2880	1,13958	7,19
88,6976	7,00	0,2880	1,10196	7,33

**D26 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : Kül fırını ortamında termal enerjiden yararlanılarak belirtilen stokiyometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasallarının 4 saat süreyle  $750^\circ\text{C}$  'de katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu oluşan ürünün XRD analizinden (Şekil 4.30) ve bulunan değerler (Tablo 4.26) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda üç ayrı faza  $\text{LiFeO}_2$  (JCPDS Kart No : 01-074-2284),  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (JCPDS Kart No : 01-074-1726 ve 013-0207) ve  $\text{Fe}_{0.873}(\text{Li}_{0.365}\text{Fe}_{1.2915})\text{O}_4$  - (JCPDS Kart No : 01-089-7832) bileşiklerine rastlanmıştır.



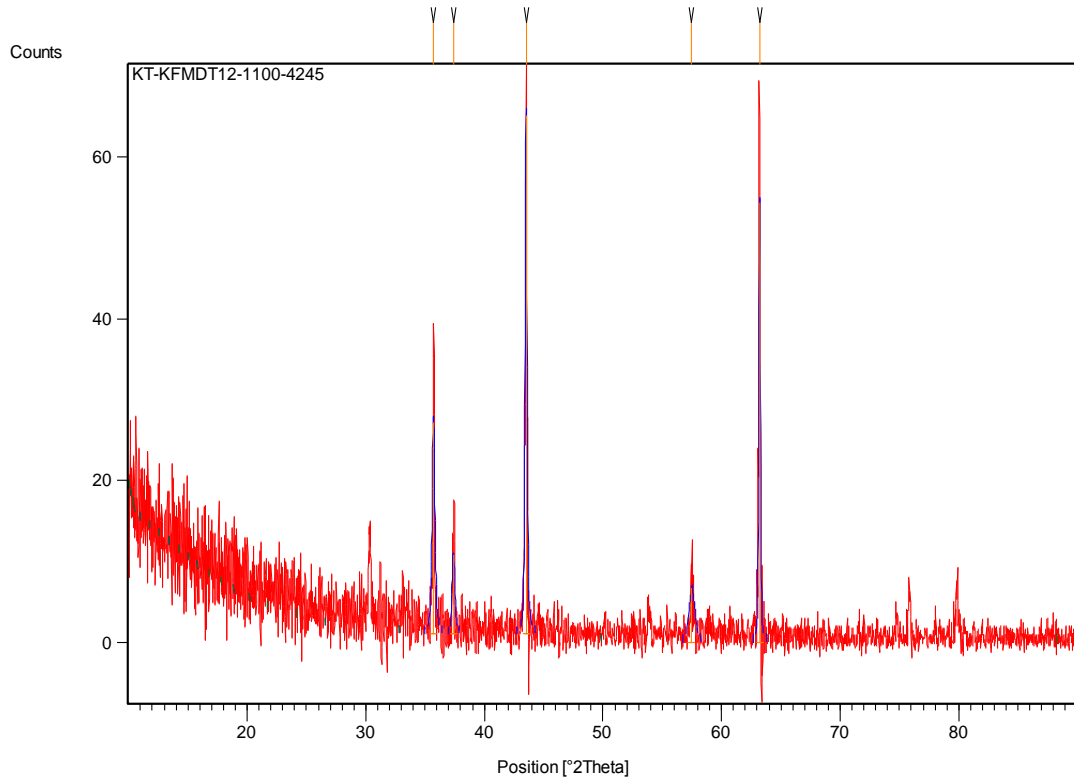
Şekil 4.30 D26' nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri



Tablo 4.26 D26' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
10,3128	4,79	1,1520	8,57077	3,88
30,2847	10,53	0,1440	2,94887	8,52
31,9567	4,83	0,0720	2,79830	3,91
32,1332	6,30	0,0720	2,78333	5,10
35,6759	46,53	0,0960	2,51464	37,65
35,9812	6,68	0,0720	2,49400	5,41
37,4204	20,44	0,1200	2,40132	16,54
43,4874	123,59	0,1200	2,07933	100,00
57,4374	7,25	0,2880	1,60309	5,86
63,2444	44,11	0,1440	1,46915	35,69
75,8392	7,67	0,2400	1,25343	6,20
79,8927	10,67	0,1440	1,19971	8,63

**D27 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : D27 deneyi D26'nolu deneyin koşullarıyla aynı tutulup sadece reaksiyon sıcaklığı  $1100^\circ\text{C}$ 'ye çıkartıldığında açığa çıkan ürünlerin aynı olduklarını ( $\text{LiFeO}_2$  JCPDS Kart No : 01-074-2284,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  JCPDS Kart No : 01-074-1726 ve 013-0207 ve  $\text{Fe}_{0,873}(\text{Li}_{0,365}\text{Fe}_{1,2915})\text{O}_4$  - JCPDS Kart No : 01-089-7832) XRD analizleri göstermektedir (Şekil 4.31, Tablo 4.27).

