

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

**BAZI TEK ve ÇİFT METAL ATOMLARI İÇEREN VANADAT, BORAT ve
FOSFAT TIPLI BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ ve
KARAKTERİZASYONLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLŞAH ÇELİK

Balıkesir, Temmuz-2010

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

BAZI TEK ve ÇİFT METAL ATOMLARI İÇEREN VANADAT, BORAT ve
FOSFAT TIPLI BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ ve
KARAKTERİZASYONLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLŞAH ÇELİK

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. FİGEN KURTULUŞ

Sınav Tarihi: 28/07/2010

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. HALİL GÜLER (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. ORHAN ZEYBEK (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. FİGEN KURTULUŞ (Danışman-BAÜ)

Balıkesir, Temmuz-2010

ÖZET

BAZI TEK ve ÇİFT METAL ATOMLARI İÇEREN VANADAT, BORAT ve FOSFAT TIPLİ BİLEŞİKLERİN SENTEZLERİ ve KARAKTERİZASYONLARI

Gülşah Çelik

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi/Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Figen KURTULUŞ
Balıkesir, 2010

Bu çalışmada bazı tek ve çift metal atomları içeren vanadatlı, boratlı ve fosfatlı tipteki bileşikler katı-hal kimyasal reaksiyonları kullanılarak sentezlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen ürünler X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction, XRD) ve Fourier Geçişli Kızılötesi Spektroskopi (Fourier Transform Infrared, FT-IR) ile karakterize edilmiştir.

DeneySEL çalışmalar sonucunda; termal yöntem kullanılarak $BaCaV_2O_7$ (ICDD 35-0345), $BaVO_{3.2}$ (ICDD 26-0206), $\alpha-Sr_2V_2O_7$ (ICDD 48-0145), SrV_5O_{11} (ICDD 30-1314), $Sr_2VO_{3.9}$ (ICDD 81-0855) ve Pb_2O_3 (ICDD 36-0725) bileşikleri kristal yapıları olarak tek fazlı ve $Sr_2V_2O_7$ (ICDD 32-1268) bileşiği; $Cd_{0.5}Sr_{1.5}V_2O_7$ (ICDD 36-0158) bileşiği ile birlikte çift fazlı olarak 900 °C ve 1000 dakikada (16 saat 40 dk) katı-hal reaksiyonları ile kül fırınında elde edilmiştir.

Mikrodalga enerji ortamında gerçekleştirilen katı-hal kimyasal tepkimelerle $SrVO_3$ (ICDD 89-8658), $\beta-Sr_2V_2O_7$ (ICDD 71-1593), $CaCuV_2O_7$ (ICDD 76-0331), $Ca_5Zn_4(VO_4)_6$ (ICDD 53-1164) ve $Ca_3(VO_4)_2$ (46-0756) bileşikler sentezlenmiştir.

İlk kez, $Co_3V_2O_8$ (ICDD 16-0675)- Co_3O_4 (ICDD 80-1536) bileşikleri çift fazlı olarak; $CaB_3O_4(OH)_3$ (ICDD 77-1073) ve $Na_4V_2O_7(H_2O)$ (ICDD 73-0304) bileşikleri ise tek fazlı olarak 10 dakika süre ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu mikrodalga yöntem ile elde edilmiştir.

İlk kez, aynı başlangıç maddelerinin farklı mol oranlarında kullanılmasıyla $Ba_4V_2O_7$ (ICDD 47-0114), $Ba_3(VO_4)_2$ (ICDD 71-2060), $Na_3HP_2O_7.9H_2O$ (ICDD 11-360) ve $KB_5O_8.4H_2O$ (ICDD 25-0624) bileşikleri literatürden farklı olarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: katı-hal yöntemi / mikrodalga sentez yöntemi / hidrotermal yöntem / metal boratlar / metal vanadatlar / metal fosfatlar / x-ışınları toz kırınımı

ABSTRACT

THE SYNTHESIS and CHARACTERIZATIONS SOME TYPES of VANADATE, BORATE and PHOSPHATE COMPOUNDS WHICH CONTAINS SOME SINGLE or DOUBLE METAL ATOMS

Gülşah ÇELİK

Balıkesir University, Institute of Science
Department of Chemistry

M.S Thesis / Supervisor

Assist. Prof. Dr. Figen KURTULUŞ
Balıkesir, 2010

In this study, vanadates, borates and phosphates containing single and double metal atoms have been tried to synthesized using solid-state reactions. The products are characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy.

As a result of experimental findings, BaCaV_2O_7 (ICDD 35-0345), $\text{BaVO}_{3.2}$ (ICDD 26-0206), $\alpha\text{-Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 48-0145), $\text{SrV}_5\text{O}_{11}$ (ICDD 30-1314), $\text{Sr}_2\text{VO}_{3.9}$ (ICDD 81-0855) and Pb_2O_3 (ICDD 36-0725) were synthesized as a crystal single phase, and $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 32-1268)- $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 36-0158) were obtained together as two phases for 1000 minutes at 900 °C using thermal energy by the solid-state reactions at a high temperature furnace.

SrVO_3 (ICDD 89-8658), $\beta\text{-Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 71-1593) CaCuV_2O_7 (ICDD 76-0331), $\text{Ca}_5\text{Zn}_4(\text{VO}_4)_6$ (ICDD 53-1164), $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (46-0756) and Pb_3O_4 (ICDD 89-1947) were synthesized by microwave method.

$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (ICDD 16-0675)- Co_3O_4 (ICDD 80-1536) were obtained as two phases, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ (ICDD 77-1073) and $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})$ (ICDD 73-0304) were synthesized as a single phase for the first time by microwave technique.

Using same raw materials with a different molar ratio, $\text{Ba}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 47-0114), $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ (ICDD 71-2060), $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 11-360) and $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 25-0624) were obtained using different route from literature by hydrothermal method for 21 hours at 180 °C.

KEYWORDS: solid-state method / microwave synthesis technique / hydrothermal method / metal borates / metal vanadates / metal phosphates / x-ray powder diffraction.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u> <u>Numarası</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
TABLO LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	
1.1 Bor Elementi	1
1.2 Borun Elektronik Yapısı ve Bağlanma	2
1.3 Bor Oksijen Bileşikleri	3
1.3.1 Bor Oksitler	3
1.3.2 Borik Asit ve Çözeltide Borat İyonları	4
1.3.3 Kristal Boratlar	5
1.4 Bor Minerali Kullanım Alanları	7
1.5 Vanadyum Elementi ve Özellikleri	7
1.6 Vanadyumun Reaksiyonları	8
1.6.1 Hava ile Reaksiyonu	8
1.6.2 Su ile Reaksiyonu	9
1.6.3. Halojenler ile Reaksiyonu	9
1.6.4 Baz ile Reaksiyonu	9
1.7 Vanadyum Bileşikleri	9
1.7.1 Vanadyum (V) Oksit	9
1.7.2 Vanadatlar	10
1.8 Vanadyumun Kullanım Alanları	12
1.8.1 Vanadat Lazerler	13
1.9 Fosfor Elementi, Fosfatlar ve Özellikleri	13
1.10 Apatitler	14
1.11 Yüksek Sıcaklık Katı Hal Sentezi	15
1.12 Mikrodalga Enerjiyle Sentez	16
1.12.1 Malzemelerin Mikrodalga ile Etkileşimi	17
1.12.2 Mikrodalga ile Isıtma Sistemi	19
1.13 Hidrotermal Sentez	20
1.14 X-Işınları Kırınım ve Teorisi	21
1.14.1 X-Işınlarının Üretilmesi	22
1.14.2 X-Işınları Kırınımı Uygulama Alanları	23
1.15 Çalışmanın Amacı	24

2. MATERYAL ve YÖNTEM	25
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
2.2 Kullanılan Cihazlar	25
2.3 Yöntem	26
2.3.1 Katı-Hal Yöntemi	26
2.3.2 Mikrodalga Enerji Yöntemi	26
2.3.3 Hidrotermal Yöntem	26
3. BULGULAR	27
3.1 Katı-Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler	27
3.1.1 $Ba^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	27
3.1.2 $Sr^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	28
3.1.3 $Ca^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	29
3.2 Mikrodalga Enerji Tekniği Kullanılarak Yapılan Deneyler	30
3.2.1 $Ba^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	30
3.2.2 $Sr^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	31
3.2.3 $Ca^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	32
3.2.4 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	33
3.2.5 M^{2+} / H_3BO_3 Sisteminde Yapılan Deneyler	34
3.2.6 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / H_3BO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler	34
3.3 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler	35
3.3.1 $Ba^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$ Sisteminde Yapılan Deneyler	35
3.3.2 $Zn^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$ Sisteminde Yapılan Deneyler	36
3.3.3 $Li^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$ Sisteminde Yapılan Deneyler	37
3.3.4 $M^+ / H_3BO_3 / \text{Çözücü}$ Sisteminde Yapılan Deneyler	37
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	38
4.1 Katı-Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	38
4.1.1 $Ba^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	38
4.1.2 $Sr^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	46
4.1.3 $Ca^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	59
4.2 Mikrodalga Enerji Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	63
4.2.1 $Ba^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	63
4.2.2 $Sr^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	64
4.2.3 $Ca^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	72
4.2.4 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	84
4.2.5 M^{2+} / H_3BO_3 Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	90
4.2.6 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / H_3BO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	94
4.3 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	97
4.3.1 $Ba^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	97
4.3.2 $Zn^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	104
4.3.3 $Li^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	106
4.3.4 $M^+ / H_3BO_3 / \text{Çözücü}$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları	108

4.4 Sonuçlar	114
5. EKLER	116
EK:A Bazı Fonksiyonel Grupların FTIR Spektrumu Dalga Sayıları	116
EK:A.1 Bazı Fonksiyonel Gruplara Ait Literatürden Elde Edilmiş Dalga Sayıları	116
6. KAYNAKLAR	117

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Adı
XRD	X-Işınları Toz Kırınımı
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ICDD	International Centre for Diffraction Data
KF	Kül Fırını Deneyi
MD	Mikrodalga Fırın Deneyi
HT	Hidrotermal Deney
CPS	Cycle Per Seconds (Counts Per Seconds)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa Numarası
Şekil 1.1	Borik Asidin Bazı Reaksiyonları	4
Şekil 1.2	Kristal Boratlarda Bulunan Yaygın Yapısal Birimler	5
Şekil 1.3	a) Dekavanadat $V_{10}O_{28}^{6-}$, b) KVO_3 ve c) $KVO_3.H_2O$	11
Şekil 1.4	Malzemelerin Mikrodalga ile Etkileşimi	18
Şekil 1.5	Mikrodalga ile Isıtmanın Şematik Gösterimi	19
Şekil 1.6	Paslanmaz Çelik Teflon Otoklav	20
Şekil 1.7	Bir Kristale Düşen X-Işınlarının Meydana Getirdiği Kırınım Olayı	21
Şekil 1.8	X-Işınlarının Üretimi	23
Şekil 4.1	KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 Deneilerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	39
Şekil 4.2	KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 Deneilerine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	40
Şekil 4.3	KF-2 X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	41
Şekil 4.4	KF-2 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	42
Şekil 4.5	KF-3 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	43
Şekil 4.6	KF-3 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	45
Şekil 4.7	KF-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	47
Şekil 4.8	KF-9 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	48
Şekil 4.9	KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 Deneilerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	49
Şekil 4.10	KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 Deneilerine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	50
Şekil 4.11	KF-11 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	51
Şekil 4.12	KF-11 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	53
Şekil 4.13	KF-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	54
Şekil 4.14	KF-14 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	56
Şekil 4.15	KF-15 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	57
Şekil 4.16	KF-15 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	59
Şekil 4.17	KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 Deneilerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	60
Şekil 4.18	KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 Deneilerine Ait Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	61
Şekil 4.19	KF-23 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	62
Şekil 4.20	MD-1, MD-2, MD-3, MD-4, MD-5, MD-6 ve MD-7 Deneilerine Ait X-Işınları Toz Kırınım	64
Şekil 4.21	Şekil 4.21 MD-8, MD-10, MD-11, MD-13 ve MD-14 Deneilerine Ait X-Işınları Toz Kırınımı	65
Şekil 4.22	MD-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	66
Şekil 4.23	MD-9 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	68
Şekil 4.24	MD-12 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	69

Şekil 4.25	MD-12 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	71
Şekil 4.26	MD-15, MD-16 ve MD-20 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	73
Şekil 4.27	MD-17 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	74
Şekil 4.28	MD-17 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	76
Şekil 4.29	MD-18 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	77
Şekil 4.30	MD-18 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	79
Şekil 4.31	MD-19 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	80
Şekil 4.32	MD-19 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	82
Şekil 4.33	MD-21 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	83
Şekil 4.34	MD-22 ve MD-23 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	85
Şekil 4.35	MD-22 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	86
Şekil 4.36	MD-23 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	86
Şekil 4.37	MD-24 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	88
Şekil 4.38	MD-24 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	90
Şekil 4.39	MD-25 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	91
Şekil 4.40	MD-25 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	93
Şekil 4.41	MD-26 ve MD-27 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	94
Şekil 4.42	MD-28 ve MD-29 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	95
Şekil 4.43	MD-30 ve MD-31 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	95
Şekil 4.44	MD-30 ve MD-31 Deneylerine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	96
Şekil 4.45	MD-32 ve MD-33 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	97
Şekil 4.46	HT-1, HT-2, HT-3 ve HT-4 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	98
Şekil 4.47	HT-3 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	99
Şekil 4.48	HT-2 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	101
Şekil 4.49	HT-2 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	104
Şekil 4.50	HT-5, HT-6, HT-7, HT-8 ve HT-9 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	105
Şekil 4.51	HT-8 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	105
Şekil 4.52	HT-10, HT-11, HT-12 ve HT-13 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	106
Şekil 4.53	HT-14 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	109
Şekil 4.54	HT-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	111
Şekil 4.55	HT-15 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri	112
Şekil 4.56	HT-15 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri	113

TABLO LİSTESİ

Tablo Numarası	Adı	Sayfa Numarası
Tablo 3.1	Ba ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	27
Tablo 3.2	Sr ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	28
Tablo 3.3	Ca ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	29
Tablo 3.4	Ba ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	30
Tablo 3.5	Sr ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	31
Tablo 3.6	Ca ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	32
Tablo 3.7	M ₁ ²⁺ / M ₂ ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	33
Tablo 3.8	M ²⁺ / H ₃ BO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	34
Tablo 3.9	M ₁ ²⁺ / M ₂ ²⁺ / H ₃ BO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	34
Tablo 3.10	Ba ²⁺ / P ₂ O ₅ / NH ₄ VO ₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler	35
Tablo 3.11	Zn ²⁺ / P ₂ O ₅ / NH ₄ VO ₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler	36
Tablo 3.12	Li ²⁺ / P ₂ O ₅ / NH ₄ VO ₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler	37
Tablo 3.13	M ⁺ / H ₃ BO ₃ / Çözücü Sisteminde Yapılan Deneyler	37
Tablo 4.1	Ba ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları	38
Tablo 4.2	KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri	40
Tablo 4.3	KF-2 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	41
Tablo 4.4	KF-2 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	42
Tablo 4.5	KF-3 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	43
Tablo 4.6	KF-3 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	45
Tablo 4.7	Sr ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları	46
Tablo 4.8	KF-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	47
Tablo 4.9	KF-9 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	49
Tablo 4.10	KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri	50
Tablo 4.11	KF-11 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	51
Tablo 4.12	KF-11 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	53
Tablo 4.13	KF-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	54
Tablo 4.14	KF-14 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	56
Tablo 4.15	KF-15 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	57
Tablo 4.16	KF-15 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	59
Tablo 4.17	Ca ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları	59
Tablo 4.18	KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri	61
Tablo 4.19	KF-23 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	62
Tablo 4.20	Ba ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve	63

	Kodları	
Tablo 4.21	Si ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları	64
Tablo 4.22	MD-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	66
Tablo 4.23	MD-9 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	68
Tablo 4.24	MD-12 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	69
Tablo 4.25	MD-12 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	71
Tablo 4.26	Ca ²⁺ / M ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	72
Tablo 4.27	MD-17 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	74
Tablo 4.28	MD-17 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	76
Tablo 4.29	MD-18 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	77
Tablo 4.30	MD-18 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	79
Tablo 4.31	MD-19 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	80
Tablo 4.32	MD-19 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	82
Tablo 4.33	MD-21 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	83
Tablo 4.34	M ₁ ²⁺ / M ₂ ²⁺ / NH ₄ VO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları	84
Tablo 4.35	MD-22 ve MD-23 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri	87
Tablo 4.36	MD-24 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	88
Tablo 4.37	MD-24 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	90
Tablo 4.38	M ⁺ / H ₃ BO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları	90
Tablo 4.39	MD-25 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	91
Tablo 4.40	MD-25 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	93
Tablo 4.41	M ₁ ²⁺ / M ₂ ²⁺ / H ₃ BO ₃ Sisteminde Yapılan Deneyler	94
Tablo 4.42	MD-30 ve MD-31 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri	96
Tablo 4.43	Ba ²⁺ / P ₂ O ₅ / NH ₄ VO ₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler	97
Tablo 4.44	HT-3 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	98
Tablo 4.45	HT-1, HT-3 ve HT-4 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri	100
Tablo 4.46	HT-2 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	101
Tablo 4.47	HT-2 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	104
Tablo 4.48	Zn ²⁺ / P ₂ O ₅ / NH ₄ VO ₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler	104
Tablo 4.49	HT-8 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	106
Tablo 4.50	Li ²⁺ / P ₂ O ₅ / NH ₄ VO ₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler	106
Tablo 4.51	HT-13 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	107
Tablo 4.52	M ²⁺ / H ₃ BO ₃ / Çözücü Sisteminde Yapılan Deneyler	108
Tablo 4.53	HT-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri	109
Tablo 4.54	HT-14 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	111
Tablo 4.55	HT-15 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri	113

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimin her döneminde gerek bilgi birikimi, gerek tecrübesi ve gerekse yardım severliğiyle hiçbir konuda düşüncelerini benden esirgemeyen, çok kıymetli danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Figen KURTULUŞ' a;

Bilgileri ve deneyimleriyle bana destek olan çok değerli Hocam Doç. Dr. Halil GÜLER' e;

Başım her sıkıştığında çözüm yolu bulmamda bana ışık tutan sevgili Hocam Arş. Gör. Dr. Yasemin TURHAN' a;

BÜTAM' daki çalışma arkadaşlarıma;

Her zaman bir aile ortamıyla bana kucak açan Kimya Bölümüne ve değerli mensuplarına;

Öğrenim hayatımın her aşamasında hep yanımda olan, maddi ve manevi olarak beni desteklemekten hiçbir zaman sıkıntı duymayan, annem ve babama, kardeşim Seda' ya;

Teşekkürü bir borç bilirim.

Balıkesir, 2010

Gülşah Çelik

1. GİRİŞ

1.1 Bor Elementi

Doğada bulunan bor, ^{10}B (% 19.6) ve ^{11}B (% 80.4) olmak üzere iki tane izotop içerir. Bu yüzden izotopik yönden zengin bor bileşikleri üretilebilir ve bunlar spektroskopide ve reaksiyon mekanizması çalışmalarında kullanılabilir. Ayrıca bor atomunun manyetik spin (^{10}B , $S = 3$; ^{11}B = $3/2$) değeri de yapı aydınlatmada oldukça kullanışlıdır. Sıvısının aşındırıcılığı ve yüksek erime noktasından dolayı yüksek saflıkta elementel bor, B, elde etmek son derece zordur. Elementel bor, B_2O_3 bileşiğinin magnezyum ile ayrışması veya erimiş KCl/KF içerisinde KBF_4 ' ün elektrolitik ayrışması ile amorf olarak düşük saflıkta (% 95-98) elde edilebilir. Saf bor elde etmek için kullanılan metotlar, endüstriyel üretimde kullanılamaz, ancak bazı amaçlar için kilogram mertebesindeki uygulamalarda kullanılabilir. Bu metotlar, bor hidrür ve halojenürlerin pirolizine dayanır. En iyi metot; hidrojen atmosferinde, BCl_3 ve BBr_3 bileşiklerinin tantalyum alevinde ısıtılarak ayrıştırılması ile elde edilenidir [1].

Bor atomu, sadece ametal olmasıyla değil (küçük boyutu ve yüksek iyonlaşma entalpisi nedeniyle); aynı zamanda değerlik orbitallerinde az elektron bulundurması bakımından eşsizdir. Ayrıca, çeşitli allotropik yapılarda oldukça karmaşık türler oluşturmaktadır. Tüm bunlara, ikozahedron yapısındaki B_{12} örnek olarak verilebilir. Bu karmaşık yapılar içerisinde en kararlı tür amorf haldeki β -rombohedral (erime noktası yaklaşık olarak $2180\text{ }^\circ\text{C}$) formdur. İkozahedral bir motife dayalı olarak tanımlayabileceğimiz bu yapı, bütün sistemler içerisinde en karmaşık olandır. α -rombohedral form ise bozulmuş kübik sıkı istiflenmiş B_{12} ikozahedral yapısının düzenli halinden oluşur. β -tetrahedral bor, bir tek bor atomuyla bağlı B_{12} ikozahedral tabakalarından oluşur. Ayrıca yapıları tam olarak çözümlenmemiş ama varlıkları kesin olan başka birçok allotrop mevcuttur. α -tetrahedral adındaki form ise gerçek bir allotrop değildir. Bu allotropta, önceleri B_{12}

ikozahedral tabakalarının, B₂ birimiyle bağı bir yapıda olduğu düşünölmüştür, ancak daha sonra bağlantıların C₂ veya N₂ birimlerine dayandığı belirlenmiştir. Kristal bor, inert bir kimyasal yapıda olduğundan sıcak HCl ve HF' den etkilenmez. Sadece çok ince toz haline getirildiğinde sıcak derişik HNO₃ tarafından etkilenir [2].

1.2 Borun Elektronik Yapısı ve Bağlanma

Bor elementinin birinci iyonlaşma potansiyeli, 8.296 eV, oldukça yüksektir. İkinci ve üçüncü iyonlaşma potansiyelleri ise daha yüksektir. Bu nedenle, B³⁺ iyonlarını elde etmek için gereken toplam enerji, çözeltilerdeki iyonların hidrasyonu için gereken enerjiden veya iyonik bileşiklerin sahip olduğu örgü enerjisinden daha fazladır. Bu yüzden, katyon oluşturmak için gerçekleşmesi gereken basit elektron kaybı, çok enerji gerektirdiğinden dolayı bor kimyasında önemli bir yer tutmamaktadır. Ancak, kovalent bağ oluşumu büyük bir öneme sahiptir ve bor bileşikleri, özellikleri ve reaksiyonları ile (özellikle silisyum olmak üzere) genellikle diğer ametallere benzemektedir. 2s²2p¹ şeklindeki elektron dizilimine rağmen, bor her zaman +3 değerlikli olup asla +1 değerlik almaz (Bu yüzden, genellikle, trihalojenürler, trialkiller gibi üç kovalent bağ içeren bileşikleri, aralarında 120⁰ açı bulunan X-B-X bağlarının oluşturduğu üçgen düzlem yapıda bulunurlar). Üçgen düzlem yapıda hibritlenmiş bor atomunun bor kovalent yarıçapı, net bir şekilde tanımlanamamıştır, ancak 0.85 ve 0.90 Å değerleri arasında olduğu tahmin edilmektedir. Birçok türde bulunan B-X bağlarında belirgin bir kısalma gözlemlenmiştir. Örneğin; B-F, B-Cl ve B-Br bağlarının tahmin edilen uzunlukları sırasıyla 1.52, 1.87 ve 1.99 Å değerlerindedir; halbuki bu trihalojenürlerin gerçek bağ uzunlukları 1.310, 1.75 ve 1.87 Å olarak ölçölmüştür. Bor bağlarının kısalığından sorumlu üç faktör aşağıda verilmiştir [2]:

1. Halojenlerin dolu $p\pi$ orbitallerini kullanarak $p\pi$ - $p\pi$ bağları oluşumu ve bor atomunda boş $p\pi$ orbitallerinin varlığı söz konusudur. Bu faktör muhtemelen BF₃ molekülünde bağın kısalmasına neden olan en önemli etkendir.

2. B-X bağları, özellikle B-F ve B-O bağları, büyük elektronegatiflik farkından kaynaklanan iyonik-kovalent rezonans sonucu kısaldır.
3. Bor atomunun eksik oktet halinden dolayı, bağlanmaya katılmayan elektronlar arasındaki itme normalden az olabilir. Bu bağ yapan atomların daha fazla katkı yapmasına neden olur.

Elementel bor, metaller ve ametaller arasında bulunan sınır özellikler gösterir. Metalik iletkenliğe sahip olmayıp, yarı iletken özellik gösterir. Bu yüzden kimyasal olarak ametal sınıfındadır. Genelde, bor kimyası, alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan ziyade silisyuma daha çok benzemektedir.

1.3 Bor Oksijen Bileşikleri

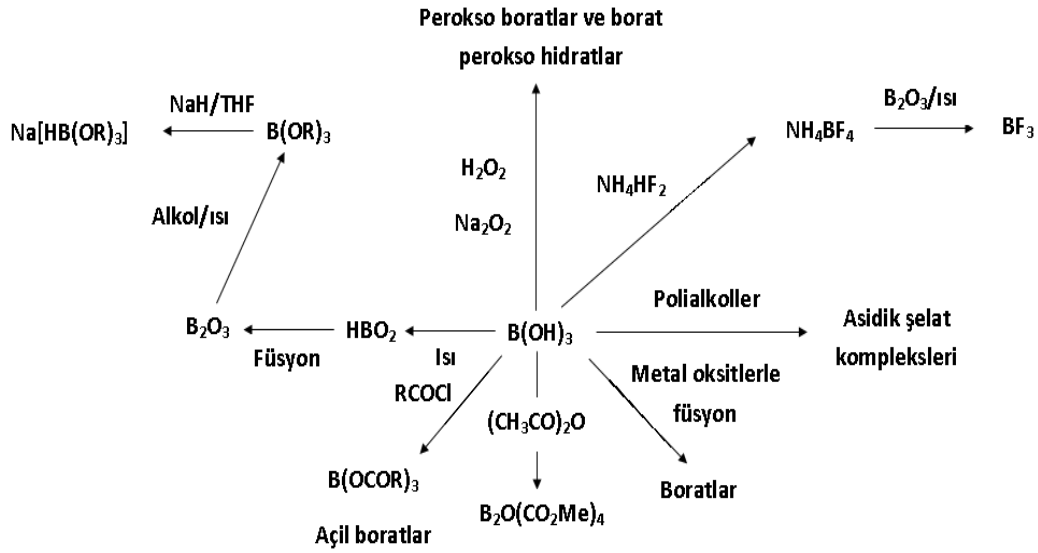
Oksijen içeren bor bileşikleri, elementin doğal olarak var olan bütün türlerini kapsayan bor bileşiklerinin en önemlileri arasındadır. Bu tür bileşiklerin yapıları, çoğunlukla trigonal BO_3 birimlerini ve az da olsa tetragonal BO_4 birimlerini içerir. B-O bağ enerjisi 560-790 kJ değerleri arasındadır [3].

1.3.1 Bor Oksitler

Başlıca oksit olan B_2O_3 , borik asitin yanması sonucu elde edilir. Genellikle cam şeklinde olduğu için kristalize edilmesi çok zordur. Bu camsı yapının, oksijen köprüleriyle bağlı B_3O_3 birimlerinin rastgele yönelmesi ile olduğu düşünülmektedir. B_2O_3 bileşiği asidik yapıdadır, $B(OH)_3$ vermek üzere su ile reaksiyona girer ve ısıtıldığında borat camları oluşturarak birçok metal oksitte çözünür. Hem cam haldeki hem de kristal yapıdaki maddeler, zayıf B-O bağlarıyla bağlı, üçgen düzlem şeklindeki sonsuz BO_3 zincirlerinden oluşur. Tahminen B-B bağlarını içeren bir oksit (B_2O_2), 1300 °C’ de elementel bor ile B_2O_3 türlerinin reaksiyona girmesiyle elde edilir. $B_2(OR)_4$ türü alkoksitlerin hidrolizi ile $B_2(OH)_4$ elde edilir ve bu bileşiğin 250 °C’ de hidrolizi ile $(BO)_x$ oluşur [2].

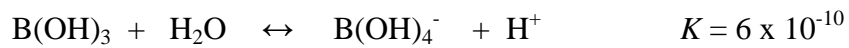
1.3.2 Borik Asit ve Çözeltide Borat İyonları

Bor halojenür, hidrür ve benzerlerinin hidrolizi sonucu borik asit ve tuzları oluşur. Bu asit, genellikle borakstan elde edilir ve beyaz iğne şeklindeki kristaller halindedir. Bu kristaller, B(OH)₃ birimlerinin, hidrojen bağlarıyla bağlanması sonucu, yaklaşık olarak hegzagonal simetriye sahip olan sonsuz tabakalardan oluşur. Tabakalar arasındaki 3.18 Å değerindeki mesafe, temel molekül ayrışmasından sorumludur. Borik asidin bazı reaksiyonları Şekil 1.1’ de verilmiştir [2].



Şekil 1.1 Borik Asidin Bazı Reaksiyonları

Borik asit, suda ısı alarak, orta derecede çözündüğü için, sıcaklık ile çözünürlüğü belirgin şekilde artar. Oldukça zayıf bir asittir ve özellikle proton verici olarak değil; OH⁻ alıcısı yani Lewis asidi olarak monobazik asidik karakterdedir [2]:

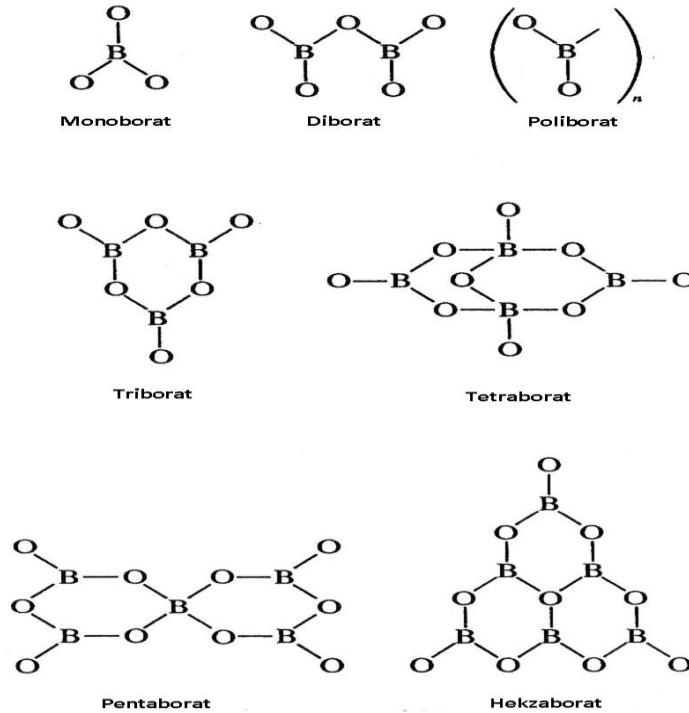


B(OH)₄⁻ iyonu, çeşitli madensel tuzlar meydana getirebilir. Özellikle 0.25 M’ dan düşük konsantrasyonlarda sadece tek çekirdekli B(OH)₃ ve B(OH)₄⁻ iyonları mevcuttur. Borik asit-borat tampon çözeltisi pH standart çözeltisi olarak kullanılır ve bu tampon sistemi doğal sulu sistemlerin ve deterjanların etken maddesini oluşturur [3].

1.3.3 Kristal Boratlar

Birçok borat, genellikle hidrate şekilde doğal olarak oluşur. Susuz boratlar, borik asit ve metal oksitlerin birlikte sinterleştirilmesi ile elde edilebilir ve hidrate boratlar sulu çözeltilerinden kristallendirilebilirler. Boratların stokiyometrisi, örneğin; $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, CaB_2O_4 ve $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, oksijen atomlarının oluşturduğu BO_3 ve/veya BO_4 birimlerinin bağlanması ile oluşmuş halkalı veya doğrusal anyonların yapısı hakkında çok az bilgi verir. Cam oluşumunda yapısal ve daha çok fiziksel olarak benzer olan boratların yapılarının belirlenmesindeki temel ilkeler, silikatlar için olanlara benzerdirler [4].

Kristal boratların yaygın olarak bilinen yapısal birimleri Şekil 1.2' de verilmiştir. Bu iskelet birimleri, çeşitli derecelerde protonlanabilir ve bir veya daha çok bor atomu trigonal yapıdan ziyade tetragonal yapı oluşturmak için yapılarına OH^- iyonu ilave edebilir. En farklı borat anyonu iki BO_3 üçgeniyle bağlı iki tetraborat birimi içeren $\text{B}_{10}\text{O}_{12}^{2-}$ (Şekil 1.2) iyonudur [2].



Şekil 1.2 Kristal Boratlarda Bulunan Yaygın Yapısal Birimler

BO_3^{3-} ve $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ iyonları ve sonsuz zincir şeklindeki $(\text{BO}_2)_n^{n-}$ gibi susuz boratlar, oksijen atomlarının paylaşımıyla oluşmuş olan $\text{B}_6\text{O}_{12}^{6-}$ ve $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ ağları kadar yaygındırlar [5]

Hidrate boratlar, kristallerinde polianyonlar da içerirler, ancak bilinen bütün polianyonlar bu tür çözeltilerde var olamaz; sadece bu içerikte bir veya daha fazla BO_4 grubu kararlı olabilir. Bu yapıların önemli özellikleri aşağıda verilmiştir [2]:

1. Hem trigonal BO_3 hem de tetragonal BO_4 grupları mevcuttur, toplam bor atomlarını oluşturan bor anyonlarının yük oranı toplam BO_4 oranı ile eşdeğerdir. Bu yüzden $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiği bir tane BO_4 grubu ve dört tane BO_3 grubu içerirken; $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği dört tane BO_4 grubu ve bir tane BO_3 grubu içerir.
2. Temel yapı, kararlılığı bir veya iki BO_4 grubunun varlığına dayanan altı atomlu boroksin (altı adet B_3O_3 ' ten oluşur) halkasıdır. BO_4 gruplarını içermeyen metaborat ($\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$) ve metaborik asit, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$, gibi bileşikler, çabucak hidrolize olurlar ve gerçek yapılarını kaybederler. Bazı kompleks boratlar, çözeltilerinden çöktürülebilirler veya kristallendirilebilirler, ancak bu durum anyonların çözeltide meydana geldiklerinin bir kanıtı değildir. Çünkü kristallenme sürecinde daha küçük anyonlar birleşerek bu kompleks anyonları oluşturmuş olabilirler.
3. Diğer farklı ve zincir-polimer anyonlar, köşe paylaşımli tetrahedral bor atomlarının iki veya daha fazla halkalarının bağlanması ile veya bazı durumlarda dehidrasyon ile oluşabilir.

En çok bilinen hidrate triborat anyonu olan $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ iyonu, çoğunlukla Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları ile birlikte bulunur. Bu iyon $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ iyonu ile benzerlikler gösterir. $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ iyonu (Şekil1.3(b)), boraksta, birçok tetraborat ve oktaborat olarak adlandırılan $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}\text{B}_8\text{O}_{10}$ tipinde bileşiklerde bulunur [2].

1.4 Bor Minerali Kullanım Alanları

Bor mineralleri bazı sanayi sektörlerinde ham haliyle kullanılır. Minerallerin saflaştırılıp kullanılması ise sanayide daha çok gerçekleşen bir uygulamadır. Bor mineralinin başlıca kullanım alanları; inşaat ve çimento sektörü, cam elyafı, ahşap koruma, yangın önleyici ve geciktiriciler, nükleer santraller, metalurji, otomobil hava yastıkları ve antrifizleri, sağlık sektörü, uzay araçları, atık temizleme, katı yakıtlar ve hücre yakıtları, enerji üretimi ve ısı depolama, fiber optikler, kozmetik sektörü, kauçuk ve plastik sanayi, fotoğrafçılık, patlayıcı maddeler, zımpara ve aşındırıcılar, manyetik cihazlar ve ileri teknoloji araştırmalarıdır [6].

1.5 Vanadyum Elementi ve Özellikleri

Vanadyum metali ilk olarak 1801 yılında Andres Manuel del Rio tarafından keşfedilmiştir [7].

Vanadyum çelik parlaklığında, gri renkte olan bir metaldir. Atom numarası 23 atom ağırlığı 50.95 ve özgül ağırlığı 6.1 g/cm^3 tür. $1710 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de erir ve $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de kaynar. Elektron düzeni $[\text{Ar}] 3d^34s^2$ şeklinde olup, bileşiklerinde 2+, 3+, 4+ ve 5+ değerliklerini alabilmektedir. Metalik vanadyum havada karardır ve seyreltik asit veya bazların çoğundan etkilenmez. Saf metal soğukta işlenebilecek yumuşaklıktadır ve işlendiğinde de gerilme direnci artar. Az miktarlardaki oksijen, azot veya karbon varlığında metal oldukça sertleşir [8].

Vanadyum, doğada yaklaşık olarak % 0.02 oranında bulunmaktadır. Oldukça yaygın olarak bulunmasına rağmen çok az sayıda konsantre vanadyum yatağı mevcuttur [9]. Başlıca vanadyum mineralleri şunlardır: vanadinit- $\text{Pb}_5(\text{VO})_4\text{Cl}$, patronit- VS_4 , deselemite- $\text{Pb}(\text{Zn,Cu})\cdot\text{VO}_4\text{OH}$, karnotit- $\text{KCa}_2(\text{UO}_4)(\text{VO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve kosceelit (Vanadyum ihtiva eden muskovit olarak da bilinir) [10,11].

Vanadyum mineralinin NaCl veya Na₂CO₃ ile 850 °C’ de reaksiyonu sonucunda elde edilen NaVO₃ bileşiği su içerisinde çözünür. Çözelti kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilerek V₂O₅ elde edilir. Bu oksidin kalsiyum ile indirgenmesi ile elementel V elde edilir. Diğer bir yöntem VCl₅ bileşiğinin hidrojen gazı veya magnezyum ile indirgenmesi sonucu elementel V eldesine dayanır [7].

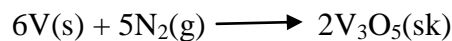
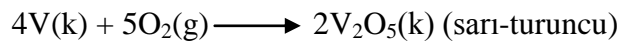
Tabiatta çok dağılmış olarak bulunması biyolojik öneminin olduğunu gösterir. Mesela, deniz hıyarı gibi bazı deniz yaratıklarının kanında mevcuttur. Deniz suyunda 100 ton su başına 0.3 gram vanadyum bulunur [8]. Vanadyum (deniz üzümü, gömlekliler ve en az bir mantar türü olmak üzere [12]) yaşıyan bazı organizmaların bünyesinde de belirlenmiş, fakat işlevi tam olarak aydınlatılamamıştır [13]. Vanadyum türlerinin doğasında da belirsizlikler vardır ve vanadyum karmaşık matrislerde, [VO(H₂O)₅]²⁺ gibi iyonlardan daha baskın şekilde bulunabilir [14].

Vanadyum tenörü yatağın tipine göre değişiklikler göstermektedir. Dünyanın en büyük vanadyum kaynağı olan vanadyumlu titanomanyetit yataklarında V₂O₅ tenörü genellikle % 0.2- 1.1 arasında değişmektedir. Vanadyumun yan ürün olarak elde edildiği diğer yataklarda tenör, genellikle % 1’ den düşüktür [10].

