

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



**BAZI METAL BORATLI BİLEŞİKLERİNİN KATI HAL  
KİMYASAL SENTEZLERİ VE KARAKTERİZASYON  
ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MİNE KAPTAN**

**BALIKESİR, TEMMUZ - 2018**

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



**BAZI METAL BORATLI BİLEŞİKLERİNİN KATI HAL  
KİMYASAL SENTEZLERİ VE KARAKTERİZASYON  
ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MINE KAPTAN**

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Halil GÜLER(Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Orhan ZEYBEK**

**Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KARAHAN**

**BALIKESİR, TEMMUZ - 2018**

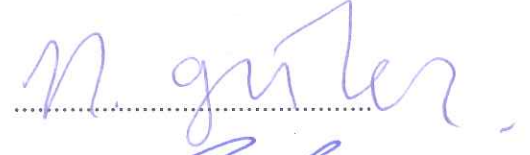
## KABUL VE ONAY SAYFASI

Mine KAPTAN tarafından hazırlanan "BAZI METAL BORATLI BİLEŞİKLERİNİN KATI HAL KİMYASAL SENTEZLERİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 02.07.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Halil GÜLER



Üye  
Prof. Dr. Orhan ZEYBEK



Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KARAHAAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

## ÖZET

**BAZI METAL BORATLI BİLEŞİKLERİNİN KATI HAL KİMYASAL  
SENTEZLERİ VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MINE KAPTAN  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HALİL GÜLER)  
BALIKESİR, TEMMUZ - 2018**

Bu tez çalışmasında, periyodik tablonun bazı metal elementlerinin (Fe, Ca ve Co)  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ile oluşturabilecekleri bileşiklerin termal enerji yardımı ile katı-hal reaksiyonları ile sentezlenmesine çalışılmıştır. Elde edilen ürünler, X-ışınları toz kırınımı (XRD) ve Fourier transform – IR spektroskopisi (FTIR) teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışmalar sonucunda  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ve  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  bileşikleri başarıyla sentezlenmiştir.  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , metal borat bileşiği,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  başlangıç kimyasal maddeleri kullanılarak katı-hal kimyasal yöntemiyle  $900\text{ }^\circ\text{C}$  ve 52 saat süreyle sentezlenmiştir. Bu çalışmada ilk kez  $\text{B}_2\text{O}_3$  yerine  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kullanılmıştır. Bileşiğin kristal yapısının trigonal olduğu ve hücre parametrelerinin  $a_1=9.592\text{ \AA}$ ,  $c_1=7.597\text{ \AA}$ ,  $a_2=9.578\text{ \AA}$ ,  $c_2=7.605\text{ \AA}$  ve  $a_3=9.563\text{ \AA}$ ,  $c_3=7.575\text{ \AA}$  olduğu bilinmektedir.

Diğer metal borat bileşiği olan,  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ , ilk kez,  $\text{LaBO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  maddeleri kullanılarak  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ve 21 saat süreyle katı-hal yöntemi ile sentezlenmiştir.  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  bileşiğinin sentezinde,  $\text{LaBO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  maddelerinin birlikte kullanımı ilk kez bu çalışmada denenmiştir. Bileşiğin kristal yapısının hegzagonal olduğu ve hücre parametrelerinin  $a=10.51\text{ \AA}$  ve  $c=6.411\text{ \AA}$  olduğu bilinmektedir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** katı-hal reaksiyonları, metal boratlar, x-ışınları kırınımı.

## ABSTRACT

### SOLID STATE CHEMICAL SYNTHESIS of SOME METAL BORATED COMPOUNDS AND CHARACTERIZATION STUDIES

MSC THESIS

MINE KAPTAN

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. HALİL GÜLER )

BALIKESİR, JULY 2018

In this study, it has been synthesized some metal (Fe, Ca and Co) borate compounds with solid-state reactions using the chemicals,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  by the thermal energy. The obtained products were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and Fourier transform-IR spectroscopy (FTIR) techniques.

As a result,  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$  and  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  compounds have been successfully synthesized.  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$  was obtained with the initial reactants of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  by solid state reactions at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 52 h. In this synthesis, we used firstly  $\text{H}_3\text{BO}_3$  instead of  $\text{B}_2\text{O}_3$ . It is known that the crystal structure of  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$  is trigonal and the unit cell parameters are  $a_1=9.592\text{ \AA}$ ,  $c_1=7.597\text{ \AA}$ ,  $a_2=9.578\text{ \AA}$ ,  $c_2=7.605\text{ \AA}$  and  $a_3=9.563\text{ \AA}$ ,  $c_3=7.575\text{ \AA}$ .

The other metal borate compound,  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  was produced first time by direct solid-state chemical reaction of  $\text{LaBO}_3$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  and for 21 hr. In this thesis, it is the new application of the usage of the chemicals,  $\text{LaBO}_3$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  in the synthesis of  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ . It is known that the crystal structure of  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  is hexagonal and the unit cell parameters are  $a = 10.51\text{ \AA}$  and  $c = 6.411\text{ \AA}$ .

**KEYWORDS:** solid-state reactions, metal borates, x-ray diffraction.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ .....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Borun Tarihçesi.....	1
1.2 Borun Doğada Bulunuş Şekli ve Kimyasal Özellikleri .....	1
1.3 Bor Rezervleri ve Mineralleri .....	2
1.4 Ticari Bor Minerallerinin Kullanım Alanları.....	9
1.4.1 Cam Endüstrisinde Kullanımı.....	9
1.4.2 Seramik Endüstrisinde Kullanım .....	11
1.4.3 Temizleme ve Beyazlatmada Kullanım .....	13
1.4.4 Plastikte ve Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddelerde Kullanım	13
1.4.5 Tekstil .....	14
1.4.6 Tarım ve Gübreler.....	14
1.4.7 İnşaat ve Çimento Sanayinde Kullanım.....	15
1.4.8 Nükleer Uygulamalar.....	15
1.5 Borik asit.....	15
1.6 Boratlı Bileşiklerle İlgili Yapılmış Çalışmalar .....	17
1.6.1 $M_3R(BO_3)_4$ (M=Al, Ga, Cr, Fe, Sc, R=Y, La-Lu) Bileşiklerinin Sentezleri ve Özellikleri.....	17
1.6.2 $Ca_3La_3(BO_3)_5$ Bileşiğinin Sentezi.....	18
1.6.3 $LnBaCuO_2BO_3$ (Ln= La, Pr, Nd) Bileşiğinin Sentezi ve Özellikleri .....	18
1.6.4 $Ca_4La[OI(BO_3)_3]$ Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri.....	19
1.6.5 $Ca_3La_3(BO_3)_5:Ce^{3+}$ Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri.....	21
1.6.6 $Ln(BO_2)_3$ (Ln = La, Gd) Yapısı ve Özellikleri.....	23
1.6.7 $LnBaCuO_2BO_3$ Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri.....	25
1.6.8 $\delta-La(BO_2)_3$ Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri.....	27
1.6.9 Karma Değerlikli Eu-katkılı Nanokristal Silikat Cam Seramiklerinin Yapısı ve Özellikleri .....	30
1.6.10 $LaZnB_5O_{10}$ Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri.....	32
1.6.11 $La_2O_3-CaO-B_2O_3$ Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri.....	33
1.7 Katı-Hal Sentez Yöntemi.....	35
1.8 Çalışmanın Amacı.....	35
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>36</b>
2.1 Kullanılan Kimyasallar .....	36
2.2 Kullanılan Cihazlar .....	36
2.3 Katı-Hal yöntemi .....	36
2.4 İndeksleme yöntemi .....	37
<b>3. BULGULAR .....</b>	<b>38</b>
3.1 Katı-Hal yöntemi kullanılarak yapılan deneyler.....	38