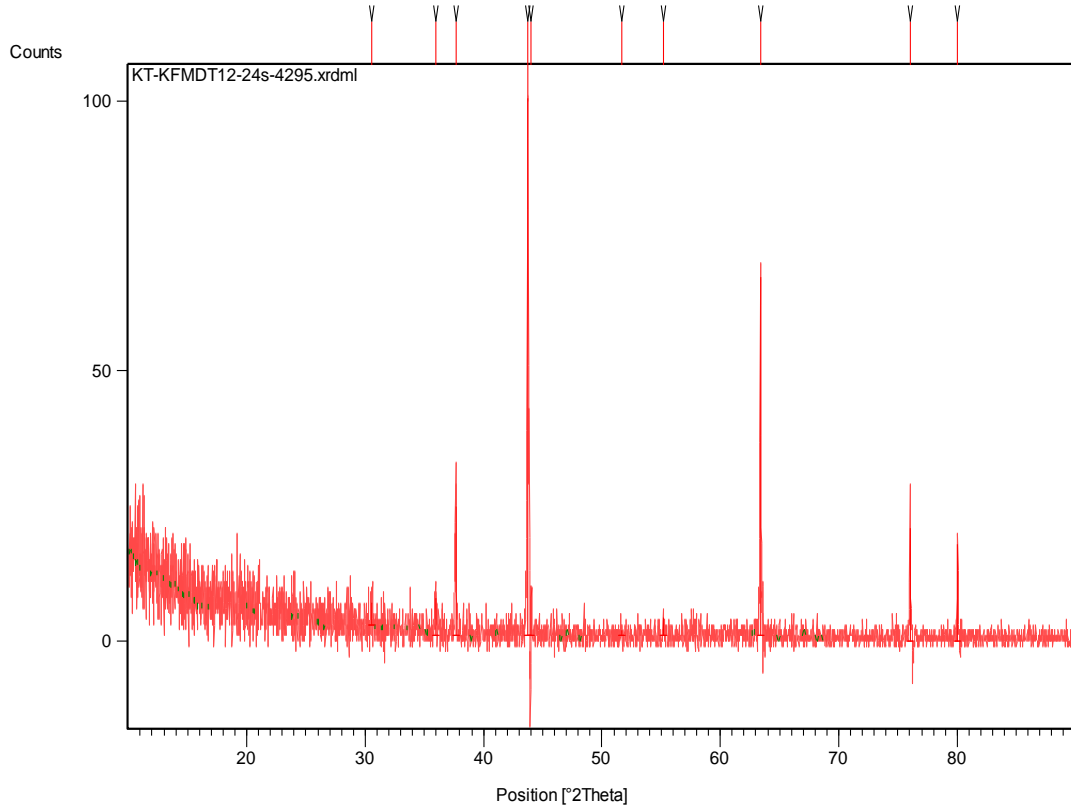


Şekil 4.31 D27' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.27 D27' nin X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
30,3348	11,73	0,3840	2,94412	17,23
31,2410	11,35	0,0720	2,86076	16,66
35,7430	33,70	0,1440	2,51007	49,50
37,4002	9,67	0,2880	2,40257	14,20
43,5260	64,96	0,0720	2,07757	95,41
46,2376	0,60	0,1680	1,96185	0,89
53,8986	2,92	0,2880	1,69968	4,29
57,4579	7,46	0,2400	1,60256	10,96
63,1849	68,09	0,1200	1,47039	100,00
74,7791	2,53	0,2880	1,26854	3,72
75,8787	6,01	0,1920	1,25287	8,82
79,8772	7,85	0,2400	1,19991	11,54

**D28 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : D28 nolu deney de D27'den farklı olarak reaksiyon süresi 24 saata yükseltilmiştir. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri (Şekil 4.32) ve bulunan değerler (Tablo 4.28) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{LiFeO}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-074-2284 ve 01-089-7118), ve  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No : 01-074-2282) bileşiklerine rastlanmıştır. Burada D26 ve D27'de elde edilen  $\text{LiFeO}_2$  bileşiğinin bu şartlarda da oluştuğu ancak diğer deney koşullarında oluşmayan stokiometrik olmayan farklı bir formülde  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_2$  bileşiğinin de ikinci bir faz olarak oluştuğunu anlamaktayız.