1.6 Vanadyumun Reaksiyonları

1.6.1 Hava ile Reaksiyonu

Vanadyum metali normal sıcaklıklarda havadan etkilenmez. Isıtmaya bağlı olarak oksijen ve azot ile reaksiyon verir [15].

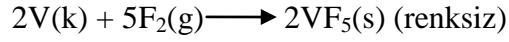


1.6.2 Su ile Reaksiyonu

Vanadyum metalinin yüzeyi ince bir tabaka halinde oksit ile kaplandığı için normal koşullar altında su ile reaksiyon vermez [15].

1.6.3 Halojenler ile Reaksiyonu

Vanadyum metalinin flor ile gerçekleştirdiği reaksiyon aşağıdaki gibidir [15].



1.6.4 Baz ile Reaksiyonu

Vanadyum metali eritilmiş alkali çözeltilerine karşı dirençlidir. Bu yüzden reaksiyon vermez [15].

1.7 Vanadyum Bileşikleri

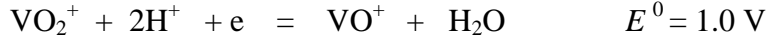
1.7.1 Vanadyum(V) Oksit

Vanadyum oksitler, sadece vanadyumun yapısındaki çok yönlülük [16-21] ile değil; aynı zamanda araya girme [22-25], iyon değişimi [26], soğurma [26], manyetik [27-29], katot [30,31] ve lineer olmayan optik [32] özelliklerinden dolayı oldukça çok ilgi çekmektedir. Vanadat bileşiklerinde, vanadyum iyonunun 3, 4, 5 ve 6 değerleri gibi pek çok farklı koordinasyon yaptığı gözlemlenmiştir [16-21,33].

Vanadyum (V) oksit, daha düşük değerlikli oksitlerinin, parçacıklara ayrılmış elementel V ile aşırı oksijen atmosferinde yakılması sonucu elde edilir. Klasik metot, amonyum metavanadat' ın ısıtılması ile elde edilmesine dayanır [34];

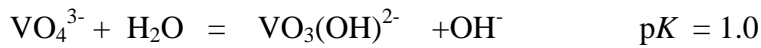


Böylece yaklaşık 650 °C' de eriyen ve soğutulduğunda rombik iğne şeklinde kristaller oluşturan turuncu bir toz elde edilir. NH_4VO_3 çözeltisine seyreltik H_2SO_4 eklendiğinde, tuğla kırmızısı renğinde V_2O_5 çökeleğini meydana gelir. Bu, suda ihmal edilebilecek derecede (yaklaşık 0.007 g L^{-1}) asidik soluk sarı renkli bir çözelti verir. V_2O_5 esas olarak asidiktir, bundan dolayı bazlarda kolayca çözünür. Ancak asitlerde de çözünür. V^{5+} türlerinin oldukça güçlü oksitleyici etkiye sahip olduğunu, V_2O_5 bileşiği hidroklorik asit içerisinde çözüldüğünde klorür gazının açığa çıkması sonucu V^{4+} katyonunun oluşumu gösterir. Bu oksit sıcak sülfürik asit tarafından da etkilenebilir. Aşağıda tahmin edilen standart potansiyel verilmiştir [34]:

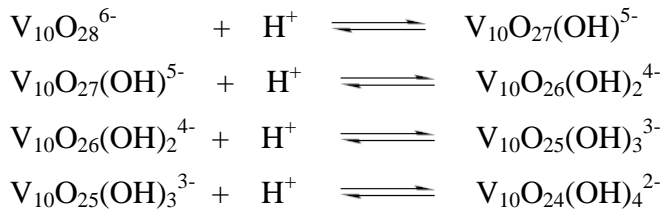


1.7.2 Vanadatlar

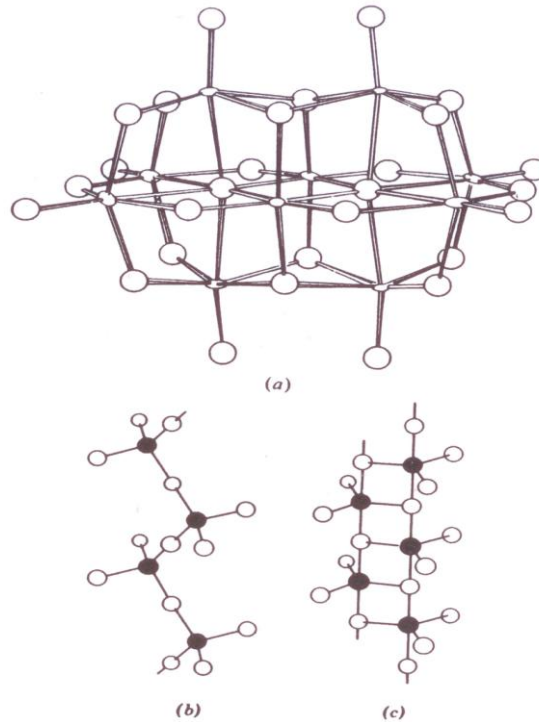
Vanadyum pentaoksit, sodyum hidroksit çözeltisinde ve aşırı bazik ortamda ($\text{pH} > 13$) çözüldüğünde ortamda bulunan temel iyon VO_4^{3-} dir. Baziklik azaltıldığında, bir dizi karmaşık reaksiyonlar meydana gelir. İlk olarak protonlanmış bir tür oluşur [34]:



Sonra bu yapı iki çekirdekli hale dönüşür ve sonuçta pH ve konsantrasyona bağlı olarak daha farklı tür kompleksler meydana gelir. pH 2-6 aralığında olduğunda ortamdaki başlıca tür, çeşitli protonlanmış türleri var olan turuncu renkli dekavanadat iyonudur [34].



$V_{10}O_{24}(OH)_4^{2-}$ iyonu oldukça kararsızdır ve asit ilavesi ile hızlıca dioksovanadyum (VO_2^+) iyonuna dönüşür. Ancak bazik ortamda $V_{10}O_{28}$ yapısının parçalanması oldukça güçtür. Dekavanadat iyonunun birçok tuzu, örneğin $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 10 H_2O$ ve $(EtC_5H_4NH)_4[V_{10}O_{28}H_2]$ [35], Şekil 1.3' te verildiği gibi kristalize yapıdadır. Bu yapı 10 tane oktahedral yapıdaki VO_6 biriminden meydana gelir. Spektroskopik çalışmalar (Raman ^{17}O ve ^{51}V NMR), bu yapının çözelti ortamında var olduğunu kanıtlamıştır [34].



Şekil 1.3 a) Dekavanadat $V_{10}O_{28}^{6-}$, b) KVO_3 ve c) $KVO_3 \cdot H_2O$

Bilinen daha birçok vanadat türü mevcuttur. Metavanadatlar, MVO_3 ($M= NH_4, K, Rb$ ve Cs) izomorfurlar ve muazzam şekilde köşeleri paylaşılmış bir tetrahedral VO_4 yapısına (Şekil 1.3(b)) sahiptirler [36]. Aynı zamanda çift şapkalı yapıdaki $PV_{14}O_{42}^{9-}$ gibi karışık polivanadatlarda mevcuttur [37]. Serbest hidrate aside sahip olan $PV_{14}O_{36}^{7-}$ [38] ve $Mo_4V_8O_{36}^{8-}$ ve $Mo_8V_5O_{40}^{7-}$ gibi Mo-V karışımları da vardır [39].

1.8 Vanadyumun Kullanım Alanları

Vanadyumun en çok çelik endüstrisinde tüketilmektedir. Otomobil endüstrisi, uzay araçları ve uçak sanayinde titanyumlu alaşımlarla birlikte vanadyum kullanılmaktadır. Son zamanlarda ABD’ de kıyı ötesi petrol sondajları borularında vanadyumlu alaşımlar kullanılmaya başlanmıştır. Rusya’ da yüksek basınçlı gaz borularının yapımında kullanılan, ancak giderek bu alanda tüketimi azalan vanadyum alaşımları, karbon ve manganlı diğer alaşımların paslanmaya karşı direncini artırdığı için özel boru (denizaltı) yapımında kullanılmaya devam edilmektedir. Vanadyumun gelişen son kullanım alanları ise; gözlük camları ve büyük bina camlarının ultraviyole ışıklara karşı filtrasyonu ve A vitamini tabletlerin yapımı (katalizör) olarak sayılabilir. ABD’ de tüketilen vanadyumun ürün olarak % 88’ i çelik üretiminde, % 12’ si diğer alanlarda (demir dışı alaşımlar, pik demir, kimyasallar ve katalizör) kullanılmaktadır. Yine ABD’ de kullanım alanları itibari ile makine ve alet imalatındaki oran % 25, inşaat ve konstrüksiyon alanında % 21, ulaşım sektöründe % 32 ve diğer alanlarda % 22’ dir [9].

Vanadyum üretiminin % 90’ dan fazlası demir ve çelik alaşımlarında kullanılır. Yapı çelikleri % 0.03-0.2 arasında vanadyum içerirler. Bu az orandaki vanadyum ilavesi çeliklerin mekanik özelliklerini iyileştirir. Nitekim vanadyum çelikleri özel yerlerde mesela lokomotif konstrüksiyonlarında, uçak motorlarının parçalarında, yay ve dişlilerde vs. kullanılır. % 4 kadar vanadyum içeren çelikler, alet çelikleridir. Bunların sertlik, dayanıklılık ve sağlamlıkları yüksektir. Kimya endüstrisinde vanadyum bileşikleri katalizör olarak kullanılırlar. Mesela naftalinin oksidasyonla fitalitik anhidrite dönüştürülmesinde ve benzer reaksiyonlarda, aynı zamanda amonyağın nitrik aside oksitlenmesinde kullanılır. V_2O_5 bileşiği, sülfürik asit üretiminde, kükürt dioksitten kükürt trioksit elde edilmesinde katalizör olarak geniş çapta kullanılmaktadır. Vanadyum tuzları fotoğrafçılıkta, boya olarak seramiklerde, renk verici olarak cam sanayinde ve ultraviyole ışınlarının geçişini engelleyici olarak kullanılırlar. Mürekkep yapımında kullanılan az miktardaki vanadyum bileşikleri mürekkebe çabuk kuruma özelliği verir [8].

VO₄ grubu, ATP' deki terminal fosfat bağlarını bölen enzimler hariç, çok güçlü bir inhibitördür. Vanadyum iyonunun, ayrılma reaksiyonunun geçiş basamağında benzer bir rol oynadığına inanılmaktadır. Dynein, vanadat tarafından inhibitasyona oldukça duyarlıdır, aksine kinesin nispeten duyarsızdır. Benzer şekilde tirozin kinazlar vanadata duyarlı iken; serin/treonin kinazlar duyarsızdır [40].

1.8.1 Vanadat Lazerler

Vanadat lazerler terimi, genellikle neodyum kaplı vanadat kristalleri için kullanılır. Özellikle bunlar itriyum vanadat (Nd:YVO₄), gadolinyum vanadat (Nd:GdVO₄) ve lutenyum vanadat (Nd:LuVO₄) bileşiklerini içerir. Bu vanadatlar aynı zamanda ortovanadatlar olarak da adlandırılır. Bu tür maddeler uzun zamandır bilinmektedir, ancak sadece son birkaç yıldır popüler olmuşlardır. Çünkü bunları yüksek optik kaliteyi yakalayabilecek ölçüde büyütme çok zordur. Kristal büyütme sürecinin dışında, küçük kristallerinde kullanılabildiği diod pompalamadaki avantajından dolayı bu bileşiklere olan ilgi artmıştır [41].

1.9 Fosfor Elementi, Fosfatlar ve Özellikleri

'Fosfor (P), canlı bünyeleri oluşturan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve oksijen (O) gibi önemli bir maddedir. Metalik olmayan bu elementin atom numarası 15 olup, periyodik tablonun 5. grubunda yer alır. Doğada asla serbest olarak değil, fosforik asidin tuzları ve esterleri halinde bulunur' [42, s.150-158].

'Fosfat literatüründe çok sık kullanılan fosfat kayası ifadesi, belirli bir bileşimi olmayan ama fosfat içeren bileşikleri kapsar' [42, s.150-158].

'Ticari alanda fosfat cevherinin veya mahsulünün değerlendirilmesi için baz olarak P₂O₅ yüzdesi kabul edilmiştir' [42, s.150-158].

'Yerkabuğunda yüzlerce bileşik halinde bulunan fosfatları en önemli oranda içerenlerin apatit mineralidir. Diğerleri ise monatiz ve piromorfittir' [42, s.150-158].

'Fosfat daha önceki yüzyıllarda çok önemli değilken, dünya nüfusunun aşırı artması ile hayvan ve bitki varlığının güçlendirilmesi zorunluluğu karşısında, son

yüzyılda hızla değer kazanmıştır. Nitekim yılda üretilen 150 milyon tona yakın fosfatın üçte biri kadarı yer değiştirmek suretiyle dünya piyasalarında pazarlanmakta; böylece satış sektöründe demirden ve taş kömüründen sonra üçüncü sırada yer almaktadır' [42, s.150-158].

'Dünya fosfat cevherinin en geniş şekilde yer aldığı bölge Kuzey Afrika' dır. Fas, Tunus, Mısır, Batı Sahra ve Cezayir kuşağında belirlenmiş olan rezerv, dünya rezervinin % 50' sini meydana getirir. Bunu Asya ve Amerika takip eder' [42, s.150-158].

'Türkiye fosfatça hiç zengin değildir; ihtiyacının büyük bölümünü ithal etmek sureti ile karşılamaktadır' [42, s.150-158].

'Fosfat cevherleri birkaç şekilde teşekkül eder. En önemlisi denizlerde oluşanlardır; dünya rezervinin % 75' ini meydana getirirler. Diğer türlerin toplamı % 25' i geçmez.' [42, s.150-158].

1.10 Apatitler

'Apatiti meydana getiren fosfor elementi yer kabuğunda % 0.081 oranında mevcut olmak suretiyle, miktar yönünden doğada ikinci sırayı alır. Canlıların bünyesinde karbon, hidrojen, oksijen ve azot ölçüsünde bir değer taşıyarak % 1' in üstünde bulunmakta; böylece organik alanda da önemli yer tutmaktadır' [42, s.144-147].

'Fosfor elementinin en önemli minerali apatittir. Genel formülü $A_5(BO_4).X$ olup, A, çoğunlukla kalsiyum ve kurşunu; B, fosforu, vanadyumu ve/veya arseniği; X ise klor, flor veya hidroksiti temsil eder' [42, s.144-147].

'Doğada bulunan ve ticari açıdan en önemli apatit minerali flor-apatittir. Bunu klor-apatit, hidroksi apatit ve karbonatlı apatit takip eder. Adı geçen apatit türleri değişik renklerde görünmekte ise de en çok bulunanı yeşildir. Doğada bağımsız kütleler, yumrular veya donuk renkli kristal yığınları halindedirler. Sertlikleri 5 olduğu halde, 7-9 sertlikteki kıymetli taşların diğer bütün özelliklerini taşırlar. Kristalleri parlak ve temiz yüzeylidir; ancak çabuk kırılırlar' [42, s.144-147].

'Apatit türlerinin yoğunlukları, içerdikleri farklı elementlere göre çok az değişmektedir. Ama hepsi aynı hegzagonal sistemde kristallenir. Mineralleri mağmatik, metaformik ve sedimanter kayaların bünyelerinde, çok az da olsa mevcuttur' [42, s.144-147].

'Apatit mineralinin oluşumuna gelince, sıcaklığın 1400 °C' nin altına düşmesini takiben, demir oksitlerle birlikte fosforun magmadan ayrışmasıyla yani mağmadan itilmesiyle başlar. Bu suretle çevre kayaların içine zorlanarak itilen fosfor veya zengin fosforlu magma, orada esas veya tali mineral olarak apatiti meydana getirir. Genellikle hematit ve manyetitle bir arada bulunan flor-apatit bu

türde meydana gelir. Komşu kayaçlar ise siyenit, kuvarsdiorit ve/veya bunların porfirleridir [42, s.144-147].

'Apatit cevheri en yaygın şekilde gübre üretiminde kullanılır. Bunu fosforik asit üretimi takip eder [42, s.144-147].

Kalsiyum hidroksi apatit [Hap; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], organik bileşikler için yüksek kararlılık ve afiniteye sahiptir. Ayrıca bir çok biyoseramik alanındaki; katalizör, adsorbent vb kullanımlarından dolayı ilgi çekicidir. Hap, kristal yapısı ve kimyasal kompozisyonundan dolayı, diğer katyon ve anyonlardan tarafından kalsiyum ve fosfat iyonlarının süstitüsyonları için yüksek kapasite sergilemektedir [43]. Vanadyum türleri, redoks potansiyeli ve Lewis asidik özellikleri itibariyle kendilerine özgü karakterde oldukları için, fosfat yerine vanadat'ın bağlanmasının, yüksek aktif oksidasyon katalizör ve eşsiz asit-baz katalizörü özelliğinde olacağı düşünülmektedir [44].

1.11 Yüksek Sıcaklık Katı Hal Sentezi

Katıları hazırlamak için en basit ve yaygın yöntem olan yüksek sıcaklık katı hal sentez yönteminde, istenilen ürüne ulaşmak için uçucu olmayan en az iki katı madde birlikte ısıtılır. Bu metot, hem endüstride hem de laboratuarlarda geniş çaplı bir kullanım alanı bulmaktadır. Metal oksitler, sülfürler, nitritler, alüminasilikatlar ve diğer birçok türün sentezinde kullanılabilir. Yaygın kullanımına rağmen yüksek sıcaklık katı-hal sentez yönteminin dezavantajları da mevcuttur. Genellikle 500-2000 °C aralığında yüksek sıcaklık gereksinimi ve bu gereksinim dolayısıyla yüksek enerji tüketimi söz konusudur. Bunun nedeni, ikili iyonik bileşiklerin, iyonun boyutu ve yüküne göre 4' ten 12' ye kadar değişen yüksek koordinasyon numaralarına sahip olması nedeniyle örgü enerjisini karşılamanın çok zor olmasıdır. Ayrıca böylesi yüksek sıcaklıklarda, istenen bileşik kararsız olabilir veya bozunabilir. Bu tür reaksiyonlar yavaştır ve sıcaklığı arttırma hızı, iyonların difüzyon oranını arttırır. Genellikle katılar, erime noktalarına kadar ısıtılamadıklarından reaksiyonlar katı-halde meydana gelir. Katı-hal reaksiyonları, sadece iki katının ara yüzeyinde gerçekleşir ve hemen yüzey tabakası reaksiyona girer. Reaksiyon, reaktanlar ara yüzeye girdiği sürece devam eder. Sıcaklığı arttırmak, ara yüzdeki reaksiyona

olanak sağlar ve difüzyon, oda sıcaklığına göre daha hızlı meydana gelmiş olur. En önemli kural katıyı, erime noktasının iki-üç katı sıcaklığa ısıtarak uygun bir reaksiyon zamanı sağlamaktır. Buna rağmen, difüzyon, sınırlayıcı basamaktır. Bu yüzden, başlangıç maddelerinin küçük tanecik boyutuna getirilmesi önemlidir ve iyi homojenize edilmiş karışım yüzey temas alanını artırır ve reaktanların nüfuz etmesi gereken mesafeyi kısaltır [45].

Küçük taneciklerin homojen karışımını elde etmek için reaktanları öğütme işlemi oldukça gereklidir. Bir kristalin yüzeyinin bir diğeriyle teması, hidrolik bir pres ile toz karışımı pelet haline getirmekle artırılabilir. Genellikle, reaksiyon karışımı, ısıtma süreci boyunca birkaç kez alınarak, yeni yüzeyler oluşturup reaksiyon hızını arttırmak için tekrar homojenize edilir [45].

1.12 Mikrodalga Enerjiyle Sentez

Mikrodalga enerji; 300 MHz ile 300 GHz aralığında frekansa sahip iyonize olmamış elektromanyetik radyasyondur. Metalik bir levha benzeri aynadan yansıyan mikrodalgalar, dielektrik ara yüzeyde kırılır ve parabolik yansıtıcı ile odaklanır. Mikrodalga enerji belli bir frekansta yüzdelik bir dönüşüm verimiyle elektrik enerjisinden elde edilir. Mikrodalgalar; görünür, ultraviyole gibi elektromanyetik enerji şekillerinden daha yüksek dalga boylarına ve daha düşük enerji miktarına sahiptirler. Mikrodalga enerji; ısıtma, kurutma, liç işlemi, kavurma, ergitme, oksitli minerallerin karbotermik redüksiyonu gibi işlemlerin uygulanmasında kullanılır [46].

Seramik malzemelerde ise mikrodalga enerjisi; sentezleme, kurutma, kalsinasyon ve sinterleme vb gibi işlemler için kullanılır. Endüstriyel işlemler için mikrodalga ısıtma; işlem zamanını azaltması ve düşük enerji maliyetinden dolayı tercih edilmektedir [47].

Mikrodalga ısıtmada numunenin ısınması iç kısımda sağlandığı için geleneksel ısıtmadan farklıdır. Bu yüzden mikrodalga ile ısıtılan numunenin sıcaklık nüvesi daha yüksektir. Ayrıca sıcaklık üniform olarak dağıldığı için termal

gerilmeler numunede azalmaktadır. Mikrodalga ısıtma ile elde edilen termal değişimler, geleneksel ısıtma ile elde edilen termal değişimlerin karşıtıdır [48].

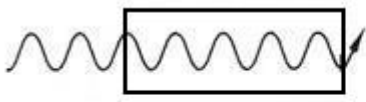

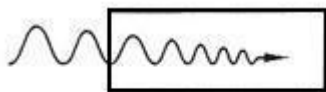

Mikrodalğanın başlangıçta gıda, kimya ve kağıt sanayisine yönelik araştırma ve uygulamaları söz konusuken daha sonraları cevher hazırlama ve metalurji sanayinde de kullanılması önerilmeye başlanmıştır. Mikrodalga ile ısıtma, numunenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji formunda olduğu için klasik ısıtmadan farklıdır. Klasik ısıtma sistemleri taşınım (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve yayılma gibi standart ısı transfer mekanizmasından geçerek numuneyi dışarıdan ısıtırken, mikrodalga ile ısıtma seçimli ve matristeki bazı fazların diğerlerinden çok daha hızlı ısınabilmesi avantajına sahiptir. Bu avantajlar ise mikrodalga enerjinin cevher/kömür hazırlama ve ekstraktif metalurji endüstrisinde kullanımını teşvik etmektedir [49,50].

Malzeme proseslerinde mikrodalga kullanımındaki ana problem ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin zorluğudur. Sonuçlar birçok faktörden etkilenebilir. Bu faktörler; nem içeriği, proses süresince dielektrik özelliklerdeki değişiklikler, sıcaklık ölçümleriyle elektromanyetik girişim, numune boyutu ve geometrisi, fırın boşluğunda numunenin yerleşimi olarak sayılabilir. Buna rağmen avantajlarının çokluğu mikrodalga enerjinin geleneksel endüstriyel uygulamaların yerine geçmesini sağlayabilir. Geçtiğimiz yıllarda metalurjik proseslerde mikrodalga kullanımı ile ilgili kapsamlı araştırmalar yapılmıştır [50].

1.12.1. Malzemelerin Mikrodalga İle Etkileşimi

Mikrodalgalar, iyonik parçacıkların göçü veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler harekete neden olurlar. Mikrodalgalar malzeme tipine bağlı olarak yansıma, absorbe etme veya geçirimli olabilirler ve optik kurallara uyum gösterirler. İyonik iletim uygulanan elektromanyetik alandaki çözünen veya titreşen iyonların göç etmesini, dipol rotasyon ise polarize olmuş moleküllerin bir düzene (hizaya) sokulmasını ifade etmektedir [48,49].

Metaller saydam olmadıkları için mikrodalgalar yüzeyden yansıma yaparlar. Bu nedenle metalleri mikrodalga ile ısıtamayız. Genelde metaller yüksek iletkenliğe sahiptir ve iyi yansıtıcılardır. Dielektrik özelliğe sahip olan seramik malzemelerden mikrodalgalar seçimli olarak geçer. Bu nedenle seramikler yalıtıkandırlar ve mikrodalga fırında malzemenin ısıtılmasını desteklemek için kullanılırlar. Belli bir kritik sıcaklığın üzerine çıktığı zaman bu malzemeler mikrodalgadan daha fazla etkilenerek absorbe ederler. İletkenlik ve fiber oluşumunu sağlayan mağnetik fazların eklenmesiyle oluşan geçirimli seramikler ile mikrodalgaların absorpsiyonu daha hızlı olur. Mikrodalga enerjiyi mükemmel absorbe edebilen bu malzemeler kolaylıkla ısıtılırlar (Şekil 1.4).

	Malzeme Tipi	Mikrodalganın Nüfuz Etmesi
	Geçirimli (düşük dielektrik kaybı)	Toplam Geçirim
	Saydam Olmayan (kondüktör, metaller)	Yok (yansıma olmuş)
	Absorbe Edilme (kayıpsız dielektrik)	Kısmen Toplam Geçirim
	Absorbe Edilme (karıştırılmış)	Kısmen Toplam Geçirim

Şekil 1.4 Malzemelerin Mikrodalga ile Etkileşimi [46,47]

Mikrodalga enerji kaybının iki önemli mekanizması, iyonik iletim ve polar rotasyondur. Buna göre dielektrik sabiti ve dielektrik kaybının oranı malzemenin harcama (tükenme) faktörünü verir. Dielektrik sabiti, malzemenin mikrodalga enerjisinin iç kısımdan geçmesi sırasında absorbe etme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kayıp faktörü ise giren mikrodalga enerjinin malzeme içerisinde ısı olarak

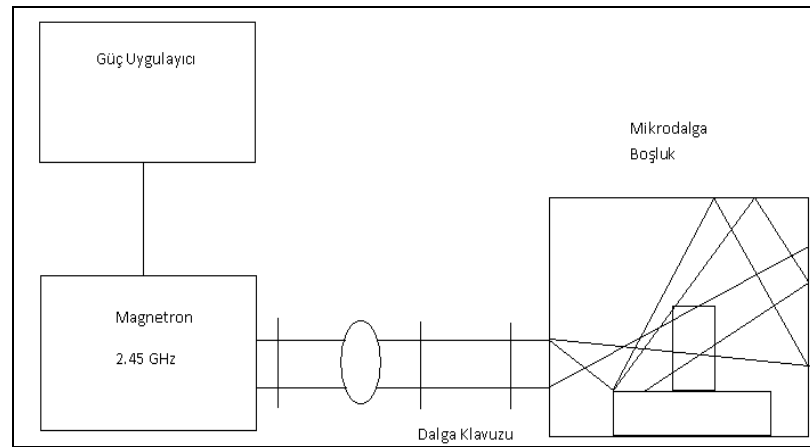
tüketilmesiyle kayıp olma miktarını vermektedir. Bu nedenle yüksek kayıp faktörlü bir malzeme mikrodalga enerjisiyle kolaylıkla ısıtılabilir [46]. Mikrodalga radyasyonunun yansıması, geçirimi ve absorbe edilmesiyle malzemenin elektriksel ve manyetik özellikleri saptanır. Seramiklerin çoğu mikrodalga enerjisiyi geçirir veya zayıf absorbe eder. Fakat iletkenlik ve fiber oluşumunu sağlayan manyetik fazların eklenmesiyle kritik sıcaklıkta ısıtıldığı zaman seramikler mikrodalga enerjisiye geçirirli olarak katkıda bulunurlar [47].

1.12.2 Mikrodalga ile Isıtma Sistemi

Mikrodalga ısıtma sistemi dört temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar [49];

- 1- Güç uygulayıcı,
- 2- Güç kaynağı, mikrodalga üreten (elektrik enerjisini mikrodalgaya dönüştüren) vakum tüpü, magnetron,
- 3- Jeneratörden gelen mikrodalgaları aplikatöre ileten dalga-rehberi,
- 4- Hedef malzemenin ısıtılmasını sağlayan rezonans boşluk (örneğin fırın).

Mikrodalga ısıtma sisteminin basit gösterimi ise Şekil 1.5' te verilmiştir.



Şekil 1.5 Mikrodalga ile Isıtmanın Şematik Gösterimi [49]

Mikrodalga radyasyon malzemenin içine nüfuz eder ve orada ısıya dönüşür. Bu yüzden malzemenin dışı içinden daha soğuktur [51].

1.13 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentez; maddeleri, yüksek buhar basıncında, yüksek sıcaklık sulu çözeltilerinden kristallendirmeyi sağlayan çeşitli teknikleri içeren sentez yöntemidir. Hidrotermal terimi jeolojik kökenlidir. Jeokimyacılar ve mineral bilimciler, bu yüzyılın başlarından bu yana hidrotermal faz dengesi üzerine çalışmalar yapmaktadırlar [52]. Hidrotermal sentez, çeşitli ortamlarda gerçekleştirilebilir. En çok kullanılan ortam; paslanmaz çelik teflon otoklav' dır (Şekil 1.8).



Şekil 1.6 Paslanmaz Çelik Teflon Otoklav [53]

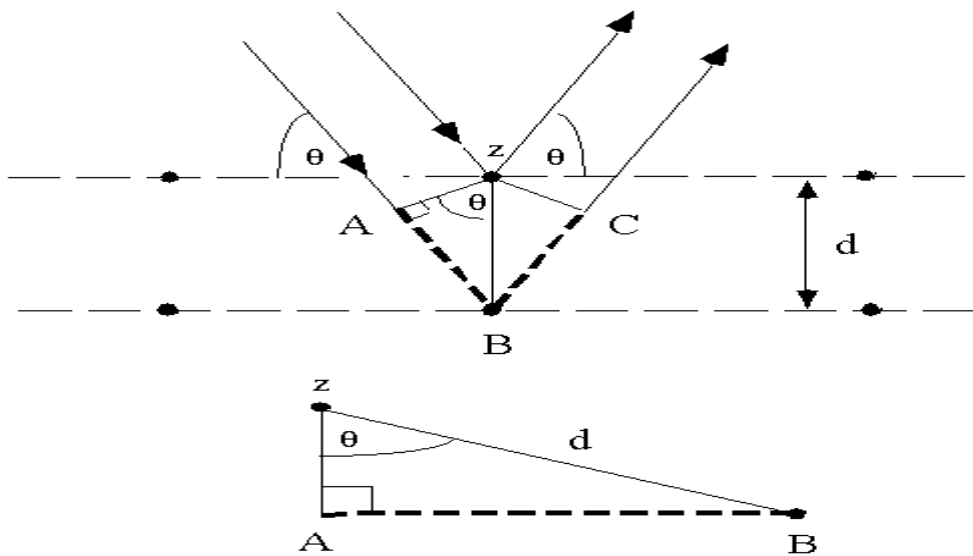
Alman kimyacı Robert Bunsen 1839 yılında, 200 °C sıcaklık ve 100 bar basınç altındaki sulu çözeltileri sabit basınç altında tutmuştur [54]. $BaCO_3$ ve $SrCO_3$ kristallerini, hidrotermal sulu çözelti ortamını ilk defa kullanarak, bu şartlar altında büyütülmüştür. Kristallerin hidrotermal büyütülmesine yönelik diğer çalışmalar 1845 yılında Schafhült ve 1851 yılında de Sénarmont tarafından yapılmış ve sadece mikroskopik kristaller elde edilmiştir [55]. Daha sonra G. Spezzia (1905) makroskopik kristallerin büyütülmesine yönelik çalışmaları yayınlamıştır [56]. Bunların dışında Nacken (1946), Hale (1948), Brown (1951), Walker (1950) ve

Kohman (1955) gibi bilim adamları da dikkate değer çalışmalar gerçekleştirmişlerdir [57].

Elementler, basit ve karmaşık oksitler, tungstenatlar, molibdenatlar, karbonatlar, silikatlar, apatitler, boratlar, vanadatlar, fosfatlar vb birçok farklı sınıfa ait olan çok sayıdaki bileşik hidrotermal koşullarda sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez, sentetik kuvars, değerli taşlar ve ticari önemi olan tek kristalleri büyütmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Verimli şekilde büyütülmüş kristallerin bazıları zümrüt, yakut, kuvars, aleksantrit' tir. Bu metot hem özgün fiziksel özelliklere sahip yeni bileşiklerin araştırılmasında hem de yüksek sıcaklık ve basınç altındaki karmaşık çok bileşenli sistemlerin fizikokimyasal olarak sistematik incelenmesinde oldukça verimli bir yaklaşımdır [58].

1.14 X-Işınları Kırınımı ve Teorisi

Kırınım olayı, aralarındaki uzaklık d olan ve aynı Miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının olumlu girişimleri sonucu oluşur (Şekil 1.7) [59].



Şekil 1.7 Bir Kristale Düşen X-Işınlaraınin Meydana Getirdiği Kırınım Olayı

Bir ışın demetinin, kristal yüzeyine θ açısı ile çarpması, z ve B' deki atomlar arasında bir etkileşim oluşturur ve bunun sonucu bir saçılma meydana gelir. Bu saçılma ile oluşan ışınların birbirini kuvvetlendirmesi için yapıcı girişim oluşması gerekir. Yapıcı girişim ise ancak aşağıdaki koşullarda sağlanabilir [59]. Eğer;

$$n\lambda = AB + BC$$

ise (n bir tamsayıdır) saçılan ışın zC doğrultusunda yapıcı girişimde bulunur ve kristal, x-ışınını yansıtır [59].

$$AB=BC=d \sin\theta$$

Burada 'd' bir kristaldeki tabakalar arası mesafedir. Bu durumda kristal yüzeyine θ açısı ile gelen ışın demeti için olumlu girişim şartı sağlanmış olur [59].

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

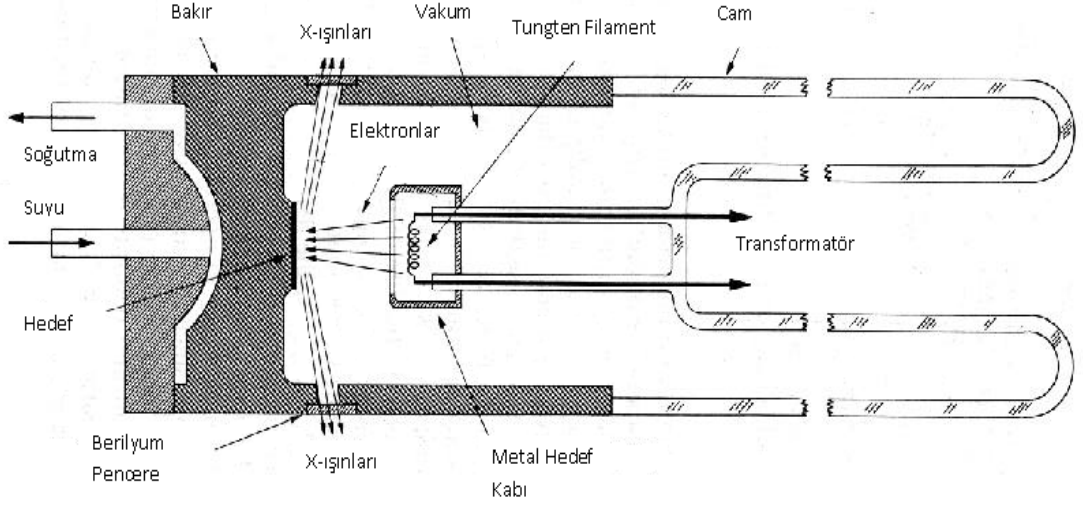
Bragg Eşitliği diye bilinen bu eşitlik kristal yapısını oluşturan atom katmanları arasındaki uzaklık neticesiyle gelen X-ışınının kırılma açısı ve uzunluğunun değişmesi mantığıyla oluşmuştur. Bu kırılan ışınların detektörde kaydedilmesi ile hedef kristalin katman sayısı ve düzeni anlaşılabilir. Bragg yasasına uygun olarak olumlu girişim oluşturamayan diğer bütün açılarda olumsuz girişim meydana gelir ve kırınım gözlenemez. X-ışınları kırınımını kullanmamıza neden olan faktörler [59];

1. Atomlar arası ortalama uzaklığı ölçmek,
2. Taneciklerin yönelmelerini belirlemek,
3. Yapısı bilinmeyen bir maddenin yapısının tayini,
4. Küçük kristal yapıların boyut, şekil ve stresini ölçmektir.

1.14.1 X-Işınlarının Üretilmesi

X-ışınları, yüksek hızlı elektronların hedef metale çarpması sonucu oluşur. Elektron kaynağı olarak tungsten filament kullanılır. Hedef metal genellikle Cu'dur. Buna alternatif olarak Mo, Fe, Ni, Co kullanılabilir. Anot ve katot arasına yüksek

gerilim uygulanarak elektronların hız kazanması sağlanır. Anota çarpan elektronlar enerjilerini aktarır. Bu enerji aktarımı ile X-ışınları oluşumu sağlanmış olur. Enerji fazlalığı ise anotta ısı olarak açığa çıkar. Bu ısının anodu eritmemesi için anot su ile soğutulur (Şekil 1.8) [59].



Şekil 1.8 X-ışınlarının Üretimi

1.14.2 X-ışınları Kırınımı Uygulama Alanları

X-ışınları kırınımı yöntemi; malzemenin içerdiği fazları belirlemede, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç vb fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu belirlemede, tanecik yönelimi belirlemede, kimyasal kompozisyon belirlemede, örgü sabitlerini bulmada, yapısal özellikleri belirlemede, ince filmlerin ve çok tabakalı yapıların kalınlığını ölçmede ve atomik düzenlemeleri belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır [59].

1.15 Çalışmanın Amacı

Bor içeren bileşiklerin klinik ve teknolojik yararları, çok eski tarihlerden beri bilindiği için, bu bileşikler, gitgide yaygınlaşan bir kullanım alanı bulmakta ve bu yüzden bilim insanları tarafından da yoğun bir ilgi görmektedir. Ülkemizin sahip olduğu zengin bor rezervleri dolayısıyla, bor içeren teknolojik ürünlerin sentezlenmesinin, endüstriyel ve ekonomik anlamda ülkemize büyük katkılar sağlayacağı kabul edilmiş bir gerçektir. Vanadyum bileşiklerinin çelik endüstrisinde kullanımının keşfedilmesiyle, bu sektörde kullanılabilecek vanadyum içerikli bileşiklerin sentezlenmesine yönelik çalışmalar, büyük bir ivme kazanmıştır. Canlılığın temel yapı taşlarından biri olan fosfor elementi ve bu elementi içeren apatitlerin, başlıca gübre olmak üzere birçok alanda kullanılmaları nedeniyle, sentezlenmelerinin ülke ekonomisine büyük katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Bu nedenle, çalışmamızda, borat, vanadat ve fosfat bileşiklerin sentezi amaçlanmış, sentez yöntemi olarak yüksek sıcaklık katı-hal sentezi, mikrodalga sentez ve hidrotermal yöntemler kullanılmıştır. Sentezlenen ürünlerin karakterizasyon çalışmaları ise X-ışınları toz kırınımı ve FT-IR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda başlangıç maddeleri olarak aktif karbon, H_3BO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$, CuO , MnO , CdO , MgO , CaO , ZnO , $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, NH_4VO_3 , P_2O_5 , $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$, $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $NaOH$, KOH , $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$ ve $LiCl$ kimyasal maddeleri kullanılmıştır. Bu bileşikler analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Carlo Erba ve Riedel firmalarından temin edilmiştir.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak yapılan sentezlerde Siemens V12 model, 2.45 GHz ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. Termal yöntem kullanılarak yapılan sentezlerde Barnstead / Thermolyne 47900 model kül fırını kullanılmıştır. X-ışınları kırınım çekimleri $CuK_{\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$, 30 mA, 45 kV radyasyonunda PANalytic X'Pert PRO marka X-ışınları difraktometresi ile elde edilmiştir. IR spektrumları ise Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR spektrometresiyle $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilmiştir. Hidrotermal sentezlerde Binder marka ED 53/E2 model etüv ve 091106 kodlu Parr Instrument Company tarafından tasarlanmış olan hidrotermal kap kullanılmıştır.