3.1.1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	38
3.1.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	39
3.1.3	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	40
3.1.4	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	41
3.1.5	CaO / LaBO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	42
<b>4.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>43</b>
4.1	Katı-Hal yöntemi Kullanılarak Yapılan deneylerin sonuçları .....	43
4.1.1	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	43
4.1.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	48
4.1.3	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	60
4.1.4	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	64
4.1.5	CaO / LaBO <sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler .....	66
4.2	Sonuçlar .....	74
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>75</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Borun kimyasal yapısı[11] .....	2
Şekil 1.2: Boraks (Tinkal) minerali[9].....	4
Şekil 1.3: Kernit (Razorit) minerali[7] .....	5
Şekil 1.4: Üleksit minerali[10] .....	6
Şekil 1.5: Propertit minerali[13] .....	6
Şekil 1.6: Kolemanit minerali[11] .....	7
Şekil 1.7: Pandemit (Priseit) minerali[15].....	8
Şekil 1.8: Hidroborasit minerali[16].....	9
Şekil 1.9: Bor içeren cam[5].....	11
Şekil 1.10: Bor içeren seramik[5].....	12
Şekil 1.11: Borik aside ait x-ışını kırınımı [5].....	16
Şekil 1.12: Borik aside ait TG/DTA eğrileri .....	16
Şekil 1.13: $Fe_3R(BO_3)_4$ ait kristallerin şekli .....	17
Şekil 1.14: Erime davranışını belirlemek için $Ca_4La[OI(BO_3)_3]$ 'nın DSC ölçümü, ergime sıcaklığı 1410 ° C, kristalleşme sıcaklığı 1243 ° C, ısıtma hızı 1000 ° C' den aşağıda 10 K / dakika ve 1000 ° C' den yüksek sıcaklıklarda 5 K / dakika .....	20
Şekil 1.15: $LaBaCuO_2BO_3$ 'ün X- ışını toz kırınım modeli. Altındaki bir fark profili göstermektedir. Tik işaretleri yansıma pozisyonlarını temsil etmektedir. ....	26
Şekil 1.16: Bilinen nadir toprak metal (III) meta oksoboratların kristal yapıları $\alpha$ -, $\beta$ - ve $\gamma$ -RE $(BO_2)_3$ .....	29
Şekil 1.17: Yapılmış olarak Eu katkılı SABBL'nin XRD örneği ve çeşitli sıcaklıklarda sertleştirmeden sonra karşılık gelen numuneleri .....	31
Şekil 1.18: Atomik numaralandırma şemasını gösteren % 35 olasılık elipsoid ile $LaZnB_5O_{10}$ ' un ORTEP çizimi.....	32
Şekil 1.19: (a) $B_5O_{12}$ çift halkalı grup; (b) La atomunun koordinasyon ortamı; (c) Zn atomunun koordinasyon ortamı. Mavi polihedra $[BO_3]$ üçgenler iken, mor polihedra alt iki figürde $[BO_4]$ tetrahedradır. ....	33
Şekil 1.20: Üç boyutlu $LaZnB_5O_{10}$ yapısının temsili, $[010]$ yönü boyunca $BO_3$ üçgenleri ve $BO_4$ tetrahedra ile yansıtılmıştır. Yapı, $[101]$ yönüne neredeyse dik duran sonsuz iki boyutlu $[B_5O_{10}]^{5-}$ n katmanları içermektedir. La atomları katmanlarda bulunurken, Zn atomları neredeyse katmanlara gömülmüştür .....	33
Şekil 4.1: MK-KF-1, MK-KF-2 ve MK-KF-3 deneylerine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	45
Şekil 4.2: MK-KF-4, MK-KF-5, MK-KF-6, MK-KF-7, MK-KF-8 ve MK-KF9 .....	46
Şekil 4.3: MK-KF-10 ve MK-KF-11 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	51
Şekil 4.4: MK-KF-14, MK-KF-14-1 ve MK-KF-14-2 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	53
Şekil 4.5: MK-KF-16 ve MK-KF-16-1 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	54



<b>Şekil 4.6:</b> MK-KF-24, MK-KF-24-1, MK-KF-24-2 ve MK-KF-24-3 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	57
<b>Şekil 4.7:</b> MK-KF-24-3 Deneyine ait FTIR Spektrumu .....	59
<b>Şekil 4.8:</b> MK-KF-18, MK-KF-20 ve MK-KF-20-1 Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	61
<b>Şekil 4.9:</b> MK-KF-22, MK-KF-22-1 ve MK-KF-22-2 Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	62
<b>Şekil 4.10:</b> MK-KF-26, MK-KF-28 ve MK-KF-28-1 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	63
<b>Şekil 4.11:</b> MK-KF-19, MK-KF-21, MK-KF-21-1, MK-KF-23 MK-KF-27 ve MK-KF-27-1 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	65
<b>Şekil 4.12:</b> MK-KF-12 ve MK-KF-13 Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	67
<b>Şekil 4.13:</b> MK-KF-15, MK-KF-15-1 ve MK-KF-15-2 Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	69
<b>Şekil 4.14:</b> MK-KF-17 ve MK-KF-17-1 Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni .....	70
<b>Şekil 4.15:</b> MK-KF-15-2 Deneyine ait FTIR Spektrumu .....	73

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı [5] .....	3
<b>Tablo 1.2:</b> Ticari öneme sahip olan bor mineralleri [12] .....	3
<b>Tablo 1.3:</b> Ticari bor minerallerinin bazı kullanım alanları[17] .....	10
<b>Tablo 1.4:</b> $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$ bileşiği için sinterleme koşulları .....	20
<b>Tablo 3.1:</b> La/B sisteminde yapılan deneyler .....	38
<b>Tablo 3.2:</b> Fe/La/B sisteminde yapılan deneyler .....	39
<b>Tablo 3.3:</b> Co/La/B sisteminde yapılan deneyler .....	40
<b>Tablo 3.4:</b> Co/La/B sisteminde yapılan deneyler .....	41
<b>Tablo 3.5:</b> Ca/LaB sisteminde yapılan deneyler .....	42
<b>Tablo 4.1:</b> La/B sisteminde yapılan deneyler .....	43
<b>Tablo 4.2:</b> MK-KF-4 deneyine ait XRD verileri .....	47
<b>Tablo 4.3:</b> Fe/La/B sisteminde yapılan deneyler .....	48
<b>Tablo 4.4:</b> MK-KF-10 deneyine ait XRD verileri .....	50
<b>Tablo 4.5:</b> MK-KF-16 deneyine ait XRD verileri .....	55
<b>Tablo 4.6:</b> MK-KF-24-3 deneyine ait XRD verileri .....	56
<b>Tablo 4.7:</b> MK-KF-24-3 deneyine ait FTIR spektrumu verileri .....	58
<b>Tablo 4.8:</b> Co/La/B sisteminde yapılan deneyler .....	60
<b>Tablo 4.9:</b> Co/La/B sisteminde yapılan deneyler .....	64
<b>Tablo 4.10:</b> Ca/LaB sisteminde yapılan deneyler .....	66
<b>Tablo 4.11:</b> MK-KF-12 deneyine ait XRD verileri .....	68
<b>Tablo 4.12:</b> MK-KF-15-2 deneyine ait XRD verileri .....	71
<b>Tablo 4.13:</b> MK-KF-15-2 deneyine ait FTIR spektrumu verileri .....	72

## SEMBOL LİSTESİ

<b>Sembol</b>	<b>Adı</b>
<b>XRD</b>	(X-Ray Diffraction), X-ışınları Toz Difraksiyonu
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
<b>TG-DTA</b>	Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz
<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Data
<b>KF</b>	Kül Fırın Deneyi



## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez uğraşımında, bilgi birikimi ve tecrübesi ile her zaman katkı veren çok kıymetli tez danışmanım, Prof. Dr. Halil GÜLER' e

Daima yanımda olan, bana güvenen, destek olan ve yardımını hiç esirgemeyen annem Hürmiye KAPTAN' a

Tez çalışmamın her anında yanımda olan, hep destek veren değerli kardeşlerim Hasan KAPTAN' a ve Buğra ÖZCAN' a ablam Gamze ÇIRA' ya, babam Fehmi KAPTAN' a ve kıymetli arkadaşım Fatmanur ÖZTÜRK' e çok teşekkür ederim.

**Balıkesir 2018**

**Mine KAPTAN**

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Borun Tarihçesi

Tarihte ilk kez 400 yıl önce Babiller Uzak Doğu'dan boraks ithal etmiştir ve altın işletmeciliğinde kullanmıştır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji gibi uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiştir. Boraks; koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar'dan Hindistan'a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik malzemesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Mısırlı Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır [1]. Boraks bor madeninin bir alt bileşeni olup Türkiye de ciddi anlamda fazla rezervi bulunmaktadır. Daha çok sanayi ham maddesi olarak kullanılan boraksın birçok farklı türevi bulunmaktadır. Bunlar boraks, sodyum borat, sodyum tetraborat, disodyum tetraborat şeklinde sıralanabilir. Boraks kristalize halde ve renksiz bir tozdur. Su ile oksijenden ve sodyum ile bordan meydana gelmiş doğal bir mineral olup kimyasal formülü  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [2].

## 1.2 Borun Doğada Bulunuş Şekli ve Kimyasal Özellikleri

Bor yer katmanında yüzü aşan minerali olan, farklı hedeflerde kullanılan çokça kimyasal bileşiği olan bir atomdur. Kökeni Arapçada Buraq ve Farsça'da Burah kelimelerinden gelir. Simgesi (B) olan, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,811 g olan ve ergime noktası 2300 °C derece olan bir elementtir [3].