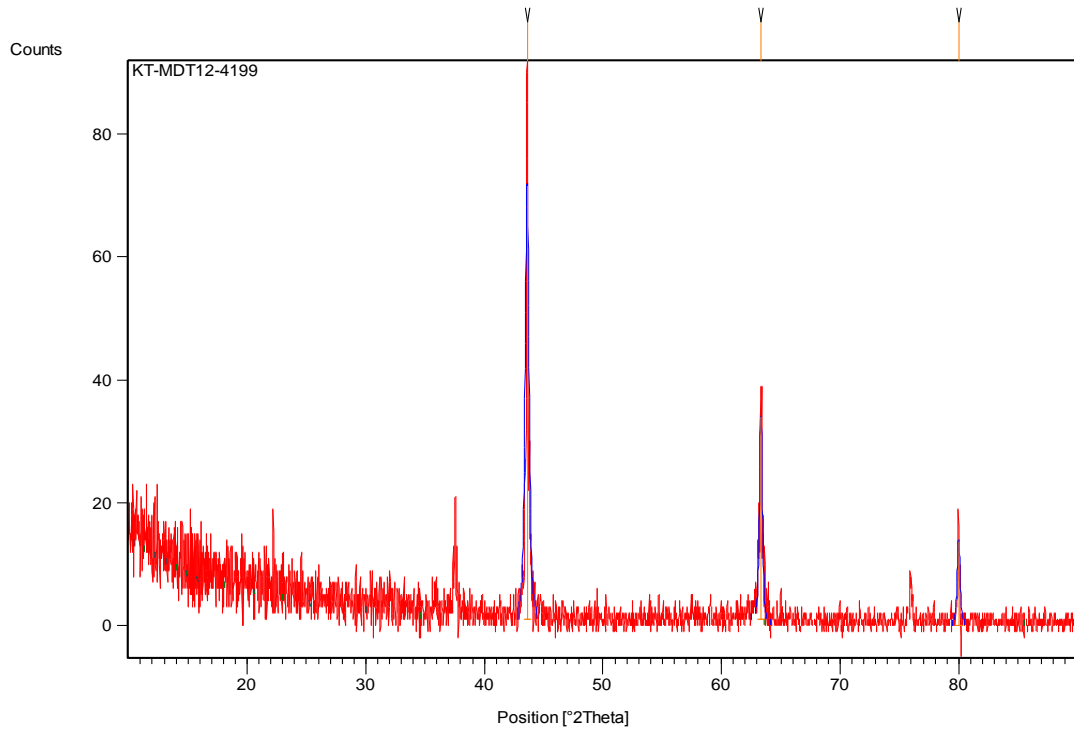
Şekil 4.32 D28' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.28 D28' in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
35,9475	6,72	0,2880	2,49626	6,69
37,6774	24,08	0,1200	2,38553	23,99
38,5891	5,17	0,1440	2,33124	5,15
43,7333	100,38	0,1200	2,06821	100,00
63,3875	66,88	0,0960	1,46618	66,62
66,7830	0,93	0,2880	1,39964	0,93
76,0232	20,67	0,0960	1,25085	20,59
80,0380	18,04	0,0720	1,19790	17,97

**D29 -  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  : Mikrodalga yöntemi kullanılarak belirtilen stokiometrik oranlarında hazırlanan başlangıç kimyasalları homojen karışımdan sonra seramik kroze içinde 10 dakika süreyle mikrodalga enerjiye maruz bırakıldıktan sonra elde edilen ürünün XRD desenlerinden (Şekil 4.33) ve bulunan değerler (Tablo 4.29) ile literatür değerlerinin kıyaslanması sonucunda  $\text{LiFeO}_2$  -

(JCPDS Kart No : 01-074-2284 ve 01-089-7118), ve  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{.95}\text{O}_2$  - (JCPDS Kart No: 01-074-2282) bileşiklerine rastlanmıştır. Bu sonuç ise 1100 °C de 24 saat süreyle elde edilen D28 kodlu deneysel ürünlerle benzer ürünlerin elde edildiğini göstermektedir. Bu ürünlerin oluşumu klasik termal yöntemle 24 saatte gerçekleşirken mikrodalga tekniğiyle 10 dakika gibi kısa bir zamanda bu bileşiklerin sentezlenebileceğini bu mikrodalga deneyi anlaşılmaktadır.