2.3 Yöntem

2.3.1 Katı-Hal Yöntemi

Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine uygun mol oranlarında tartılmış, havanda ezilerek öğütülmüştür. Öğütülen karışımlardan yaklaşık 1 gram tam tartım alınarak krozelere konulmuştur. Karışımlar; kül fırınında 900 °C sıcaklıklarda 1000 dk (16 saat 40 dk) süreyle reaksiyona maruz bırakılmışlardır. Elde edilen ürünler havanda öğütülerek, x-ışınları toz kırınımı desenlerinin ve IR spektrumlarının alınması için desikatörde saklanmıştır. Katı hal yöntemiyle yapılan bütün deneylerde aynı işlemler uygulanmıştır.

2.3.2 Mikrodalga Yöntem

Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine uygun mol oranlarında tartılmış, havanda ezilerek öğütülmüştür. Öğütülen karışımlardan yaklaşık 1 gram tam tartım alınarak krozelere konulmuştur. Karışımlar, 600 W ve 800 W güç değerlerinde 10-15 dakika sürelerle reaksiyona maruz bırakılmışlardır. Elde edilen ürünler havanda öğütülerek, x-ışınları toz kırınımı desenlerinin ve IR spektrumlarının alınması için desikatöre konulmuştur. Mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan bütün deneylerde aynı işlemler uygulanmıştır.

2.3.3 Hidrotermal Yöntem

Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine uygun mol oranlarında tartılmıştır. Tartılan maddeler, berrak çözelti elde edilinceye kadar karıştırılarak çözülmüştür. Çözelti, paslanmaz çelik-teflon otoklavın içerisine boşaltılmıştır (% 60 doluluk oranı). Etüvde, çeşitli sürelerde ve 170 °C ve 180 °C sıcaklıklarda bırakılmıştır. Oluşan malzeme saf su ile yıkanarak açık havada kurutulmuştur.

3. BULGULAR

3.1 Katı-Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler

3.1.1 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.1 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan İşlemler / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
KF-1	BaCO ₃ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Koyu bej renkli ürün	Ba ₃ MgV ₄ O ₁₄
KF-2	BaCO ₃ + CaO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Açık turuncu renkli ürün / Camsılaşma	Ba ₃ CaV ₄ O ₁₄
KF-3	BaCO ₃ + Sr(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Beyaz renkli ürün / Camsılaşma	Ba ₃ SrV ₄ O ₁₄
KF-4	BaCO ₃ + MnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Açık sarı renkli ürün	Ba ₃ MnV ₄ O ₁₄
KF-5	BaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Soluk füme renkli ürün	Ba ₃ CuV ₄ O ₁₄
KF-6	BaCO ₃ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Soluk turuncu renkli ürün	Ba ₃ ZnV ₄ O ₁₄
KF-7	BaCO ₃ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Limon küfü yeşil renkli ürün	Ba ₃ CdV ₄ O ₁₄
KF-8	BaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Küllü toprak rengi ürün	Ba ₃ HgV ₄ O ₁₄

3.1.2 Sr²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.2 Sr²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan İşlemler / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
KF-9	Sr(NO ₃) ₂ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Küf yeşili renkli ürün / Camsılaşma	Sr ₃ MgV ₄ O ₁₄
KF-10	Sr(NO ₃) ₂ + CaO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Soluk sarı renkli ürün	Sr ₃ CaV ₄ O ₁₄
KF-11	Sr(NO ₃) ₂ + MnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Canlı sarı renkli ürün / Camsılaşma	Sr ₃ MnV ₄ O ₁₄
KF-12	Sr(NO ₃) ₂ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Koyu kül renkli ürün	Sr ₃ CuV ₄ O ₁₄
KF-13	Sr(NO ₃) ₂ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Açık sütlü kahve ürün	Sr ₃ ZnV ₄ O ₁₄
KF-14	Sr(NO ₃) ₂ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Açık hardal sarısı ürün / Camsılaşma	Sr ₃ CdV ₄ O ₁₄
KF-15	Sr(NO ₃) ₂ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Koyu sütlü kahve ürün / Camsılaşma	Sr ₃ HgV ₄ O ₁₄
KF-16	Sr(NO ₃) ₂ + Pb(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	1:3:4	900 °C / 1000 dk / Parlak sütlü kahve ürün	Pb ₃ SrV ₄ O ₁₄

3.1.3 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.3 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan İşlemler / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
KF-17	CaCO ₃ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Koyu sarı renkli ürün	Ca ₃ MgV ₄ O ₁₄
KF-18	CaCO ₃ + MnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Sarı renkli ürün	Ca ₃ MnV ₄ O ₁₄
KF-19	CaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Parlak gri renkli ürün	Ca ₃ CuV ₄ O ₁₄
KF-20	CaCO ₃ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Açık sarı renkli ürün	Ca ₃ ZnV ₄ O ₁₄
KF-21	CaCO ₃ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Sarı renkli ürün	Ca ₃ CdV ₄ O ₁₄
KF-22	CaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Kirli sarı renkli ürün	Ca ₃ HgV ₄ O ₁₄
KF-23	CaCO ₃ + Pb(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4	900 °C / 1000 dk / Turuncu renkli ürün / Camsılaşma	Ca ₃ PbV ₄ O ₁₄

3.2 Mikrodalga Enerji Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneyler

3.2.1 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.4 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan Güç Değeri / Süresi / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
MD-1	BaCO ₃ + Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, beyazdan toprak rengine dönüşmüştür.	Ba ₃ CaV ₄ O ₁₄
MD-2	BaCO ₃ + Sr(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, beyazdan sarıya dönümüştür.	Ba ₃ SrV ₄ O ₁₄
MD-3	BaCO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W / 10 dakika / Renk, açık sarıdan bal köpüğüne dönüşmüştür.	Ba ₃ MnV ₄ O ₁₄
MD-4	BaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, açık griden toprak rengine dönüşmüştür.	Ba ₃ CuV ₄ O ₁₄
MD-5	BaCO ₃ + Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 + 10 dakika / Renk, açık sarıdan koyu turuncuya dönüşmüştür.	Ba ₃ ZnV ₄ O ₁₄
MD-6	BaCO ₃ + Cd(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 + 10 dakika / Renk, açık sarıdan gri- yeşil çift faza dönüşmüştür.	Ba ₃ CdV ₄ O ₁₄
MD-7	BaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, soluk turuncudan toprak sarısına dönüşmüştür.	Ba ₃ HgV ₄ O ₁₄

3.2.2 Sr²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.5 Sr²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan Güç Değeri / Süresi / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
MD-8	Sr(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W / 10 dakika / Beyaz gaz çıkışı gerçekleşmiş; renk, beyazdan kiremit kırmızısına dönüşmüştür.	Sr ₃ MgV ₄ O ₁₄
MD-9	Sr(NO ₃) ₂ + CaO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, beyazdan hardal sarısı-kahve çift faza dönüşmüştür.	Sr ₃ CaV ₄ O ₁₄
MD-10	Sr(NO ₃) ₂ + Mn(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; renk, açık sarıdan kahveye dönüşmüştür.	Sr ₃ MnV ₄ O ₁₄
MD-11	Sr(NO ₃) ₂ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, griden açık kahveye dönüşmüştür.	Sr ₃ CuV ₄ O ₁₄
MD-12	Sr(NO ₃) ₂ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, beyazdan turuncu mor çift faza dönüşmüştür.	Sr ₃ ZnV ₄ O ₁₄
MD-13	Sr(NO ₃) ₂ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Beyaz gaz çıkışı gerçekleşmiş; renk, açık turuncudan sütlü kahveye dönmüştür.	Sr ₃ HgV ₄ O ₁₄
MD-14	Pb(NO ₃) ₂ + Sr(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Renk, açık sarıdan koyu turuncuya dönmüştür.	Pb ₃ SrV ₄ O ₁₄

3.2.3 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.6 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Uygulanan Güç / Süresi / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
MD-15	CaCO ₃ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W / 10 +10 dakika / Renk, beyazdan turuncu-mor çift faza dönüşmüştür.	Ca ₃ MgV ₄ O ₁₄
MD-16	CaCO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	800 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; renk, parlak beyazdan koyu kahveye dönüşmüştür.	Ca ₃ MnV ₄ O ₁₄
MD-17	CaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W+ 800 W / 10 + 10 dakika / Renk, griden mor-turuncu-gri üçlü fazına dönüşmüştür.	Ca ₃ CuV ₄ O ₁₄
MD-18	CaCO ₃ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W / 10 dakika / Renk, beyazdan mor-pembe çift faza dönüşmüştür.	Ca ₃ ZnV ₄ O ₁₄
MD-19	CaCO ₃ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W / 10 dakika / Renk, kahveden soluk mavi-turuncu çift faza dönüşmüştür.	Ca ₃ CdV ₄ O ₁₄
MD-20	CaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W / 10 dakika / Renk, sarıdan mor-pembe-sarı üçlü faza dönüşmüştür.	Ca ₃ HgV ₄ O ₁₄
MD-21	CaCO ₃ + Pb(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4	600 W / 10 dakika / Renk, mordan gri-pembe çift faza dönüşmüştür.	Ca ₃ PbV ₄ O ₁₄

3.2.4 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.7 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Başlangıç maddeleri	Mol oranları	Uygulanan Güç / Süresi / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
MD-22	$BaCO_3 + Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + NH_4VO_3$	1:2:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; renk, koyu sarıdan soluk siyaha dönüşmüştür.	$BaMn_2V_2O_8$
MD-23	$BaCO_3 + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_4VO_3$	1:2:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş akkor meydana gelmiş; renk, pembeden soluk siyaha dönüşmüştür.	$BaCo_2V_2O_8$
MD-24	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_4VO_3$	3:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş akkor meydana gelmiş; renk, soluk turuncudan koyu kahveye dönüşmüştür.	$Co_3V_2O_8$

3.2.5 M^{2+} / H_3BO_3 Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.8 M^{2+} / H_3BO_3 Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan Güç Değeri / Süresi / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
MD-25	$Ca(NO_3)_2 + H_3BO_3$	1:2	600 W / 10 dakika / Beyaz renkli ürün	Ca-B-O
MD-26	$Co(NO_3)_2.6H_2O + H_3BO_3$	1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Koyu pembe ürün	Co-B-O
MD-27	$Ni(NO_3)_2.6H_2O + H_3BO_3$	1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Açık yeşil ürün	Ni-B-O

3.2.6 M_1^{2+} / M_2^{2+} / H_3BO_3 Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.9 M_1^{2+} / M_2^{2+} / H_3BO_3 Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan Güç Değeri / Süresi / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
MD-28	$Sr(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2.6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Mor renkli ürün	Sr-Co-B-O
MD-29	$Sr(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2.6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Açık yeşil renkli ürün	Sr-Ni-B-O
MD-30	$Cu(NO_3)_2.2,5H_2O + Co(NO_3)_2.6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Koyu mor renkli ürün	Cu-Co-B-O
MD-31	$Cu(NO_3)_2.2,5H_2O + Ni(NO_3)_2.6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Koyu yeşil renkli ürün	Cu-Ni-B-O

MD-32	Pb(NO ₃) ₂ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + H ₃ BO ₃	1:1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Mor renkli ürün	Pb-Co-B-O
MD-33	Pb(NO ₃) ₂ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + H ₃ BO ₃	1:1:2	600 W / 10 dakika / Gaz çıkışı gerçekleşmiş; Yeşil renkli ürün	Pb-Ni-B-O

3.3 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler

3.3.1 Ba²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.10 Ba²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan İşlem / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
HT-1	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1:4:20	180 °C- 21 saat / Açık sarı renkli ürün	Ba ₁₀ (VO ₄) ₄ (PO ₄) ₂ (OH) ₂
HT-2	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1.5:3:20	180 °C - 21 saat / Koyu sarı renkli ürün	Ba ₁₀ (VO ₄) ₃ (PO ₄) ₃ (OH) ₂
HT-3	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2:2:20	180 °C - 21 saat / Beyaz renkli ürün	Ba ₁₀ (VO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂
HT-4	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2.5:1:20	180 °C - 21 saat / Beyaz renkli ürün	Ba ₁₀ (VO ₄)(PO ₄) ₅ (OH) ₂

3.3.2 Zn²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.11 Zn²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan İşlem / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
HT-5	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1:4:20	180 °C - 21 saat / Füme renkli ürün	Zn ₁₀ (VO ₄) ₄ (PO ₄) ₂ (OH) ₂
HT-6	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1.5:3:20	180 °C - 21 saat / Koyu füme renkli ürün	Zn ₁₀ (VO ₄) ₃ (PO ₄) ₃ (OH) ₂
HT-7	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2:2:20	180 °C - 21 saat / Açık gri renkli ürün	Zn ₁₀ (VO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂
HT-8	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2.5:1:20	180 °C - 21 saat / Parlak gri renkli ürün	Zn ₁₀ (VO ₄)(PO ₄) ₅ (OH) ₂
HT-9	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:3.5:1:20	180 °C - 21 saat / Gri renkli ürün	Zn ₁₀ (VO ₄)(PO ₄) ₅ (OH) ₂

3.3.3 Li²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.12 Li²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan İşlem / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
HT-10	LiCl+ P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:1:4:20	180 °C - 21 saat / Beyaz renkli ürün	Li ₂₀ (VO ₄) ₄ (PO ₄) ₂ (OH) ₂
HT-11	LiCl + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:1.5:3:20	180 °C - 21 saat / Krem renkli ürün	Li ₂₀ (VO ₄) ₃ (PO ₄) ₃ (OH) ₂
HT-12	LiCl + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:2:2:20	180 °C - 21 saat / Beyaz renkli ürün	Li ₂₀ (VO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂
HT-13	LiCl+ P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:2.5:1:2 0	180 °C - 21 saat / Beyaz renkli ürün	Li ₂₀ (VO ₄)(PO ₄) ₅ (OH) ₂

3.3.4 M⁺ / H₃BO₃ / Çözücü Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.13 M⁺ / H₃BO₃ / Çözücü Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Uygulanan İşlem / Gözlemler	Hedeflenen Ürün
HT-14	KOH+ H ₃ BO ₃ + H ₂ O	3:5:2	170 °C / 72 saat / Beyaz renkli ürün	K ₈ [B ₁₆ O ₂₆ (OH) ₄]. 6H ₂ O
HT- 15	NaOH+ H ₃ BO ₃ + H ₂ O	3:5:2	170 °C / 72 saat / Beyaz renkli ürün	Na ₈ [B ₁₆ O ₂₆ (OH) ₄]. 6H ₂ O

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

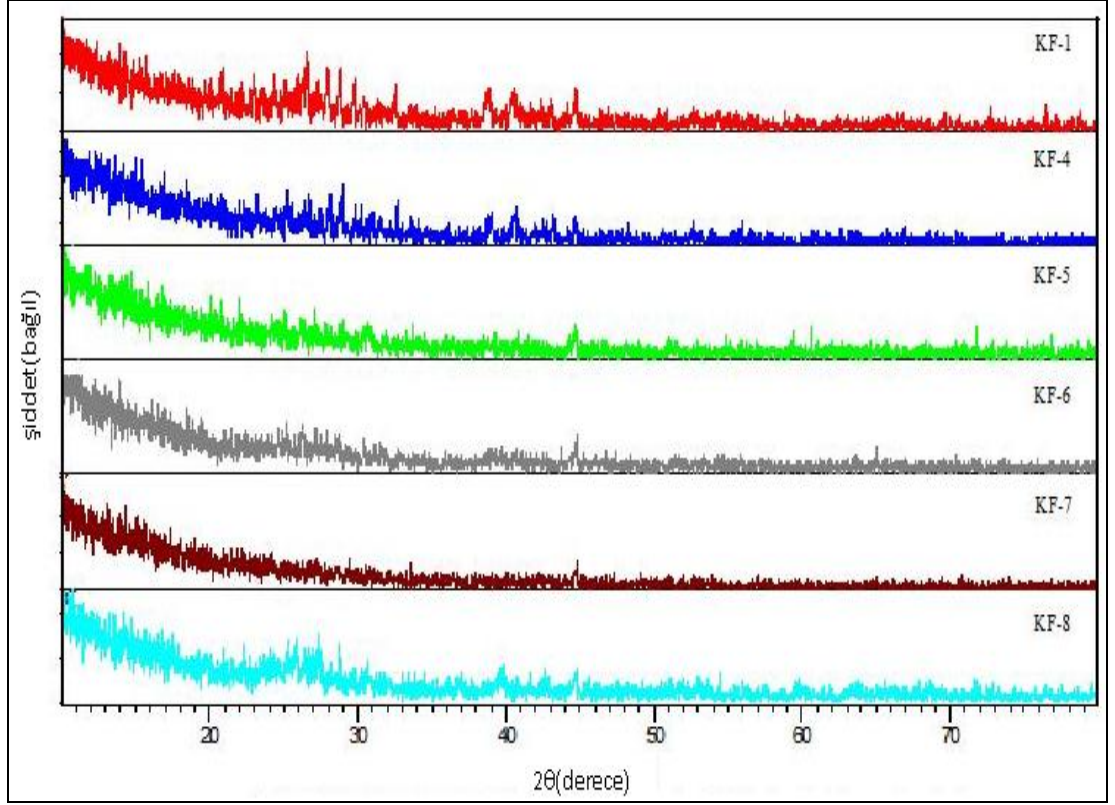
4.1 Katı-Hal Yöntemi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

4.1.1 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.1 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları

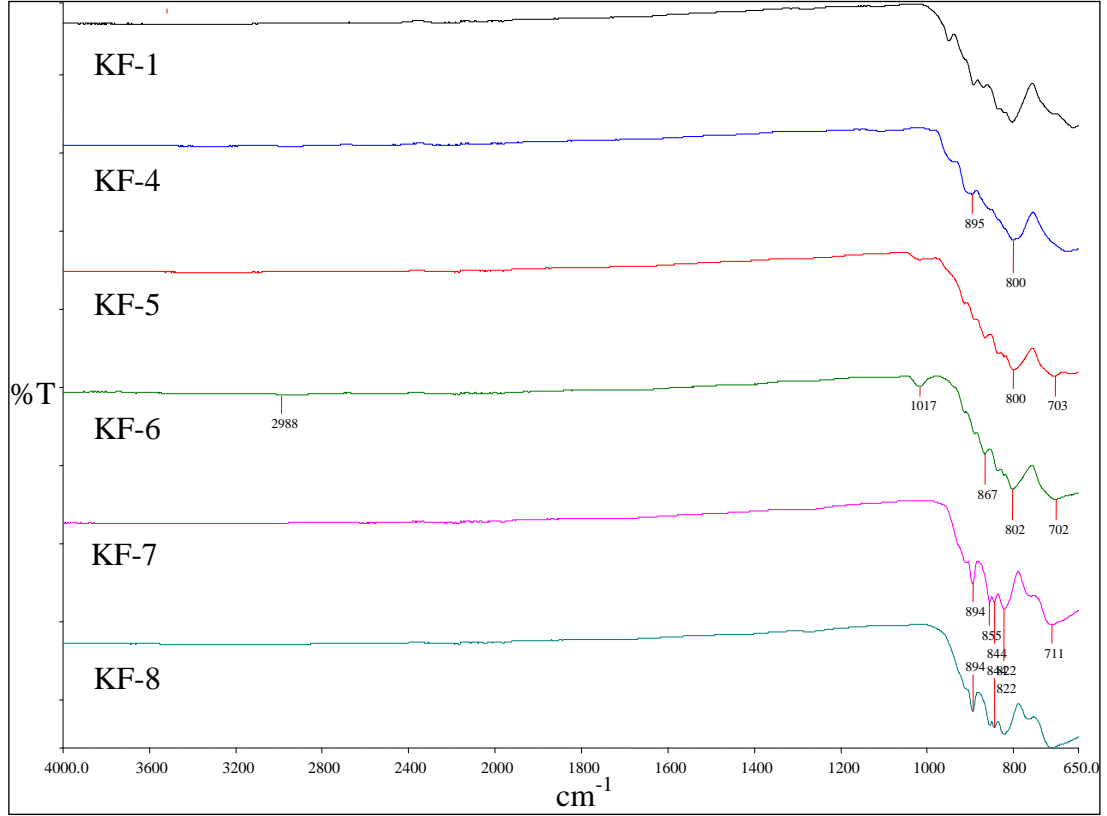
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
KF-1	BaCO ₃ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-2	BaCO ₃ + CaO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-3	BaCO ₃ + Sr(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-4	BaCO ₃ + MnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-5	BaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-6	BaCO ₃ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-7	BaCO ₃ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-8	BaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4

KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.1' de verilen X-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde; karakteristik amorf özelliğe benzer desenler gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1 KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.2’ de verilen IR spektrumlarının incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, amorf özelliğe benzer çeşitli metalvanadat içerikli bileşiklerin oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Bunun için IR spektrum verileri Tablo 4.2’ de verilmiştir.

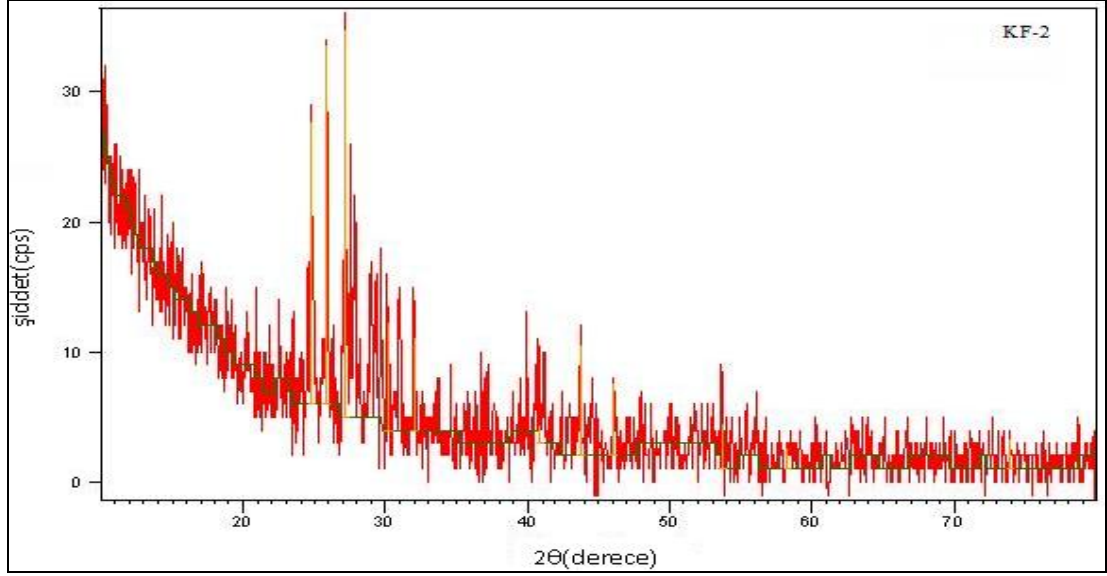


Şekil 4.2 KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 Deneilerine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.2 KF-1, KF-4, KF-5, KF-6, KF-7 ve KF-8 Deneilerine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekanslar (cm ⁻¹)					
	KF-1	KF-4	KF-5	KF-6	KF-7	KF-8
V-O [60]	712	711	702	703	700	676
V-O-V [61]	894,844	894,855,844	867	859	895	892

KF-2 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.3' te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; BaCaV₂O₇ (ICDD 35-0345) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Tablo 4.3' te BaCaV₂O₇ (ICDD 35-0345) bileşiğine ait x-ışınları toz kırınım verileri görülmektedir. Arta kalan 2 mol BaCO₃ ve 2 mol NH₄VO₃ bileşiklerinin ise kendi aralarında camsı bir yapı oluşturdukları düşünülmektedir. Camsı yapı amorf özellik gösterdiğinden bu bileşiğin yapısı XRD desenlerinden yararlanılarak aydınlatılamamaktadır.

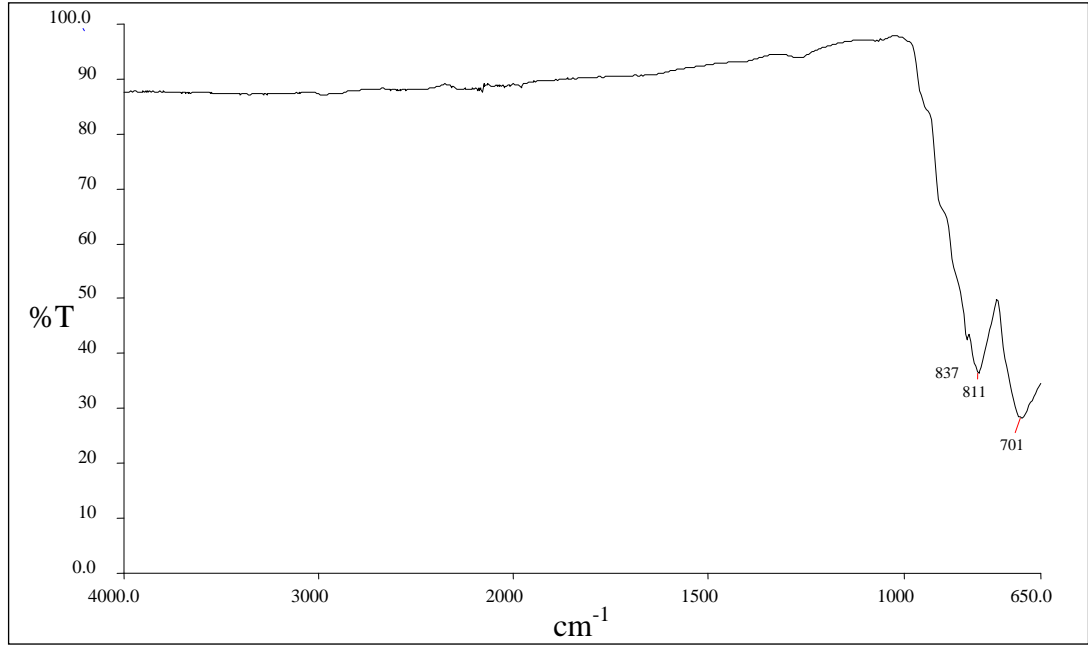


Şekil 4.3 KF-2 X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.3 KF-2 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			BaCaV ₂ O ₇ (ICDD 35-0345)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
22.5385	22.26	3.9450	3.94	35
24.8091	89.87	3.5888	3.60	55
25.8698	96.89	3.4440	3.43	30
27.1809	100.00	3.2808	3.25	100
27.5529	73.97	3.2374	-	-
29.3800	38.35	3.0401	3.05	55
30.1194	37.74	2.9671	2.97	30
31.0069	32.26	2.8842	2.92	35
31.9953	31.43	2.7973	-	-
33.7086	5.47	2.6589	2.67	10
34.6077	12.15	2.5919	-	-
36.7574	20.11	2.4451	2.44	15
39.8549	12.08	2.2619	2.27	15
-	-	-	2.09	15
43.7765	25.66	2.0679	2.07	15

KF-2' nin Şekil 4.4' te verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, BaCaV₂O₇ (ICDD 35-0345) bileşiğinin ve camsı fazdaki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.4' te verilmiştir.



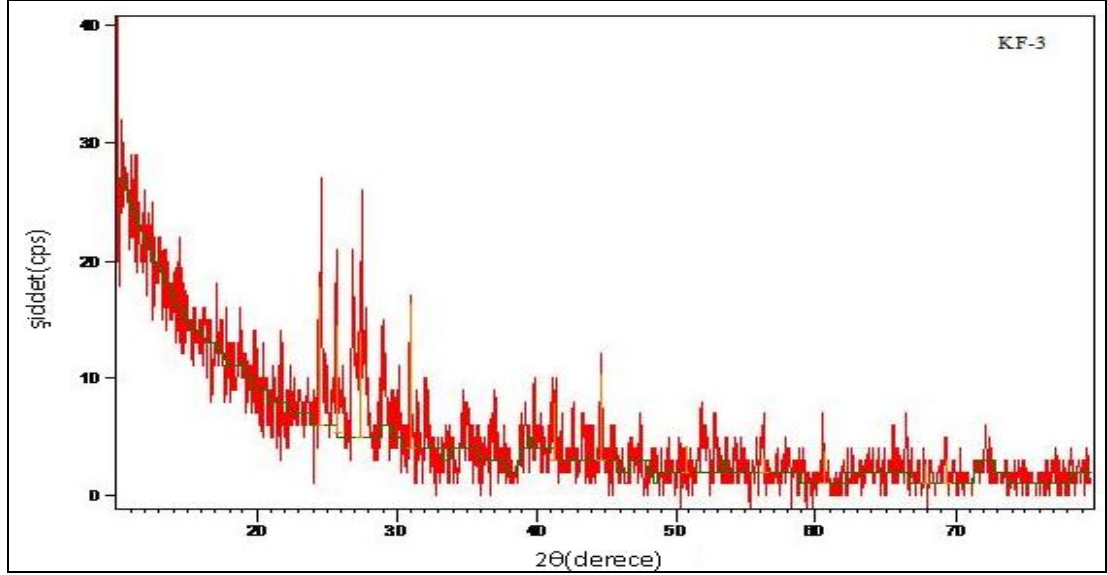
Şekil 4.4 KF-2 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.4 KF-2 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşim	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	701
V-O-V [61]	837

KF-3 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.5' te verilen X-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde; kristallenen fazın BaVO_{3,2} (ICDD 26-0206) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Tablo 4.5' te X-ışınları toz kırınım verileri verilen KF-3 deneyinde elde edilen BaVO_{3,2} (ICDD 26-0206) bileşiği hegzagonal yapıda olup; hücre parametreleri a=10.00 Å ve c=21.28 Å' dur. Arta kalan 2 mol BaCO₃, 1 mol Sr(NO₃)₂ ve 3 mol NH₄VO₃ bileşiklerinin kendi aralarında camsı bir

yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Camsı yapı amorf özellik gösterdiğinden bu bileşiğin yapısı, XRD desenlerinden yararlanılarak aydınlatılamamaktadır.



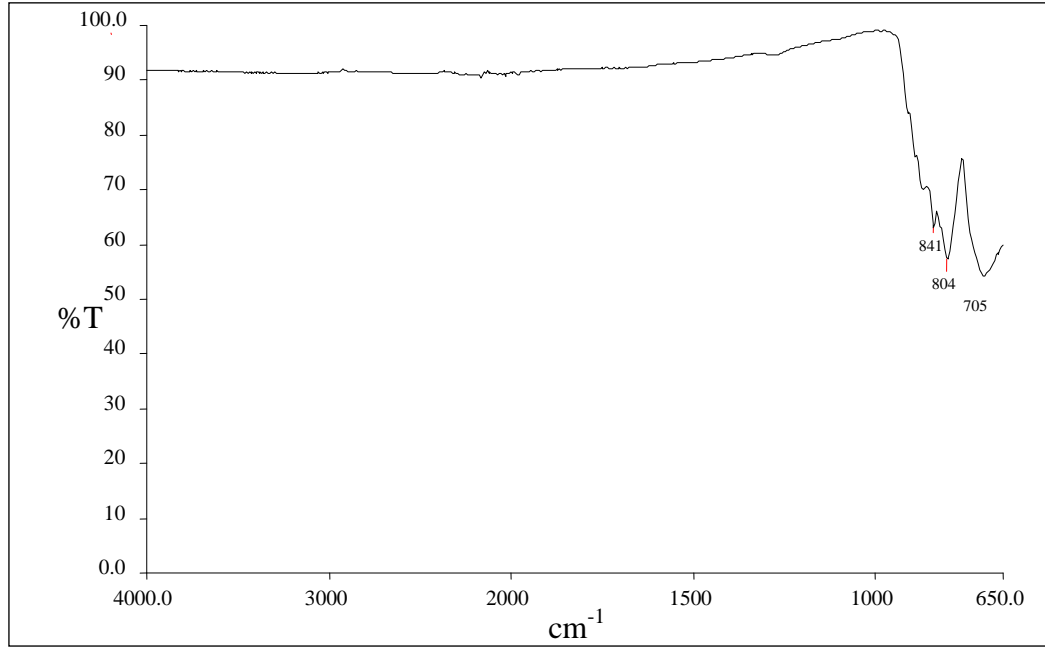
Şekil 4.5 KF-3 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.5 KF-3 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			BaVO _{3.2} (ICDD 26-0206)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	4.99	10-(110)
-	-	-	4.88	35-(111)
18.7794	25.21	4.7253	-	-
-	-	-	4.61	5-(104)
-	-	-	4.31	5-(200)
-	-	-	4.09	10-(113)
-	-	-	4.01	10-(202)
-	-	-	3.80	10-(105)
24.5662	81.22	3.6238	3.65	30-(114)
25.7160	100	3.4643	3.40	10-(204)
26.8779	96.55	3.3171	-	-
27.4796	78.84	3.2458	3.25	95-(115)

-	-	-	3.15	15-(212)
29.0835	54.93	3.0704	3.06	10-(007)
30.1619	33.65	2.9630	2.98	10-(213)
31.0113	73.33	2.8838	2.89	100-(116)
32.0678	34.60	2.7911	2.80	10-(214)
35.7272	16.62	2.5132	2.48	15-(221)
37.0436	34.18	2.4268	2.43	20-(222)
-	-	-	2.36	30-(009)
39.0653	23.40	2.3058	2.26	40-(208)
-	-	-	2.24	20-(306)
41.3027	45.27	2.1859	2.16	100-(400)
44.6980	47.66	2.0274	2.01	10-(404)
-	-	-	1.96	60-(1110)
46.9765	16.84	1.9343	1.93	10-(0011)
47.5778	27.94	1.9112	1.88	10-(1011)
49.4133	11.58	1.8444	1.83	30-(309)
51.9157	19.65	1.7613	1.79	10-(325)
52.8919	14.82	1.7310	1.73	65-(500)
-	-	-	1.66	45-(416)
56.2678	29.42	1.6349	1.62	25-(333)
63.8545	9.24	1.4577	1.45	10-(1114)
-	-	-	1.44	35-(2212)
65.7625	15.77	1.4200	1.41	40-(603)
-	-	-	1.37	5-(2213)
69.3544	13.96	1.3550	1.36	10-(1115)
-	-	-	1.33	5-(606)
-	-	-	1.32	20-(436)
72.3263	13.57	1.3064	1.30	10-(2115)
-	-	-	1.27	20-(3015)
-	-	-	1.23	10-(701)
79.3567	14.99	1.2064	1.21	10-(703)

KF-3' ün Şekil 4.6' da verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin varlığı BaVO_{3,2} (ICDD 26-0206) bileşiğinin ve camsı fazdaki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6 KF-3 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.6 KF-3 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

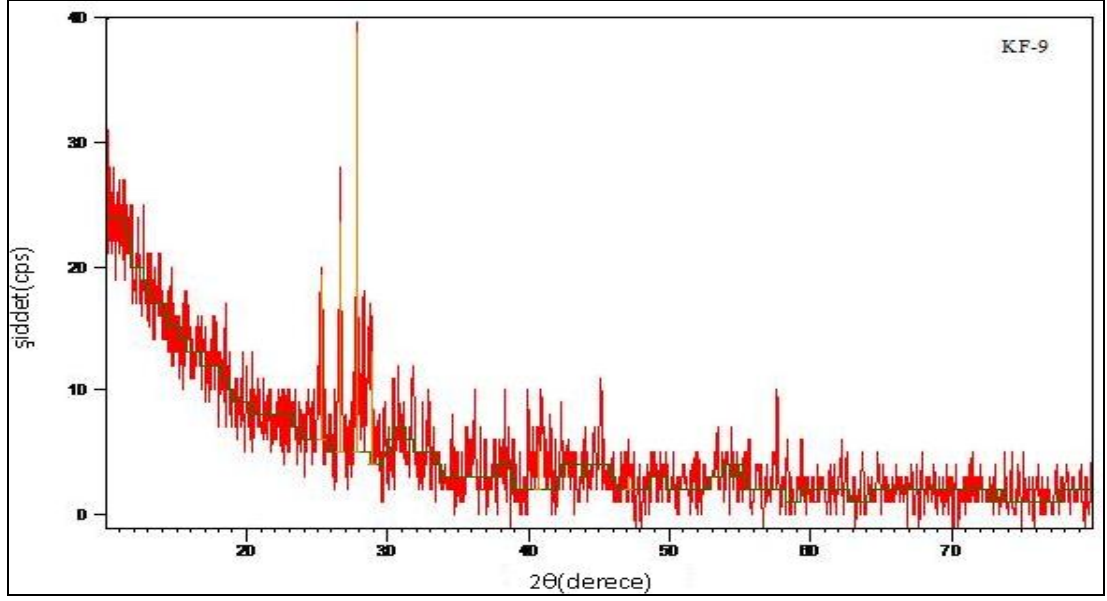
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	705
V-O-V [61]	841

4.1.2 Sr²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.7 Sr²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
KF-9	Sr(NO ₃) ₂ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-10	Sr(NO ₃) ₂ + CaO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-11	Sr(NO ₃) ₂ + MnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-12	Sr(NO ₃) ₂ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-13	Sr(NO ₃) ₂ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-14	Sr(NO ₃) ₂ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-15	Sr(NO ₃) ₂ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-16	Sr(NO ₃) ₂ + Pb(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	1:3:4

KF-9 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.7’ de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; kristallenen yapıya ait fazın α -Sr₂V₂O₇ (ICDD 48-0145) bileşiğine ait olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.8’ de X-ışınları toz kırınım verileri verilen KF-9 deneyinde elde edilen α -Sr₂V₂O₇ (ICDD 48-0145) bileşiği basit küp yapısında olup; hücre parametreleri a=7.093 Å, b=12.98 Å, c=7.046 Å ve uzay grubu P $\bar{1}$ (2)’ dir. α -Sr₂V₂O₇ (ICDD 48-0145) bileşiği literatürde [62], SrCO₃ ve NH₄VO₃ bileşiklerinden yola çıkılarak 800 °C’ de 12 saat ve ardından 850 °C’ de 24 saat sinterleştirme ile elde edilmiştir. Kristal faza ait α -Sr₂V₂O₇ (ICDD 48-0145) bileşiği dışında giriş maddelerinden stokiometri olarak 1 mol Sr(NO₃)₂, 1 mol MgO ve 2 mol NH₄VO₃’ ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek camsı bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Camsı yapı amorf özellik gösterdiğinden bu bileşiğin yapısı XRD desenlerinden yararlanılarak aydınlatılamamaktadır.