Elementel bor ilk olarak elektroliz yoluyla hazırlanmış ve sonra Sir Humphrey tarafından borik asidin potasyumla indirgenmesiyle elde edilmiştir. 1892' ye kadar daha yüksek saflıkta hazırlanamamıştır. Moisson tarafından bor oksitle magnezyumun reaksiyonundan % 90-95 saflıkta amorf bor hazırlanmıştır. Bu yöntem ticari borun hazırlanmasında hala kullanılmaktadır. Daha yüksek saflıkta bor; borun tekrar kristallendirilmesi ile hidrojen atmosferinde  $\text{BCl}_3$ ' ün termal olarak bozundurulması ile elde edilmiştir [4]. Bor da karbon gibi çift bağlara ve makro

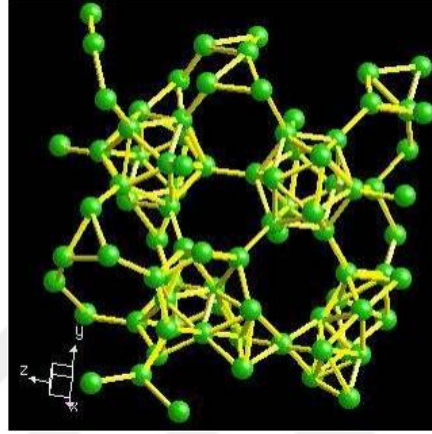
molekül formlarına meyillidir. Bor atomu dış yörüngesinde 3 elektrona sahip olduğundan 3 tane bağ oluşturabilir. Bor kristalinin birim hücresinde, 12 bor elementi bulunur. 12 bor atomu içeren birimlerin birbirine farklı bağlanmasıyla üç değişik türde kristal yapı meydana gelir.

Bu kristal yapılar;

1.Alfa-rombohedral

2.Tetragonal

3.Beta-rombohedral



Şekil 1.1: Borun kimyasal yapısı [5].

Bor elementi doğada serbest halde bulunmaz [3]. Bunun yerine volkanik kökenli kaynak sularında ortoborik asit ya da bor ve kolemanit türünden boratlar olarak bulunur. Silikatlar ya da  $O_2$  ile birleşmiş olarak bor tuzları bileşikleri de söz konusudur. Na, Ca ve Mg ile oluşturduğu bileşikler en yaygın bulunanlarıdır [6].

### 1.3 Bor Rezervleri ve Mineralleri

Yüksek derişimler de ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D' de olup dünya ticari bor rezervleri dört bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü", Güney Amerika'da yer alan "And Kemerı", Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı" ve Doğu Rusya'dır [7].

**Tablo 1.1:** Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı [6].

Ülke	Toplam Rezerv [Bin ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Toplam Rezerv [% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]
Türkiye	955.297	72.1
A.B.D.	80.000	6.7
Rusya	100.000	8.4
Çin	47.000	3.9
Arjantin	9.000	0.8
Bolivya	19.000	1.6
Şili	41.000	3.4
Peru	22.000	1.8
Kazakistan	-	-
Sırbistan	16.200	1.3
İran	1.000	0.0
Toplam	1.199.700	100.0

Ülkemizde bulunan ekonomik mineraller de yapılarında bulunan Kalsiyum, Sodyum ve Magnezyum elementlerine göre sınıflandırılırlar. Sodyum kökenli olanlar Tinkal, Kalsiyum kökenli olanlar Kolemanit, Sodyum- Kalsiyum kökenli olanları ise Üleksit olarak isimlendirilmektedir. Doğada Bor içeren 150 ' den fazla minerali olup sadece burada ekonomik önemi olanlardan söz edilecektir [8].

**Tablo 1.2:** Ticari öneme sahip olan bor mineralleri [9].

Mineral	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36.6	Kırka,Emet,Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .+H <sub>2</sub> O	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62.2	Almanya
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41.4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.)
Hidroborasit	CaMgBO <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50.5	Emet

### **Boraks (Tinkal) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )**

Doğada genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de olabilir. Kristal sistemi monoklinik, sertliği 2- 2.5, özgül ağırlığı  $1.7 \text{ gr/cm}^3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 36.6 dır. Borik asit elde edilmesinde kullanılır. Buharlaşmanın yüksek olduğu kurak-yarı kurak bölgelerdeki tuzlu göllerde oluşur. Boraks suyunu kaybederek kolaylıkla Tinkalkonite dönüşebilir. Killer ara tabakalı olarak Tinkalkonit ve Üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir [10].



**Şekil 1.2:** Boraks (Tinkal) minerali [11].

### **Kernit (Razorit) ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )**

Doğada renksiz, saydam, uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı  $1.95 \text{ gr/cm}^3$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği %51'dir. Soğuk suda az çözünür. Eskişehir- Kırka'da Sodyum-Borat kütesinin alt seviyelerinde yer alır. Türkiye dışında Arjantin ve A.B.D.'de bulunur [8].

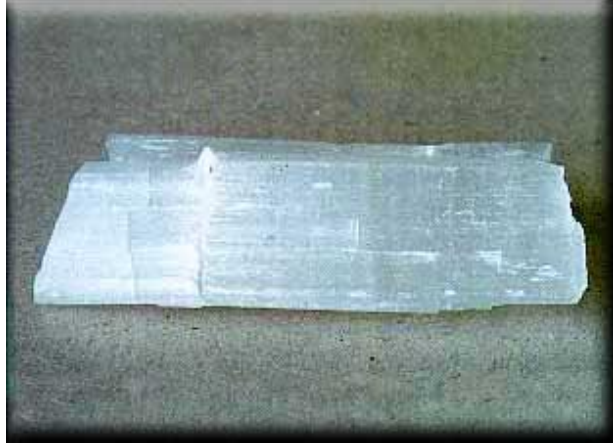




**Şekil 1.3:** Kernit (Razorit) minerali [8].

### **Üleksit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )**

Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Masif, karnabahar, lifsel, koni, rozet, pamuk yumağı ve çubuksal görünümler sergiler. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte dir. Kırka’ da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin' de bulunmaktadır. Üleksit ısı bozulması 60-500 °C arasında iki aşamalı dehidrasyon ve iki aşamalı dehidroksilasyon reaksiyonları ile olup, 151 °C ve 180 °C ’de endotermik DTA piki verir. Bu esnada üleksitin yapısı önce dehidrasyonun ilk aşamasında (60-180 °C)  $\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , daha sonra dehidrasyonun ikinci aşamasında (151-260 °C)  $\text{NaCaB}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristal fazına dönüşmüştür [12].



**Şekil 1.4:** Üleksit minerali [12].

### **Propertit ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )**

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir.  $\text{B}_2\text{O}_3$  içeriği % 49.6dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur [13].



**Şekil 1.5:** Propertit minerali [14].

### **Kolemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )**

Kristal sistemi Monoklinikdir. Sertlik değeri 4 - 4.5, özgül ağırlığı ise 2.42 g/cm<sup>3</sup> 'dir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdesi % 50.8 'dir. Suda yavaş çözüner iken, HCl asitteki çözünlüğü hızlıdır. Bor bileşikleri içinde en çok karşılaşılandır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek yataklarında, Dünya'da A.B.D.'de Şili, Kazakistan ve Arjantin'de yer almaktadır [8].



**Şekil 1.6:** Kolemanit minerali [5].

### **Pandermit (Priseit) ( $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ):**

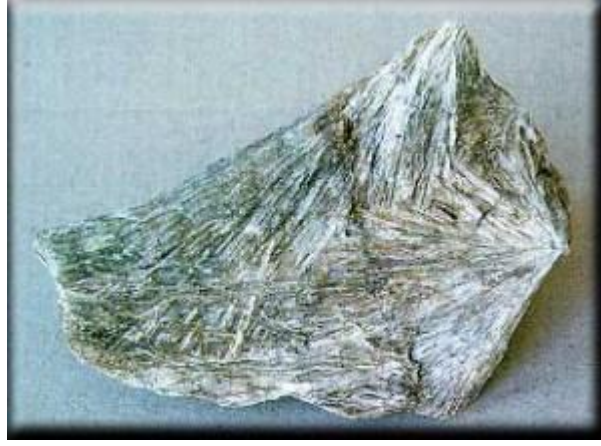
Kimyasal bileşimi  $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Bunun % 32,11 CaO; % 49,84 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; % 18,05 H<sub>2</sub>O'dur. Kristal yapısı triklinikdir. Sertlik derecesi mohs birimine göre 3 - 3,5 mohs arasında bir değere sahiptir. Kalsit ve florit arasında bir değer alır. Beyaz renklidir. Toprağımsı parlaklıktadır. Kireç taşına benzer. Suda çözünmez iken, asitlerde ise kolayca çözülür. Sıcak su havzalarının meydana getirdiği çöllerde oluşur. Pandermit; buralardan 1 kiloya yaklaşık olarak kütleler halinde çıkarılır. Buralardan aragonit ile birlikte çıkarılır. Özellikle kil ve jips yataklarının altından çıkarılır. Türkiye de Bigadiç-Sultançayır ve Kırka borat yataklarında bulunmuştur. Kırka Kalsiyum-Borat'ın üstünde killi seviye içinde yumrular halindedir [15].