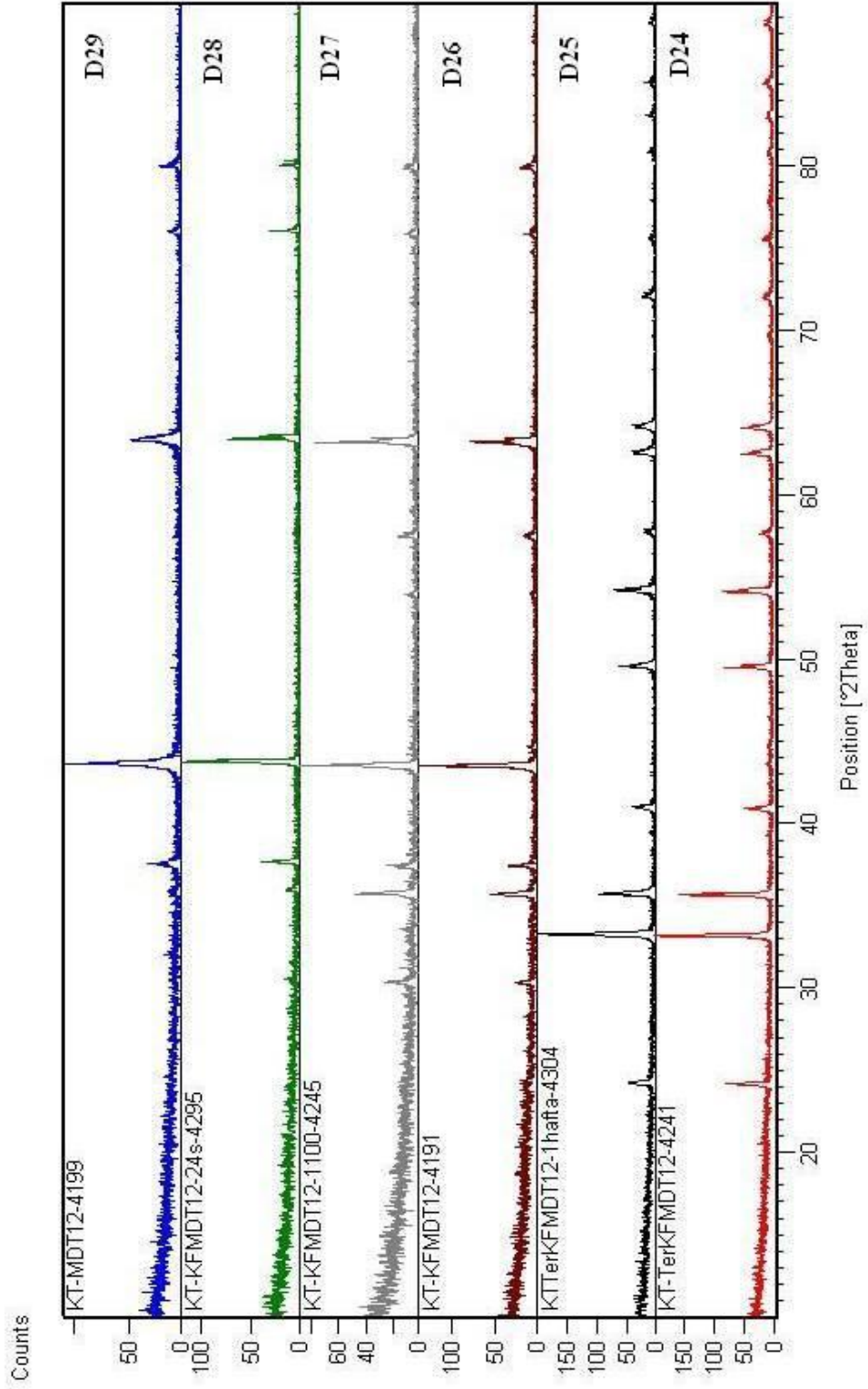


Şekil 4.33 D29' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Tablo 4.29 D29' un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri

Pos. [ $^{\circ}2\theta$ .]	Height [cts]	FWHM [ $^{\circ}2\theta$ .]	d-spacing [ $\text{Å}$ ]	Rel. Int. [%]
29,1672	7,01	0,0720	3,05927	7,95
29,7318	3,02	0,1200	3,00244	3,42
30,5464	6,42	0,0720	2,92420	7,28
35,3276	2,72	0,1440	2,53863	3,08
37,5303	14,90	0,2880	2,39454	16,89
43,6200	88,27	0,0960	2,07332	100,00
56,1107	2,25	0,2880	1,63780	2,55
63,3313	34,26	0,1920	1,46734	38,82
75,9568	7,31	0,2400	1,25178	8,28
79,9729	16,97	0,1920	1,19871	19,23