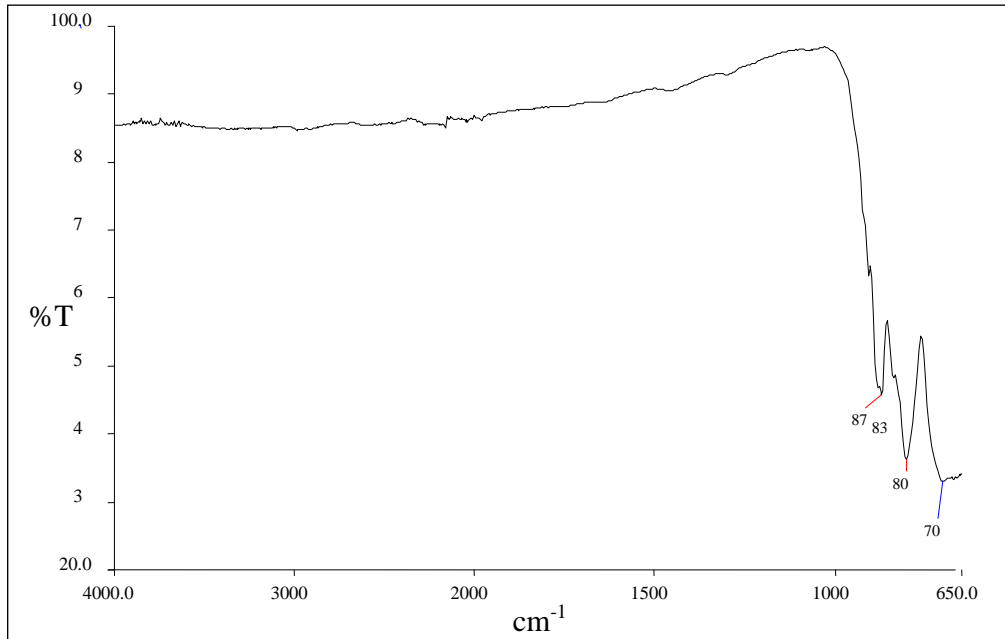
Şekil 4.7 KF-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.8 KF-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			α -Sr ₂ V ₂ O ₇ (ICDD 48-0145)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
25.3548	45.75	3.5183	3.50	58-(200)
26.1927	8.46	3.4023	3.45	6-(01-2)
26.6290	71.14	3.3475	3.33	66-(012)
27.7939	100.00	3.2098	3.19	100-(040)
28.3028	41.53	3.1533	3.14	47-(13-1)
28.9313	35.84	3.0862	3.09	28-(1-1-2)
29.8006	11.49	2.9981	2.98	26-(2-2-1)
30.41001	20.86	2.9394	2.93	29-(112)
30.9401	10.68	2.8902	2.90	20-(1-41)
31.7989	23.47	2.8141	2.80	33-(03-2)
32.8046	10.04	2.7301	2.71	27-(22-1)
36.1546	16.36	2.4844	2.48	12-(2-12)
38.3062	10.43	2.3497	2.34	14-(1-5-1)
39.9743	17.03	2.2554	2.24	10-(02-3)
40.8758	24.20	2.2077	2.20	18-(3-30)

41.6166	16.36	2.1701	2.18	11-(240)
42.3362	16.32	2.1349	2.13	6-(060)
44.0479	10.43	2.0558	2.05	6-(241)
45.1280	25.88	2.0091	2.00	15-(052)
47.3915	5.98	1.9183	1.92	7-(1-43)
48.9285	8.73	1.8616	1.86	4-(22-3)
51.1094	5.79	1.7871	1.78	9-(2-42)
53.3604	12.01	1.7169	1.71	16-(42-1)
55.6661	12.17	1.6511	1.65	5-(3-13)
56.3902	6.28	1.6317	1.63	6-(303)
57.6300	23.21	1.5995	1.59	10-(3-3-3)
58.3939	7.50	1.5803	1.59	10-(42-1)

KF-9 deneyinin örneğinden alınan, Şekil 4.8' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, α -Sr₂V₂O₇ (ICDD 48-0145) bileşiğinin ve camsı fazdaki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.9' da verilmiştir.

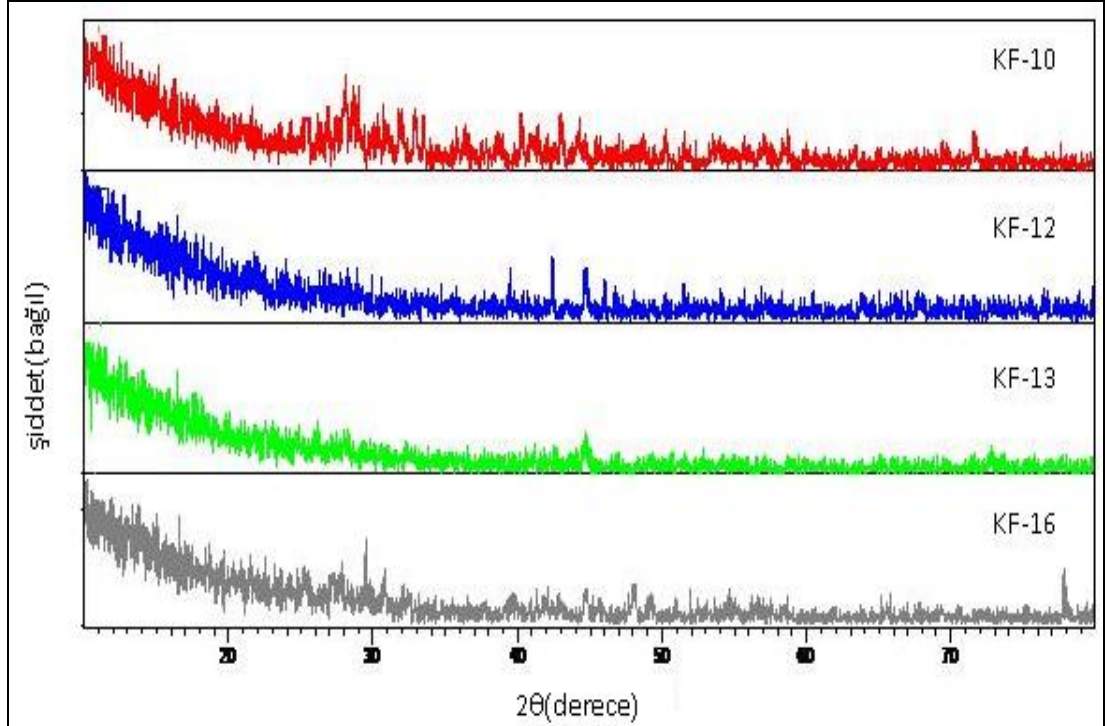


Şekil 4.8 KF-9 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.9 KF-9 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

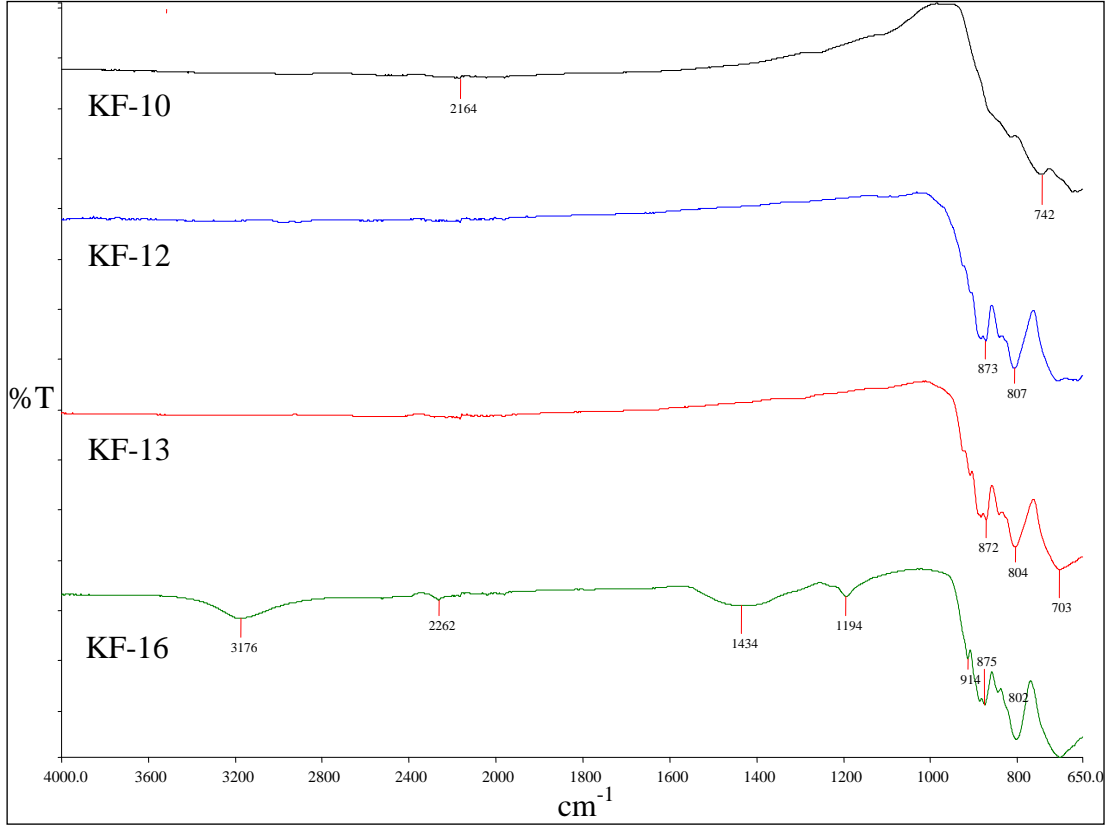
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	702
V-O-V [61]	873

KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.9’ da verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; karakteristik amorf özelliğe benzer desenler gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9 KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 Deneylerine Ait X-ışınları Toz Kırınım Desenleri

KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.10’ de verilen IR spektrumlarının incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, amorf özelliğe benzer vanadat içerikli bileşiklerin oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Bunun için IR spektrum verileri Tablo 4.10’ de verilmiştir.

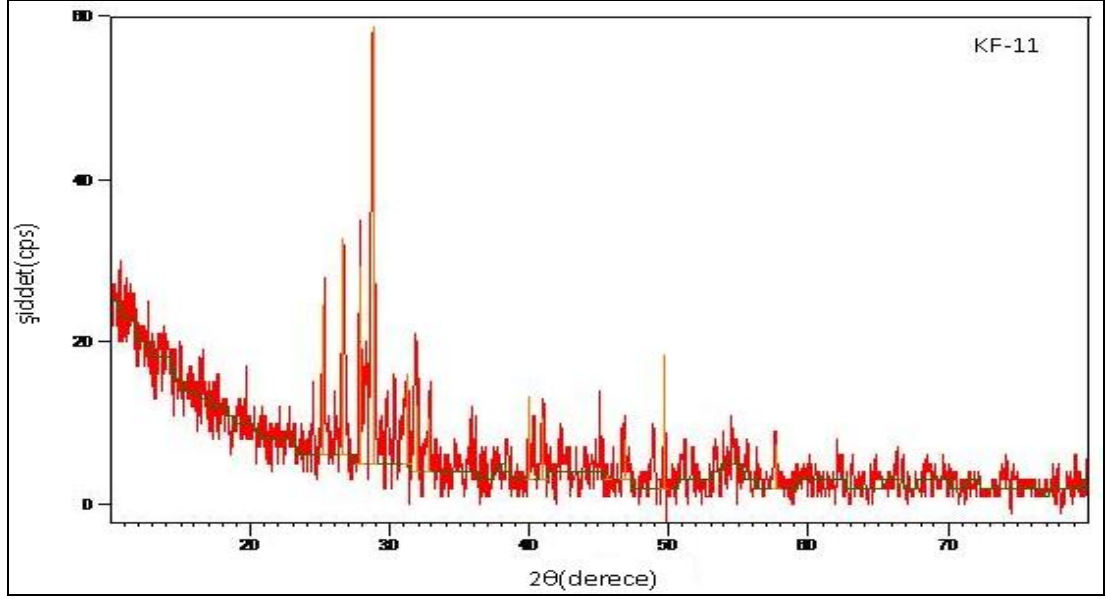


Şekil 4.10 KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 Deneylerine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.10 KF-10, KF-12, KF-13 ve KF-16 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekanslar (cm ⁻¹)			
	KF-10	KF-12	KF-13	KF-16
V-O [60]	702	703	702	742
V-O-V [61]	875	872	873	811

KF-11 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.11’ de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; SrV₅O₁₁ (ICDD 30-1314) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Tablo 4.11’ de X-ışınları toz kırınım verileri verilen KF-11 deneyinde elde edilen SrV₅O₁₁ (ICDD 30-1314) bileşiği ortorombik yapıda olup; hücre parametreleri a=15.77 Å, b=16.92 Å ve c=2.881 Å’ dır. Stokiyometrik olarak artan Sr(NO₃)₂, MnO ve NH₄VO₃’ ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek camsı bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Camsı yapı amorf özellik gösterdiğinden bu bileşiğin yapısı XRD desenlerinden yararlanılarak aydınlatılamamaktadır.



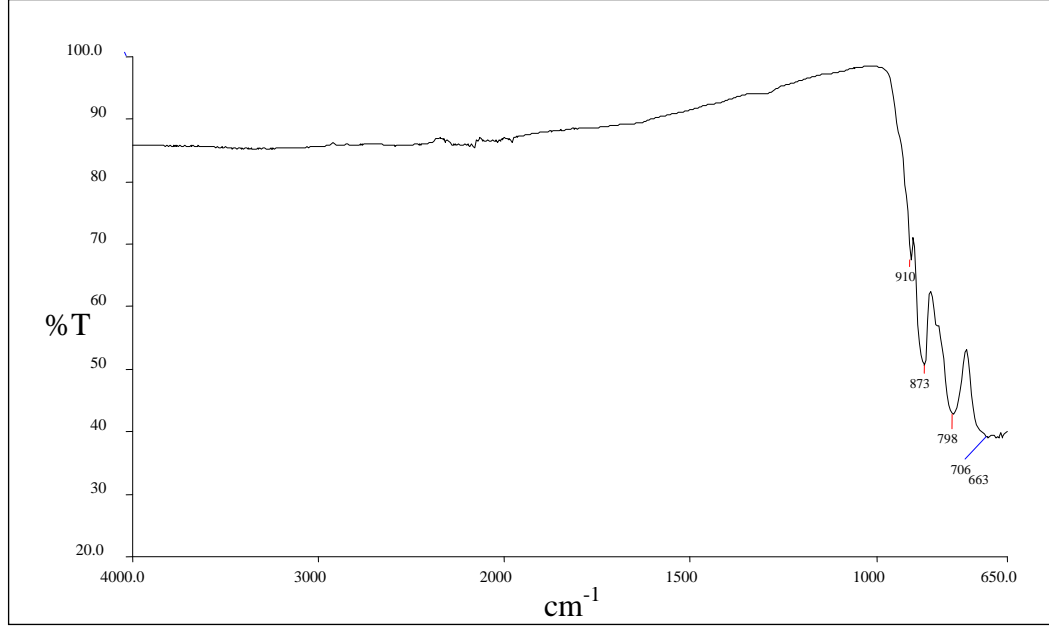
Şekil 4.11 KF-11 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.11 KF-11 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			SrV ₅ O ₁₁ (ICDD 30-1314)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	11.560	12-(110)
-	-	-	8.460	3-(020)
-	-	-	7.900	14-(200)
16.7267	0.82	5.3003	5.320	3-(130)
-	-	-	4.230	6-(040)
-	-	-	3.950	10-(400)
-	-	-	3.840	2-(330)
-	-	-	3.740	2-(240)
24.5162	13.29	3.6310	3.580	8-(420)
26.6981	48.45	3.3390	3.310	35-(150)
28.7717	100.00	3.1029	3.100	100-(510)
31.2453	20.13	2.8627	2.883	13-(440)
-	-	-	2.831	6-(101)
31.8630	19.04	2.8086	2.821	35-(060)
32.9215	18.46	2.7207	2.753	6-(530)

-	-	-	2.660	6-(260)
-	-	-	2.628	2-(600)
34.8386	2.72	2.5752	2.565	3-(031)
35.7944	15.81	2.5086	2.509	3-(620)
36.5061	5.76	2.4613	2.440	10-(231)
37.4170	5.30	2.4035	2.422	8-(321)
-	-	-	2.388	2-(170)
38.4242	10.66	2.3428	2.305	3-(411)
39.9735	16.19	2.2555	2.231	6-(640)
40.9406	16.96	2.2044	2.194	8-(051)
42.2021	5.73	2.1414	2.127	8-(501)
43.3808	5.07	2.0859	2.091	3-(730)
44.0269	5.53	2.0568	2.043	4-(280)
45.0888	15.06	2.0107	1.972	2-(800)
46.7838	8.78	1.9418	1.919	4-(570)
48.9684	11.11	1.8601	1.864	5-(480)
49.6704	20.75	1.8355	1.803	4-(271)
51.1730	8.12	1.7851	1.770	2-(290)
51.7064	6.41	1.7679	1.744	2-(910)
53.4034	7.78	1.7156	1.737	5-(721)
53.9500	9.07	1.6995	1.693	13-(0100)
55.7049	8.14	1.6501	1.647	5-(680)
56.3810	4.10	1.6319	1.622	6-(381)
57.5873	9.34	1.6005	1.619	6-(811)
-	-	-	1.577	16-(1000)
-	-	-	1.563	4-(831)

KF-11' in Şekil 4.12' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, SrV₅O₁₁ (ICDD 30-1314) bileşiğinin ve camsı fazdaki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.12' de verilmiştir.

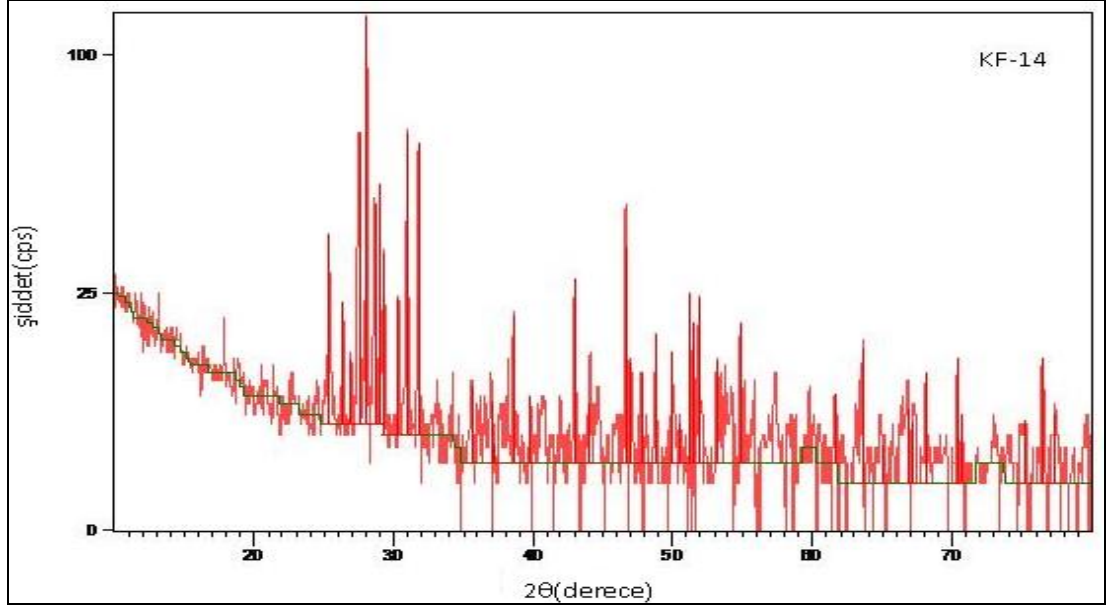


Şekil 4.12 KF-11 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.12 KF-11 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	798
V-O-V [61]	873

KF-14 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.13' te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; Sr₂V₂O₇ (ICDD 32-1268) ve Cd_{0.5}Sr_{1.5}V₂O₇ (ICDD 36-0158) bileşiklerinin birlikte çift faz olarak elde edildiği belirlenmiştir. Tablo 4.13' te X-ışınları toz kırınım verileri verilen KF-14 deneyinde elde edilen bileşiklerden Sr₂V₂O₇ (ICDD 32-1268) bileşiği tetragonal yapıda olup; hücre parametreleri a=7.12 Å ve c=25.1 Å' dur. Sr₂V₂O₇ (ICDD 32-1268) bileşiği literatürde [63], uzun öğütme aşamaları ve yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemleri ile elde edilmiştir. Stokiyometrik olarak artan 1 mol Sr(NO₃)₂, 1 mol CdO ve 2 mol NH₄VO₃' ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek camsı bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Camsı yapı amorf özellik gösterdiğinden bu bileşiğin yapısı XRD desenlerinden yararlanılarak aydınlatılamamaktadır.



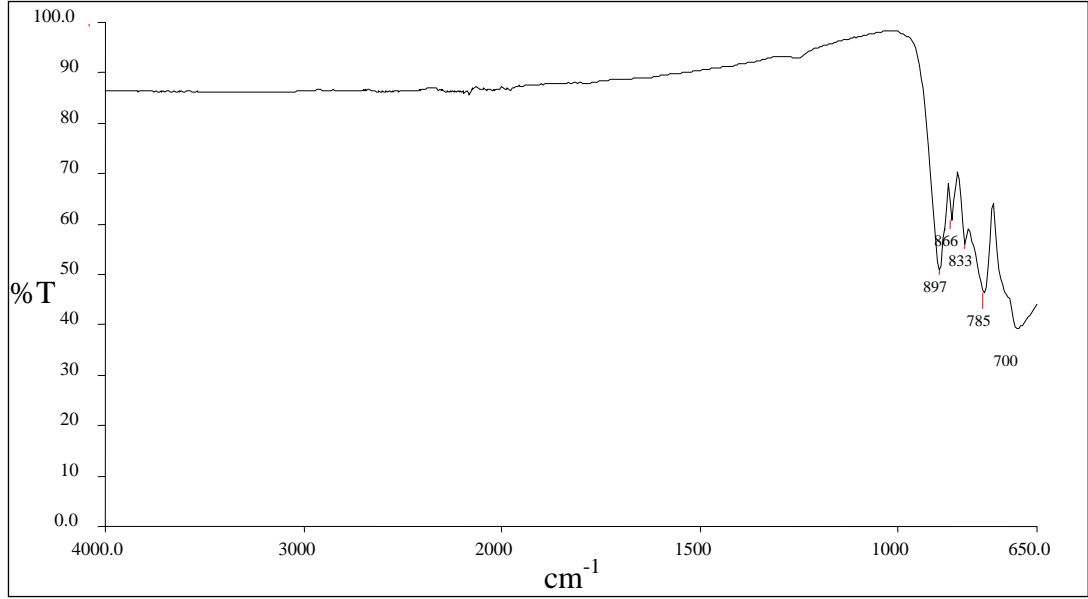
Şekil 4.13 KF-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.13 KF-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 32-1268)		$\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 36-0158)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀
24.5965	2.69	3.6194	-	-	3.65	15
25.3889	31.14	3.5082	3.51	65-(201)	3.53	25
26.3214	14.50	3.3860	-	-	3.42	55
26.9001	7.56	3.3144	3.31	70-(203)	-	-
27.4939	59.11	3.2442	-	-	3.26	50
28.0809	100.00	3.1777	3.18	100-(210)	3.19	100
28.6654	39.51	3.1142	3.13	50-(008)	3.13	45
28.9949	40.22	3.0796	3.09	50-(204)	-	-
29.3247	26.66	3.0457	-	-	3.05	100
-	-	-	2.98	30-(213)	2.99	25
30.3143	16.89	2.9485	2.92	30-(117)	-	-
30.9658	57.59	2.8879	2.90	16-(205)	2.90	100
-	-	-	2.86	19-(108)	-	-
31.7767	54.23	2.8160	2.80	20-(009)	2.79	70

-	-	-	2.73	19-(206)	-	-
33.0459	5.08	2.7107	2.70	19-(215)	-	-
34.6900	2.67	2.5859	2.58	6-(109)	-	-
35.6097	6.74	2.5212	2.50	11-(221)	-	-
36.9462	8.26	2.4330	2.44	10-(119)	-	-
37.5906	4.50	2.3928	2.38	5-(217)	-	-
38.5881	14.83	2.3332	2.33	13-(302)	2.35	20
39.7725	4.39	2.2664	2.25	15-(225)	-	-
40.7857	3.76	2.2124	2.22	18-(304)	-	-
-	-	-	2.20	13-(209)	-	-
-	-	-	2.17	11-(313)	-	-
42.0027	4.03	2.1511	2.16	11-(226)	2.15	15
-	-	-	2.12	18-(314)	-	-
43.0028	20.92	2.1033	2.10	12-(219)	2.10	20
44.0410	7.86	2.0561	2.05	9-(2010)	2.05	20
44.7029	5.10	2.0272	2.00	13-(1012)	2.01	15
46.6577	33.09	1.9467	1.95	6-(322)	1.95	20
47.1185	8.94	1.9288	1.92	5-(0013)	1.93	15
47.7834	6.24	1.9035	1.91	8-(2011)	-	-
48.7716	10.96	1.8672	1.85	6-(2111)	-	-
49.7346	1.24	1.8317	1.83	6-(318)	-	-
49.9376	7.59	1.8263	1.81	6-(309)	1.82	45
51.2643	15.96	1.7806	1.78	4-(326)	1.78	15
53.4803	9.69	1.7162	1.70	12-(412)	-	-
53.8140	6.19	1.7021	1.69	6-(413)	-	-
54.8314	13.67	1.6729	1.67	11-(3110)	-	-

KF-14' ün Şekil 4.14' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 32-1268) ve $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 36-0158) bileşiklerinin ve camsı fazdaki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.14' te verilmiştir.

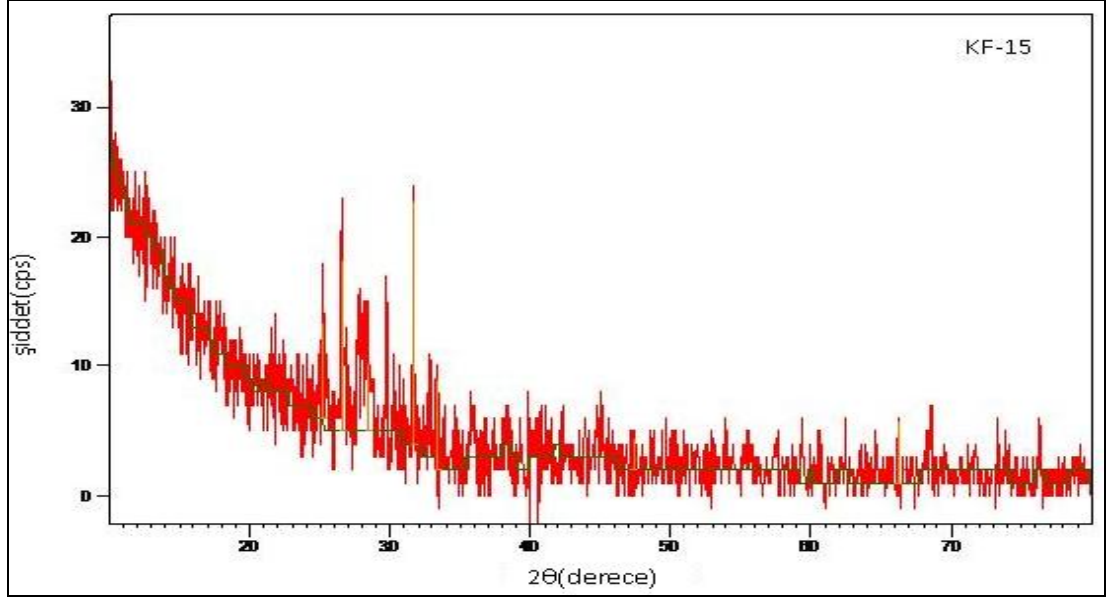


Şekil 4.14 KF-14 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.14 KF-14 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	785,700
V-O-V [61]	897, 866

KF-15 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.15’ de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; kristallenen fazın Sr₂VO_{3.9} (ICDD 81-0855) bileşiği olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.15’ de X-ışınları toz kırınım verileri verilen KF-15 deneyinde elde edilen Sr₂VO_{3.9} (ICDD 81-0855) bileşiği tetragonal yapıda olup; hücre parametreleri a=3.831 Å ve c=12.586 Å ve uzay grubu 14/mmm(139)’ dur. Kristal faza ait α-Sr₂V₂O₇ (ICDD 48-0145) bileşiği dışında giriş maddelerinden stokiometri olarak 1 mol Sr(NO₃)₂, 1 mol Hg(NO₃)₂.H₂O ve 3 mol NH₄VO₃’ ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek camsı bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Camsı yapı amorf yapı özellik gösterdiğinden bu bileşiğin yapısı XRD desenlerinden yararlanılarak aydınlatılamamaktadır.



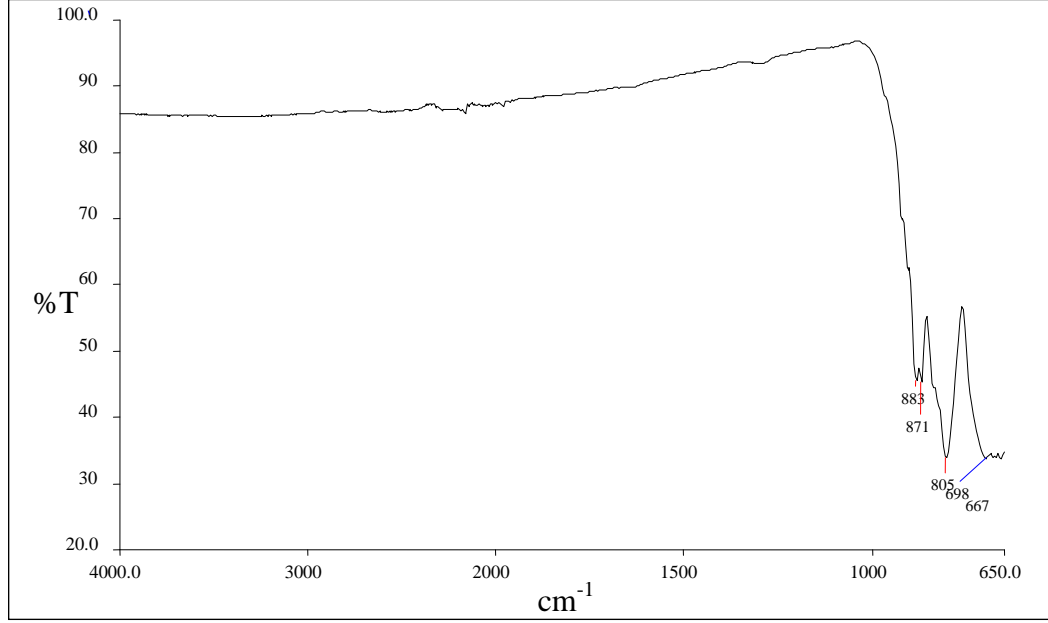
Şekil 4.15 KF-15 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.15 KF-15 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			Sr ₂ VO _{3,9} (ICDD 81-0855)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	6.2930	6.5-(002)
21.6066	13.55	4.1130	-	-
-	-	-	3.6655	8.2-(101)
25.2476	50.39	3.5275	-	-
26.5771	100.00	3.3540	-	-
27.7236	55.78	3.2178	-	-
28.2057	43.38	3.1639	3.1465	8.9-(004)
29.7296	87.45	3.0051	-	-
30.2945	27.72	2.9503	-	-
31.7059	83.46	2.8221	2.8292	100-(103)
32.8831	36.43	2.7238	-	-
33.1942	13.26	2.6989	2.7093	71.3-(110)
34.7624	13.74	2.5807	-	-
35.7433	24.37	2.5121	2.4885	3.1-(112)
37.3647	22.03	2.4067	-	-

38.3165	21.43	2.3491	-	-
39.2860	9.51	2.2933	-	-
39.8039	25.78	2.2647	-	-
40.1143	7.23	2.2579	-	-
-	-	-	2.1038	10.3-(105)
-	-	-	2.0976	20.1-(006)
45.2005	21.96	2.0060	2.0531	26.4-(114)
-	-	-	1.9158	35.3-(200)
55.6464	12.48	1.6517	1.6586	14.5-(116)
57.5899	11.10	1.6005	1.6277	5.4-(107)
59.4318	12.56	1.5552	1.5863	29.1-(213)
60.5015	7.38	1.5302	1.5732	3.2-(008)
61.5301	8.36	1.5071	-	-
62.4505	23.98	1.4859	-	-
63.4843	11.05	1.4641	-	-
64.7050	12.82	1.4406	-	-
65.6546	6.97	1.4221	1.4146	13.6-(206)
66.2152	9.76	1.4114	-	-
68.3877	18.20	1.3717	1.3605	3.2-(118)
71.1387	14.64	1.3242	1.3546	8.6-(220)
71.7661	11.91	1.3152	1.3136	1.5-(109)
73.2475	38.99	1.2912	-	-
73.8139	8.08	1.2837	1.2706	0.4-(301)
76.2228	15.74	1.2480	1.2404	4.2-(217)

KF-15' in Şekil 4.16' da verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait pikler gözlemlenmiştir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.16' da verilmiştir.



Şekil 4.16 KF-15 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.16 KF-15 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

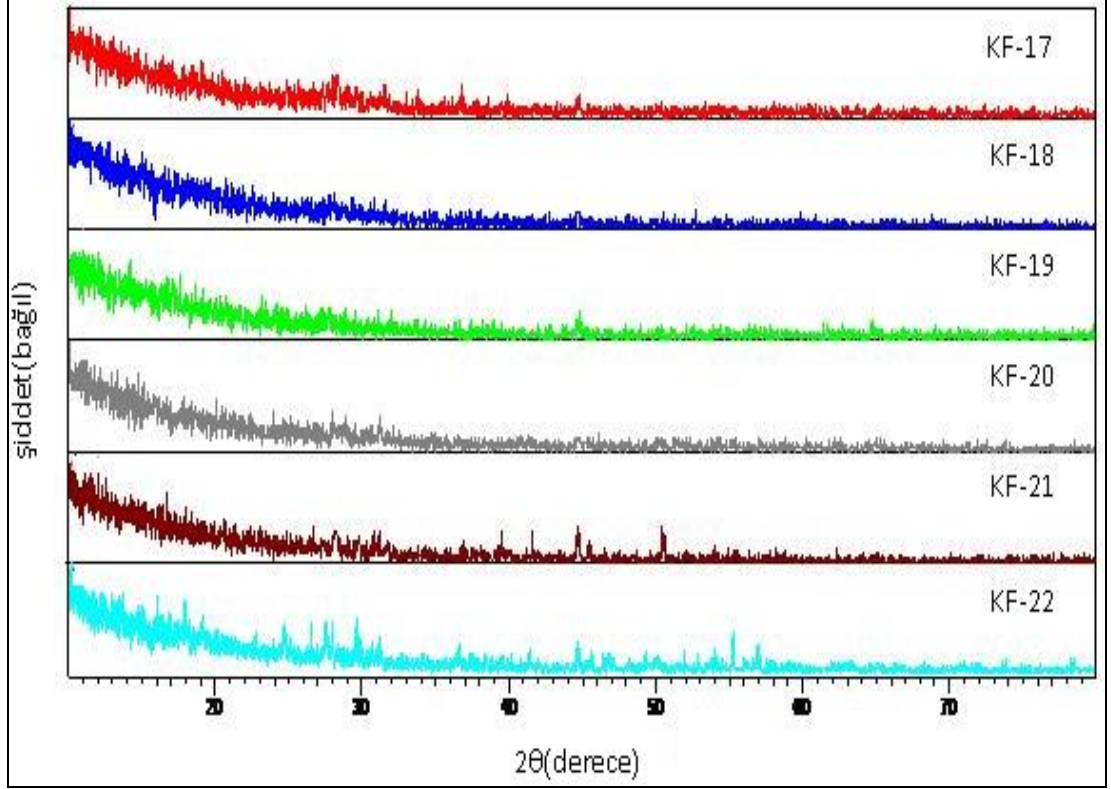
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	698
V-O-V [61]	883,871

4.1.3 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.17 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları

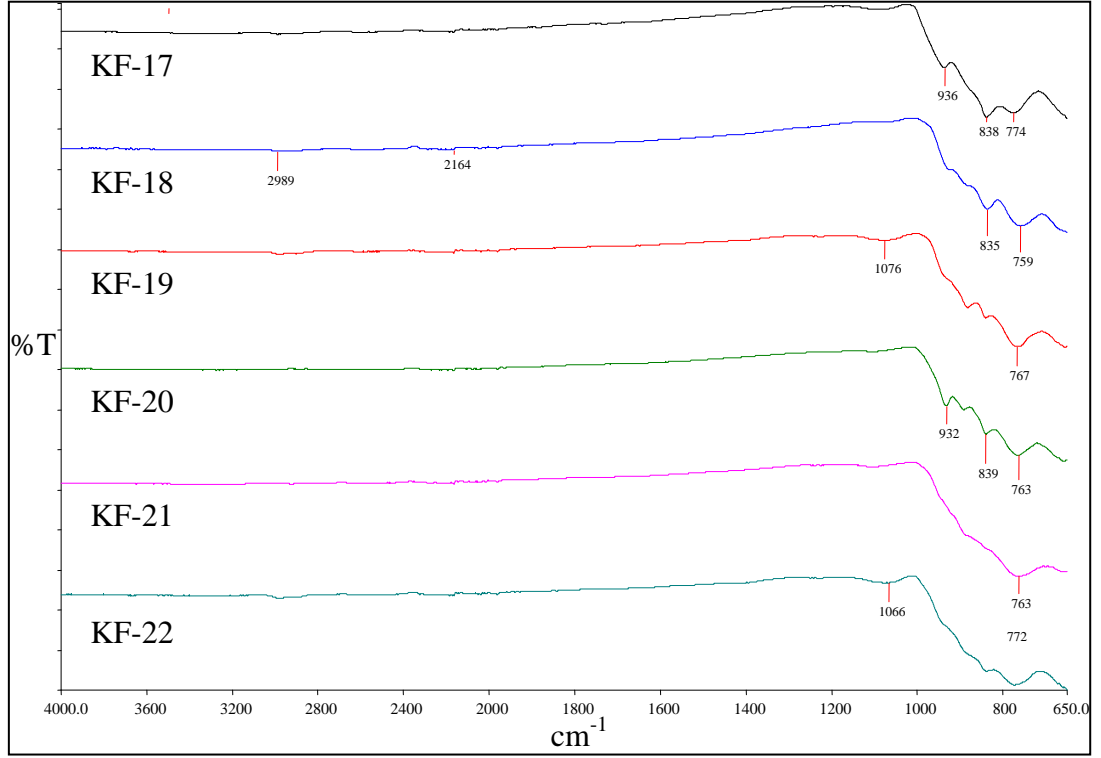
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
KF-17	CaCO ₃ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-18	CaCO ₃ + MnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-19	CaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-20	CaCO ₃ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-21	CaCO ₃ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-22	CaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
KF-23	CaCO ₃ + Pb(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4

KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.17’ de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; karakteristik amorf özelliğe benzer desenler gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17 KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 Deneylerine Ait X-ışınları Toz Kırınım Desenleri

KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.18’ de verilen IR spektrumlarının incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, amorf özelliğe benzer metalvanadat tipinde bileşiklerinin oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Bunun için IR spektrum verileri Tablo 4.18’ de verilmiştir.