**Şekil 1.7:** Pandemit (Priseit) minerali [16].

### **Hidroborasit ( $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**

Kimyasal bileşimi  $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir. Bunun % 13,57 CaO ; % 75 MgO ; % 50,53  $\text{B}_2\text{O}_3$  ; % 26,15  $\text{H}_2\text{O}$ ' dur. Kolemanitteki 2 CaO' da ki bir CaO yerine MgO geçmiş ve hidroborasit oluşmuştur. Hidroborat, magnezyum kalsiyum borat hidratıdır. Monoklinik bir hücre yapısına sahiptir. Cam telsel kitleler halinde ve saf saydam- beyaz şekilde görünür. Üfleç alevinde erir ve saydam cam verir. Kapalı tüpte asit karakterli su verir. Asitlerde kolayca erir. Soğuk suda hemen hemen çözünmez. Kaynar suda kısmen çözünür. Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlenmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında oldukça sık görülür. Kolemanit, Üleksit bazen Tünelit ile birlikte rastlanır. İğne şeklinde kristalleri koni biçiminde topluluklar oluşturur. Dünyada küçük miktarda bulunmaktadır. Sovyet Rusya'daki İnder bölgesinde geniş hidroborasit yatakları bulunmaktadır. Rusya bu hidroborasitle boraks ve borik asiti yapmaktadır. Diğer ülkelerde de Kaliforniya ve Kafkasyada çıkarılmaktadır [15].



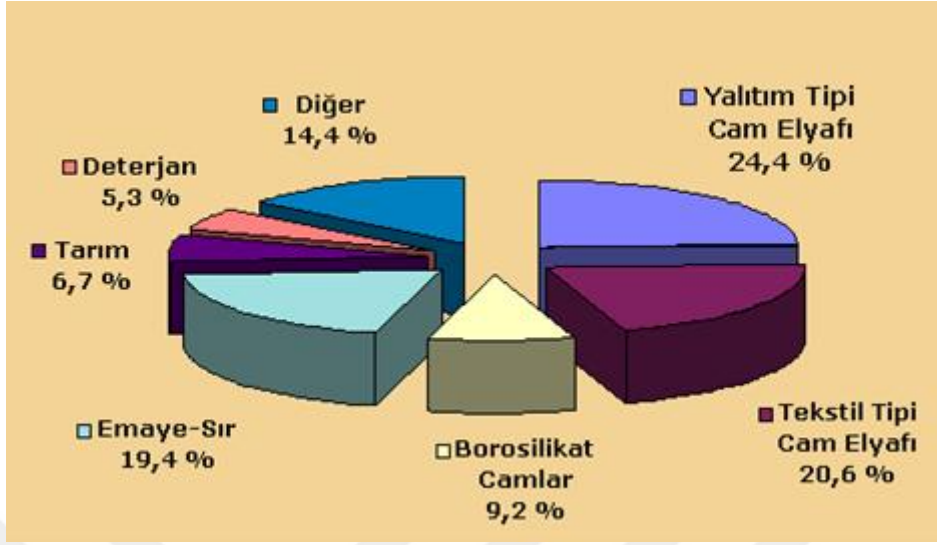
**Şekil 1.8:** Hidroborasit minerali [17].

#### **1.4 Ticari Bor Minerallerinin Kullanım Alanları**

##### **1.4.1 Cam Endüstrisinde Kullanımı**

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırdığından ısıya karşı izolasyonunun gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır. Dünyada borun % 42'si, ABD'de ise %71'i cam endüstrisinde tüketilmektedir [13].

**Tablo 1.3:** Ticari bor minerallerinin bazı kullanım alanları [18].



**Yalıtım cam elyafı;** Düz camların bileşimi ile aynı bileşimde ve lifli şekilde üretilir. Camı eritmek için borik asit veya bor oksit kaynakları katılır. Cam harmanı, fırında 1450 °C de eritilir ve paslanmaz çelik bükme makinesinden geçirilir. Borik asit, cam yapıcıdır ve eriyiğin viskozitesini düşürerek lifleşmeye yardımcı olur. Yalıtım cam elyafı üretiminde bor bileşiği olan boraks pentahidrat yaygın olarak kullanılmaktadır. Yalıtım cam elyafları, inşaat endüstrisinde, bina yalıtımlarında kullanılarak, rulo halinde duvara veya tavana uygulanır [5].

**Borosilikat camlar;** cama bor bileşiklerinin katılması ile üretilir. Borik asit, camın ısıl genleşme katsayısını azaltır. Bu nedenle borun ısıya karşı direnci yükselir. Bor bileşikleri çizilmeye ve aside karşı dayanıklılığını ve ayrıca yansımayı, renk ve parlaklığı da artırır. Kimyasallara karşı direnci artırır. Cam türüne göre bor oksit içeriği % 0,5 – 23 oranları arasında değişir. Corning firması, Pyrex camında %13,5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanmaktadır. Bor katkısı, bor bileşiklerinden, borik asit ve bor minerallerinden, boraks, kolemanit veya bunların birleşimlerinin bileşenleri şeklinde de yapılabilir. Pyrex camlar dondurulabilir, hızla ısıtılabilir özellikteki tava, servis tabağı ve kahve pişiricilerde ve laboratuvar camlarının üretiminde kullanılır ayrıca borosilikat camlar otomobil farları, çamaşır makinesinin pencere camı, fırın kapları, mutfak seramikleri, ısıya dayanıklı gereçler, endüstriyel cam seramikler, ısıya

dirençli saydam camlar ve tüpler, yüksek voltaj izolatörleri, lamba camları ve sinyal camlarının üretiminde de kullanıldıkları görülmektedir [5].

**Tekstil cam elyafı;** özellikleri analiz edildiğinde, gerilmelere, darbelere ve kimyasal maddelere karşı yüksek dirençliliği ve hafifliğidir. Bu özelliklerden ötürü, tekstil cam elyafı, plastik ve kompozit malzemelerde kuvvetlendirici olarak kullanıldığı görülmektedir. Kolemanit madeni alkali içermez ve bu özelliği sebebiyle düşük alkali borosilikat cam (E-glas) üretiminde tercih edilmektedir. Bor, tekstil cam elyafına, kolemanit madeni veya bor bileşiklerinden borik asit olarak eklenmektedir. Modern E-glass % 6 –10 oranında bor oksit içermektedir. Bor oksit cama kararlılık verir. Borik asit kullanımı ekonomik olmadığından, sodyum içermeyen kolemanitin kullanımı daha çok tercih edildiği görülmektedir. Düşük alkali camın erimesini zorlaştırırken,  $B_2O_3$  ise camın erimesini kolaylaştırır. Kolemanit minerali karışıma CaO olarak da katkıda bulunur. Böylece kireç katkısı için daha az gereksinim olur. E-glass, bot, uçak, otomobil gibi endüstrilerde yoğun olarak kullanılmaktadır [5].



**Şekil 1.9:** Bor içeren cam [6].

#### **1.4.2 Seramik Endüstrisinde Kullanım**

Bor, seramik sanayinde çoğunlukla sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça % 8-24 arasında değişir. Sırlarda bor oksidin temel fonksiyonu, esas itibarıyla cam ve malzeme arasında ısıl açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısıl genişleme kat sayısını düzenlemektir. Sırlara, bor ilavesinin diğer bir sebebi, ergimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu sağlamaktır. Boratlar, aynı zamanda sırçaların refrakter endeksini artırarak görünümünü de iyileştirmektedir. Sıra bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini artırır. Bor

ayrıca, kimyasalların ve suyun etkilerine karşı direnci artırır. Diğer taraftan borlar renklendiricilerin katılımına taban oluştururlar. Emayelerin akışkanlığını ve doygunlaşma ısını azaltan bor oksit % 20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin % 17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, % 3 - 24 oranlarında kolemanit halinde sırlara katılır [19].



**Şekil 1.10:** Bor içeren seramik [6].

Teknik anlamda sır; yüksek ısıda işlenmiş seramik malzemelerin hem fiziksel ve kimyasal etkilerden korunması, hem de dış görünüşlerinin güzelleştirilmesi amacıyla kullanılan ince camsı kaplamalardır. Sırlarda kullanımı gerekli olan suda çözünebilir malzemeleri suda çözünmez hale getirmek, PbO gibi toksik malzemeleri zararsız kılmak amacıyla, sır kompozisyonunun tamamının veya bir kısmının cam eritme fırınlarında eritilerek, su içinde ürkütülmesi işlemi fritleme, elde edilen ürün frit olarak tanımlanmaktadır. Uygulamada frit ya tek başına ya da suda çözünmeyen yardımcı başka maddelerle (yüzdürücü, renklendirici, vb.) birlikte kullanılır. Sır ve frit kompozisyonu uygulama şartlarına göre çok değişkendir. Halen sanayide kullanılan 80.000'in üzerinde değişik kompozisyonda frit olduğu belirtilmektedir. Sırlar, fritte renk verici katkı maddeleri içermekte olup, ıslak zemin fayansları, yer ve duvar karoları, masa ve sıhhi amaçlı kullanılan seramik gibi eşyalarda kullanılmaktadır. Yeterince yüksek ısıda fırınladıkları takdirde silis ve alümina, sır oluşumunu sağlayabilirler. Ancak seramik fırınları istenen ısıya hem teorik hem de maliyet nedenleriyle ulaşamamaktadır. Bu nedenle sır ve frit kompozisyonuna erime sıcaklığını düşüren bazı bileşiklerin eklenmesine gereksinim duyulmaktadır. Bu bileşikler  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  olarak sıralanabilir. Borik asit, bor oksit, boraks, kolemanit ve diğer sodyumlu boratlar seramik sırların üretiminde kullanılmaktadır. Kolemanit, fritlerin parçacıklar halinde



dökülmesini önleyici özelliğe sahip olduğu için özellikle mat, pembe camı ve kestane rengi sırların üretiminde kullanılmaktadır [6].