**Li ve Fe içeren bileşiklerle yapılan D24, D25, D26, D27, D28 ve D29 X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin Karşılaştırılması :** Li ve Fe içeren bileşiklerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar kıyaslandığında (Şekil 4.34) kül fırını ve mikrodalga ile yapılan D26, D27, D28 ve D29'un aynı pik pozisyonlarına, hidrotermal yöntem ile yapılan D24 ve D25'inde kendi aralarında aynı pik pozisyonlarına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.34 D24, D25, D26, D27, D28 ve D29' un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenlerinin karşılaştırılması

#### 4.6 Sonuç

Bu tez çalışmasında, özellikle lityum elementinin geçiş metallereinden krom, demir, kobalt nikel ve bakır atomlarıyla oluşturabileceği olası çift metal oksitlerin sentezleri hidrotermal teknik, termal ve mikrodalga enerji yardımcı katı-hal kimyasal reaksiyonlarıyla elde edilmesine çalışılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında hedeflenen ürünler genelde kristal yapıları olduklarından oluşan ürünlerin varlıkları X-ışınları kırınımı tekniği ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Hidrotermal teknikle gerçekleştirilen deneylerde lityum kaynağı olarak  $\text{LiCO}_3$  ve  $\text{LiCl}$  bileşikleri kullanılmıştır. Özellikle lityum karbonat bileşiğindeki karbonat anyonun zayıf baz olması ve sulu ortamda hidroksil iyonlarının oluşumuna yol açmasıyla diğer bir başlangıç maddesi olan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ile çözeltideki hidrotermal basıncı altında etkileşimiyle  $\text{CrO} \cdot \text{OH}$  bileşiğinin oluşmasını sağlamıştır. Aynı deneylerde lityum kaynağı olarak  $\text{LiCl}$  kullanıldığında da tekrar  $\text{CrO} \cdot \text{OH}$  bileşiğinin elde edilmesi ortamdaki iyonların hidroliz olayı sonucunda oluşan hidroksil iyonlarının varlığını açıklamaktadır.  $\text{LiCO}_3$  ile  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  başlangıç kimyasallarıyla yapılan deneylerde ise  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  ve  $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  maddelerinin birlikte oluştuğunu, aynı deneyler lityum kaynağı olarak  $\text{LiCl}$  ile tekrar edildiklerinde ise  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  bileşiğinin saf olarak sentezlendiği görülmüştür.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  başlangıç kimyasalı ile yapılan hidrotermal deneylerde ise  $\text{LiCO}_3$  kullanıldığında saf olarak  $\text{Ni}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$  bileşiğinin elde edildiğini,  $\text{LiCl}$  kullanıldığında ise yine saf olarak  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  maddesinin oluştuğu görülmüştür. Benzer deneyler  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ile tekrarlandığında  $\text{LiCO}_3$  ile ortamda  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 'ün oluştuğu anlaşılmıştır. Son olarak  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ile yapılan deneylerde de gerek  $\text{LiCO}_3$  gerekse de  $\text{LiCl}$  ile ikili faz olarak  $\text{Fe}_{1.833}(\text{OH})_{0.5}\text{O}_{2.5}$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maddelerinin bir arada oluştuklarını gerçekleştirilen XRD kristal yapı analizleri ispatlamıştır.

Kül fırını kullanılarak termal enerjiden ve mikrodalga tekniklerinden yararlanılarak gerçekleştirilen katı-hal kimyasal sentezlerde ise lityum kaynağı

olarak  $\text{LiCO}_3$  kullanılmış olup farklı geçiş metali elementi kaynağı olarak kullanılan bazı kimyasallarla gerçekleştirilen deneylerde ise sırasıyla aşağıdaki deneysel sonuçlara ulaşılmıştır;