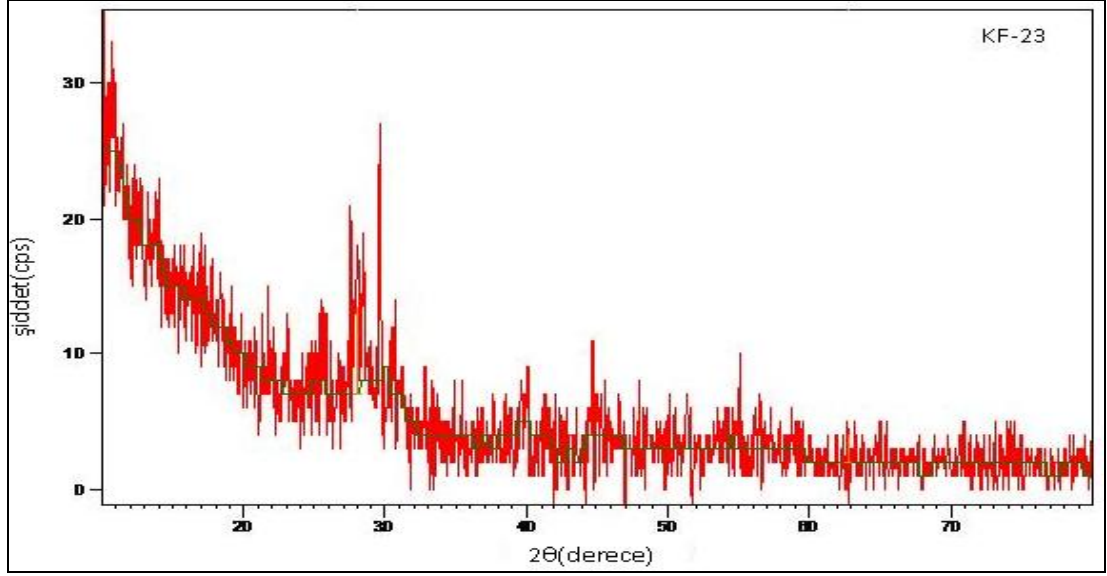


Şekil 4.18 KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 Deneylerine Ait Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.18 KF-17, KF-18, KF-19, KF-20, KF-21 ve KF-22 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekanslar (cm ⁻¹)					
	KF-17	KF-18	KF-19	KF-20	KF-21	KF-21
V-O [60]	772	763	763	767	759	774
V-O-V [61]	833	839	839	837	835	838

KF-23 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.19’ da verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; camsı fazın dışında Pb₂O₃ (ICDD 36-0725) bileşiğine ait piklerin olduğu belirlenmiştir. Tablo 4.19’ da X-ışınları toz kırınım verileri verilen KF-23 deneyinde Pb(NO₃)₂ bileşiğinin bozunmasıyla oluşan Pb₂O₃ (ICDD 36-0725) bileşiği monoklinik yapıda olup; hücre parametreleri a=7.814 Å b=5.625 Å ve c=8.466 Å ve uzay grubu P2₁/a(14)’ tür. 3 mol CaCO₃ ve 4 mol NH₄VO₃’ ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek camsı bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Camsı yapı amorf özellik gösterdiğinden bu bileşiğin yapısı XRD desenlerinden yararlanılarak aydınlatılamamaktadır.



Şekil 4.19 KF-23 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.19 KF-23 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			Pb ₂ O ₃ (ICDD 36-0725)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
10.9148	36.69	8.1060	-	-
13.9409	23.06	6.3526	-	-
21.7388	14.37	4.0883	-	-
23.0102	16.83	3.8652	-	-
23.9702	11.50	3.7125	-	-
25.6996	30.59	3.4665	3.4753	8-(002)
26.1705	27.11	3.4051	-	-
27.5532	70.24	3.2373	3.2074	50-(200)
28.4652	69.08	3.1356	-	-
29.6222	100.00	3.0157	3.0263	100-(21-2)
30.6954	45.76	2.9127	2.9567	92-(012)
31.2532	23.38	2.8620	2.8124	38-(020)
-	-	-	2.7868	15-(210)
32.8444	21.95	2.7269	2.7750	2-(20-3)
37.6653	14.75	2.3882	-	-

40.0649	28.43	2.2505	-	-
41.4088	12.76	2.1802	2.1861	4-(022)
-	-	-	2.1147	33-(220)
44.7246	37.95	2.0263	-	-
46.5905	19.58	1.9494	1.9363	3-(40-2)
49.4730	7.13	1.8423	1.8307	19-(41-2)
50.1075	16.40	1.8205	-	-
51.4967	11.81	1.7749	1.7950	9-(40-4)
54.0275	16.55	1.6973	1.6902	15-(22-4)
55.1194	17.50	1.6662	1.6619	17-(23-2)
56.5638	15.60	1.6271	1.6501	13-(032)
62.6580	12.32	1.4827	-	-

4.2 Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Yapılan Deneylerin Sonuçları

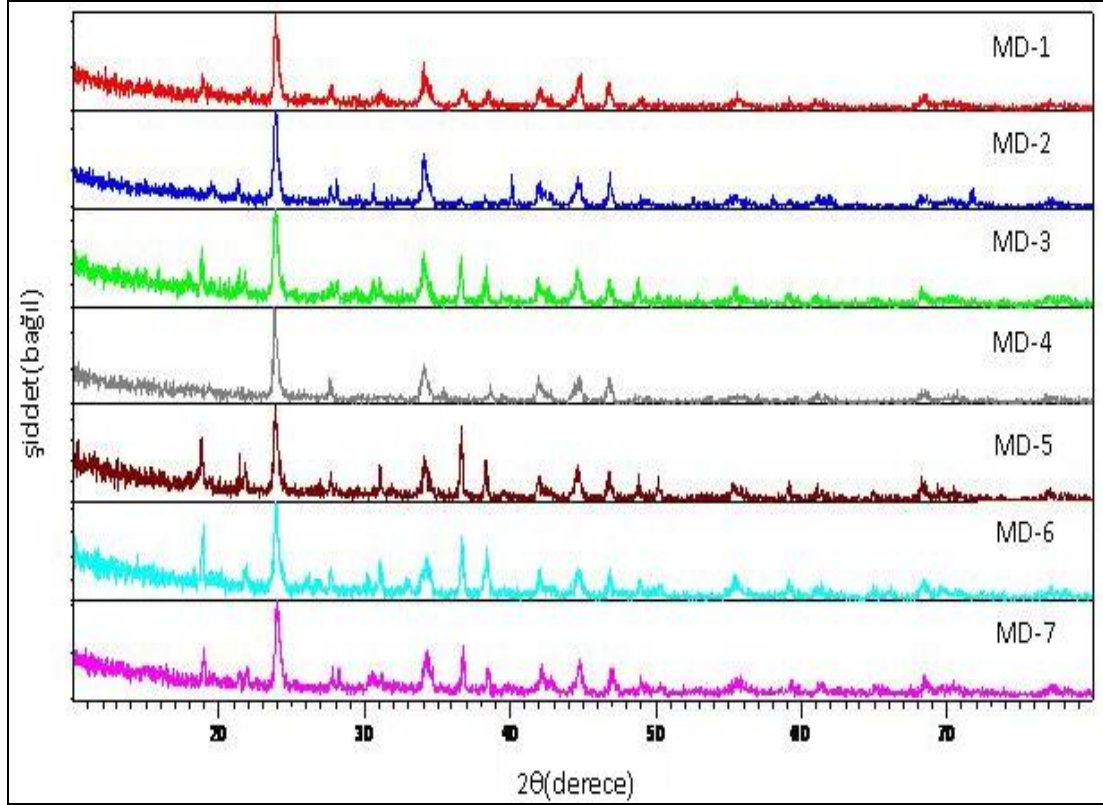
4.2.1 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.20 Ba²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
MD-1	BaCO ₃ + Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-2	BaCO ₃ + Sr(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-3	BaCO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-4	BaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-5	BaCO ₃ + Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-6	BaCO ₃ + Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-7	BaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4

Tablo 4.20’de kimyasal reaksiyonları verilen deneylerin sonucunda elde edilen örneklerin Şekil 4.20’ de verilen X-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde; MD-1, MD-2, MD-3, MD-4, MD-5, MD-6 ve MD-7 deneylerinde

başlangıç maddelerinden $BaCO_3$ ' ün reaksiyona girmeden ortamda kaldığı ve diğer başlangıç maddelerinin ise yapılarından kısmi bozunmalar gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda mikrodalga etkileşiminin son derece düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.20 MD-1, MD-2, MD-3, MD-4, MD-5, MD-6 ve MD-7 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınımı

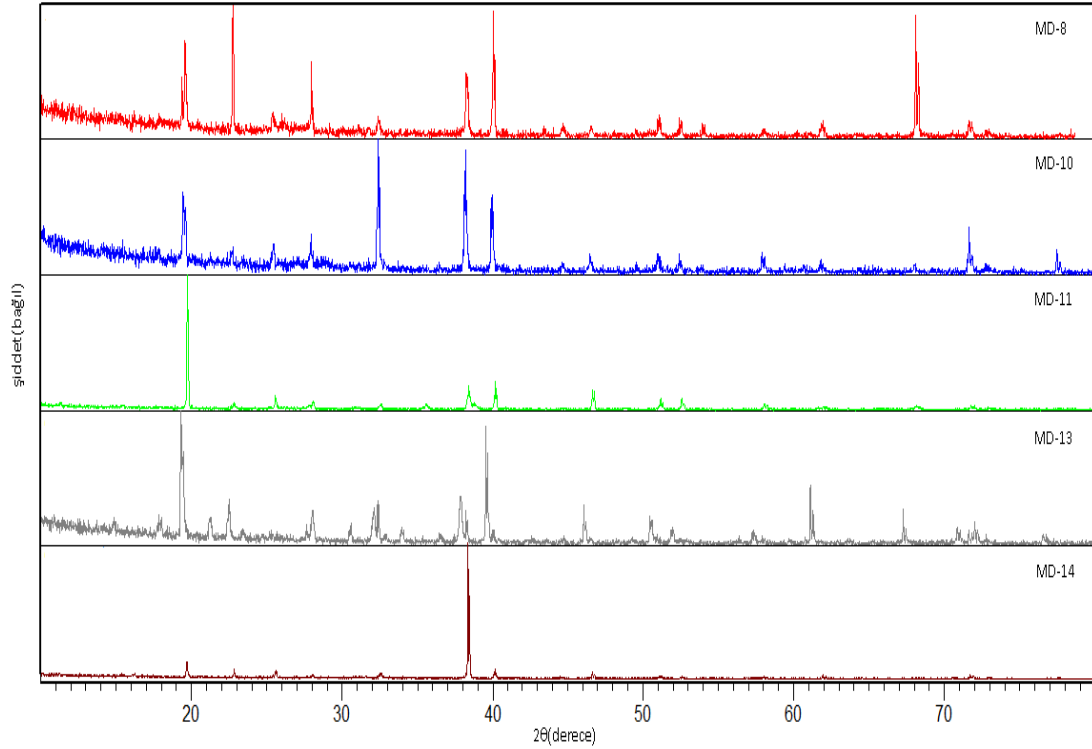
4.2.2 $Sr^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.21 $Sr^{2+} / M^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
MD-8	$Sr(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + NH_4VO_3$	3:1:4
MD-9	$Sr(NO_3)_2 + CaO + NH_4VO_3$	3:1:4
MD-10	$Sr(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2 + NH_4VO_3$	3:1:4
MD-11	$Sr(NO_3)_2 + CuO + NH_4VO_3$	3:1:4

MD-12	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZnO} + \text{NH}_4\text{VO}_3$	3:1:4
MD-13	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$	3:1:4
MD-14	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{VO}_3$	3:1:4

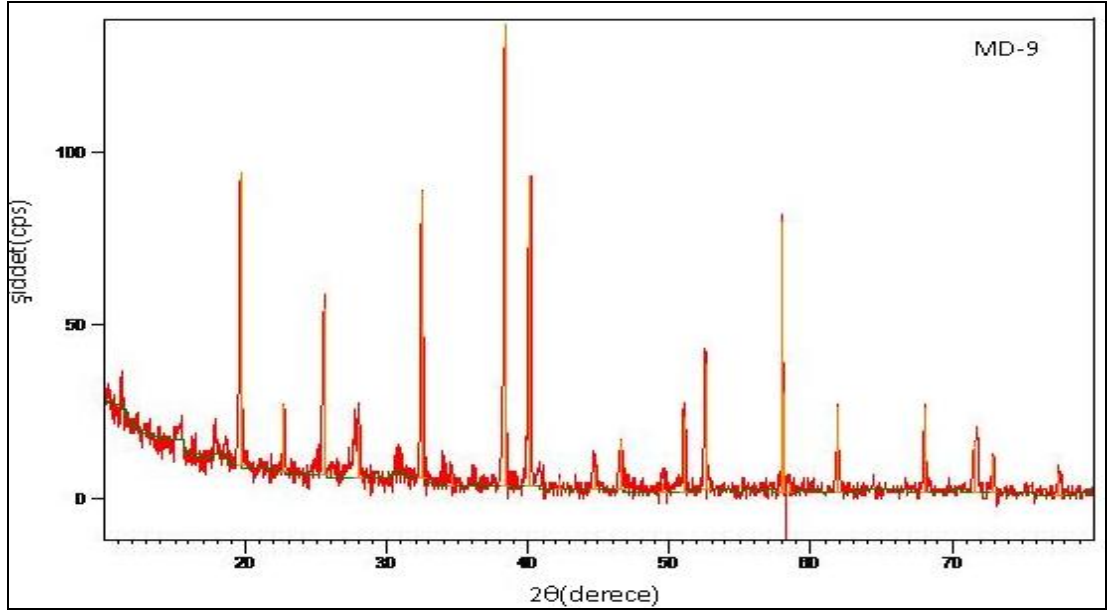
MD-8, MD-10, MD-11, MD-13 ve MD-14 deneylerin sonucunda elde edilen örneklerin Şekil 4.21’ de verilen X-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde; MD-8, MD-10, MD-11, MD-13 ve MD-14 deneylerinde başlangıç maddelerinden $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ’ nin reaksiyona girmeden ortamda kaldığı ve diğer başlangıç maddelerinin ise yapılarından kısmi bozunmalar gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda mikrodalga etkileşiminin son derece düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.21 MD-8, MD-10, MD-11, MD-13 ve MD-14 Deneylerine Ait X-İşınları Toz Kırınımı

MD-9 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.22’ de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; SrVO_3 (ICDD 89-8658) bileşiğinin oluştuğu ve

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ' in bir kısmının girmeden ortamda kaldığı belirlenmiştir. Tablo 4.22' te X-ışınları toz kırınım verileri verilen MD-9 deneyinde elde edilen SrVO_3 (ICDD 89-8658) bileşiği hekzagonal yapıda olup; hücre parametreleri $a=3.840 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $\text{Pm}\bar{3}m(221)$ ' tür. SrVO_3 (ICDD 89-8658) bileşiği literatürde [64], metalo-organik öncü bir karışım kullanılarak $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat ve argon atmosferinde $800\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat sinterleştirildikten sonra elde edilmiştir. Diğer başlangıç materyali CaO ise ortamdaki fazla NH_4VO_3 ile kendi aralarında amorf karakterde bir yapı oluştuğu sanılmaktadır.



Şekil 4.22 MD-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

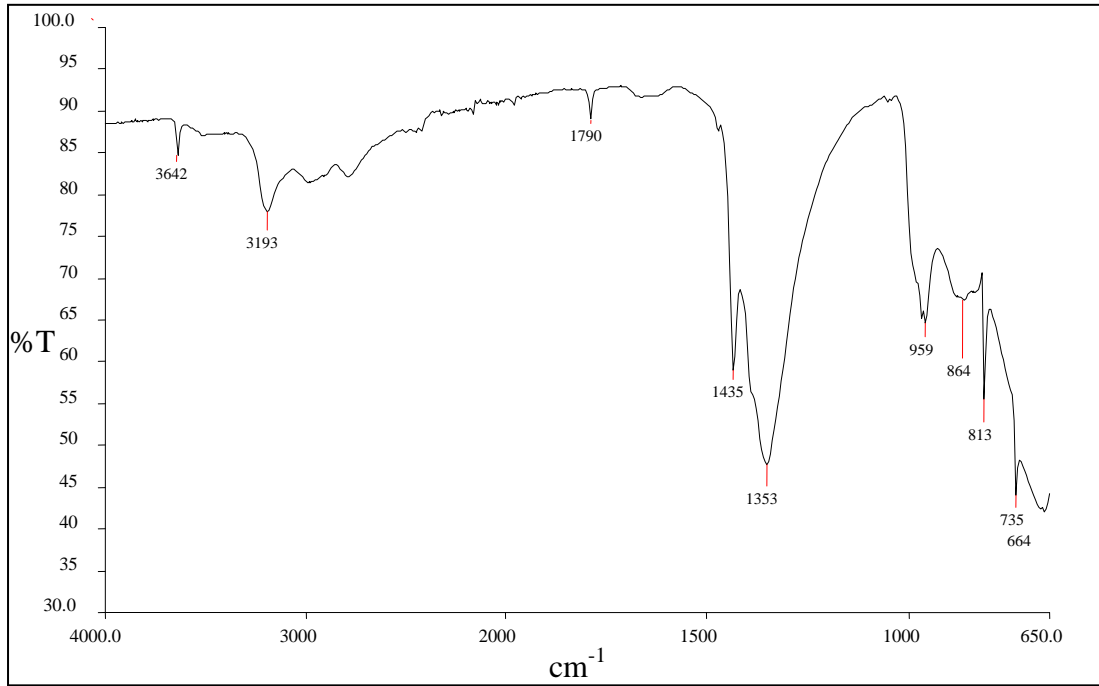
Tablo 4.22 MD-9 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ICDD 76-1375)		$\text{Sr}(\text{VO}_3)$ (ICDD 89-8658)	
2θ	I/I_0	$d_{\text{deneyisel}} [\text{Å}]$	$d [\text{Å}]$	$I/I_0\text{-hkl}$	$d [\text{Å}]$	$I/I_0\text{-hkl}$
11.5279	12.88	7.8598	-	-	-	-
19.6113	61.53	4.5230	-	-	-	-
19.7044	80.46	4.5055	4.4925	100-(111)	-	-
22.7340	14.09	3.9115	3.8906	15.9-(200)	-	-
25.5563	35.11	3.4856	3.4799	25.8-(210)	-	-

27.7341	13.98	3.2166	-	-	-	-
27.9778	14.60	3.1892	3.1767	15.4-(211)	-	-
30.6537	4.23	2.9166	-	-	-	-
32.4626	66.78	2.7581	2.7511	21.7-(200)	2.71	100-(110)
34.0081	3.65	2.6362	-	-	-	-
34.5209	4.84	2.5982	2.5937	0.9-(221)	-	-
36.2496	2.52	2.4781	-	-	-	-
38.3168	100.00	2.3491	2.3461	71.9-(311)	-	-
40.1003	64.36	2.2486	2.2462	54.9-(222)	-	-
40.7137	4.09	2.2161	-	-	2.21	18.3-(111)
-	-	-	2.1581	0.1-(023)	-	-
44.7209	6.21	2.0264	2.0796	0.9-(123)	-	-
46.6450	9.84	1.9472	1.9453	17-(400)	1.92	36.1-(200)
-	-	-	1.8872	0.5-(410)	-	-
49.5272	8.00	1.8389	1.8340	2.1-(411)	-	-
49.7482	3.65	1.8328	-	-	-	-
51.1471	21.00	1.7844	1.7851	14-(331)	-	-
52.5851	35.32	1.7390	1.7399	12.7-(024)	-	-
52.7434	15.96	1.7384	-	-	1.71	2.2-(210)
54.1415	0.83	1.6926	1.6980	1-(421)	-	-
54.5595	0.60	1.6806	-	-	-	-
55.2588	2.48	1.6610	1.6589	0.3-(332)	-	-
57.9674	58.37	1.5896	1.5883	8.4-(422)	-	-
58.1234	46.13	1.5897	1.5562	0.2-(430)	1.56	30.5-(211)
-	-	-	1.5260	0.4-(134)	-	-
61.9153	16.86	1.4974	1.4975	11.3-(511)	-	-
64.3753	1.59	1.4460	1.4449	1.1-(432)	-	-
65.4409	0.78	1.4250	1.4206	0.2-(521)	-	-
68.0213	14.58	1.3771	1.3755	8.6-(440)	1.35	17-(220)
-	-	-	1.3545	0.1-(441)	-	-
-	-	-	1.3344	0.5-(433)	-	-
71.7518	17.13	1.3144	1.3152	14-(531)	-	-

72.9837	4.70	1.2952	1.2969	5.3-(442)	1.28	1.4-(221)
-	-	-	1.2792	0.3-(610)	-	-
75.4338	0.65	1.2691	1.2622	0.5-(235)	-	-
77.4443	3.76	1.2314	1.2303	2.7-(620)	-	-

MD-9' un Şekil 4.23' te verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O, V=O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin gözlemlenmiştir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.23' te verilmiştir.

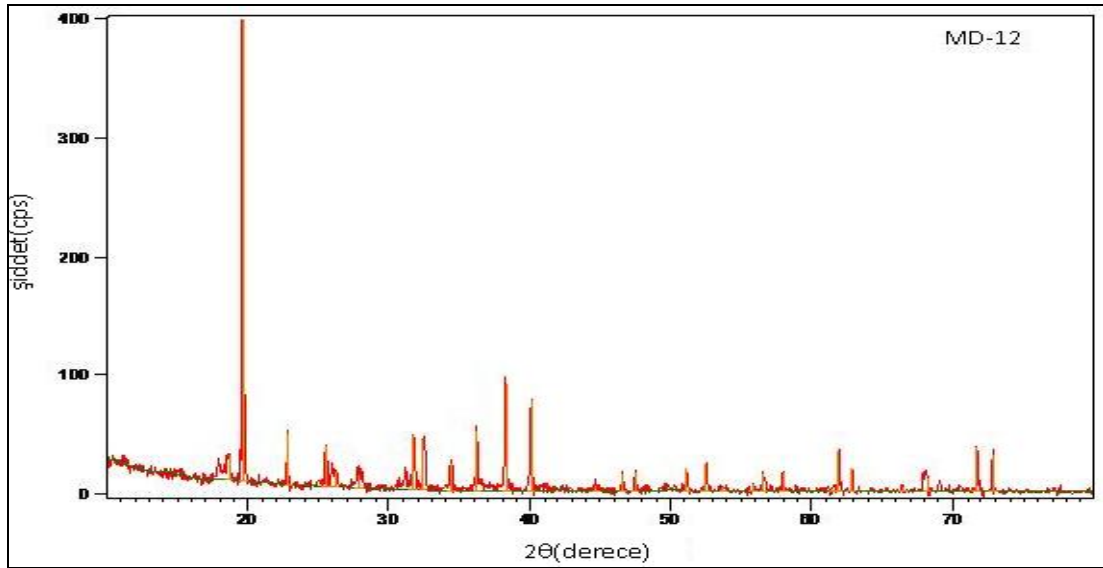


Şekil 4.23 MD-9 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.23 MD-9 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	735,664
V=O [61]	959
V-O-V [61]	864

MD-12 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.24’ te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; ana faz olarak β - $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 71-1593) bileşiğinin oluştuğu ve $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ bileşiğinin bir kısmının reaksiyona girmeden ortamda kaldığı belirlenmiştir. Diğer başlangıç maddesinin ise amorf karakterde olarak reaksiyona girmeden ortamda kaldığı görülmektedir. Tablo 4.24’ te X-ışınları toz kırınım verileri verilen MD-12 deneyinde elde edilen β - $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 71-1593) bileşiği tetragonal yapıda olup; hücre parametreleri $a=7.055 \text{ \AA}$ ve $c=25.640 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $P4_1(76)$ ’ dır. β - $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 71-1593) bileşiği literatürde [65] uzun öğütme aşamaları ve yüksek sıcaklıkta sentezlenmişken; bu çalışmada farklı olarak, mikrodalga sentez yöntemiyle 10 dakikada elde edilmiştir. Stokiyometrik olarak arta kalan 1 mol $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 1 mol ZnO ve 2 mol NH_4VO_3 ’ ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek amorf bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.24 MD-12 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

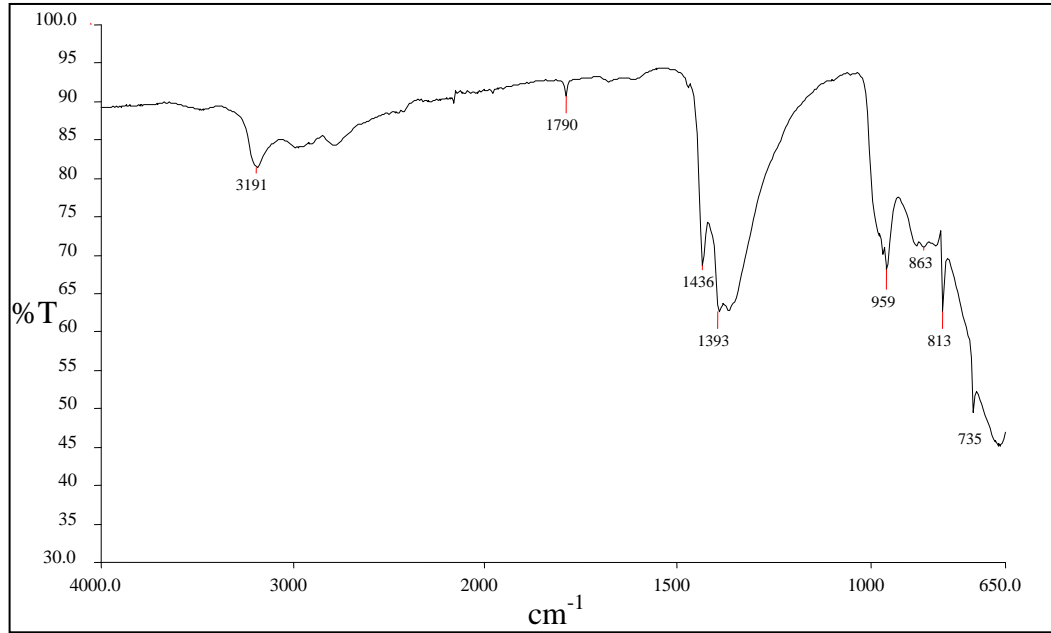
Tablo 4.24 MD-12 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ICDD 76-1375)		β - $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ICDD 71-1593)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	-	-	4.9886	13.3-(110)
19.6688	100	4.5136	4.4925	100-(111)	-	-

22.8517	12.23	3.8916	3.8906	15.9-(200)	-	-
25.5368	8.71	3.4889	3.4799	25.8-(210)	3.4945	27.9-(201)
26.0076	4.32	3.4261	-	-	3.4011	100-(202)
28.0600	2.71	3.1800	3.1767	15.4-(211)	3.2050	87.4-(008)
31.1831	4.47	2.8683	-	-	2.9062	14.5-(205)
31.7437	9.00	2.8189	-	-	2.8307	40.5-(124)
32.4787	13.80	2.7567	2.7511	21.7-(200)	2.7203	34.6-(206)
34.4102	4.29	2.6063	2.5937	0.9-(221)	-	-
36.1534	7.73	2.4825	-	-	2.4826	21.4-(221)
36.2525	10.29	2.4780	-	-	2.4739	19.3-(119)
38.2862	22.80	2.3509	2.3461	71.9-(311)	2.3418	7.3-(301)
40.0592	14.39	2.2490	2.2462	54.9-(222)	2.2494	9-(218)
40.9787	0.67	2.2024	2.1581	0.1-(023)	2.1586	37-(133)
43.6433	0.42	2.0739	2.0796	0.9-(123)	2.0740	17.8-(1010)
46.5865	2.49	1.9495	1.9453	17-(400)	1.9447	6.1-(2011)
47.5050	2.74	1.9140	1.8872	0.5-(410)	1.9053	5.2-(233)
49.6570	0.92	1.8359	1.8340	2.1-(411)	1.8341	5.8-(1113)
51.1218	3.51	1.7867	1.7851	14-(331)	1.7878	1.4-(2210)
52.5010	6.15	1.7415	1.7399	12.7-(024)	1.7472	0.5-(402)
53.9830	0.98	1.6986	1.6980	1-(421)	1.6960	13.1-(142)
55.9194	0.61	1.6443	1.6589	0.3-(332)	1.6490	5.2-(332)
56.6814	2.86	1.6240	-	-	1.6231	6.5-(145)
57.9878	2.37	1.5891	1.5883	8.4-(422)	1.5884	10.5-(146)
-	-	-	1.5562	0.2-(430)	-	-
61.1407	0.46	1.5158	1.5260	0.4-(134)	1.5111	4-(3013)
61.9040	4.44	1.4977	1.4975	11.3-(511)	1.5078	5.3-(245)
62.0713	4.94	1.4953	-	-	1.4986	3.1-(2311)
62.8387	3.26	1.4776	-	-	1.4763	5.3-(338)
-	-	-	1.4449	1.1-(432)	-	-
66.4255	0.97	1.4074	1.4206	0.2-(521)	1.4024	38-(342)
68.1066	5.42	1.3756	1.3755	8.6-(440)	-	-
69.0786	1.30	1.3597	1.3545	0.1-(441)	-	-

-	-	-	1.3344	0.5-(433)	-	-
71.6815	6.40	1.3155	1.3152	14-(531)	-	-
72.8336	10.43	1.2975	1.2969	5.3-(442)	-	-
73.0461	2.98	1.2975	-	-	-	-
-	-	-	1.2792	0.3-(610)	-	-
75.3619	0.28	1.2601	1.2622	0.5-(235)	-	-

MD-12' nin Şekil 4.25' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O, V=O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait pikler görülmektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.25' te verilmiştir.



Şekil 4.25 MD-12 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.25 MD-12 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

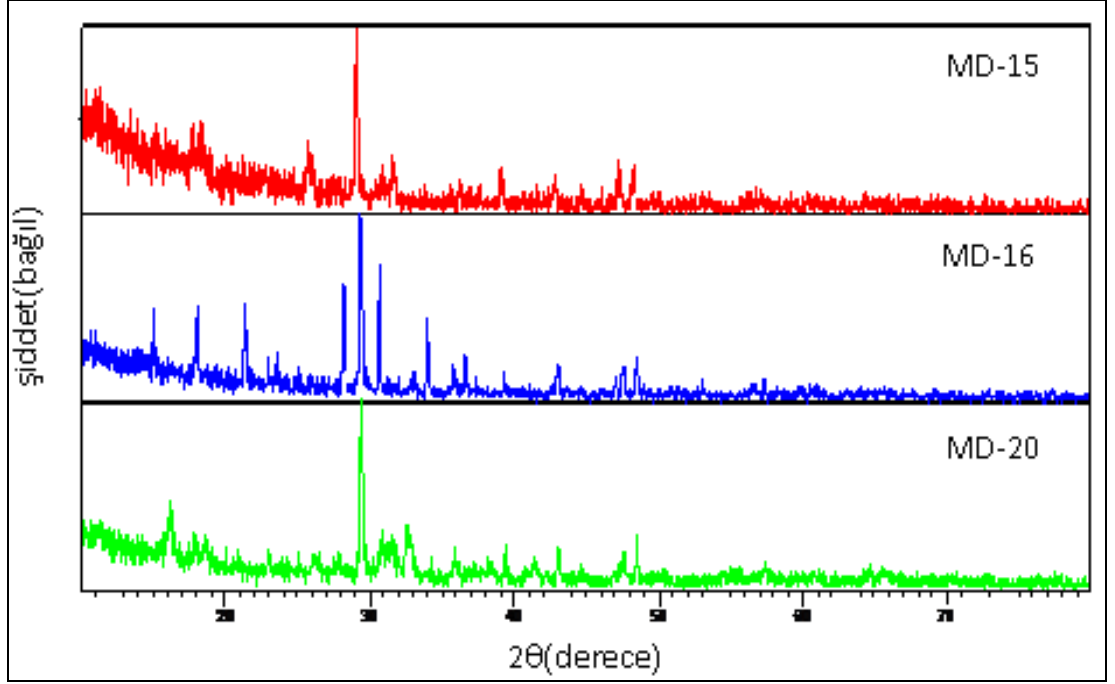
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	735
V=O [61]	959
V-O-V [61]	863

4.2.3 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.26 Ca²⁺ / M²⁺ / NH₄VO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler

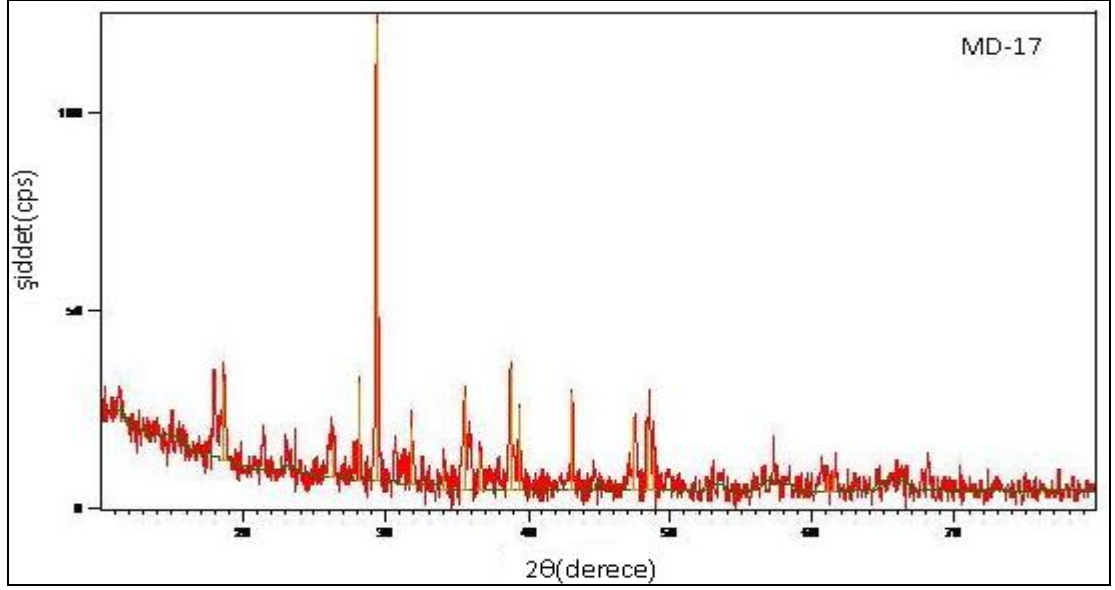
Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları
MD-15	CaCO ₃ + MgO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-16	CaCO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-17	CaCO ₃ + CuO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-18	CaCO ₃ + ZnO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-19	CaCO ₃ + CdO + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-20	CaCO ₃ + Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O + NH ₄ VO ₃	3:1:4
MD-21	CaCO ₃ + Pb(NO ₃) ₂ + NH ₄ VO ₃	3:1:4

MD-15, MD-16 ve MD-20 deneylerin sonucunda elde edilen örneklerin Şekil 4.26' da verilen X-ışınları toz kırınım desenleri incelendiğinde; MD-15, MD-16 ve MD-20 deneylerinde başlangıç maddelerinden CaCO₃' ün reaksiyona girmeden ortamda kaldığı ve diğer başlangıç maddelerinin ise yapılarından kısmi bozunmalar gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda mikrodalga etkileşiminin son derece düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.26 MD-15, MD-16 ve MD-20 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

MD-17 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.27' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; CaCuV_2O_7 (ICDD 76-0331) bileşiğinin oluştuğu ve CaCO_3 ' ün reaksiyona girmeden az miktarda ortamda kaldığı belirlenmiştir. Tablo 4.27' de X-ışınları toz kırınım verileri verilen MD-17 deneyinde elde edilen CaCuV_2O_7 (ICDD 76-0331) bileşiği monoklinik yapıda olup; hücre parametreleri $a=10.01 \text{ \AA}$, $b=8.845$ ve $c=10.189 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $P2/c(13)$ ' tür. Kristallenen fazın stokiyometrisinden arta kalan 2 mol CaCO_3 ve 2 mol NH_4VO_3 ' ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek amorf bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir.



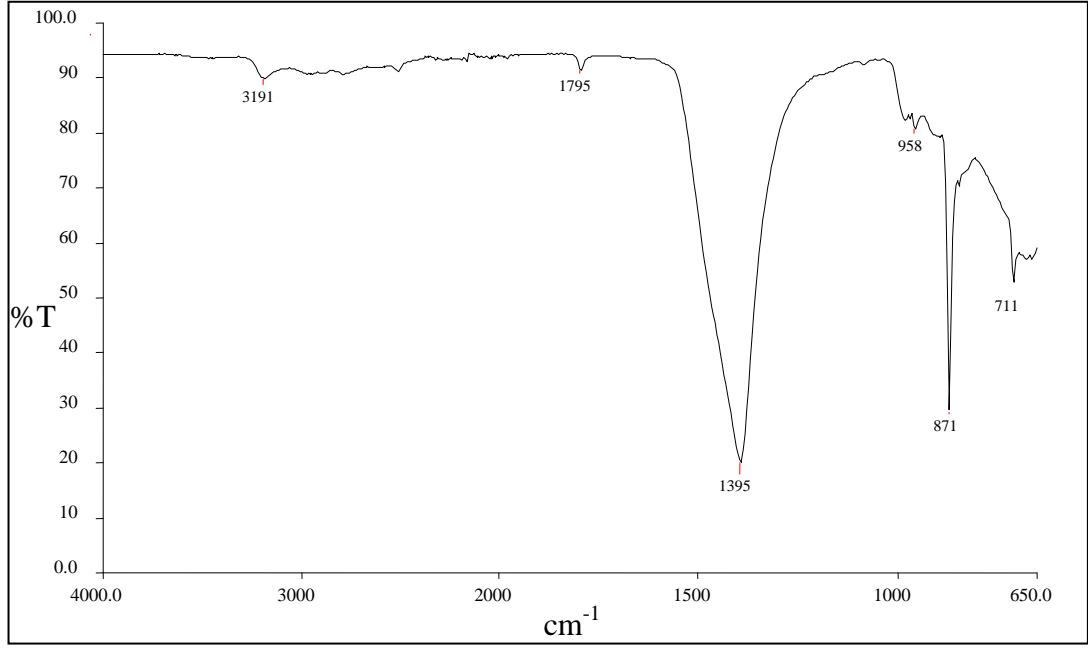
Şekil 4.27 MD-17 Deneyine Ait X-Işınlari Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.27 MD-17 Deneyine Ait X-Işınlari Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			CaCO ₃ (ICDD 83-0578)		CaCuV ₂ O ₇ (ICDD 76-0331)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	-	-	6.6278	15.4-(110)
-	-	-	-	-	4.4227	5.8-(020)
-	-	-	-	-	4.3555	9.9-(210)
21.4063	7.92	4.1476	-	-	-	-
22.9771	8.71	3.8675	3.8538	9.9-(012)	-	-
23.6325	10.32	3.7617	-	-	3.7692	4.6-(-121)
26.3169	8.34	3.3837	-	-	3.3361	93.4-(212)
27.7947	9.05	3.2071	-	-	3.1792	90.5-(-122)
28.1596	22.79	3.1663	-	-	3.1704	100-(013)
29.4287	100.00	3.0326	3.0345	100-(104)	3.0371	0.4-(-113)
30.7052	9.42	2.9094	-	-	-	-
31.8620	15.04	2.8064	2.8421	1.9-(006)	2.8282	2.9-(031)
32.6755	5.37	2.7383	-	-	2.7628	31-(302)
32.9485	3.05	2.6278	-	-	2.6104	1-(-123)

34.0905	7.05	2.5164	2.4943	13.9-(110)	2.5021	1.8-(400)
35.6501	18.74	2.4525	-	-	2.4578	2.2-(231)
36.6104	10.43	2.3217	-	-	2.3177	4.4-(-313)
38.7541	26.67	2.2847	2.2841	17.5-(113)	2.2791	13.5-(-232)
39.4066	18.42	2.0949	2.0940	14.9-(202)	2.1140	1.6-(-141)
43.1467	20.59	1.9122	1.9269	6.4-(024)	1.9077	0.6-(430)
47.5098	15.92	1.8721	1.8747	19.4-(116)	1.8705	6.9-(431)
48.5929	21.88	1.8610	-	-	1.8620	1.6-(-333)
48.9017	9.28	1.7249	-	-	1.7162	4.5-(-151)
53.0484	6.97	1.6061	1.6255	3-(211)	1.6139	0.8-(611)
57.3175	11.98	1.6007	1.6037	8.7-(122)	1.5957	0.9-(235)
57.5300	6.20	1.5246	1.5249	5.1-(214)	1.5244	0.6-(-306)
60.6935	5.61	1.5057	1.5088	2.4-(119)	1.5024	1.9-(306)
61.5379	5.33	1.4412	1.4401	5.7-(300)	1.4445	0.9-(450)
64.6149	3.86	1.3753	-	-	-	-
68.1229	7.36	1.2732	1.2962	2.6-(128)	-	-
74.4589	2.42	1.2331	1.2347	1.9-(1112)	-	-
77.3115	4.39	-	1.2182	0.1-(223)	-	-

MD-17' nin Şekil 4.28' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait pikler gözlemlenmiştir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.28' de verilmiştir.