#### **1.4.3 Temizleme ve Beyazlatmada Kullanım**

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle % 10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat (mono veya tetra olarak) katılmaktadır. Sodyum perborat ( $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) aktif bir oksijen kaynağıdır ve bu nedenden dolayı baskın beyazlatıcıdır. Deterjan sektöründeki ABD bor tüketimi, 2003 ve 2004 yılında, toplam bor tüketiminin % 4'ü kadar olup, 2004 yılında 21.000 ton rapor edilmiştir. Batı Avrupa'da deterjan sektöründeki bor kullanımı düşerken, ABD'de aynı oranlarda kullanılmaktadır [20].

#### **1.4.4 Plastikte ve Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddelerde Kullanım**

Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelmektedir. Plastiklerdeki, bor talebinin %85' inin yangın geciktiriciler için olduğu tespit edilmiştir. En fazla kullanılan yangın geciktirici malzeme alüminyum trihidrattır (talebin %50'den fazlası bu ürünle karşılamaktadır). Bor ürünleri ise, bu sektördeki talebin çok küçük bir bölümünü karşılamaktadır. Çinko borat, yangın geciktirici malzemelerde çok yaygın kullanılan bir üründür. Özellikle, PVC'lerde kullanılmaktadır. PVC yanarken hidrojen klor açığa çıkmakta ve bu da uçucu olmayan çinko ve bor bileşikleri ile reaksiyona girmektedir. Amonyum fluoborata ise antimon trioksit ile birlikte kullanılması tavsiye edilmektedir. Baryum boratlarda bazı ticari yangın geciktiricilerde kullanılmaktadır. Çinko borat ve antimuan oksit bileşimi çok etkilidir. Dolayısıyla, çinko borat antimuan oksidin yaklaşık yarısı oranında kullanılmaktadır. Çinko borat ve alümina hidroksit, dumanın ortaya çıkışını azaltır. İlaveten, çinko borat, silikonlarda alümina trihidratsız olarak kullanılabilen ve etkili bir yangın geciktirici özelliği sağlamaktadır [20].

#### 1.4.5 Tekstil

Tekstil ve kumaşlar için, borik asit ve boraks faydalı alev geciktiricilerdir. Fakat suda çözünebildikleri için yıkandıkları, temizlendikleri veya havayla temas ettikleri zaman uygulama sorunlu oluşabilmektedir. Ancak, bazı özel uygulamalarla bu sorun çözülebilmektedir. Kumaşlara ekleme oranı ise ağırlıkça % 10'dur. Alev geciktirici bor bileşik kombinasyonlarına (borik asit ve boraksa ilave olarak) diamonyum fosfat, sodyum tungsten gibi bileşiklerde eklenmektedir [20].

#### 1.4.6 Tarım ve Gübreler

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak ve zararlı bitkilerin gelişimini önlemek veya zararlı böcekleri öldürmek amacıyla kullanılmaktadır. Diğer bir ifadeyle bor ürünlerinin tarım sektöründeki tüketim alanları gübre, bitki ve böcek öldürücü ile emprenye sanayinde ahşap koruyucu olarak tercih edilmektedir. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Borlar, gübrelerde katkı olarak kullanımının yanında, mikro besin olarak da kullanılmaya başlanmıştır. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı) kaba yoncalar, meyve ağaçları, armut, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Mikro besinler, diğer dökme gübrelerle birlikte veya sıvı gübrelerle birlikte toprağa karıştırılmakta veya yapraklara sprey olarak sıkılmaktadır. Bor bitkilerin köklerinin ve yapraklarının gelişmesine, çiçek açmasına, polen üretimine, filizin gelişmesine, tohum ve meyve vermesine yardımcı olur. Bor bakımından zayıf olan topraklarda yetişen ürün; en yüksek verimine, kalitesine ve dayanıklılığına erişemez. Boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat en çok kullanılan ve tanınan borlu gübreler olup bunları sodyum pentaborat ile disodyum oktaborat tetrahidrat izlemektedir. Sodyum boratlar toprağa doğrudan verildiği gibi kolay çözünür olmaları nedeni ile püskürtülerek de bitkilere başarılı şekilde uygulanmaktadır. Toprağa verilecek bor miktarı; bitkiye, gübrenin verilme şekline, yağış miktarına, kireçlenme durumuna ve toprağın organik madde kapsamına bağlı olarak değişir. Genellikle, bor ağırlıkça % 0,02 oranında verilmekle birlikte; her gübreye eklenmektedir. Örneğin, baklagil bitkileri ile yapılan araştırmalarda hektara 1,2 - 3,2 kg ve başka bitkilerde ise hektara

0,6 - 1,2 kg bor yeterli görülmektedir. Mikro besinlerde, bor kullanımı optimal olarak 0,06 – 0,32 g/m<sup>2</sup> arasında değişmektedir [20].

#### **1.4.7 İnşaat ve Çimento Sanayinde Kullanım**

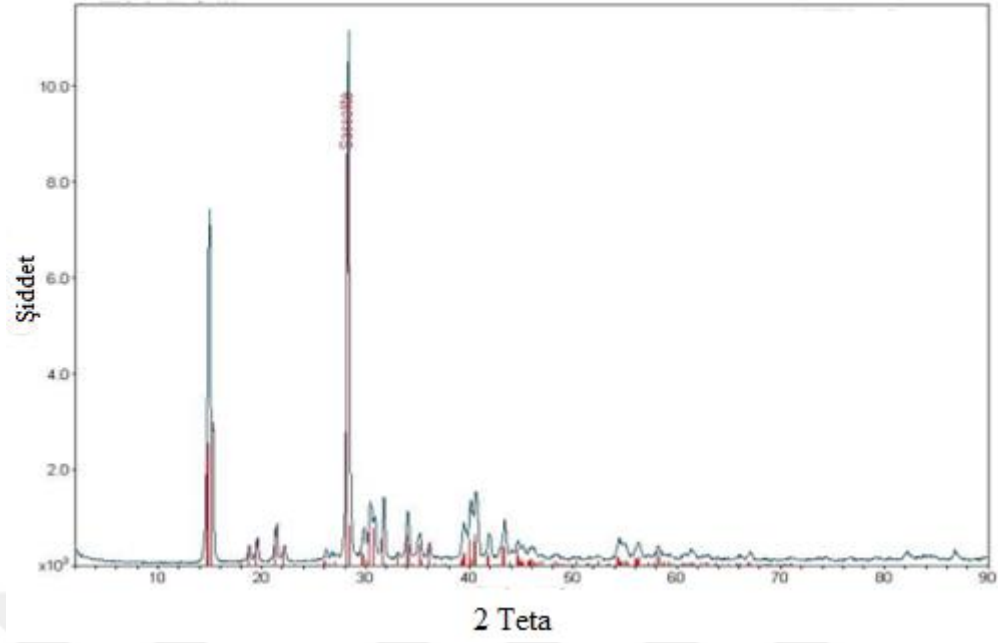
Çimentonun üretilmesinde borun kullanımının, betonun dayanıklı hale getirdiği bilinmektedir. Borlu çimentonun, özellikle, beton yol ve baraj inşaatlarında tercih edildiği görülmektedir. Borlu çimentonun, beton yol yapımında kullanılabilirlik ve yol performans etkisinin araştırılması için ülkemizde, bir kilometresi Karadeniz bölgesinde olmak üzere 1,6 km beton yol da yapılmıştır.

#### **1.4.8 Nükleer Uygulamalar**

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan bor alaşımları kullanılmaktadır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Bu nedenle, atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor (<sup>10</sup>B) kullanılmaktadır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için bor cevheri olan kolemanit kullanılmaktadır.