$\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  karışımlarından hazırlanarak elde edilen ürünlerde kimyasal formülleri ve kristal sistemleri aynı olan  $\text{LiCrO}_2$  bileşiklerinin rombohedral kristal sisteminde (JCPDS 24-600 ve 25-476 numaralı kartlar) elde edildikleri ve çok az bir boyut farklılığına sahip olan hücre parametrelerinin a ve c değerlerinin sırasıyla 2.889; 14.412 ve 2.902; 14.42 Å olduklarını görmekteyiz. Aynı kimyasal formüle ve kristal sisteme sahip olan  $\text{LiCrO}_2$  bileşiklerinin hücre parametre boyutlarının da aslında oldukça yakın değerlere sahip oldukları açıkça görülmektedir. Literatürde bu bileşiklerin hazırlanmasında  $\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  maddelerinin karışımlarının katı-hal kimyasal tepkimelerle 700 (toplamda 2 + 6 saat) ve 1100°C de (24 + 60 saat) iki aşamalı olarak sentezlendiği ve daha sonra tek kristal analizi için kristal büyütme tekniklerine tabi tutuldukları ilgili makalelerde belirtilmektedir [57]. Bizim çalışmamızda ise izlenen sentez yöntemi aynı olmakla beraber krom kaynağı olarak literatürden farklı olarak  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  kullanılmış ve elde edilen fazlar ikili karışım olarak 4 saatte sentezlenmişlerdir. Aynı sonuçların mikrodalga yöntemle 10 dakika gibi kısa bir sürede alınması ve bu teknikle bu tür bileşiklerin daha önce elde edildiği rapor edilmemesi mikrodalga sentez çalışmasını orijinal kılmaktadır.

$\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  karışımları ile elde edilen sonuçlara baktığımızda iki faz olarak  $\text{Cu}_2\text{O}$  ve  $\text{CuO}$  bileşiklerinin oluştuğu, aynı deneylerin mikrodalga enerjisiyle sentezlerinde ise yukarıda elde edilen bileşiklere ilaveten  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  ve  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  maddelere ait fazların da oluştuklarını görmekteyiz.

$\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  karışımlarının termal enerjiyle gerçekleştirilen 750 ile 1100 °C ve aynı başlangıç kimyasallarla mikrodalga sentezler sonucu oluşan katı-hal sentezlerin tümünde stokiyometrik olmayan  $\text{Li}_{0.28}\text{Ni}_{0.72}\text{O}$  ve  $\text{Li}_{0.30}\text{Ni}_{0.40}\text{Ni}_{0.30}\text{O}$  formüllü maddelerin iki fazlı bir karışım olarak elde edildikleri görülmüştür. Literatürde bu bileşiklerin  $\text{Li}_2\text{O}$  ve  $\text{NiO}$  başlangıç kimyasallarının açık atmosferde 750°C de uzunca bir süreyle ısıtılarak sentezlendiği bilgisi verilmektedir. Literatürde bu bileşiklerinde bir karışım halinde elde edildiği bilgisi de, bizim çalışmalarımızla



benzer sonuçlar oluşturmaktadır. Bu çalışmadaki orijinalliğin ise kullanılan başlangıç kimyasalların  $\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bileşiklerinden olması ve ilk kez bu malzemelerin de farklı bir yöntem olarak mikrodalga teknikle hazırlanabilecekleri bu çalışmayla ispatlanmış olmasıdır [58, 59].

$\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  karışımlarının termal enerjiyle gerçekleştirilen 750 ile 1100°C ve aynı başlangıç kimyasallarla mikrodalga sentezler sonucu oluşan katı-hal reaksiyon ürünlerinin tümünde stokiometrik oranda  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinin yanında beş farklı bileşiğe ait fazların  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_{0.49}\text{CoO}_2$ ,  $(\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.99})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.02}\text{O}_2$  ve  $\text{Co}_3\text{O}_4$  genelde bir arada oluştukları görülmektedir.

$\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  karışımlarının termal enerjiyle gerçekleştirilen 750 ile 1100 °C ve aynı başlangıç kimyasallarla oluşan katı-hal sentezlerin tümünde üç ayrı bileşiğe ait olan fazlara  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  ve  $\text{Fe}_{0.873}(\text{Li}_{0.365}\text{Fe}_{1.2915})\text{O}_4$  rastlanılmış fakat mikrodalgayla yapılan deneylerde ise  $\text{LiFeO}_2$  bileşiğinin  $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{O}_2$  ile birlikte elde edildiğini yapılan X-ışınları kırınımı analizleri açığa çıkarmıştır. Literatürde  $\text{LiFeO}_2$  bileşiğinin  $\text{LiCO}_3$  ve  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ile sırasıyla 700 ve 950°C de ısıl işlem sonucu elde edildiği, bir diğer tekniğinde aynı karışımın 600°C de 6 gün süreyle ısıtılıp katı-hal kimyasal reaksiyonları sonucu sentezlendiği rapor edilmiştir. İkinci yöntemde elde edilen ürünlerde bazı ikincil fazların oluştuğu da ilgili makalede ayrıca rapor edilmiştir [60].