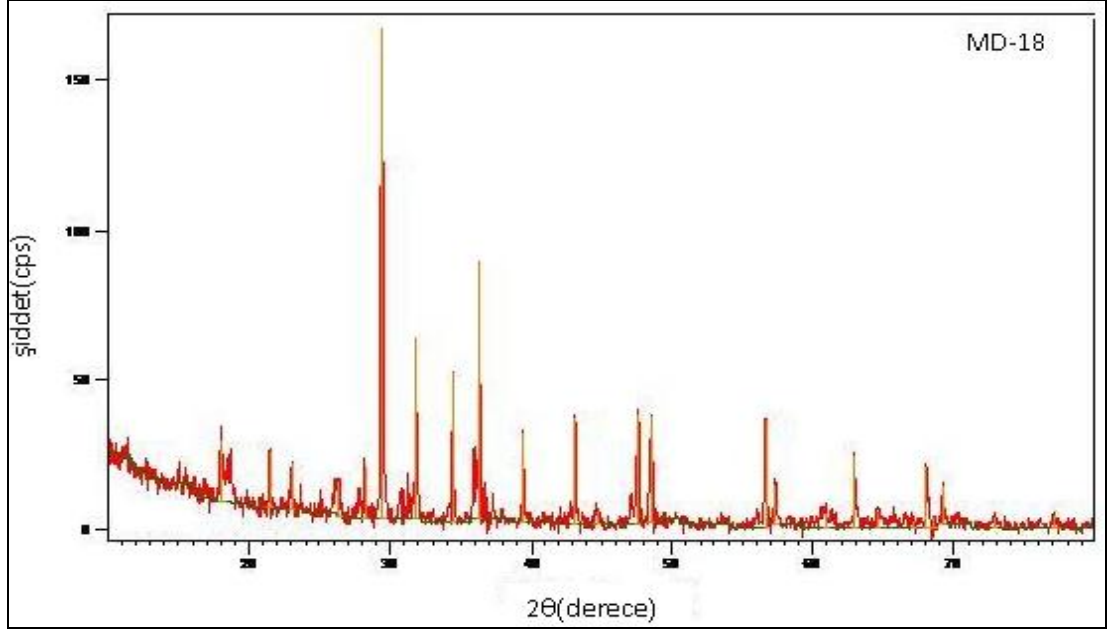


Şekil 4.28 MD-17 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.28 MD-17 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	711
V-O-V [61]	871

MD-18 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.29’ da verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; $\text{Ca}_5\text{Zn}_4(\text{VO}_4)_6$ (ICDD 53-1164) bileşiğinin oluştuğu ve CaCO_3 ’ ın reaksiyona girmeden az miktarda ortamda kaldığı belirlenmiştir. Tablo 4.29’ da X-ışınları toz kırınım verileri verilen, MD-18 deneyinde elde edilen $\text{Ca}_5\text{Zn}_4(\text{VO}_4)_6$ (ICDD 53-1164) bileşiği kübik yapıda olup; hücre parametreleri $a=12.45 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $Ia\bar{3}d(230)$ ’ dur. $\text{Ca}_5\text{Zn}_4(\text{VO}_4)_6$ (ICDD 53-1164) bileşiği literatürde [66], CaCO_3 , ZnO ve V_2O_5 bileşiklerinden çıkılarak $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ’ de 100 saat platin krozede sinterleştirilerek elde edilmiştir. Stokiyometrik olarak arta kalan CaCO_3 , ZnO ve NH_4VO_3 ’ ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek amorf bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir.



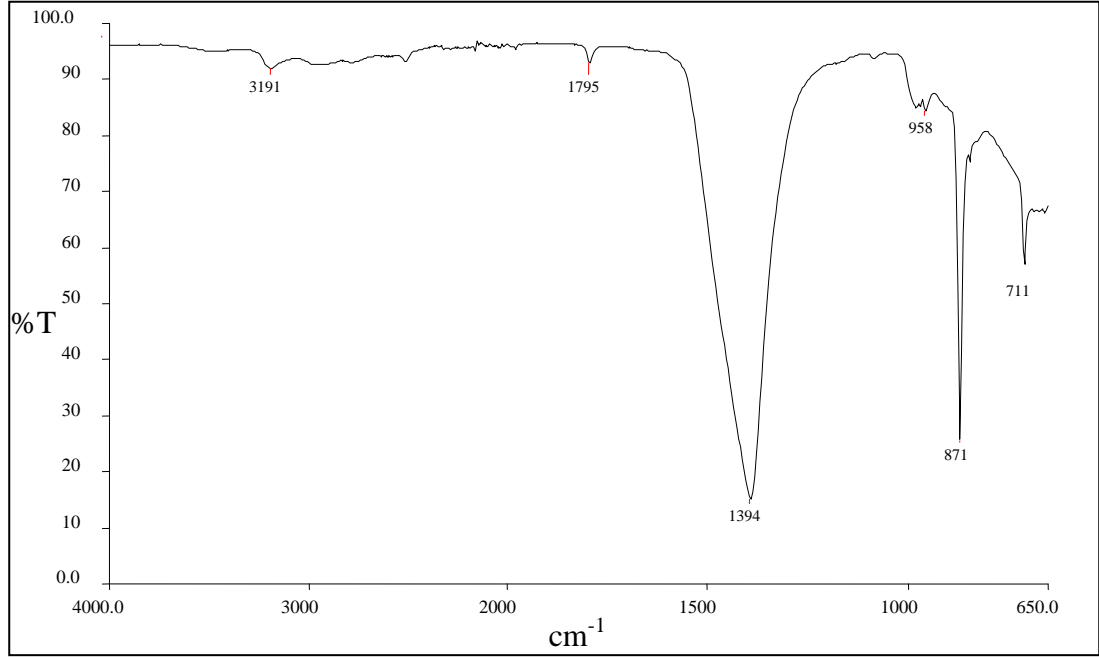
Şekil 4.29 MD-18 Deneyine Ait X-Işınlari Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.29 MD-18 Deneyine Ait X-Işınlari Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			CaCO ₃ (ICDD 83-0578)		Ca ₅ Zn ₄ (VO ₄) ₆ (ICDD 53-1164)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	-	-	5.0847	12-(211)
18.0977	18.97	4.9017	-	-	-	-
-	-	-	-	-	4.4002	13-(220)
23.0987	8.74	3.8506	3.8538	9.9-(012)	-	-
26.3723	6.78	3.3795	-	-	3.3283	8-(321)
28.2223	10.62	3.1621	-	-	3.1110	65-(400)
29.4576	100	3.0322	3.0345	100-(104)	-	-
31.2524	7.05	2.8621	2.8421	1.9-(006)	-	-
31.8460	34.40	2.8101	-	-	2.7842	100-(420)
34.4548	19.11	2.6030	-	-	2.6542	22-(332)
35.9633	13.01	2.4972	2.4943	13.9-(110)	2.5413	86-(422)
36.3241	49.88	2.4732	-	-	2.4417	14-(431)
39.4263	15.29	2.2855	2.2841	17.5-(113)	2.2744	3-(521)

43.1366	17.63	2.0971	2.0940	14.9-(202)	-	-
44.7373	3.8	2.0257	-	-	2.0204	7-(611)
-	-	-	-	-	1.9693	12-(620)
47.6238	20.86	1.9095	1.9269	6.4-(024)	-	-
48.5799	17.60	1.8741	1.8747	19.4-(116)	-	-
50.5607	1.03	1.8052	-	-	1.7976	7-(444)
53.7295	1.31	1.7060	-	-	1.7270	34-(640)
54.3483	1.39	1.6866	-	-	1.6638	87-(642)
56.6911	17.05	1.6224	1.6255	3-(211)	-	-
57.3914	6.65	1.6042	1.6037	8.7-(122)	1.5814	1-(732)
-	-	-	-	-	1.5564	14-(800)
60.8359	3.35	1.5214	1.5249	5.1-(214)	1.5327	1-(741)
-	-	-	1.5088	2.4-(119)	1.5095	1-(820)
62.9686	8.99	1.4749	-	-	1.4882	2-(653)
63.8947	1.91	1.4576	-	-	1.4676	2-(822)
64.6078	2.67	1.4414	1.4401	5.7-(300)	1.4476	1-(743)
66.5554	1.23	1.4038	-	-	1.4098	2-(752)
67.0524	1.17	1.3946	-	-	1.3921	18-(840)
68.2420	7.67	1.3731	-	-	1.3585	21-(842)
69.1666	4.68	1.3571	-	-	1.3273	13-(664)
72.8885	2.18	1.2967	1.2962	2.6-(128)	1.2843	1-(763)
77.1591	1.97	1.2352	1.2347	1.9-(1112)	1.2578	2-(853)
78.4689	0.83	1.2178	1.2182	0.1-(223)	1.2095	1-(943)

MD-18' in Şekil 4.30' da verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin gözlemlenmiştir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.30' da verilmiştir.

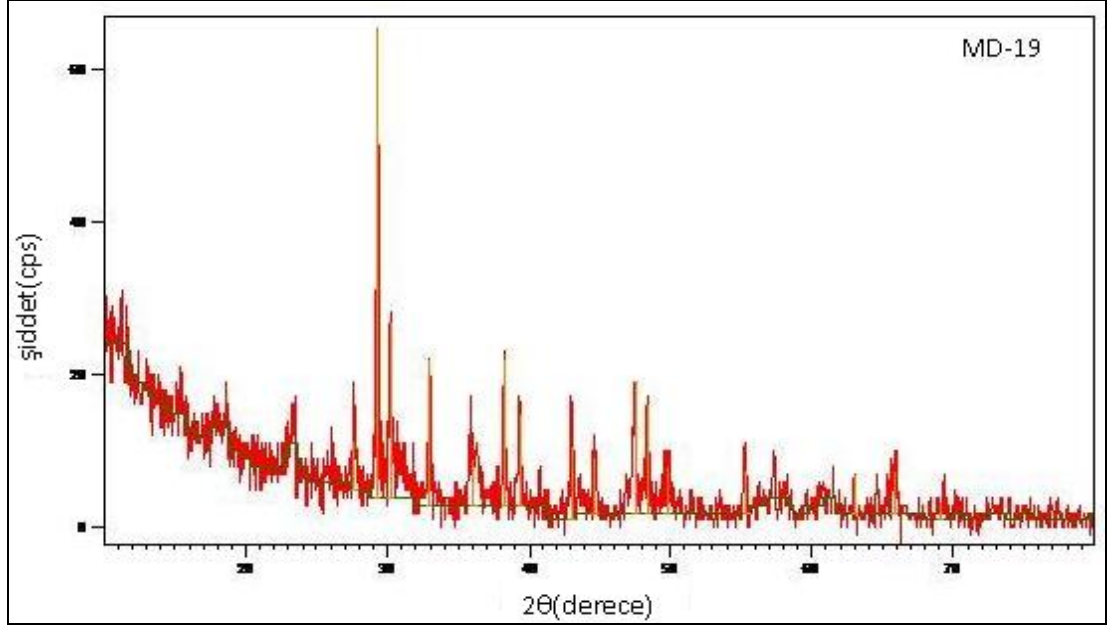


Şekil 4.30 MD-18 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.30 MD-18 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	711
V-O-V [61]	871

MD-19 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.31' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (ICDD 46-0756) bileşiğinin oluştuğu ve CaCO_3 bir kısmının ve CdO ' nun tamamının reaksiyona girmeden ortamda kaldığı belirlenmiştir. Tablo 4.31' de X-ışınları toz kırınım verileri verilen MD-19 deneyinde elde edilen $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (ICDD 46-0756) bileşiği rombohedral yapıda olup; hücre parametreleri $a=10.80 \text{ \AA}$ ve $c=38.020 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $R3c(161)$ ' dir. $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (ICDD 46-0756) bileşiği literatürde [67], CaCO_3 ve V_2O_5 kullanılarak $1110 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 saat sinterleştirilerek elde edilmiştir.



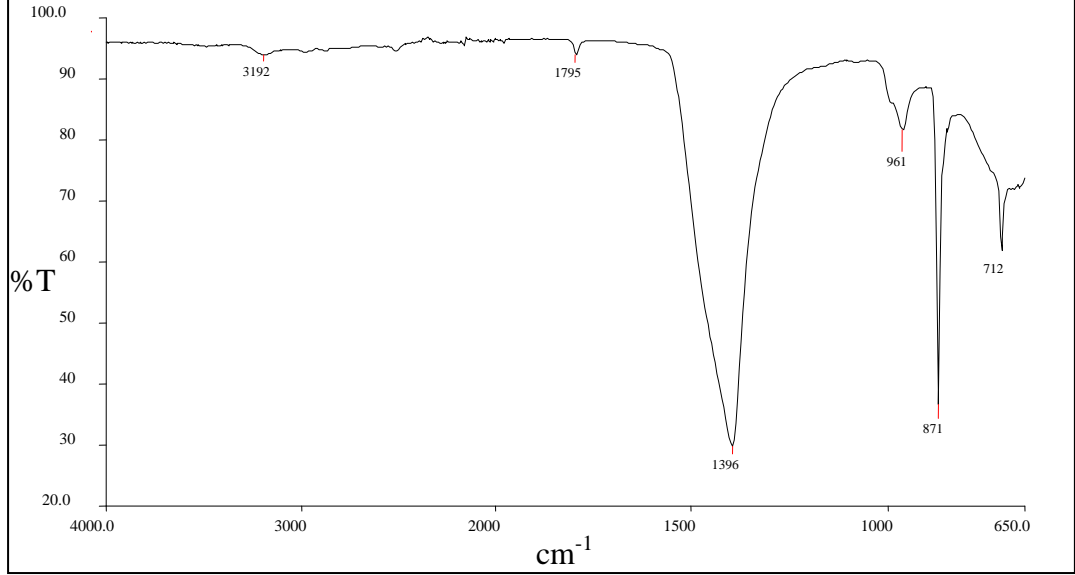
Şekil 4.31 MD-19 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.31 MD-19 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			CaCO ₃ (ICDD 83-0578) *CdO (ICDD 05-0640)		Ca ₃ (VO ₄) ₂ (ICDD 46-0756)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀ -hkl
11.4169	4.73	7.7507	-	-	-	-
13.1023	4.50	6.7572	-	-	6.6702	16-(104)
15.3736	7.97	5.7636	-	-	-	-
-	-	-	-	-	5.4039	22-(110)
18.6728	14.10	4.7521	-	-	-	-
-	-	-	-	-	4.5427	17-(202)
-	-	-	-	-	4.1972	14-(024)
23.3739	11.45	3.8058	3.8538	9.9-(012)	-	-
-	-	-	-	-	3.5205	29-(211)
25.9468	4.32	3.4340	-	-	4.4791	6-(122)
-	-	-	-	-	3.3142	55-(214)
27.6552	19.88	3.2256	-	-	3.2108	2-(125)
-	-	-	-	-	3.1179	3-(300)

29.3516	100.00	3.0429	3.0345	100-(104)	-	-
30.2353	42.06	2.9560	-	-	2.9482	100-(0210)
31.8683	4.55	2.8081	2.8421	1.9-(006)	2.8365	27-(128)
32.9882	31.24	2.7153	*2.7120	*100-(111)	2.7007	80-(220)
-	-	-	-	-	2.5888	21-(131)
35.9257	17.10	2.4997	2.4943	13.9-(110)	2.4849	9-(226)
38.2679	30.11	2.3520	*2.3490	*88-(200)	2.3484	2-(2014)
39.3280	21.09	2.2910	2.2841	17.5-(113)	2.2968	9-(1115)
40.7764	5.85	2.2129	-	-	1.2230	8-(3012)
43.0528	17.58	2.1010	2.0940	14.9-(202)	2.1005	4-(048)
44.7347	12.99	2.0258	-	-	2.0170	2-(413)
47.5058	24.64	1.9139	1.9269	6.4-(024)	1.9441	11-(416)
48.4700	20.33	1.8781	1.8747	19.4-(116)	1.8762	2-(3114)
49.9100	11.03	1.8272	-	-	1.8370	11-(054)
53.5392	2.73	1.7116	-	-	1.7386	7-(244)
55.3978	12.30	1.6585	1.6255 *1.6610	3-(211) *43-(220)	1.6569	7-(428)
57.3452	13.01	1.6067	1.6037	8.7-(122)	1.6040	8-(2410)
58.2029	6.47	1.5851	-	-	1.5932	8-(3216)
60.6817	6.20	1.5261	1.5249	5.1-(214)	1.5191	5-(434)
61.9328	3.56	1.4983	1.5088	2.4-(119)	1.4986	2-(520)
63.0027	7.16	1.4754	-	-	1.4754	4-(0420)
64.6353	5.44	1.4420	1.4401	5.7-(300)	1.4588	7-(526)
65.9968	9.41	1.4155	*1.4160	*28-(311)	1.4231	6-(612)
68.2623	1.18	1.3740	-	-	1.3704	2-(3318)
69.3173	6.58	1.3556	*1.3550	*13-(222)	1.3512	6-(440)
72.6674	2.24	1.3011	-	-	-	-
74.9594	1.59	1.2669	-	-	-	-
77.2526	1.66	1.2350	1.2347	1.9-(1112)	-	-
79.5073	2.15	1.2045	1.2182	0.1-(223)	-	-

MD-19' un Şekil 4.32' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunduğu görülmüştür. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.32' de verilmiştir.

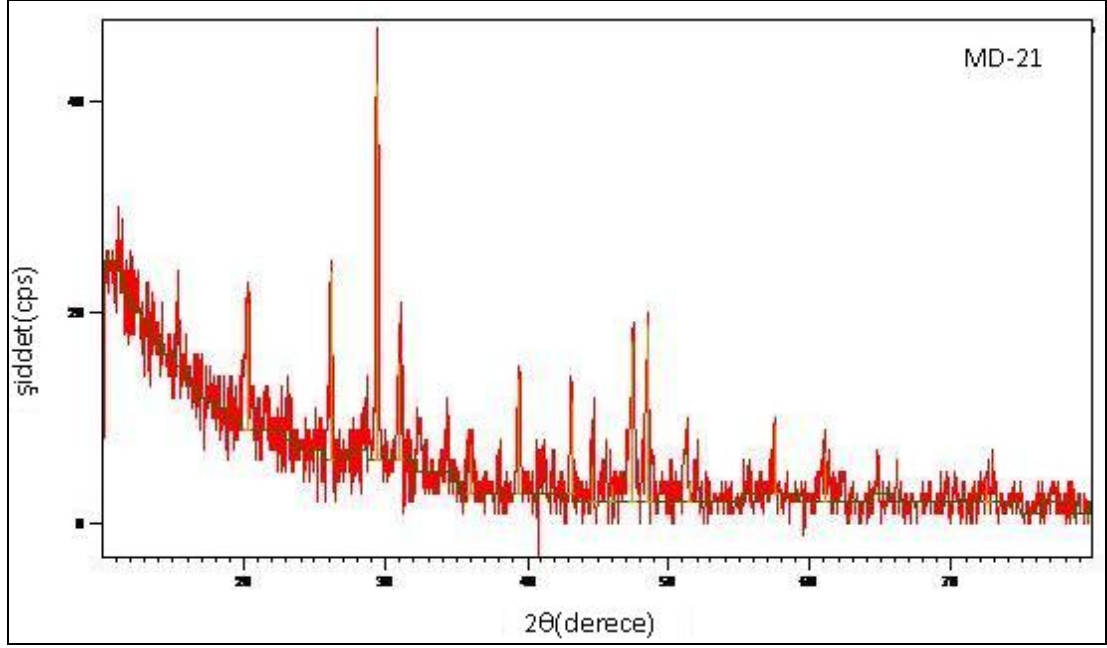


Şekil 4.32 MD-19 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.32 MD-19 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	712
V-O-V [61]	871

MD-21 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.33' te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; başlangıç maddelerinden CaCO₃' in reaksiyona girmeden ortamda kaldığı ve Pb(NO₃)₂ bileşiğinin Pb₃O₄ (ICDD 89-1947) bileşiğine bozunduğu görülmektedir. Tablo 4.33' te X-ışınları toz kırınım verileri verilmiştir.



Şekil 4.33 MD-21 Deneyine Ait X-Işımları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.33 MD-21 Deneyine Ait X-Işımları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			CaCO ₃ (ICDD 83-0578)		Pb ₃ O ₄ (ICDD 89-1947)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀ -hkl
11.2630	11.75	7.8563	-	-	-	-
-	-	-	-	-	6.2303	13-(110)
15.3435	15.40	5.7749	-	-		
20.2540	32.42	4.3845	-	-	4.4055	1.7-(200)
21.5419	10.96	4.1252	-	-	-	-
23.0749	8.31	3.8545	3.8538	9.9-(012)	-	-
26.1677	44.48	3.4055	-	-	3.3782	100-(211)
-	-	-	-	-	3.1151	12.8-(220)
29.4612	100.00	3.0319	3.0345	100-(104)	-	-
31.0670	38.05	2.8787	2.8421	1.9-(006)	2.9034	36.6-(112)
32.3213	14.93	2.7698	-	-	2.7862	47-(310)
34.3608	11.83	2.6099	-	-	2.6316	24.2-(202)
36.0388	11.12	2.4922	2.4943	13.9-(110)	-	-
39.4670	25.72	2.2832	2.2841	17.5-(113)	2.2901	4.3-(321)

40.6693	7.26	2.2185	-	-	2.2592	5.1-(222)
41.1870	6.73	2.1918	-	-	2.2027	1.6-(400)
43.1772	19.79	2.0952	2.0940	14.9-(202)	2.0767	0.8-(330)
44.7854	18.02	2.0237	-	-	2.0319	8.8-(411)
45.1309	2.35	2.0090	-	-	1.9702	9.6-(420)
47.5142	34.45	1.9136	1.9269	6.4-(024)	1.9126	16.7-(213)
48.5789	41.37	1.8741	1.8747	19.4-(116)	1.8870	0.8-(421)
51.2418	23.98	1.7828	-	-	1.7907	0.8-(412)
52.0396	8.26	1.7574	-	-	1.7548	21.7-(332)
56.5814	5.37	1.6266	1.6255	3-(211)	1.6361	3-(529)
57.5252	13.46	1.6021	1.6037	8.7-(122)	1.5875	10.7-(521)
61.1043	12.08	1.5166	1.5249	5.1-(214)	1.5289	7.1-(512)
62.3784	7.45	1.4886	1.5088	2.4-(119)	1.4725	0.9-(531)
64.8733	10.32	1.4373	1.4401	5.7-(300)	1.4330	0.3-(601)
66.9331	3.36	1.3968	-	-	1.4138	9.8-(611)
72.6637	5.98	1.3012	1.2962	2.6-(128)	1.3102	4.8-(523)
77.3056	2.54	1.2342	1.2347	1.9-(1112)	1.2453	3.3-(550)
78.1673	2.29	1.2218	-	-	1.2241	0.1-(711)
78.3926	5.51	1.2188	1.2182	0.1-(223)	1.2102	0.5-(720)

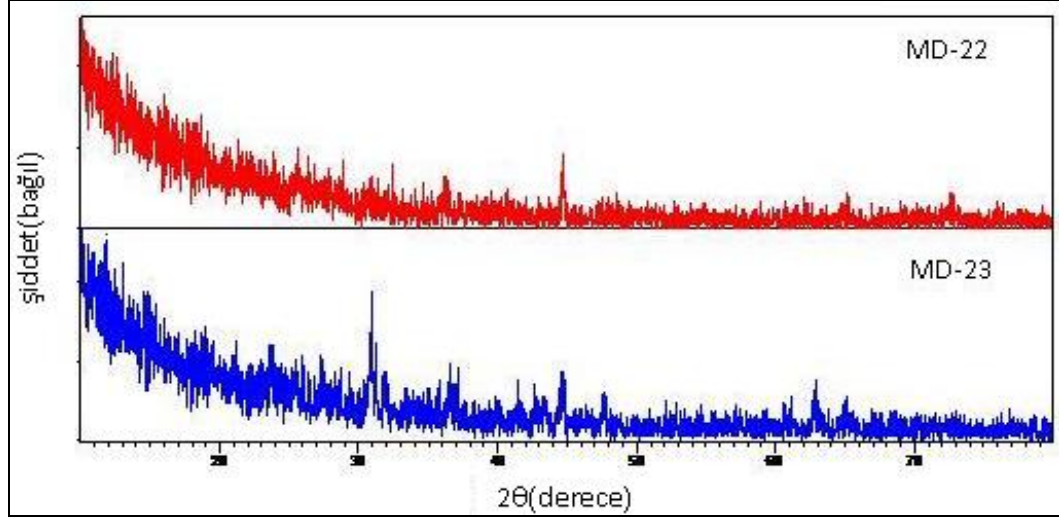
4.2.4 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.34 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / NH_4VO_3$ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları

Deneyin Kodu	Başlangıç maddeleri	Mol oranları
MD-22	$BaCO_3 + Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + NH_4VO_3$	1:2:2
MD-23	$BaCO_3 + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_4VO_3$	1:2:2
MD-24	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_4VO_3$	3:2

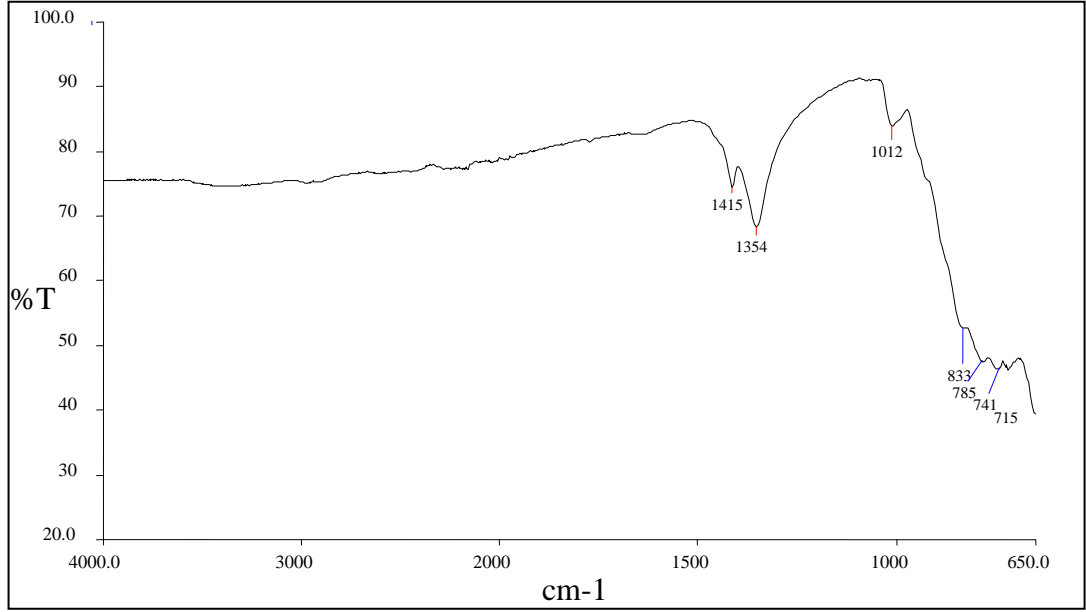
MD-22 ve MD-23 deneyleri sonucunda, başlangıç maddelerinin reaksiyona girdiği ve akkorlaşma sonucunda siyah renkli amorf özellikte ürün oluştuğu, elde

edilen ürünlerin Şekil 4.34’ te verilen X-ışınları toz kırınım desenlerinden görülmüştür. Akkorlaşmanın olması $BaCO_3$ ’ ın bozunduğunun bir kanıtıdır.



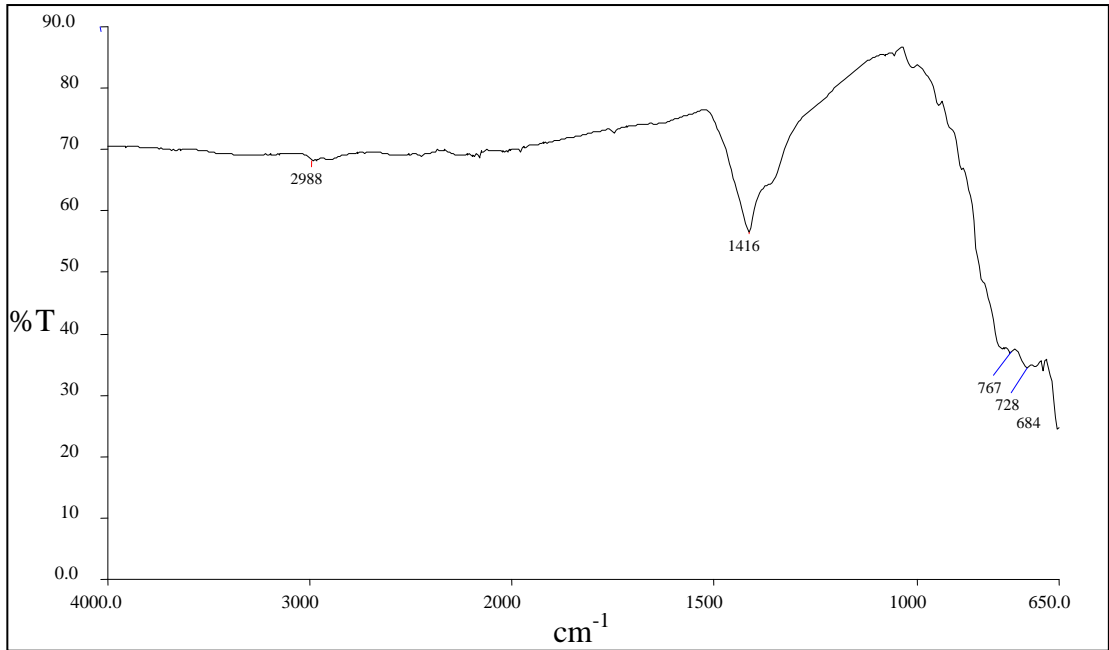
Şekil 4.34 MD-22 ve MD-23 Deneilerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

MD-22 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.35’ te verilen IR spektrumlarının incelenmesinden; V-O ve V-O-V fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, amorf özellikte Ba-Mn-V-O tipinde bileşiklerin oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Bunun için IR spektrum verileri Tablo 4.35’ te verilmiştir.



Şekil 4.35 MD-22 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

MD-23 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.36’ da verilen IR spektrumlarının incelenmesinden; V-O fonksiyonel grubuna ait piklerin bulunması, amorf özellikte Ba-Co-V-O tipinde bileşiklerin oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Bunun için IR spektrum verileri Tablo 4.35’ de verilmiştir.

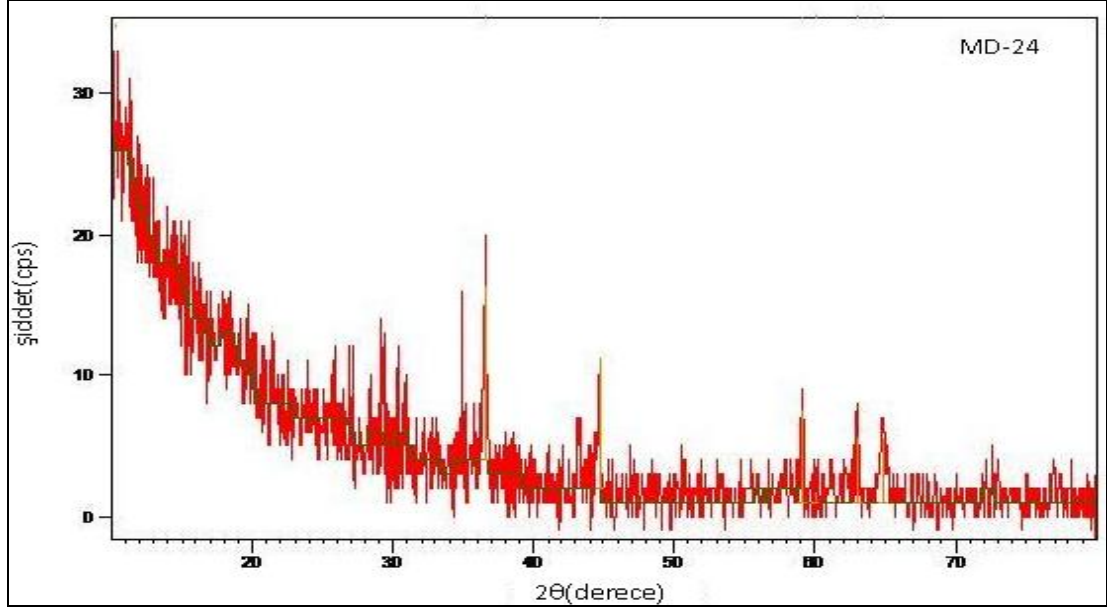


Şekil 4.36 MD-23 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.35 MD-22 ve MD-23 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekanslar (cm ⁻¹)	
	MD-22	MD-23
V-O [60]	715,741	684,728
V-O-V [61]	833	-

MD-24 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.37' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; Co₃V₂O₈ (ICDD 16-0675) ve Co₃O₄ (ICDD 80-1536) bileşiklerinin çift faz olarak birlikte oluştuğu belirlenmiştir. Tablo 4.36' da MD-24 deneyinde elde edilen Co₃V₂O₈ (ICDD 16-0675) bileşiği kübik yapıda olup; hücre parametreleri a=8.314 Å' dur ve uzay grubu belirlenememiştir. Co₃V₂O₈ (ICDD 16-0675) bileşiği literatürde [68], 800 °C' de azot atmosferinde 12 saat, sonrasında 900 °C' de 12 saat ve son olarak pelet haline getirildikten sonra 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda 12' şer saat kalsine edilerek elde edilmiştir. Co₃O₄ (ICDD 80-1536) bileşiği ise kübik yapıda olup; hücre parametreleri a=8.148 Å' dur ve uzay grubu Fdm $\bar{3}$ m(227)' dir. Bu çalışmada, Co₃V₂O₈ (ICDD 16-0675) bileşiği, sentezin açık hava ortamında gerçekleştirilmesinden dolayı Co₃O₄ (ICDD 80-1536) bileşiği ile birlikte elde edilmiştir. İlerleyen araştırmalarda, azot atmosferinde gerçekleştirilecek deneyler ile tek fazlı olarak sentezlenmesi hedeflenmektedir.



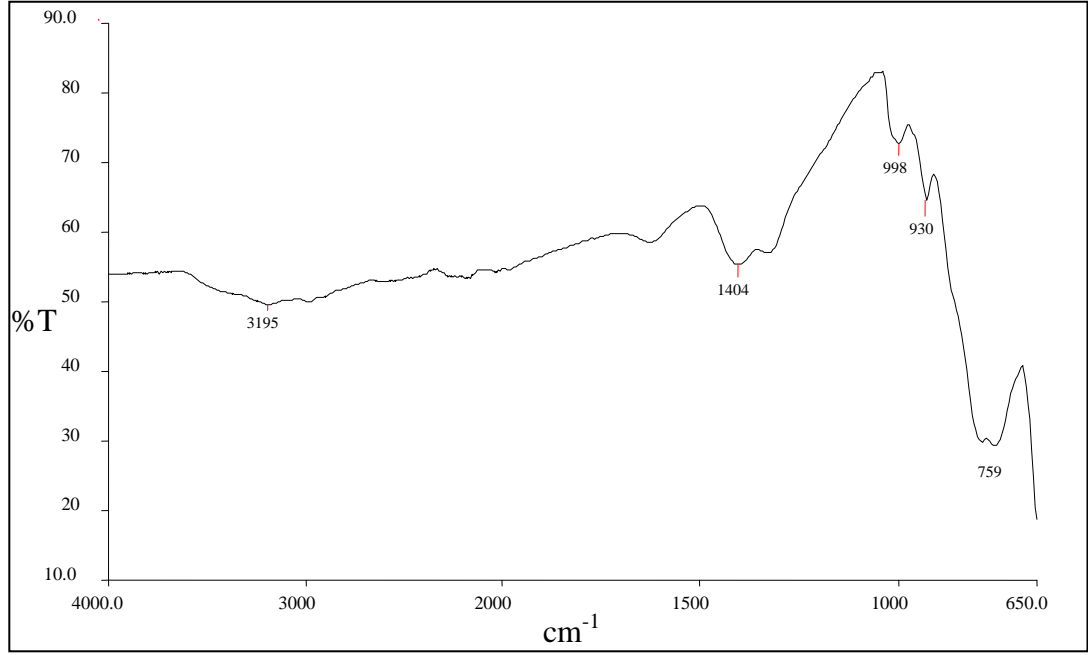
Şekil 4.37 MD-24 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.36 MD-24 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (ICDD 80-1536)		Co_3O_4 (ICDD 16-0675)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀ -hkl
11.9327	27.68	7.4168	-	-	-	-
-	-	-	5.88	18-(110)	-	-
15.4555	46.45	5.7333	-	-	-	-
-	-	-	-	-	4.7044	16.7-(111)
17.9998	49.87	4.9282	-	-	-	-
21.4545	24.99	4.1418	-	-	-	-
-	-	-	3.71	20-8210)	-	-
25.8569	17.05	3.4457	-	-	-	-
26.8721	35.21	3.3178	3.39	18-(211)	-	-
27.1494	38.98	3.2846	-	-	-	-
28.3087	12.56	3.1526	-	-	-	-
29.2271	48.00	3.0556	-	-	-	-
30.3577	36.15	2.9443	2.94	25-(220)	-	-
30.8293	26.46	2.9004	-	-	2.8808	32.5-(220)
31.5239	2.73	2.8380	-	-	-	-

32.5668	13.84	2.7495	2.77	4-(300)	-	-
33.9907	8.84	2.6375	2.63	8-(310)	-	-
34.9350	63.72	2.5683	2.51	100-(311)	-	-
36.5268	100.00	2.4600	2.40	2-(222)	2.4568	100-(311)
43.2548	34.48	2.0917	2.07	30-(400)	-	-
43.9420	12.60	2.0605	-	-	-	-
44.7489	52.71	2.0252	-	-	2.0371	19.8-(400)
45.6100	13.03	1.9890	-	-	-	-
48.2859	6.14	1.8848	-	-	1.8693	0.1-(331)
50.8345	8.78	1.7961	1.81	10-(421)	-	-
53.3444	7.24	1.7174	1.69	14-(422)	-	-
55.8959	8.64	1.6449	-	-	1.6632	7.8-(422)
59.0930	37.43	1.5633	1.59	25-(511)	1.5681	28.4-(511)
61.1977	11.42	1.5145	1.51	6-(521)	-	-
63.2087	24.94	1.4711	1.46	55-(440)	-	-
64.8706	31.60	1.4373	-	-	1.4404	32-(440)
67.6309	11.89	1.3852	-	-	1.3773	1.1-(531)
72.6107	8.98	1.3020	-	-	1.2883	2.1-(620)
74.7767	3.08	1.2685	-	-	-	-
75.3108	2.13	1.2619	-	-	-	-
77.0236	11.44	1.2382	-	-	1.2426	5.9-(533)
79.3364	9.00	1.2067	-	-	1.2284	2.9-(622)

MD-24' ün Şekil 4.38' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (ICDD 16-0675) bileşiğinin varlığını desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.37' de verilmiştir.