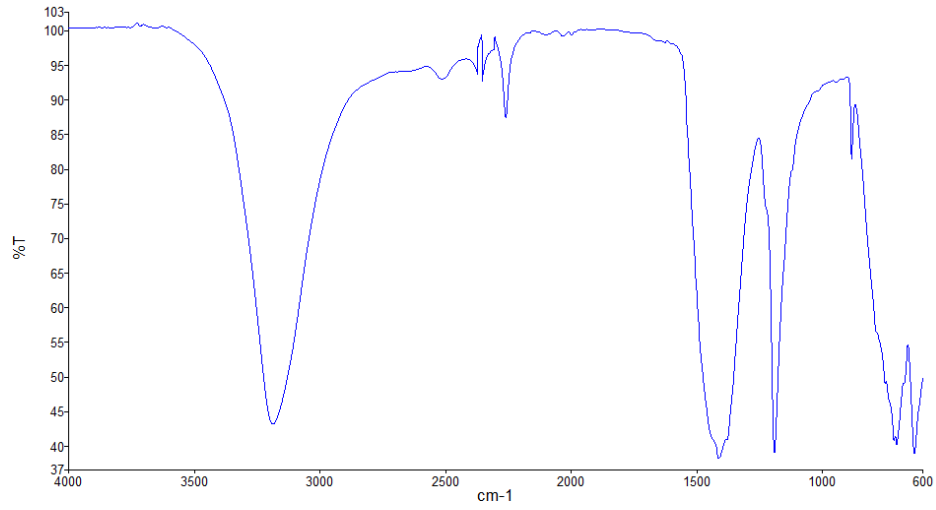
### **1.5 Borik asit**

Borik asit (borasit asit ya da ortoborik asit), borun zayıf bir asididir. Kimyasal formülü H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> şeklinde yazılır ve beyaz toz halinde suda çözünebilir formda bulunur. Borik asit kolemanit cevheri ile sülfürik asidin veya boraks ile bir mineral asidin örneğin hidroklorik asidin reaksiyona girmesi ile elde edilmektedir [5]. Borik aside ait XRD deseni ve DT/TGA grafiği aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.11: Borik aside ait x-ışını kırınımı [6].

TG/DTA

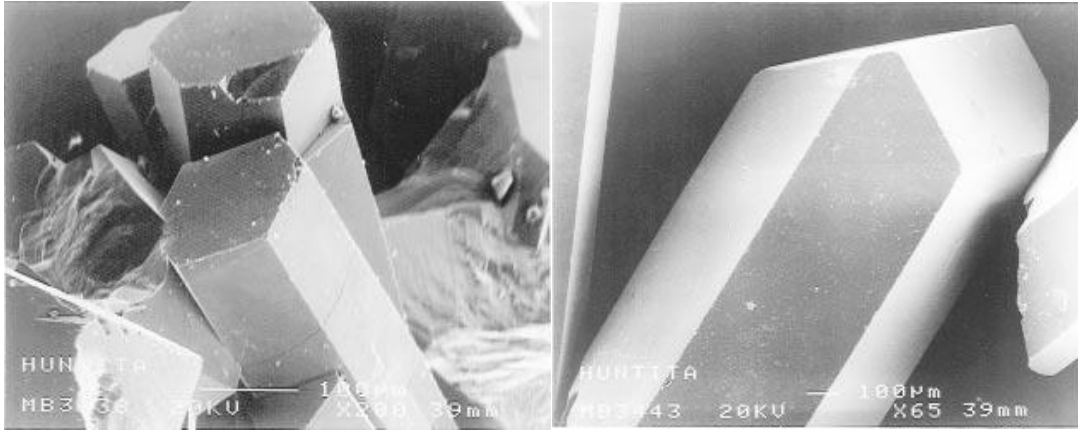


Şekil 1.12: Borik aside ait TG/DTA eğrileri [6].

## 1.6 Boratlı Bileşiklerle İlgili Yapılmış Çalışmalar

### 1.6.1 $M_3R(BO_3)_4$ (M=Al, Ga, Cr, Fe, Sc, R=Y, La-Lu) Bileşiklerinin Sentezleri ve Özellikleri

Bileşik  $M_3R(BO_3)_4$  (M=Al, Ga, Cr, Fe, Sc, R=Y, La-Lu) 'nin saydam nadir toprak boratlarının iyi tip bir kristal matrisinin iki optik özelliği, lazerleme ve ikinci harmonik jenerasyona entegre olan materyaller olarak bilinmektedir. Bu materyallerin, kristal yapısı, R32 trigonal uzay grubundaki x-ışını toz kırınımı verilerinden oluşturulmuş ve rafine edilmiş olan mineral huntit ( $CaMg_3(CO_3)_4$ ) ile izo-yapısal olduğu bulunmuştur.  $Fe_3R(BO_3)_4$  bileşiği ilk önce polikristal formda hazırlanmıştır. Bu boratların bazıları (R = Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho) 78'den 730 K' e kadar paramanyetik olarak bilinmektedir.  $Fe_3R(BO_3)_4$  (R = Y, La, Nd, Gd, Er) kristalleri büyümüşse de, kristal yapıları tek kristalli X-ışını kırınım verilerinden tespit edilememiştir. Kristal yapı ile p elemanların bir matrisinde gömülü d ve f katyonları içeren malzemelerin özellikleri arasında ilginç ilişkiler bulunduğundan, burada kristal yapı dağıtımı, 350 ile 1.8 K arasındaki manyetik ölçüm sonuçları ve karakterizasyonu, bileşiklerin üçünün (R = Y, La, Nd) kızılötesi spektroskopisi sonuçları verilmiştir.



**Şekil 1.13:**  $Fe_3R(BO_3)_4$  ait kristallerin şekli [21].

Deneysel olarak 1997 yılında I. Rasines ve arkadaşları [21]  $Fe_3R(BO_3)_4$  (R=Y, La, Nd) kristallerini sentezlemiştir.  $Fe_2O_3$ ,  $R_2O_3$  ve  $B_2O_3$  ün reaktif sınıfı karışımlarından Fe:R:B:Bi-1:0.5:2:5 platin potalarda eriyikten  $Bi_2O_3$  kullanılarak  $Fe_3R(BO_3)_4$  kristalleri elde edilmiştir. Bu karışımlar elektrikli ısıtıcıda 1000 °C' ye ısıtılıp 1 saat bekletilmiştir. Saatte 3 ve 1 °C düşürülerek 700°C ye soğutulup oda

sıcaklığına getirilmiştir. Nitrik asit ile madde çıkartılıp tekrar kristaller oluşturulmuştur. X-ışını analizi ve X ışını toz difraksiyonu ile karakterize edilmiştir. Çalışmalarda  $Fe_3R(BO_3)_4$  kristallerinin saydam olduğu sırasıyla kullanılan maddelerle yapılan denemeler sonrasında açık sarı (R=Y), koyu zeytin yeşili (R=La) ve mavimsi siyah (R=Nd) renkler elde edildiği ve kristal şekillerinin sırasıyla altıgen prizma, bazal pinakoidler ve negatif rombohedral olduğu ifade edilmiştir [21].

### 1.6.2 $Ca_3La_3(BO_3)_5$ Bileşiğinin Sentezi

Başka bir çalışmada da nadir toprak metali içeren  $Ca_3La_3(BO_3)_5$  bileşiği katı-hal reaksiyonları kullanılarak sentezlenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak  $La_2O_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $H_3BO_3$  maddeleri kullanılmıştır. Elde edilen katı karışımı  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 10 saat ısıtıldıktan sonra  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 24 saat bekletilmiştir. Sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ürünün yapı analizi XRD ile yapılmıştır. Elde edilen bileşik hegzagonal kristal yapısındadır [22].

### 1.6.3 $LnBaCuO_2BO_3$ (Ln= La, Pr, Nd) Bileşiğinin Sentezi ve Özellikleri

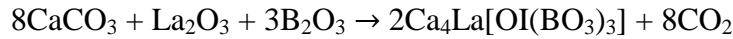
Gerçekleştirilen bir başka çalışmada da emici olmayan  $^{11}\text{B}$  zenginleştirilmiş ve  $LnBaCuO_2BO_3$  (Ln= La, Pr, Nd) kompleksi sentezlenmiştir. Kompleks toz nötron kırınımı kullanılarak incelenmiştir. Numuneler,  $H_3BO_3$ ,  $CuO$ ,  $BaCO_3$  ve ilgili  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$ ' in bileşiklerinden her birinin ayrı yüksek saflıkta stokiometrik karışımlarını öğütürerek hazırlanmıştır.  $^{10}\text{B}$  çok absorbe edici bir izotop olduğundan (soğurma kesit alanı  $3.835 \times 10^{-21}\text{ cm}^2$ ), doğal miktarda borik asit (% 81  $^{11}\text{B}$ , % 19  $^{10}\text{B}$ ) kullanılması kalitesiz nötron kırınım veri sonuçlarına yol açmıştır. Bu nedenle borik asidin  $^{11}\text{B}$  (soğurma kesit alanı =  $5.50 \times 10^{-27}\text{ cm}^2$ ) zenginleştirilmiş numunesi (% 97  $^{11}\text{B}$ , % 3  $^{10}\text{B}$ ) kullanılmış ve kaliteli nötron kırınım verileri elde edilmiştir. Karışım fırında  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 48 saat ısıtılıp, daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Numuneler faz saflığını iyileştirmek için, reaksiyon sırasında taneler halinde preslenmiş, yeniden dövülmüş ve aralıklı öğütme ile 4 gün süreyle  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenmiştir. Yakınındaki üç köşeli borat gruplarının doğru sonucu elde edilmiştir

ve CuO<sub>5</sub> kare piramitleri eksensel olarak uzamış, Cu-O düzlem 1.96-1.98 Å 'de, Cu-O aksisel 2.32-2.38 Å' olarak bulunmuştur [23].