Sonuç olarak bu tez çalışmasında özellikle lityumun geçiş metallerinden krom, demir, kobalt, nikel ve bakır atomlarına ait iyonlarıyla oluşturabileceği olası çift metal oksitlerin sentezleri hidrotermal teknik, termal ve mikrodalga enerji yardımlı yöntemlerden yararlanılarak elde edilmesiyle ilgili deneysel çalışmalar başarıyla yürütülmüştür. Literatür de rapor edilen kimyasal formülleri belirlenmiş bu tür malzemelerin gerçekleştirdiğimiz tez çalışmasıyla farklı tekniklerle de elde edilebileceğini deneysel olarak kanıtlanmıştır. Son yıllarda bilim dünyasında çokça çalışılan bu tür malzemelerin daha kolay ve ekonomik olarak özellikle mikrodalga sentez yöntemiyle de üretilebileceklerini bu tez çalışmasıyla ispatlamış bulunmaktayız.

## 5. KAYNAKÇA

- [1] Per Enghag, *Encyclopedia of the Elements: Technical Data, History, Processing and Applications*, Wiley, p. 287–300, (2004).
- [2] Timeline science and engineering, Dirac Delta Science & Engineering Encyclopedia, <http://www.diracdelta.co.uk/science/source/t/i/timeline/source.html>. Retrieved on 2008-09-18.
- [3] Pushcharovsky, D.Y., Gobetchia, E.R., Pasero, M., Merlino, S., Dimitrova, O.V., *Journal of Alloys and Compounds*, 339, (2002) 70-75.
- [4] Ahman, A., Svensson, G., Grins, J., *Acta Chem. Scand.*, 51, (1997) 1045.
- [5] He., M., Chen, X.L., Gramlich, V., Baerlocher, Ch., Zhou, T., Hu, B.Q., *Journal of Solid State Chemistry*, 163, (2002) 369-376.
- [6] Chen, C., Wu, B., Jiang, A., You, G., *Sci. Sinica B*, 28, (1985) 235.
- [7] Chen, C., Wu, Y., Jiang, A., Wu, B., You, G., Li, R., Lin, S., *Journal of Optical Soc. Am. B*, 6, (1989) 616.
- [8] Wu, Y., Sasaki, T., Nakai S., Yokotani, A., Tang, H., Chen, C., *Appl. Phys. Lett.*, 62, (1993), 2614.
- [9] Chen, C., Wang, Y., Wu, B., Wu, K., Zeng, W., Yu, L., *Nature*, 373, (1995), 322.
- [10] Hu, Z., Higashiyama, T., Yoshimura, M., Mori, Y., Sasaki, T., *Z. Kristallogr.*, 214 (1999), 433.
- [11] Özdemir, Z., Özbayoğlu, G., Kızılyallı, M., Yılmaz, A., Lityum Borat Bileşikleri Üretimi ve Karakterizasyonu (Proje), ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, 2005
- [12] BERK, V., *Yüzey İşlemler Teknolojileri Kitabı*, 67-95, Haziran, 19, 2004.
- [13] KILAVUZ, O., " Krom", Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı Yayın No: DPT 2626-ÖİK:637, Mart, 2004.

- [14] <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm> (1998), IPCS INCHEM HOME 'Copper'.
- [15] Edelstein, D. "Copper", *U.S. Geological Survey*, 22:1-28 (2002).
- [16] Devlet Planlama Teşkilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu "Madencilik Ö.K Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu" *DPT 2627 Ankara* 1-89 (2001).
- [17] Metals Handbook, "Properties and Selection" Non Ferrous Alloys and Pure Metals", 9th Edition, 2:239-248 (1978).
- [18] HABASHD F., "Handbook of Extractive Metallurgy", Vol. 2, WILEY-VCH, Germany, (1997).
- [19] Sibley, S. F., "Cobalt", [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov), mart 2008.
- [20] Shedd, K. B., "Cobalt", [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov), mayıs 2007.
- [21] Tarascon, J. M., Armand, M., *Nature*, 143, (2001) 359.
- [22] Thackeray M., *Nature Mater.* 1, (2002) 81.
- [23] Carlier, D., Saadoune, I., Menetrier, M., Delmas, C., *J. Electrochem. Soc.*, 149, (2002) 1310.
- [24] Burukhin, A., Brylev O., Hany, P., Churagulov B. R., "Hydrothermal synthesis of LiCoO<sub>2</sub> for lithium rechargeable batteries", *Solid State Ionics*, 151, (2002) 259-263.
- [25] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Ymamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 27, (2002) 1029-1034.
- [26] Kojima, Y., Suzuki, K; Fukumoto, K; Kawai, Y; Kimbara, M; Nakanishi, H; Matsumoto, S, "Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride", *Journal of Power Sources*, 125 (1): (2004) 22-26.
- [27] Kojima, Y., Suzuki, K., Kawai, Y., "Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on LiCoO<sub>2</sub>", Toyota Central R&D Labs., Inc., Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi, (2005) 480-1192.