Şekil 4.38 MD-24 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.37 MD-24 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	759

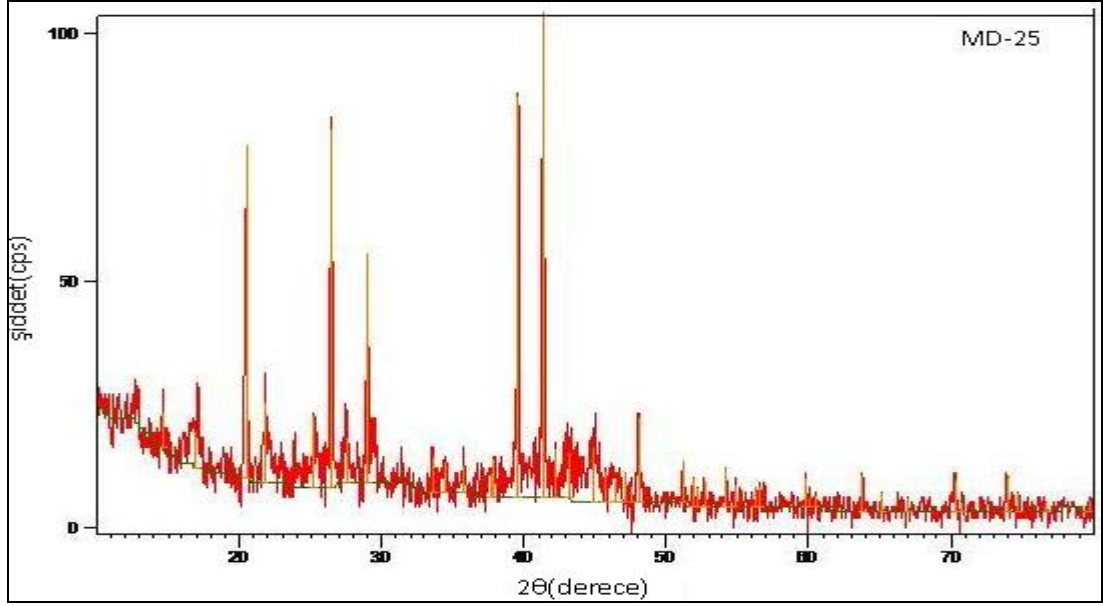
4.2.5 M²⁺ / H₃BO₃ Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.38 M²⁺ / H₃BO₃ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Kodları

Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
MD-25	Ca(NO ₃) ₂ + H ₃ BO ₃	1:2
MD-26	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + H ₃ BO ₃	1:2
MD-27	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + H ₃ BO ₃	1:2

MD-25 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.39' da verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; CaB₃O₄(OH)₃ (ICDD 77-1073) bileşiğinin oluştuğu ve Ca(NO₃)₂ (ICDD 07-0204) az miktarda reaksiyona girmeden ortamda kaldığı görülmektedir. Tablo 4.39' da x-ışınları kırınım verileri MD-25 deneyinde

elde edilen $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ (ICDD 77-1073) bileşiği monoklinik yapıda olup; hücre parametreleri $a=8.386 \text{ \AA}$, $b=8.142 \text{ \AA}$ ve $c=7.249 \text{ \AA}$ dur ve uzay grubu $P2_1/a(14)$ tür. Stokiyometrik olarak artı kalan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve H_3BO_3 ün kendi aralarında katı-hal reaksiyona girerek amorf bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir.



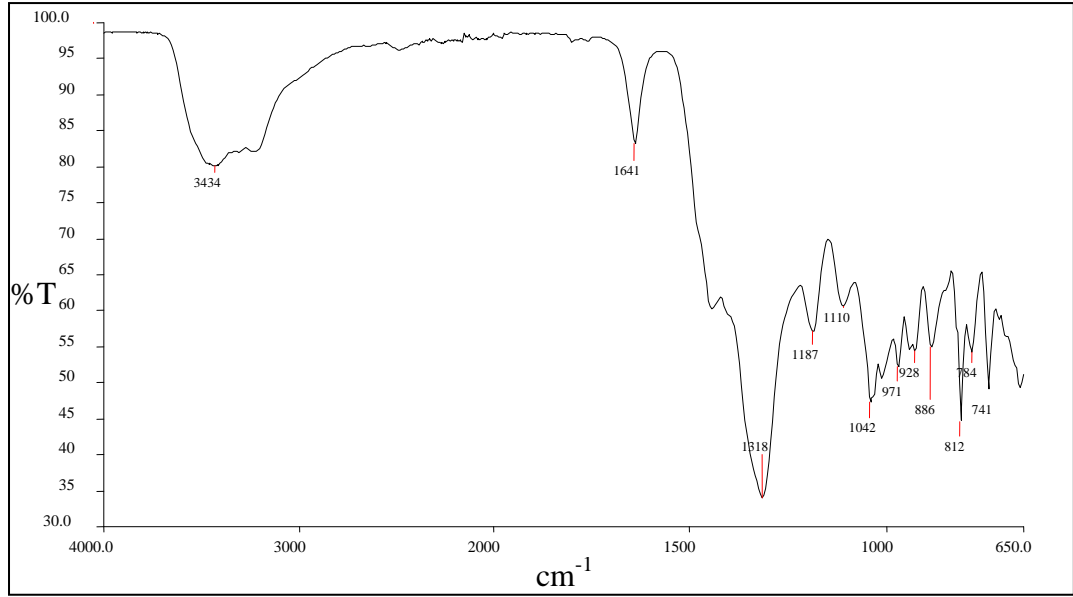
Şekil 4.39 MD-25 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.39 MD-25 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_5$ (ICDD 77-1073)		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ICDD 07-0204)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl	d [Å]	I/I ₀ -hkl
17.1294	18.85	5.1766	-	-	-	-
19.3865	8.90	4.5787	-	-	-	-
20.4776	78.25	4.3371	4.3066	100-(111)	4.386	95-(111)
21.8469	20.90	4.0683	4.0710	16.8-(020)	-	-
23.8528	5.10	3.7305	3.6965	0.4-(210)	-	-
25.2822	13.99	3.5227	3.5404	21.1-(021)	-	-
-	-	-	3.4734	16.7-(21-1)	-	-
26.4320	75.41	3.3720	3.3850	52.1-(201)	3.40	90-(210)

27.5805	10.79	3.2342	-	-	-	-
28.3140	7.56	3.1520	3.1754	44.6-(121)	-	-
28.9842	50.85	3.0807	3.1256	43.2-(211)	3.103	60-(211)
-	-	-	2.9313	39.2-(20-2)	-	-
-	-	-	2.9222	25.2-(112)	-	-
31.4007	7.65	2.8489	2.7935	20.9-(22-1)	-	-
33.5953	6.91	2.6676	2.6910	45.2-(022)	2.688	8-(220)
34.3787	7.03	2.6086	2.6027	34.9-(221)	-	-
35.7261	8.56	2.5133	2.5383	4.2-(031)	2.535	14-(221)
38.3532	7.07	2.3469	2.3580	11.4-(311)	-	-
39.5536	89.40	2.2784	2.2877	7-(320)	2.292	75-(311)
41.4138	100.00	2.1803	2.1641	8.8-(032)	2.194	100-(222)
42.2318	7.18	2.1399	2.1402	2.3-(13-2)	-	-
43.2212	13.02	2.0932	2.1077	10.5-(321)	-	-
45.1182	11.53	2.0095	1.9915	0.7-(23-2)	-	-
46.8779	5.72	1.9381	1.9371	7-(330)	-	-
47.5945	3.45	1.9106	1.9202	15-(33-1)	1.900	30-(400)
48.0834	15.99	1.8923	1.9002	2.9-(31-3)	-	-
51.1800	6.09	1.7848	1.7816	6-(33-2)	1.791	10-(330)
52.7206	4.72	1.7362	1.7364	6.2-(42-2)	1.743	8-(331)
54.1806	5.97	1.6929	1.6925	8.2-(40-3)	1.699	8-(420)
56.8772	2.29	1.6288	1.6288	6.4-(34-1)	1.620	2-(332)
60.5613	2.26	1.5289	1.5367	0.7-(214)	1.551	2-(422)
63.7830	6.03	1.4592	1.4529	1.2-(44-1)	1.462	6-(511)
66.5586	1.84	1.4049	1.4091	3.2-(34-3)	1.411	4-(520)
68.1831	1.22	1.3754	1.3704	0.3-(252)	-	-
70.2418	6.62	1.3400	1.3485	0.7-(522)	1.343	10-(440)
73.9300	4.86	1.2810	1.2896	0.6-(43-4)	1.284	10-(531)

MD-25' in Şekil 4.40' ta verilen IR spektrumunun incelenmesinden; BO_2 , BO_3 ve BO_4 fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ (ICDD 77-1073) bileşiğinin varlığını desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.40' ta verilmiştir.

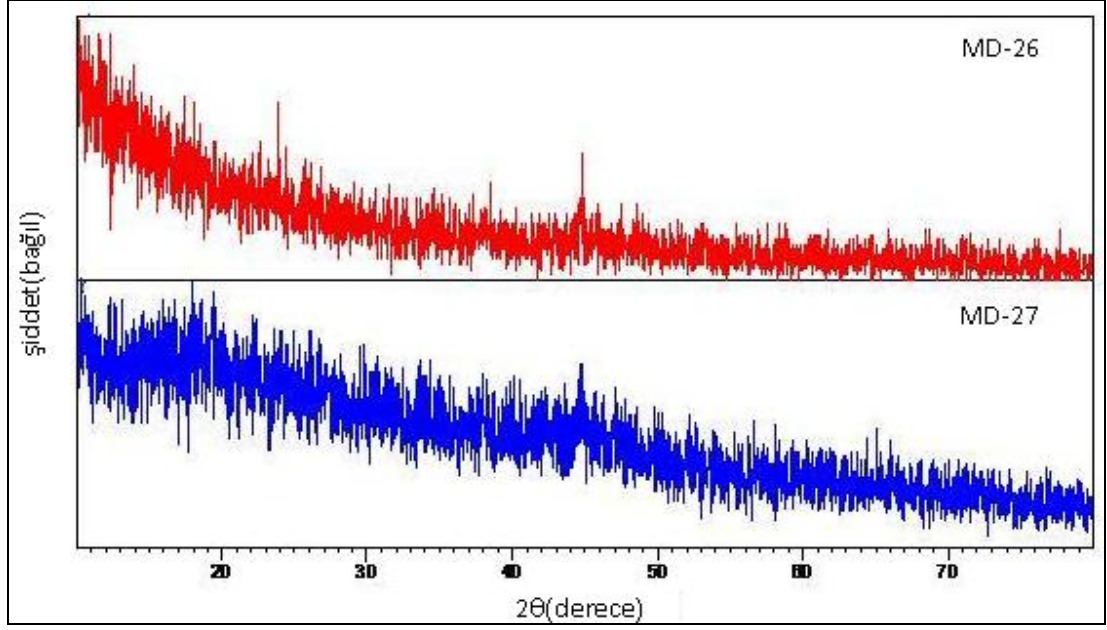


Şekil 4.40 MD-25 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.40 MD-25 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
$\nu_1(\text{BO}_2)$ [69]	1042
$\nu_2(\text{BO}_3)$ [70]	784
$\nu_3(\text{BO}_2)$ [69]	1641
$\nu_1(\text{BO}_4)$ [71]	886

MD-26 ve MD-27 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.41' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; karakteristik amorf özelliğe benzer desenler gözlemlenmiştir. Kristallenmenin olmamasının, mikrodalga enerjinin yeterli sıcaklığı sağlayamamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



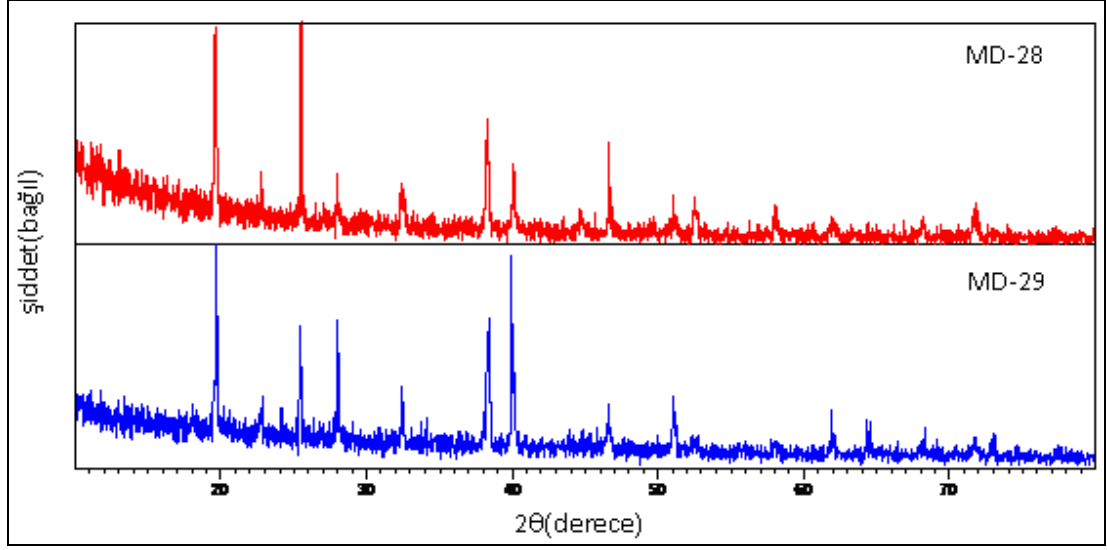
Şekil 4.41 MD-26 ve MD-27 Deneilerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

4.2.6 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / H_3BO_3$ Sisteminde Yapılan Deneilerin Sonuçları

Tablo 4.41 $M_1^{2+} / M_2^{2+} / H_3BO_3$ Sisteminde Yapılan Deneiler

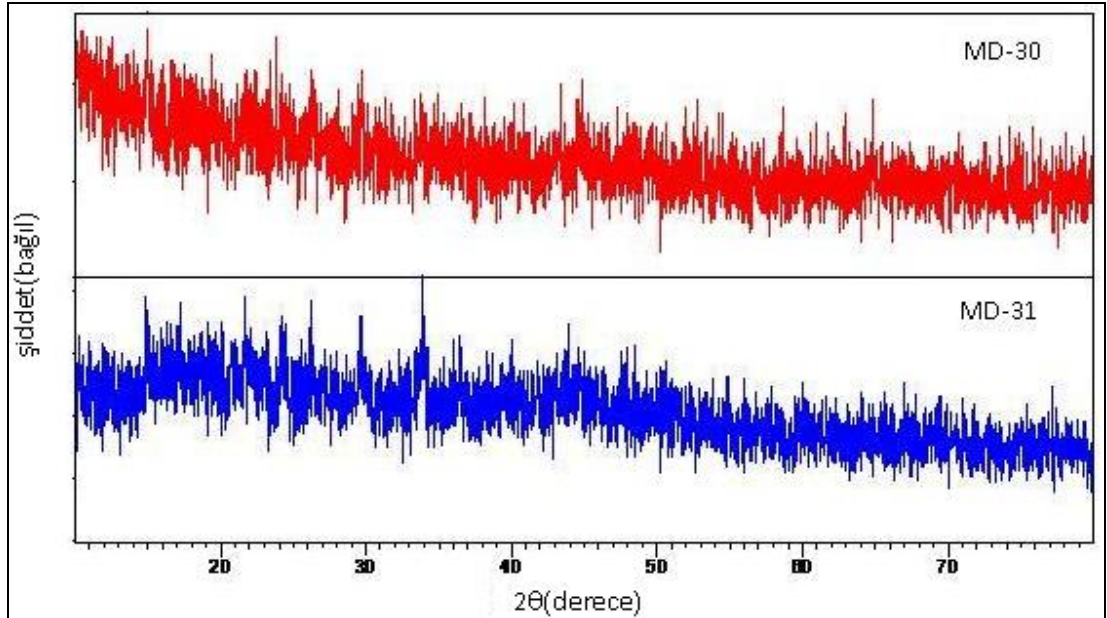
Deneyin Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
MD-28	$Sr(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2
MD-29	$Sr(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2
MD-30	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2
MD-31	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2
MD-32	$Pb(NO_3)_2 + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2
MD-33	$Pb(NO_3)_2 + Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + H_3BO_3$	1:1:2

MD-28 ve MD-29 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.42' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; başlangıç maddelerinden $Sr(NO_3)_2$ ' in reaksiyona girmeden ortamda kaldığı ve bunun yanı sıra diğer başlangıç maddelerinin ise yapılarının bozunduğu görülmüştür.



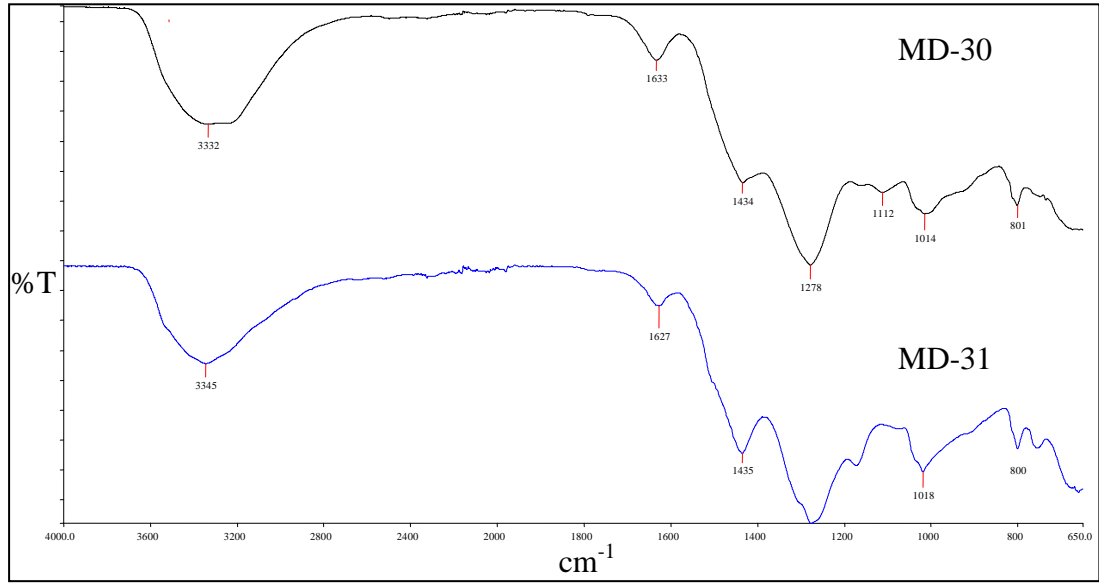
Şekil 4.42 MD-28 ve MD-29 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

MD-30 ve MD-31 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.43' te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; karakteristik amorf özelliğe benzer desenler gözlemlenmiştir.



Şekil 4.43 MD-30 ve MD-31 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

MD-30 ve MD-31' in Şekil 4.44' te verilen IR spektrumunun incelenmesinden; H_3BO_3 ve BO_4 fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, karakteristik amorf özelliğe sahip Cu-Co-B-O ve Cu-Ni-B-O tipinde bileşiklerin oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.42' de verilmiştir.

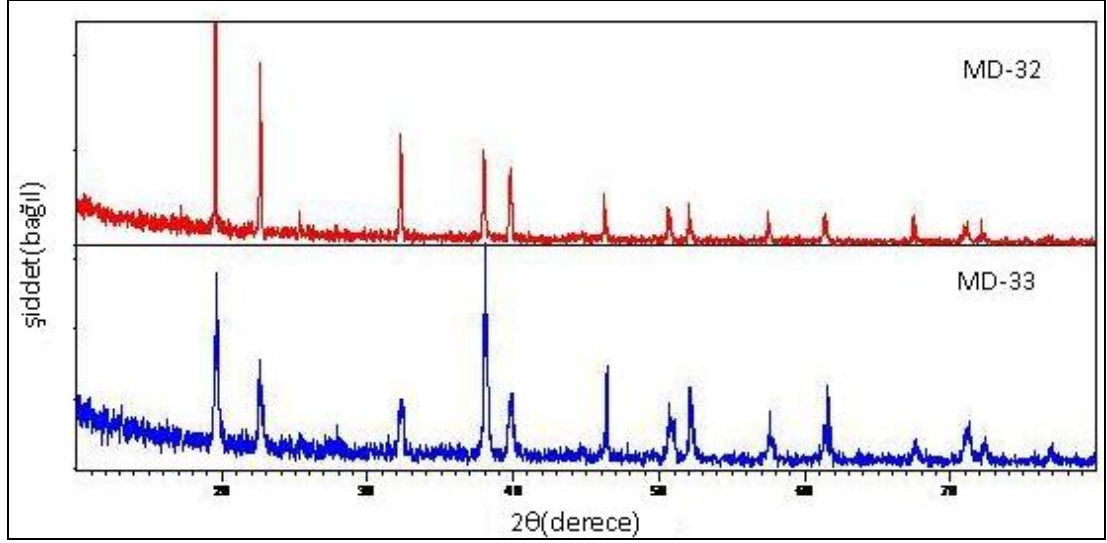


Şekil 4.44 MD-30 ve MD-31 Deneilerine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.42 MD-30 ve MD-31 Deneilerine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm^{-1})	
	MD-30	MD-31
$\nu_1(BO_2)$ [69]	1018	1014
$\nu_3(H_3BO_3)$ [69]	1435	1434

MD-32 ve MD-33 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.45' te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; başlangıç maddelerinden $Pb(NO_3)_2$ ' in reaksiyona girmeden ortamda kaldığı ve bunun yanı sıra diğer başlangıç maddelerinin ise karakteristik amorf özellikte olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.45 MD-32 ve MD-33 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

4.3 Hidrotermal Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

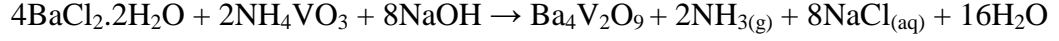
4.3.1 Ba²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.43 Ba²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

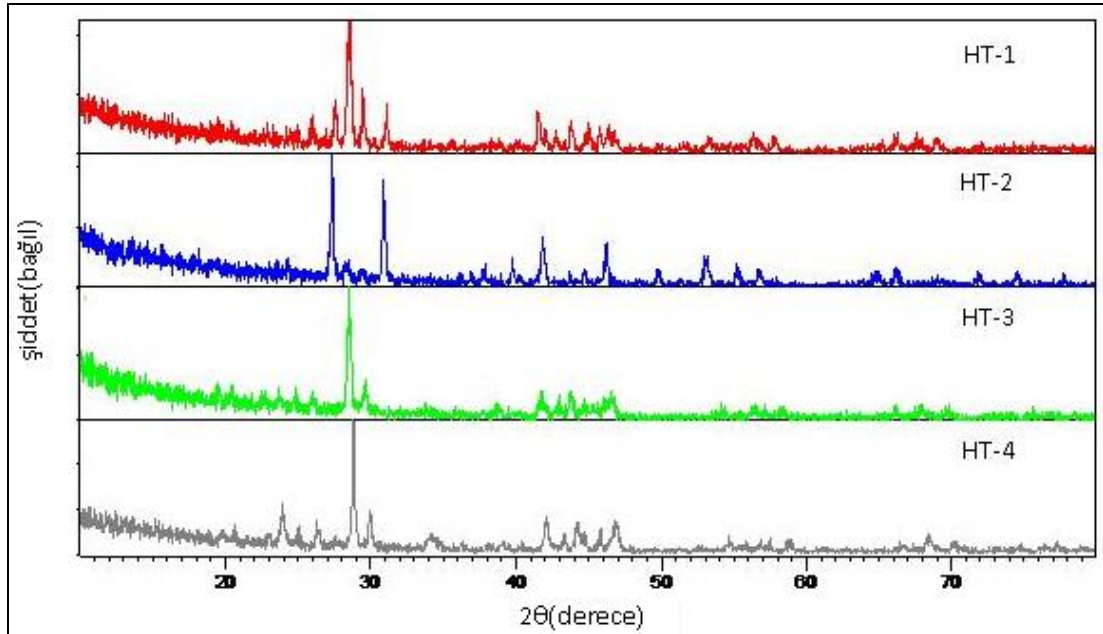
Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
HT-1	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1:4:20
HT-2	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1.5:3:20
HT-3	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2:2:20
HT-4	BaCl ₂ .2H ₂ O + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2.5:1:20

Tablo 4.43' te verilen deneylerde Ba-apatitli bileşikler elde edilmeye çalışılmıştır. HT-1, HT-3 ve HT-4 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.46' da verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; Ba₄V₂O₉ (ICDD 47-0114) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Diğer maddeler ise sulu ortamda kalmıştır. Tablo 4.44' te X-ışınları toz kırınım verileri verilen HT-1, HT-3 ve HT-4 deneylerinde elde edilen Ba₄V₂O₉ (ICDD 47-0114) bileşiği tetragonal yapıda olup; hücre parametreleri a= 18.75 Å ve c=18.09 Å' dur ve uzay grubu belirlenememiştir. Ba₄V₂O₉ (ICDD 47-0114) bileşiği literatürde [73], 700 °C' de 80 saat

sinterleştirilerek katı-hal reaksiyonları ile elde edilmiştir. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



Elde edilen bileşiğin stokiyometrisinin dışında kalan maddeler, sulu ortamda gerçekleştirilen süzme ve yıkama işlemleri sonucunda ortamdaki uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.46 HT-1, HT-2, HT-3 ve HT-4 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

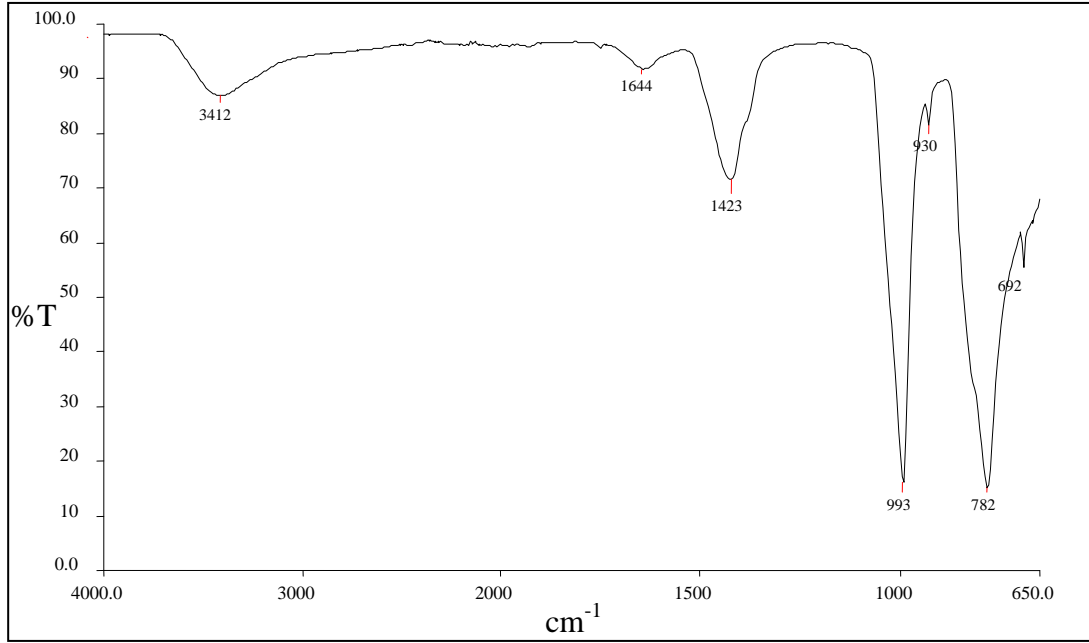
Tablo 4.44 HT-3 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

DeneySEL ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			Ba ₄ V ₂ O ₇ (ICDD 47-0114)	
2θ	I/I ₀	d _{deneySEL} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	6.260	1-(300)
-	-	-	6.030	1-(003)
19.5575	8.16	4.5390	4.520	32-(004)
20.4260	8.37	4.3480	4.340	8-(303)
-	-	-	4.090	15-(241)
23.6608	8.37	3.7603	3.730	2-(224)

-	-	-	3.660	3-(304)
-	-	-	3.640	3-(143)
24.8535	13.86	3.5825	3.600	29-(151)
25.8794	10.41	3.4428	3.420	47-(251)
-	-	-	3.320	3-(125)
28.5650	100.00	3.1249	3.127	100-(600)
29.7283	26.49	3.0052	3.014	88-(253)
-	-	-	2.964	10-(620)
-	-	-	2.883	1-(504)
-	-	-	2.672	4-(444)
-	-	-	2.660	1-(263)
34.0558	3.76	2.6326	2.622	2-(171)
-	-	-	2.609	5-(236)
35.8932	3.97	2.5019	2.509	15-(255)
38.9102	6.25	2.3146	2.341	9-(800)
40.1799	2.77	2.2443	2.261	7-(008)
41.7970	20.79	2.1612	2.172	45-(606)
43.0831	15.85	2.0996	2.115	32-(157)
43.8317	23.13	2.0655	2.077	46-(257)
44.7557	9.19	2.0249	2.009	36-(009)
-	-	-	1.975	38-(930)
46.7410	15.01	1.9435	1.958	61-(193)
49.2723	3.83	1.8478	1.836	4-(682)
-	-	-	1.811	3-(249)
-	-	-	1.801	4-(2102)
-	-	-	1.764	6-(780)
-	-	-	1.741	1-(1040)
-	-	-	1.710	13-(4102)
54.1982	8.05	1.6923	1.703	29-(2104)
-	-	-	1.673	3-(3310)
-	-	-	1.669	3-(2111)
56.3961	8.66	1.6315	1.648	28-(2112)

-	-	-	1.627	16-(808)
-	-	-	1.616	6-(197)

HT-3' ün Şekil 4.47' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O ve V=O fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, Ba₄V₂O₉ (ICDD 47-0114) bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürünlere ait IR spektrum verileri Tablo 4.45' de verilmiştir.



Şekil 4.47 HT-3 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.45 HT-1, HT-3 ve HT-4 Deneylerine Ait IR Spektrum Verileri

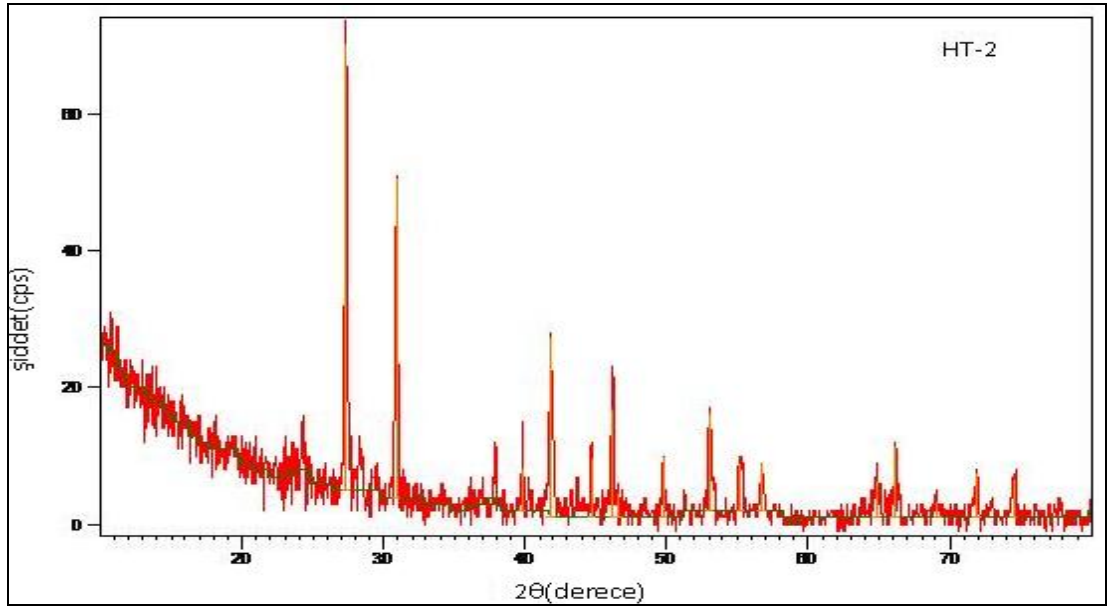
Titreşimler	Frekanslar (cm ⁻¹)		
	HT-1	HT-3	HT-4
V-O [60]	693	692	692
V=O [61]	930	930	921

HT-2 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.48' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; Ba₃(VO₄)₂ (ICDD 71-2060) bileşiğinin oluştuğu

belirlenmiştir. Tablo 4.46’ da X-ışınları toz kırınım verileri verilen HT-2 deneyinde elde edilen $Ba_3(VO_4)_2$ (ICDD 71-2060) bileşiği rombohedral yapıda olup; hücre parametreleri $a= 5.762\text{Å}$, $c=21.287\text{ Å}$ ’ dur ve uzay grubu $R\bar{3}m(166)$ ’ dır. $Ba_3(VO_4)_2$ (ICDD 71-2060) bileşiği literatürde, 700 °C ’ de 20 saat kalsine edilmiş ve pelet haline getirilerek $800-1600\text{ °C}$ ’ de 5 saat boyunca sinterleştirilerek elde edilmiştir [74]. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



Başlangıç maddelerinden NH_4VO_3 ’ ün mol oranının azaltılması sonucunda $Ba_3(VO_3)_2$ fazı kararlı hale gelmiştir. Elde edilen bileşiğin stokiyometrisinin dışında kalan maddeler, sulu ortamda gerçekleştirilen süzme ve yıkama işlemleri sonucunda ortamdaki uzaklaştırılmıştır.



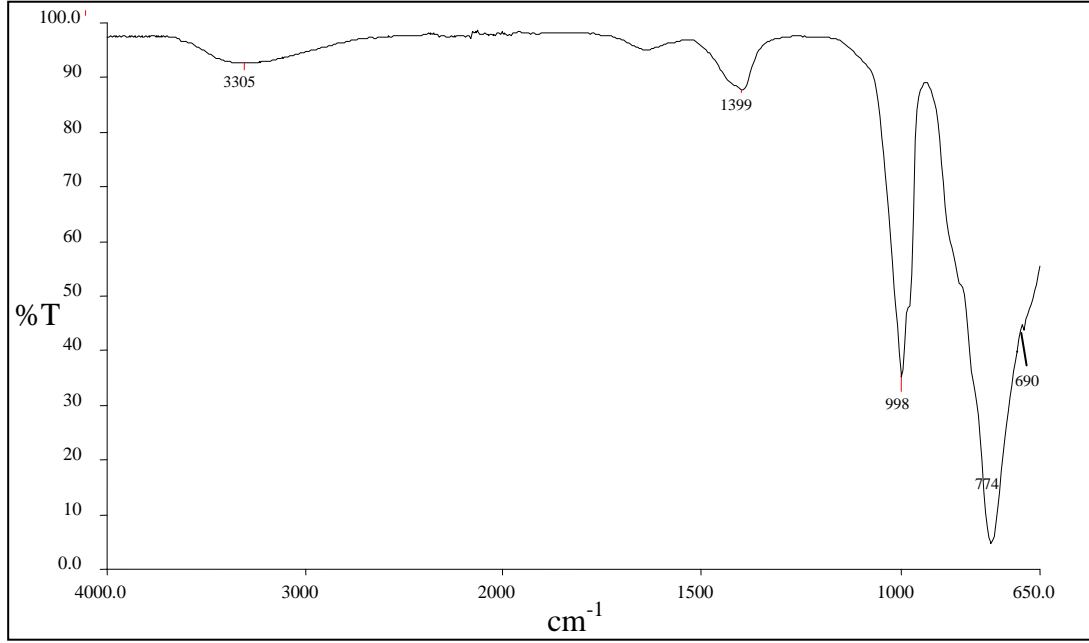
Şekil 4.48 HT-2 Deneyine Ait X-ışınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.46 HT-2 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			Ba ₃ (VO ₄) ₂ (ICDD 25-0624)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
			7.0958	2.7-(003)
18.1078	3.73	4.8990	4.8586	11.6-(101)
-	-	-	4.5183	1.3-(012)
24.2549	11.59	3.6696	3.6403	11.2-(104)
27.3741	100.00	3.2581	3.2389	100-(015)
28.2515	11.85	3.1589	-	-
30.9539	85.36	2.8890	2.8811	83.3-(110)
34.1658	1.54	2.6244	2.5968	0.3-(107)
36.1423	5.23	2.4853	2.4782	2.8-(021)
36.9559	5.17	2.4324	2.4293	5.4-(202)
37.8955	12.39	2.3742	2.3652	7.2-(009)
-	-	-	2.3479	1.6-(018)
39.7808	14.75	2.2659	2.2591	9.8-(024)
-	-	-	2.2365	4.7-(116)
41.8860	33.40	2.1568	2.1527	35.0-(205)
44.7183	10.53	2.0265	-	-
46.2804	19.85	1.9617	1.9580	21.0-(1010)
-	-	-	1.9289	1.4-(027)
48.5089	3.05	1.8767	1.8788	2.1-(211)
-	-	-	1.8572	0.3-(122)
49.7510	9.51	1.8327	1.8282	8.3-(119)
51.3214	4.12	1.7802	1.7778	2.5-(214)
-	-	-	1.7739	1.4-(0012)
53.0691	18.62	1.7257	1.7245	23.2-(125)
55.3302	11.21	1.6604	1.6634	12.2-(300)
56.7633	9.97	1.6218	1.6194	8.1-(033)
-	-	-	1.6194	8.1-(0210)
57.8202	2.02	1.5947	1.6028	0.2-(217)
59.1487	0.85	1.5620	1.5387	0.4-(128)

-	-	-	1.5291	0.2-(2011)
61.7019	1.46	1.5033	1.5061	1-(036)
63.8984	8.81	1.4568	1.4545	2.2-(0114)
64.7356	6.10	1.4400	1.4405	9.8-(220)
65.4333	7.43	1.4252	1.4191	1.4-(0015)
66.1666	12.13	1.4123	1.4117	11.9-(223)
67.84.21	1.62	1.3814	1.3811	0.6-(131)
69.1434	3.72	1.3586	1.3606	2.5-(039)
-	-	-	1.3395	1-(134)
-	-	-	1.3347	0.5-(226)
71.9300	7.68	1.3127	1.3162	1.9-(315)
72.9235	2.18	1.2972	1.2984	1.3-(2014)
74.4953	7.04	1.2737	1.2731	1.5-(1115)
-	-	-	1.2454	0.2-(410)
-	-	-	1.2391	0.3-(042)
-	-	-	1.2365	0.2-(2113)
-	-	-	1.2303	2.9-(229)
77.7991	2.48	1.2276	1.2279	1.6-(318)
78.2092	1.57	1.2212	1.2146	0.9-(404)

HT-2' nin Şekil 4.49' da verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V-O fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, $Ba_3(VO_4)_2$ (ICDD 71-2060) bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.47' de verilmiştir.