#### 1.6.4 Ca<sub>4</sub>La[OI(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri

Diğer bir literatür incelendiğinde, son yıllarda, β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> veya BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> gibi çok sayıda borat bileşiklerinin sentezlendiği gözlenmiştir. Fakat bunlar çoğunlukla akı yöntemi ile sentezlenmiş ya da Czochralski yöntemi ile çok zor elde edilmiştir. Oksoborat, Czochralski tekniği ile büyütülebilmektedir çünkü faz geçişi oluşmamış ve erime davranışı hemen hemen aynı gerçekleşmiştir. Diğer avantajlar, kimyasal, mekanik ve termal kararlılığının yanı sıra higroskopik olmamasıdır. Lantan bileşiğinin büyümesi, Zhang ve arkadaşları, Lu ve arkadaşları veya Lu ve Wang gibi çeşitli yayınlarda gösterildiği gibi zor gerçekleşmiştir [24]. Büyüme süreci için belirsiz sonuçlar, (0 1 0) ve (2 0 1) boyunca bildirilen yarılmalar ve farklı termal genleşme katsayıları bulunmuştur. Bir diğer problem büyüme yönü olabilir. Çünkü büyüme hızları ve kararlılıkları tamamen farklıdır. Bu olumsuzluklara rağmen, materyal özel ilgi konusu olmuştur. Çünkü diğer bileşikler gibi benzer özellikler sunmuş, ancak üretimi daha ucuz olmuştur.

Birkaç ön testte katı hal reaksiyonu için optimum koşulları bulmak amacıyla sinterleme koşulları test edilmiştir. Sıcaklık, zaman, geçişler ve stokiyometrik karışımlar gibi parametreler en uygun hale getirilmiştir. Oksit sistemin eriyiğinin bileşiminin stokiyometrik değere göre biraz farklı olduğu iyi bilinen bir sorundur. Başlangıç maddesi olarak yüksek saflıkta CaCO<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmıştır. Stokiyometrik bir karışım için reaksiyon, aşağıdaki denklemle tanımlanmıştır:



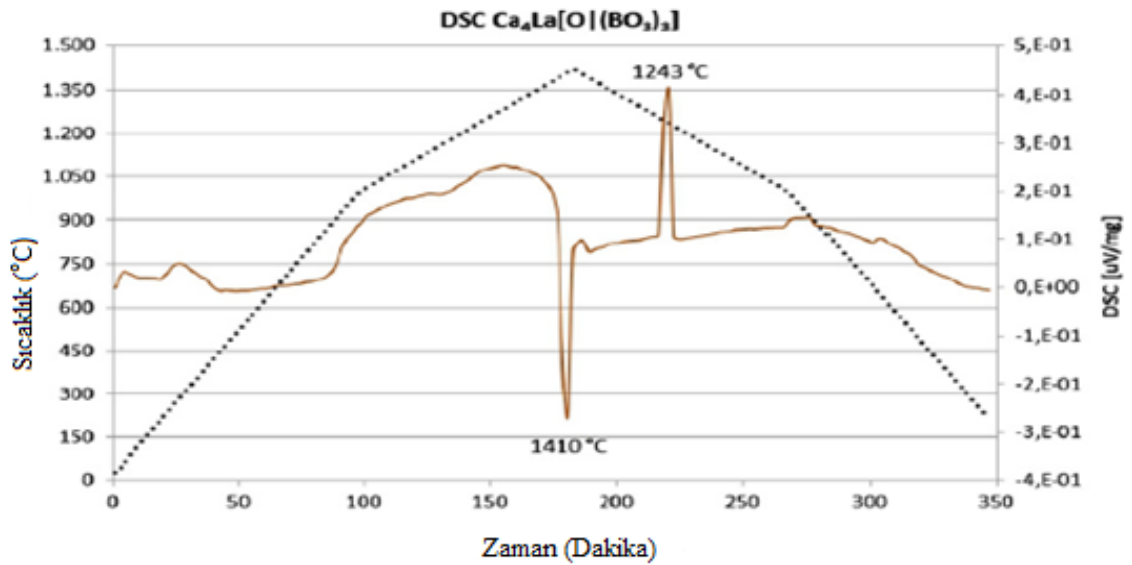
Yukarıda anlatılan ilk deneylere göre, XRD analizi toz desenlerinde her zaman La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO kalıntıları gözlenmiştir. Bu durum, stokiyometrik olmayan bir bileşim veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>' ün buharlaştığını göstermektedir. Ayrıca, higroskopik özellikler suyun buharlaşmasına bağlı olarak ağırlık değişimlerine ve dolayısıyla stokiyometrik olmayan bir karışıma neden olmuş ve bu da tamamlanmamış reaksiyonlara yol açmıştır. Bor oksidin yarı kararlı olduğu ve zamanla sasolite dönüştüğü

bilinmektedir. ATG analizleri, içerisindeki su içeriğini belirlemek için bir Seteram TGDTA92 kullanarak bor oksitten yapılmıştır. Bu ölçümlerin sonucunda, sinter deneylerinde katı hal reaksiyonunun tamamının sağlanması için ağırlıkça % 2' yi aşan bir bor oksit kullanılmıştır. Sinterleme için kullanılan parametreler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 1.4:**  $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  bileşiği için sinterleme koşulları.

Sinterleme sıcaklığı	
İlk adım	1000 °C
İkinci adım	1200 °C
Her ikisi için tutma süresi	10 saat
Atmosfer	Hava
Kroze	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{B}_2\text{O}_3$ fazlalık	%2

Lu ve arkadaşları [25] ve Jiang ve arkadaşlarının [26],  $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  'nin erime davranışı uyuşmamıştır. DSC ölçümü, Netzsch STA 409PC / PG kullanılarak yapılmıştır. Literatürden farklı olarak sonuçlar, erime davranışının Şekil 1' de gösterildiği gibi 1410° C' de uyumlu olduğunu gözlenmiştir. Buna göre,  $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  'nin kristal büyümesi, esas olarak Cochralski tekniğini kullanarak mümkün olmuştur.



**Şekil 1.14:** Erime davranışını belirlemek için  $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  'nin DSC ölçümü, ergime sıcaklığı 1410 °C, kristalleşme sıcaklığı 1243 °C, ısıtma hızı 1000 °C' den aşağıda 10 K / dakika ve 1000 °C' den yüksek sıcaklıklarda 5 K / dakika.



Ham maddeleri yoğun bir şekilde karıştırdıktan ve sinterleme uygulamasından sonra, polikristalin  $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  tozu, 40 mm x 40 mm yüksekliğinde bir IR kurutucuya yüklenmiştir. Toz  $\text{N}_2$  atmosferi altında CyberStar bir 20-100 kHz frekans fırın Oxypuller 03-05 içinde eritilmiştir. Yüksek sıcaklık derecesine bağlı olarak kristalin gerilimini azaltmak için pasif bir son ısıtıcı kullanılmıştır. İlk deneyde bir Pt-teli kullanılmıştır. Rastgele kristalleşme işlemi nedeniyle, kristalde belirtilen düzlemler (0 1 0) ve (2 0 1) boyunca çatlama meyillidir. Pt-tel kullanılan deneyler başarısız olduğundan dolayı, daha yüksek erime noktasına ve benzer hücre parametrelerine sahip bir [0 0 1] yönelimli  $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  maddesi kullanılmıştır. Fakat büyüme başarılı olmamıştır. Bir [0 1 0]  $\text{Ca}_4\text{Gd}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  maddesi kullanılarak büyüme mümkün olmuş ve aynı oryantasyona sahip  $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$  gibi karakteristik bir maddeye sahip olunmuştur [27].