- [28] Krishnan, P., Lee, W.Y., Kim, C.S., "PtRu-LiCoO<sub>2</sub> an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", *Journal of Power Sources*, Vol.143, No.1-2, (2005) 17-23.
- [29] Yang, T.H., Krishnan, P., Lee, W.Y., Kim, C.S., "Hydrogen Generation from Sodium Borohydride", Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, Istanbul, Turkey, (2005).
- [30] Lin, S.P., Fung, K.Z., Hon, Y.M., Hon, M.H., *Journal of Crystal Growth*, 234 (2002) 176–183.
- [31] Antolini, E., *J. Mater. Chem.* 8, (1998) 2783.
- [32] Sata, T., *Ceram. Inter.*, 24 (1998) 53.
- [33] Ebner, W., Fouchar, D., Xie, L., *Solid State Ionics*, 69 (1994) 238.
- [34] Brandt, K., *Solid State Ionics*, 69 (1994) 173.
- [35] Minami, T., *Solid State Ionics for Batteries*, p. 226, Springer, (2005).
- [36] Prakash, A. S, Larcher, D., Morcrette, M., Hegde, M. S., Leriche, J-B. and Masquelier, C., *Chem. Mater.*, (2005) 17, 4406-4415.
- [37] Robert, L.E., *J. Solid State Chemistry*, Vol .10, Butter Univ. Park Press, London (1972).
- [38] Byrappa, K., "Hydrothermal Growth of Crystals, in: *Handbook of Crystal Growth*, (D. T. J. Hurle, ed.), pp. 465–562, *Elsevier Science B.V.*, England (1994).
- [39] Baykal, A., Kızılyallı, M., Toprak, M., Kniep, R., "Hydrothermal and Microwave Synthesis of Boron Phosphate, BPO<sub>4</sub>", *Turk J. Chem.*, 25, (2001) 425.
- [40] Rao, C.N.R., "Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials", Wiley Eastern Limited, New Delhi, India, (1994).
- [41] Gapolakrishnan, J., *Chem. Mater.*, 7, (1995) 1296.
- [42] Sheppard, L.M., *Ceram Bull.*, 67, (1988) 1656.

- [43] Rao, K.J., Ramesh, P.D., *Bull. Mater. Sci.*, 18, (1995), 447.
- [44] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., *Tetrahedron Lett.*, 27, (1986) 279.
- [45] Clark, D.F., Sutton, W.H., *Annu. Rew. Mater. Sci.*, 26, (1996) 299.
- [46] Mingas, D.M.P., Baghurst, D.R., *Chem. Sac. Rev.*, (1991) 20.
- [47] Mingas, D.M.P., *Chem. Ind.*, (1994) 596.
- [48] Dagani, R., *Chem. Eng. News*, (1997) 26.
- [49] Sridar, V., *Curr. Sci.*, 74, (1998) 446.
- [50] Janner, M.A., Kimrey, H.D., *Ceram. Trans.*, (1988), 919
- [51] Bykov, Y.V., Ereemeev, A.G., Holoptsev, V.V., Odemer, C., Rachkovski, A.I., Kleissi, H.J., *Ceram. Trans.*, 80, (1997) 321.
- [52] Haque, K.E., "Microwave Energy for Mineral Treatment Processes-a Brief Review", *Int Journal of Mineral Processing*, (1999) 1-24.
- [53] Link, G., Ivanov, V., Pararin, S., Khrustov, V., Böhme, R., Müller, G., Schumacher, G., Thumm, M., Weisenburger, A., *Mater. Res. Sac. Symp. Proc.*, 157, (1996) 430.
- [54] Nightingale, S.A., Worner, H.K., Dunne, D.P., *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, (1997) 394.
- [55] Rao, K.J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P.A., *Chem. Mater.*, (1999) 882-895.
- [56] Byrappa, K., *Progress in Crystal Growth and Characterization Materials*, Pergamon Press, Frankfurt, Vol. 21, ( 1991)
- [57] Tauber, A., Moller., W.M., *J. Solid State Chem.*, 4, 138, (1972)
- [58] Bronger, W., Bade, H., Klemm, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 333, (1964) 188.

[59] Goodenough, J.B., Wickham, D.G., Croft, W.J., *J. Phys. Chem. Solids*, 5, (1958) 107.

[60] Anderson, J.C., Schieber, M., *J. Phys. Chem. Solids*, 25,(1964) 961.