Şekil 4.49 HT-2 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.47 HT-2 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşim	Frekans (cm ⁻¹)
V-O [60]	690

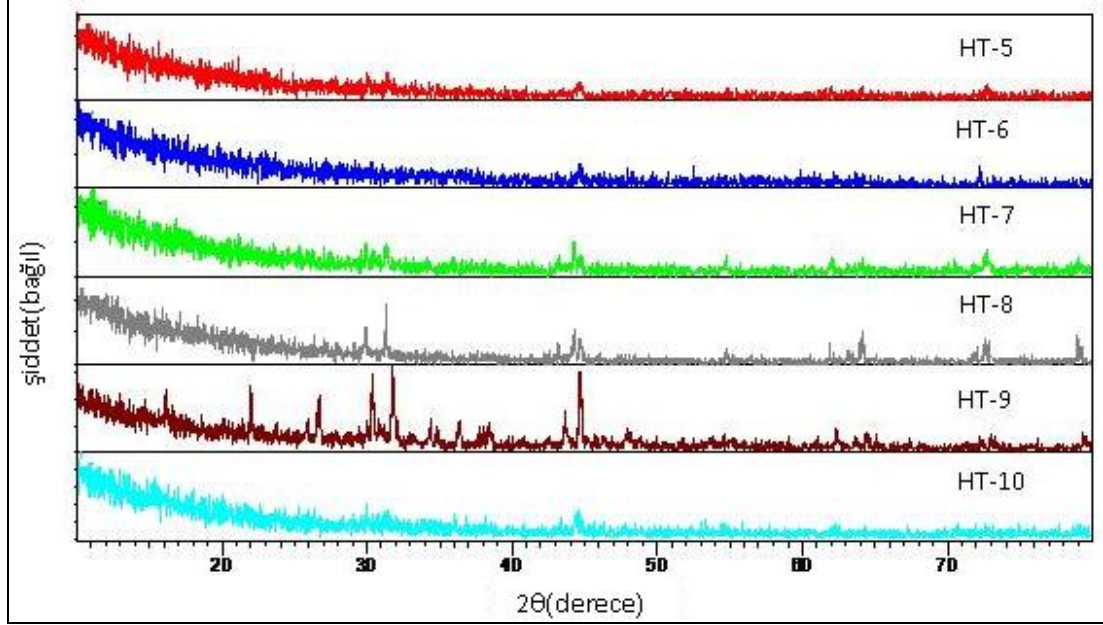
4.3.2 Zn²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.48 Zn²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
HT-5	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1:4:20
HT-6	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:1.5:3:20
HT-7	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2:2:20
HT-8	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:2.5:1:20
HT-9	ZnCl ₂ + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	10:3.5:1:20

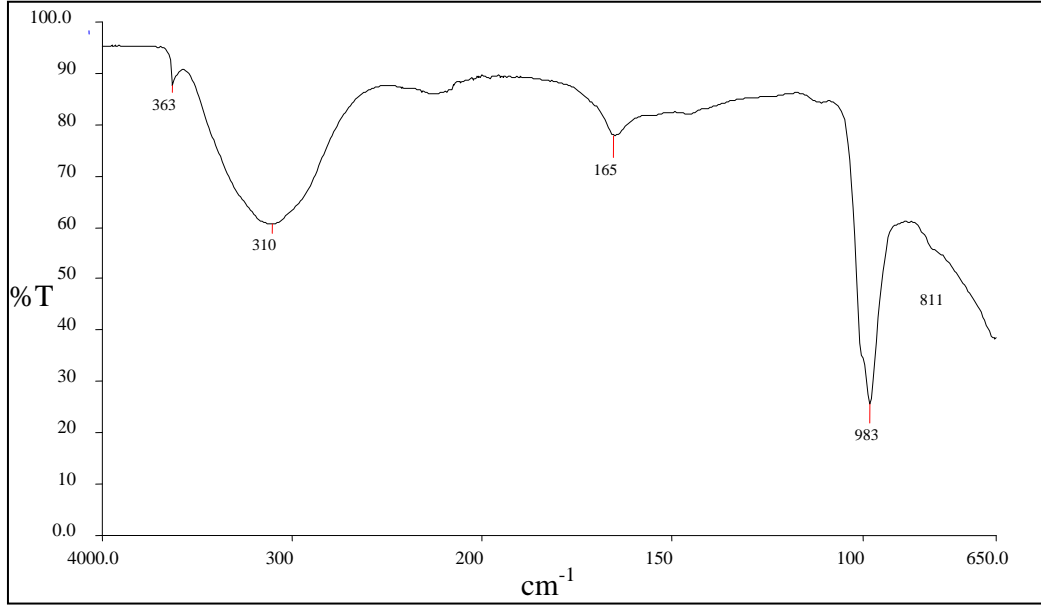
HT-5, HT-6 ve HT-9 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.50' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; karakteristik amorf özelliğe benzer desenler gözlemlenmiştir.

HT-7 ve HT-8 deneyleri sonucunda elde edilen desenlerde bir kristallenmenin olduğu görülmüş, fakat şiddetlerin düşük olmasından dolayı yapı çözümlenememiştir.



Şekil 4.50 HT-5, HT-6, HT-7, HT-8 ve HT-9 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

HT-8' e ait ürünün Şekil 4.51' de verilen IR spektrumunun incelenmesinden; V=O fonksiyonel grubuna ait piklerin bulunması, çeşitli vanadat bileşiklerinin oluşmuş olabileceği görülmüştür. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.49' da verilmiştir.



Şekil 4.51 HT-8 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.49 HT-8 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

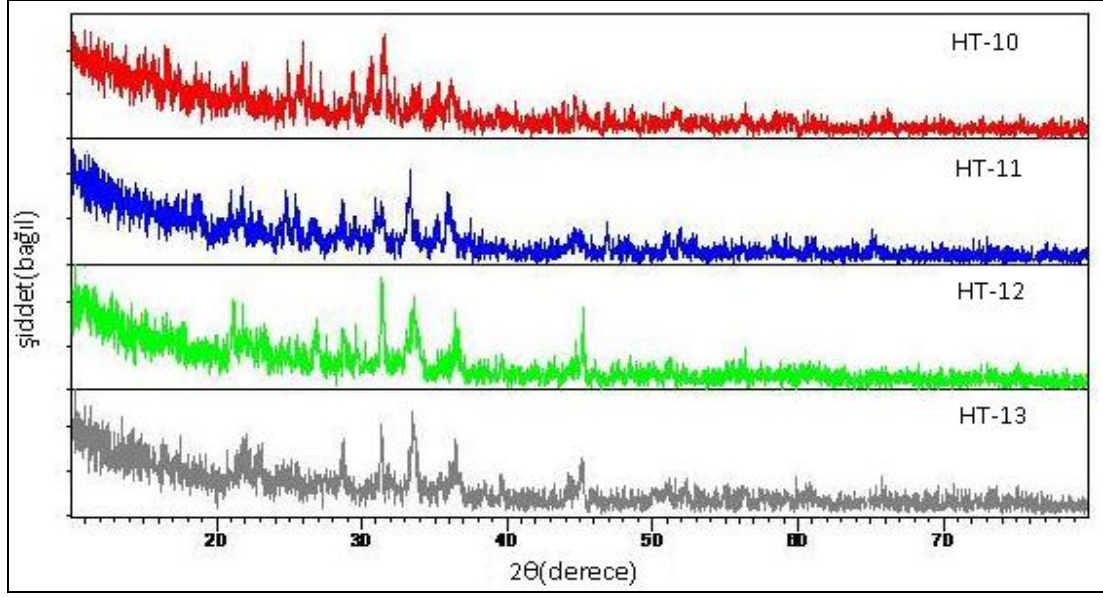
Titreşimler	Frekanslar (cm ⁻¹)
V=O [61]	983

4.3.3 Li²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.50 Li²⁺ / P₂O₅ / NH₄VO₃ / NaOH Sisteminde Yapılan Deneyler

Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
HT-10	LiCl+ P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:1:4:20
HT-11	LiCl + P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:1.5:3:20
HT-12	LiCl+ P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:2:2:20
HT-13	LiCl+ P ₂ O ₅ + NH ₄ VO ₃ + NaOH	20:2.5:1:20

HT-10, HT-11, HT-12 ve HT-13 deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin Şekil 4.52' de verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; Na₃HP₂O₇.9H₂O (ICDD 11-360) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Tablo 4.51' de X-ışınları toz kırınım verileri verilmiştir.



Şekil 4.52 HT-10, HT-11, HT-12 ve HT-13 Deneylerine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

Tablo 4.51 HT-13 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneysel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			Na ₃ HP ₂ O ₇ •9H ₂ O (ICDD 25-0624)	
2θ	I/I ₀	d _{deneysel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
-	-	-	15.80	60-(020)
-	-	-	7.80	60-(100)
-	-	-	7.70	20
-	-	-	7.10	80-(120)
-	-	-	6.30	40-(050)
-	-	-	5.80	1-(001)
-	-	-	5.70	1-(011)
-	-	-	5.60	20-(-101)
-	-	-	5.50	1-(-111)
-	-	-	5.40	20-(021)
16.5481	16.75	5.3571	5.30	10-(-121)
-	-	-	5.10	20-(031)
-	-	-	4.92	40-(-150)
-	-	-	4.80	1
-	-	-	4.58	20-(141)

-	-	-	4.38	1-(160)
-	-	-	4.27	20-(051)
-	-	-	4.20	20-(-151)
21.8395	57.31	4.0696	4.05	1-(101)
22.1044	58.42	4.0215	3.95	10-(080)
-	-	-	3.92	1-(121)
-	-	-	3.88	1-(210)
22.9930	33.12	3.8680	3.85	1-(-161)
-	-	-	3.81	20-(220)
-	-	-	3.78	10-(-221)
-	-	-	3.70	40-(230)
-	-	-	3.65	20-(-231)
24.6524	17.23	3.6113	3.62	10-(141)
-	-	-	3.56	10-(071)
-	-	-	3.50	20-(240)
28.7356	49.80	3.1068	-	-
31.4000	80.78	2.8489	2.85	100-(022)
33.5348	100.00	2.6723	2.65	100-(-331)

4.3.4 M⁺ / H₃BO₃ / Çözücü Sisteminde Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tablo 4.52 M⁺ / H₃BO₃ / Çözücü Sisteminde Yapılan Deneyler

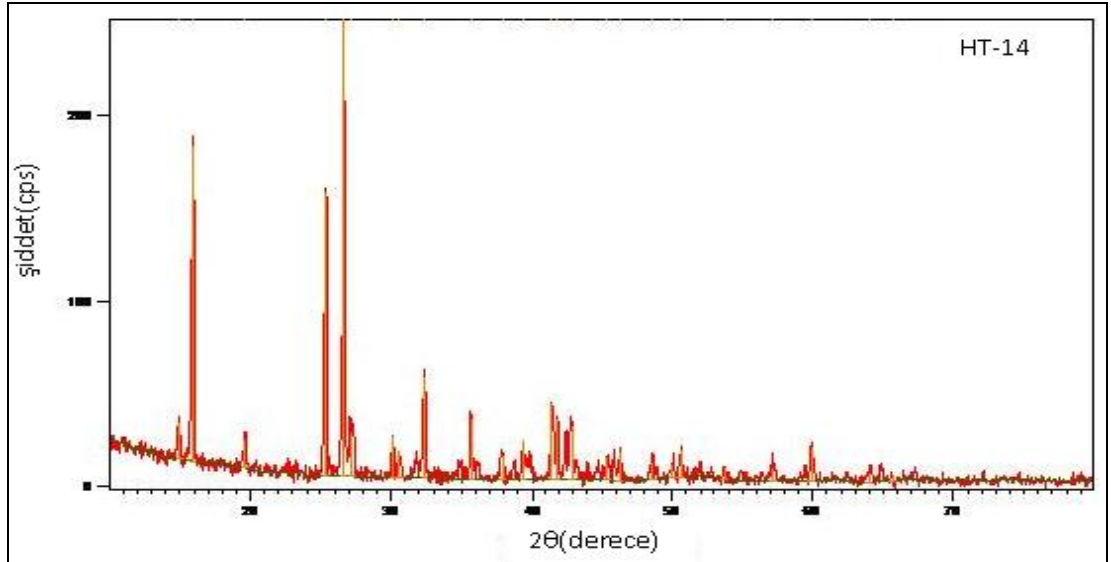
Deneyin kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları
HT-14	KOH+ H ₃ BO ₃ + H ₂ O	3:5:2
HT- 15	NaOH+ H ₃ BO ₃ + H ₂ O	3:5:2

HT-14 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.53' te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; KB₅O₈.4H₂O (ICDD 25-0624) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Tablo 4.53' te X-ışınları toz kırınım verileri verilen HT-14 deneyinde elde edilen KB₅O₈.4H₂O (ICDD 25-0624) bileşiği ortorombik yapıda

olup; hücre parametreleri $a=11.07 \text{ \AA}$, $b=11.17 \text{ \AA}$ ve $c=9.044 \text{ \AA}$ ’ dur ve uzay grubu $Aba2(41)$ ’ dir. Bu bileşik literatürde [77], bir hafta kristallendirme ve ardından iki hafta kristal büyütme işlemlerine tabi tutularak tek kristal şeklinde elde edilmiş, bu çalışmada farklı olarak, ilk kez bu araştırmada kısa sürede kristallendirilmiştir. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir:



Elde edilen bileşiğin stokiometrisinin dışında kalan maddeler, sulu ortamda gerçekleştirilen süzme ve yıkama işlemleri sonucunda ortamdan uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.53 HT-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

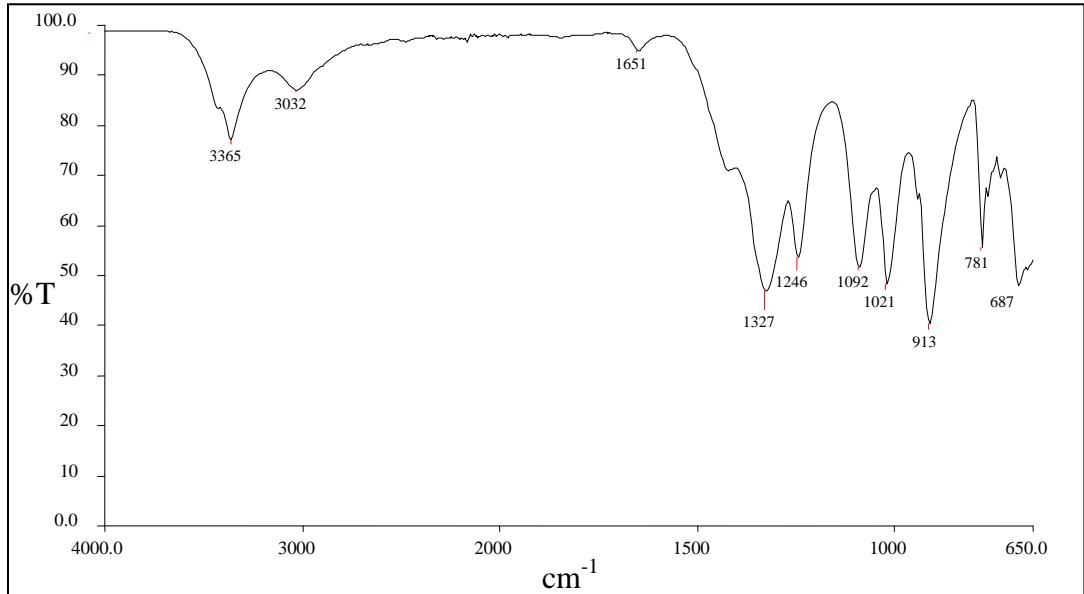
Tablo 4.53 HT-14 Deneyine Ait X-Işınları Toz Kırınım Verileri

Deneyisel ürüne ait x-ışınları toz kırınım verileri			KB ₅ O ₈ •4H ₂ O (ICDD 25-0624)	
2θ	I/I ₀	d _{deneyisel} [Å]	d [Å]	I/I ₀ -hkl
14.9833	9.73	5.9129	5.930	15-(111)
15.8259	41.48	5.5999	5.600	70-(020)
15.9687	81.68	5.5502	-	-
-	-	-	4.990	3-(120)
19.6584	7.79	4.5160	4.520	7-(002)

20.4678	1.48	4.3392	4.340	3-(211)
22.9623	0.90	3.8731	3.930	5-(220)
23.2667	1.50	3.8231	-	-
25.2552	34.78	3.5235	-	-
25.3702	81.41	3.5107	3.520	85-(022)
26.6291	100.00	3.3475	3.360	100-(122)
27.0774	12.47	3.2931	3.280	20-(131)
27.3096	12.40	3.2657	-	-
-	-	-	3.070	1-(320)
30.2111	5.64	2.9583	2.969	7-(222)
30.6377	4.75	2.9181	2.926	7-(231)
31.8108	5.51	2.8131	2.818	5-(113)
32.3863	26.31	2.7644	2.767	50-(400)
33.1166	2.02	2.7051	2.710	1-(140)
34.8669	3.78	2.5731	2.574	5-(411)
35.7111	14.38	2.5143	2.517	13-(331)
36.2458	2.73	2.4784	2.483	3-(420)
37.9052	5.63	2.3736	2.375	9-(042)
38.7725	4.15	2.3225	2.324	5-(142)
39.3915	8.52	2.2874	2.290	9-(133)
39.8929	4.17	2.2598	2.259	5-(004)
41.4922	17.15	2.1763	2.181	20-(242)
41.8962	11.61	2.1563	2.158	5-(233)
42.4721	13.59	2.1284	2.129	3-(151)
42.8779	13.73	2.1092	2.115	7-(511)
-	-	-	2.093	3-(204)
44.0604	2.15	2.0553	2.062	3-(124)
44.7300	3.03	2.0260	2.021	1-(251)
45.5468	4.15	1.9916	1.999	5-(342)
45.9191	5.30	1.9763	1.979	3-(333)
46.3735	3.67	1.9580	1.962	3-(224)
48.6176	5.41	1.8727	1.872	5-(522)

50.0866	4.22	1.8197	1.825	3-(324)
50.6551	7.78	1.8021	1.802	5-(442)
52.0280	3.43	1.7577	1.761	3-(513)
52.8248	2.30	1.7331	1.738	3-(144)
53.8443	1.23	1.7026	1.708	3-(253)
54.8757	1.75	1.6730	1.675	1-(244)
56.4457	1.31	1.6302	-	-
57.2144	3.54	1.6101	1.611	5-(135)
59.9250	7.06	1.5436	1.558	3-(613)
-	-	-	1.543	7-(711)

HT-14' ün Şekil 4.54' te verilen IR spektrumunun incelenmesinden; BO_2 ve BO_3 fonksiyonel gruplarına ait piklerin bulunması, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 25-0624) bileşiğinin oluştuğunu desteklemektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.54' te verilmiştir.

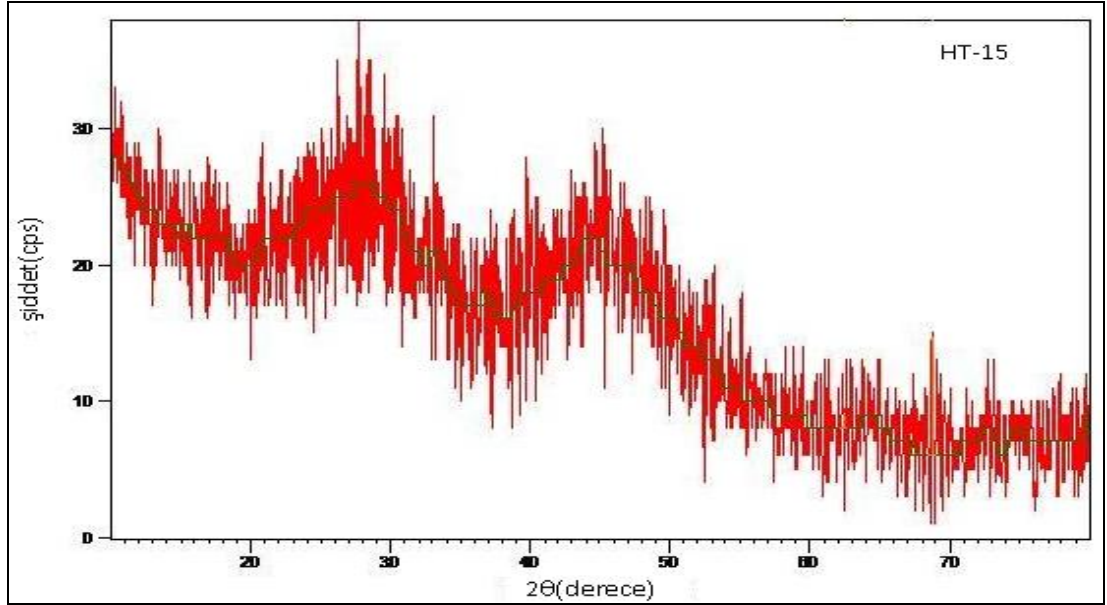


Şekil 4.54 HT-14 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.54 HT-14 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

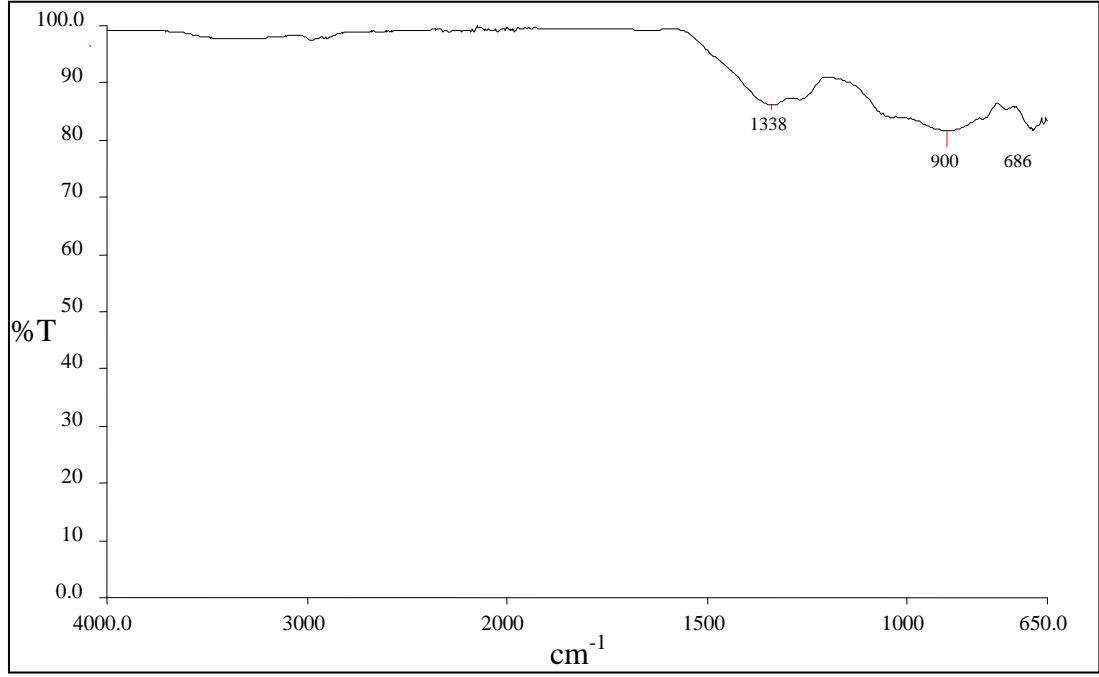
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
$\nu_1(\text{BO}_2)$ [75]	1021
$\nu_2(\text{BO}_3)$ [76]	781
$\nu_3(\text{BO}_2)$ [75]	1651
$\nu_3(\text{BO}_3)$ [76]	1246

HT-15 deneyi sonucunda elde edilen ürünün Şekil 4.55’ te verilen X-ışınları toz kırınım deseni incelendiğinde; karakteristik amorf özelliğe benzer desenler gözlemlenmiştir.



Şekil 4.55 HT-15 Deneyine Ait X-ışınları Toz Kırınım Desenleri

HT-15’ in Şekil 4.56’ da verilen IR spektrumunun incelenmesinden; BO_2 fonksiyonel grubuna ait piklerin bulunması, Na-B-O tipinde bileşiğin oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Bu ürüne ait IR spektrum verileri Tablo 4.55’ te verilmiştir.



Şekil 4.56 HT-15 Deneyine Ait FT-IR Spektrumu ve Verileri

Tablo 4.55 HT-15 Deneyine Ait IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
v ₃ (BO ₂) [75]	1338

4.4 Sonuçlar

Bu çalışmada, katı-hal kimyasal reaksiyonları kullanılarak; yapısında tek ve çift metal içeren vanadat, borat ve fosfat tipli bileşikler sentezlenmiştir.

$Ba^{2+} / M^{2+} (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) / NH_4VO_3$, $Sr^{2+} / M^{2+} (Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}) / NH_4VO_3$ ve $Ca^{2+} / M^{2+} (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) / NH_4VO_3$ sistemlerinde katı-hal yntemiyle gerekleştirilen deneyler sonucunda rn oluşumu gerekleşmemiştir.

Mikrodalga enerjiyle $Ba^{2+} / M^{2+} (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) / NH_4VO_3$, $Sr^{2+} / M^{2+} (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}) / NH_4VO_3$, $Ca^{2+} / M^{2+} (Mg^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}) / NH_4VO_3$, $M_1^{2+} (Ba^{2+}, Co^{2+}) / M_2^{2+} (Co^{2+}, Mn^{2+}) / NH_4VO_3$, $M^{2+} (Co^{2+}, Ni^{2+}) / H_3BO_3$ ve $M_1^{2+} (Sr^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}) / M_2^{2+} (Co^{2+}, Ni^{2+}) / H_3BO_3$ sistemlerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda karakteristik amorf özellikte ürünler elde edilmiştir.

Hidrotermal yöntemle $Zn^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$, $Mn^{2+} / P_2O_5 / NH_4VO_3 / NaOH$ ve Na^+ / H_3BO_3 sistemlerinde, çeşitli mol oranlarında gerçekleştirilen denemeler sonucunda ürün oluşumu gerçekleşmemiştir.

Klasik kül fırınında ısı enerjisiyle gerçekleştirilen katı-hal kimyasal denemeleri sonucunda $BaCaV_2O_7$ (ICDD 35-0345), $BaVO_{3,2}$ (ICDD 26-0206), α - $Sr_2V_2O_7$ (ICDD 48-0145), SrV_5O_{11} (ICDD 30-1314), $Sr_2VO_{3,9}$ (ICDD 81-0855) ve bileşikleri Pb_2O_3 (ICDD 36-0725) tek fazlı olarak; $Sr_2V_2O_7$ (ICDD 32-1268)- $Cd_{0,5}Sr_{1,5}V_2O_7$ (ICDD 36-0158) bileşikleri de çift fazlı olarak 900 C ve 1000 dakika sürede sentezlenmiştir.

Mikrodalga yöntemle gerçekleştirilen denemeler sonucunda $SrVO_3$ (ICDD 89-8658), β - $Sr_2V_2O_7$ (ICDD 71-1593), $CaCuV_2O_7$ (ICDD 76-0331), $Ca_5Zn_4(VO_4)_6$ (ICDD 53-1164), $Ca_3(VO_4)_2$ (ICDD 46-0756), Pb_3O_4 (ICDD 89-1947) ve $CaB_3O_4(OH)_3$ (ICDD 77-1073) bileşikleri tek fazlı olarak; $Co_3V_2O_8$ (ICDD 16-0675)- Co_3O_4 (ICDD 80-1536) bileşiklerinin çift fazlı olarak elde edilmiştir.

Hidrotermal yöntemle farklı mol oranlarında gerçekleştirilen denemeler sonucunda $Ba_4V_2O_9$ (ICDD 47-0114), $Ba_3(VO_4)_2$ (ICDD 71-2060), $Na_3HP_2O_7 \cdot 9H_2O$ (ICDD 11-360) ve $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ (ICDD 25-0624) bileşikleri tek fazlı olarak sentezlenmiştir.

5. EKLER

EK:A BAZI FONKSİYONEL GRUPLARIN FT-IR SPEKTRUMU DALGA SAYILARI

EK:A.1 Bazı Fonksiyonel Gruplara Ait Literatürden Elde Edilmiş Dalga Sayıları

Titreşimler	Frekanslar (cm^{-1})
V-O [60]	756-732-631
V-O-V [61]	895-840
V=O [61]	970-920
$\nu_1(\text{BO}_2)$ [69]	1070-994
$\nu_2(\text{BO}_3)$ [70]	785-750
$\nu_3(\text{BO}_2)$ [69]	2357-1322
$\nu_1(\text{BO}_4)$ [71]	882
$\nu_3(\text{H}_3\text{BO}_3)$ [69]	1490-1428
$\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$ [75]	1321-1181
$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ [75]	1026-984,934
$\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ [75]	766, 738-670

6. KAYNAKLAR

- [1] Vlasse, M., Naslain, R. Kasper, J. S., Ploog, K., *J. Solid State Chem.*, v.28, (1979) 716.
- [2] Cotton, F.A., Wilkinson, G., 'Advanced Inorganic Chemistry', A. Willey-Interscience Publication, John Wiley and Sons., New York, (1988), s.162-171.
- [3] Mellor, D. W., 'Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry', Supplement, Part A, Longmans, London, v.5, (1980).
- [4] Farmer, J. B., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*, v.25, (1982) 187.
- [5] Fayos, J., Howie R. A. , Glasser, F. P., *Acta Cryst.*, C41, (1985) 1394-1396.
- [6] <http://www.etimaden.gov.tr/tr>
- [7] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Vanadyum>
- [8] <http://www.turkcebilgi.com/vanadyum/ansiklopedi>
- [9] Miller, S.A., Hambley, T.V, Taylor, J.C., *Aust. J. Chem.*, v.37, (1984) 761.
- [10] <http://ekutup.dpt.gov.tr/>
- [11] <http://www.mta.gov.tr>
- [12] Kneifel, H., Bayer, E., *J. Am. Chem. Soc.*, v.108, (1986) 3075.
- [13] Justin, K., Macara, I. G., *Comments Inorg. Chem.*, v.1, (1982) 1.
- [14] Hawkins, C. J., Parry, D.Y., *Inorg. Chem.*, v.26, (1987) 627.
- [15] <http://www.kimyaevi.org>
- [16] Wadsley, A.D., *Acta Crystallogr.*, v.8, (1955) 695.
- [17] Nielsen, K., Fehrmann, R., Eriksen, K.M., *Inorg. Chem.*, v.32 (1993) 4825.
- [18] Oka, Y., Saito, F., Yao, T., Yamamoto, N., *J. Solid St. Chem.*, v.134 (1997) 52.
- [19] Ueda, Y., *Chem. Mater.*, v.10, (1998) 2653.
- [20] Khan, M.I., Yohannes, E., Nome, R.C., Ayesh, S., Golub, V.O., O'Connor, C.J., Doedens, R.J., *Chem. Mater.*, v.16, (2004) 5273.
- [21] Kurata, T., Uehara, A., Hayashi, Y., Isobe, K., *Inorg. Chem.*, v.44, (2005) 2524.

- [22] Whittingham, M.S., Jacobson, A.J., *Inter. Chem.*, Academic Press, New York (1982).
- [23] Jacobson, A.J., Johnson, J.W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v.22, (1983) 412.
- [24] Jacobson, A.J., Johnson, J.W., Brody, J.F., Scanlon, J.C., Lewandowski, J.T., *Inorg. Chem.*, v.24, (1985) 1782.
- [25] Kang, H.Y., Lee, C.W., Wang, S.L., Lii, K.H., *Inorg. Chem.*, v.31, (1992) 4743.
- [26] Kang, H.Y., Meyer, L.M., Haushalter, R.C., Schweitzer, A.L., Zubieta, L., Dye, J.L., *Chem. Mater.*, v.8, (1996) 43.
- [27] Papoutsakis, D., Jackson, J.E., Nocera, D.G., *Inorg. Chem.*, v.35, (1996) 800.
- [28] Bideau, J.L., Papoutsakis, D., Jackson, J.E., Nocera, D.G., *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, (1997) 1313.
- [29] Zhang, Y., Warren, C.J., Haushalter, R.C., *Chem. Mater.*, v.10, (1998) 1059.
- [30] Whittingham, M.S., *Mater. Res. Bull.*, v.13, (1978) 959.
- [31] Folkesson, B., *J. Appl. Electrochem.*, v.20, (1990) 907.
- [32] Sykora, R.E., Ok, K.M., Halasyamani, P.S., Wells, D.M., Albrecht-Schmitt, T.E., *Chem. Mater.*, v.14, (2002) 2741.
- [33] Chirayil, T., Zavalij, P.Y., Whittingham, M.S., *Chem. Mater.*, v.10, (1998) 2629.
- [34] Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, A. Willey-Interscience Publication, John Wiley and Sons., New York, (1988), s. 665-670.
- [35] Amigo, J.M., Arrieta, J.M., Debaerdemaeker, T., *Acta Crys.*, B38, (1982) 2465.
- [36] Onodera, S., Ikegami, Y., *Inorg. Chem.*, v.19, (1980) 615.
- [37] Sasaki, Y., Kato, R., Kobayashi, A., *J. Am. Chem. Soc.*, v.102, (1980) 6571.
- [38] Hagenbruch, R., Hahn, H., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, v.467, (1980) 126.
- [39] Bjornberg, A., *Acta Crys.*, B35, (1979) 1989; B36, (1980) 1530.
- [40] <http://www.mondofacto.com/facts/dictionary?vanadate>
- [41] http://www.rp-photonics.com/vanadate_lasers.html
- [42] Önem, Y., *Sanayi Madenleri*, Ankara, (2000), 150-158/144-147.

- [43] Elliott, J.C. 'Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates', *Stud. Inorg. Chem.*, v.18, Amsterdam, Elsevier, (1994) 111–189.
- [44] Ayumu, O., Ogo, S., Kajiyoshi, K. and Yanagisawa, K., 'Hydrothermal synthesis of vanadate/phosphate Hydroxyapatite solid solutions', *Mater. Letters*, 62, (2008) 1406-1409.
- [45] Smart, L.E., Moore, E.A., Solid State Chemistry, T&F Group, CRC Press., (2005).
- [46] Yıldız, K., Alp, A., 'Using of Microwave in Metallurgical Processes', *Metalurji, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayın Organı*, v.24, (1999) 1300-4824.
- [47] Sutton, W.H., 'Microwave Processing of Ceramic Materials', *Ceramic Bull.*, v.68, (1989) 376-384.
- [48] Kutbay I., Kuşkonmaz N., 'Mikrodalga Isıtmanın Seramik Üretiminde Kullanımı', *Metalurji, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayın Organı*, v.137, (2004) 52-56.
- [49] Toraman Ö., Depçi T., 'Kömürde Mikrodalga ile Önileşim Uygulamaları' *Madencilik, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayın Organı*, v.46, 3, (2007) 43.
- [50] Panias D., Krestou A., 'Use of Microwave energy in Metallurgy', *AMIREG*, (2004) 215-220.
- [51] Pickles, C.A., 'Microwaves in Extractive Metallurgy: Part 1 – Review of fundamentals', *Miner. Eng.*, 10, (2009), 1016.
- [52] O'Donoghue, M., *A Guide to Man-made Gemstones*, Great Britain, Van Nostrand Reinhold Company, (1983) 40-44.
- [53] www.chemistry.uoguelph.ca/educmat/chm753/Third%20Class/Andrew.ppt
- [54] Laudise, R.A., 'Hydrothermal synthesis of crystals', *C&EN*, (1986), 30-43.
- [55] http://www.roditi.com/singlecrystal/quartz/hydrothermal_growth.html.
- [56] Spezia, G., *Accad. Sci. Torino Atti*, 40, (1905) 254.
- [57] Laudise, R.A., *Growth and perfection crystals*, J. Willey&Sons, London, (1959) 458-463.
- [58] http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_synthesis
- [59] <http://web.pdx.edu/~pmoeck/phy381/Topic5a-XRD.pdf>
- [60] Xiao, D., Wang, S., Hou, Y., Wang, E., Li, Y., An, H., Xu, L., Hu, C., 'Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new layered titanium vanadate

decorated with organonitrogen ligand: $[\text{Ti}(2,2\text{-bpy})\text{V}_2\text{O}_7]'$, *Journal of Molecular Structure*, v.692, (2004) 107.

[61] Khan, M. I., Hope, T. And Tabassum, S., 'Synthesis, reactivity, x-ray structure and thermal study of the mixed-metal oxide hydrate $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{V}_2\text{O}_6]'$, *Solid State Sciences*, v.1, (1999) 163.

[62] Huang, J., Sleight, A., *Mater. Res. Bull.*, v.27, (1992) 581.

[63] Joung, M.R., Kim, J.S., Song, M.E., Nahm, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, v.92, (2009) 3092.

[64] Garcia-Jaca, J., Mesa, J.L., Insausti, M., Larramendi, J.I.R., Arriortua, M.I., Rojo, T., *Mater. Res. Bull.*, v.34, (1999) 289.

[65] Baglio, J.A., Dann, J.N., *J. Solid State Chem.*, v.4, (1972) 87.

[66] Lazoryak, B., XRD Lab. Chem. Techno., Moscow State Uni., Russia, (2002).

[67] Gopal, R., Calvo, C., *Z. Kristallogr.*, v.67, (1973) 137.

[68] Rogado, N., Lawes, G., Huse, D.A., Ramirez, A.P., Cava, R.J., *Solid State Comm.*, v.124, (2002) 229.

[69] Nakamoto, K., 'Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds', *A Willey-Interscience Publication*, John Wiley and Sons, 1986.

[70] Gözel, G., Baykal, A., Kızılyallı, M., Kniep, R., *J. Europ. Ceram. Soc.*, v.18, (1998) 2241.

[71] Baykal, A., Kızılyallı, M., Gözel, G., Kniep, R., *Crys. Res. Technol.*, v.35, (2000) 247.

[72] Shpanchenko, R.V., Chernaya, V.V., Antipov, E.V., Hadermann, J., Kaul, E.E, Geibel, C., *J. Solid State Chem.*, v.173, (2003) 244.

[73] Golovkin, B., Kristallov, L., *J. Inorg. Chem.*, v.35, (1990) 143.

[74] Umemura, R., Ogawa, H., Yokoi, A., Ohsato, H., Kan, A., *J. All. Comp.*, v. 424, (2006) 388.

[75] Gözel, G., Baykal, A., Kniep, R., *J. Solid State Chem.*, v.129, 196-199 (1997).

[76] Corbridge, T., *Anal. Chem.*, v.30, (1958) 1101.

[77] Rajasekar, S.S, Thamizharasan, K., Pragasam, A.J.A., Julius, J.P., Sagayaraj, P., *J. Crys. Growth*, v.247, (2003) 199.