### 1.6.5 $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Ce}^{3+}$ Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri

Literatürde karmaşık oksitlerdeki  $\text{Ce}^{3+}$  lüminesansı, aydınlatmalar, görüntüler ve tıbbi görüntüleme detektörlerindeki uygulamalar için geliştirilmiştir. Bu uygulamalar için  $\text{Ce}^{3+}$  iyonları aktivatörler veya sensitizörlerdir. Dahası, belirli bir bileşikteki  $\text{Ce}^{3+}$  ün 4f-5d geçişleri hakkında bilgi vermekte, belirli bir bileşiğin aynı bölgedeki diğer lantanid iyonları için enerji seviyelerinin yerlerini tahmin etmeyi mümkün kılmaktadır.  $\text{Ce}^{3+}$  ün lüminesansı, belirli bir konakçı ortamda  $\text{Ce}^{3+}$  tarafından işgal edilen kafes bölgelerinin sayısının belirlenmesinde de yararlanılmaktadır. Bir konakçıdaki  $\text{Ce}^{3+}$  için alan doluluk oranı, aynı konak kafesindeki diğer lantanid iyonları için bir referans olarak düşünülebilmektedir, çünkü üç değerli lantanid iyonları, benzer iyonik yarıçaplara sahiptir. Farklı ana kafeslerindeki  $\text{Ce}^{3+}$  spektroskopik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar sadece uygulama için değil aynı zamanda temel araştırmalar için de önemlidir. Pek çok lantanid borat bileşiklerinde verimli lüminesans göstermiş ve boratlardaki lantanidlerin  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{CaMgB}_2\text{O}_5:\text{Tb}^{3+}$  ve  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  gibi parlaklık lüminesans özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiş ve gerçek uygulamalara erişilmiştir. Son zamanlarda,  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  lüminesans için ana bileşik olarak dikkat çekmektedir. Han ve arkadaşları [28],  $\text{Tb}^{3+}$  ile aktive  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$

üzerinde kısa bir bozunma süresi ile etkili bir yeşil VUV fosforu elde etmiştir. Zhang ve arkadaşları [22], sol-jel işleminden  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$  içerisinde  $\text{Eu}^{3+}$  nin UV uyarımı altında kırmızı emisyonu rapor etmektedir.  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ ' in yapısı önce Zhang tarafından toz XRD verilerinden çözülmüş ve daha sonra tek kristal X-ışını kırınım verileri kullanılarak Zhou tarafından teyit edilmiştir [29].

Deneyin yapısına bakıldığında, lantanid elementlerini barındırabilen ve dolayısıyla iki merkezli lüminesans için bir ana bileşik olarak görev yapabilen, sırasıyla 10 koordinatlı ve 8 koordinatlı ortamlarda bulunan,  $\text{La}^{3+}$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  'nin geniş katyonlarına sahip izole üçgen  $\text{BO}_3$  gruplarından oluştuğu anlaşılmaktadır. Burada  $\text{Ca}_3\text{La}_{3(1-x)}\text{Ce}_{3x}(\text{BO}_3)_5$  fosforunun yapısını ve lüminesansını bildirmektedir. Materyaller, Rietveld analizi ile ortaya çıktığı gibi, hem  $\text{La}^{3+}$  hem de  $\text{Ca}^{2+}$  bölgelerinde  $\text{Ce}^{3+}$  işgaline uygun olarak iki merkez lüminesans sergiler. Karakteristik materyallerin, çeşitli girişimler denendiği halde atılması zor küçük safsızlık olan  $\text{LaBO}_3$  içermektedir. Küçük safsızlık oluşumu, lüminesans spektrumlarını karmaşıklaştıran ve lüminesans düzgün ayırt edilmemişse, genellikle birisinin lüminesans malzemelerinin spektrumlarını düzgün şekilde anlamasını engelleyen, lüminesans malzemeleri araştırmasında yaygın olarak gözlenmektedir. Mevcut çalışma,  $\text{Ca}_3\text{La}_{3(1-x)}\text{Ce}_{3x}(\text{BO}_3)_5$  karışım malzemelerinin  $\text{LaBO}_3:\%1\text{Ce}^{3+}$  malzeme için lüminesansını dikkatle karşılaştırarak ana fazdan ve küçük kirlilikten gelen lüminesansların iyi bir şekilde görülebileceğini göstermiştir. Ana fazın lüminesansı iki ayrı alandan kaynaklanır.  $\text{LaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$  ün VUV-UV aralığındaki uyarma spektrumları burada ilk kez bildirilmektedir [30].

$\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{xCe}^{3+}$  'den oluşan bir seri polikristalin numuneleri, yüksek sıcaklıkta bir katı-hal reaksiyon yolu ile hazırlanmıştır. Reaktif maddeler, analitik reaktif dereceli  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve % 99.99 saflıktaki nadir toprak oksitler  $\text{CeO}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  içermektedir.  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ü telafi etmek için % 3 mol fazla  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kullanıldığı ve stokiometrik başlangıç malzemeleri,  $\text{Ca}_3\text{La}_{3(1-x)}\text{Ce}_{3x}(\text{BO}_3)_5$  ( $x = 0, 0.01, 0.04, 0.10, 0.30, 0.50$ ) bileşiğinin düşük bileşimlerine göre buharlaştırıp, bir havan içinde öğütülmüş ve hava içinde  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 2 saat ısıtılmıştır. Numuneler yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra, iyice yeniden ezilerek öğütülmüş ve daha sonra yüksek sıcaklıkta, reaksiyon sırasında karbon tozunun eksik yanması ile üretilen indirgeyici atmosferde CO, 10 saat boyunca  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kalsine edilmiştir.

Faz analizinde, sıcaklık, sinterleme zamanı, ham madde oranı ve benzeri çeşitli deneysel çalışmalarında,  $\text{LaBO}_3$ 'ün küçük bir miktarı  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{xCe}^{3+}$  numunelerinde her zaman bulunmuştur.  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Ce}^{3+}$  örneklerinin spektrumlarındaki  $\text{LaBO}_3:\text{Ce}^{3+}$  safsızlık fazının etkisini açıklığa kavuşturmak için,  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{xCe}^{3+}$  numuneleri ile karşılaştırmak üzere benzer şekilde  $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{BO}_3$  hazırlanmıştır. Numunelerin faz saflığı, oda sıcaklığında  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ile bir D8 ADVANCE toz difraktometresi kullanılarak XRD ile incelenmiştir. Rietveld analizi için yüksek kaliteli XRD verileri  $0.02^\circ$  'lik bir aralıkta  $8^\circ$  ile  $100^\circ$   $2\theta$  aralığında toplanmıştır. XRD verilerinin yapısının iyileştirmeleri Topas akademik yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-Vis aralığında kararlı durum uyarımı ve karşılık gelen emisyon spektrumu bir CTI-kriyojenik sıcaklık kontrol sistemi ile donatılmış bir FLS920 spektrometresi ile ölçülmüş ve uyarma kaynağı olarak 450 W ksenon lamba kullanılmıştır. Bozunma eğrileri, 1 ns titreşim genişliği ve 40-100 kHz titreşim tekrarlama oranı olan bir 150 WnF900 ns flaş lambasından uyarma fotonları bulunan bir Edinburgh FLS920 spektrometresi üzerinde kaydedilmiştir. Vakum ultraviyole (VUV) uyarımı ve buna karşılık gelen lüminesans spektrumları, Pekin Sinkrotron Radyasyon Tesisi'nin (BSRF) ışın hattı 4B8 üzerindeki VUV spektroskopi deney istasyonunda ölçüldüğü ilgili yayında rapor edilmiştir [31].

### 1.6.6 $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$ (Ln = La, Gd) Yapısı ve Özellikleri

Shinkichi T. ve Makoto Y. tarafından [32] yapılan çalışmaya göre alkali halojenür kristallerindeki  $ns^2$  iyonlarının optik özellikleri eski, belgelenmiş bir sorun olmuştur.  $\text{KCl}:\text{Ti}^+$  spektrumları, artan enerji sırasıyla A ( $^1\text{S}_0\text{-}^3\text{P}_1$ , spin-yörüngeye izin verilmektedir), B ( $^1\text{S}_0\text{-}^3\text{P}_2$ , titreşimle izin verilmektedir) ve C ( $^1\text{S}_0\text{-}^1\text{P}_1$ , dipol izin verilmektedir) olarak etiketlenmiştir. Bununla birlikte, vakum ultraviyole (VUV) bölgedeki C bandı için oksijen ağırlıklı fosfor örgüleri hakkında az sayıda rapor bulunmaktadır. UV emisyonları için C uyarılma bantları:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{In}^+$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Ti}^+$  ve  $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{Ti}^+$ , 300 K'de 6.2-7.3 eV bölgede bildirilmiş, Fujita'nın çalışması [33] dışında oldukça belirsizdir. Çeşitli nadir toprak boratlar, fosfatlar ve silikatlardaki  $ns^2$  iyonlarının düşük bir uyarım bantları 4 eV'nin üzerinde gözlemlendiğinden, bazı  $ns^2$  iyonlarının neden olduğu daha yüksek C ekseni

bantları VUV bölgesinde görünmektedir. Ligand oksijenden merkezde olan bora daha yüksek bir yük aktarımı beklendiğinden ve bir borat anyonunun çeşitli oksoasit fosforları arasında en kısa ortalama bağ uzunluğuna (B-O mesafesi) sahip olması nedeniyle ana sistem örgüsü için borat seçilmiştir. Bu yazıda,  $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}; \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ) içine gömülü olan  $\text{ns}^2$  iyonlarının ve  $\text{Tb}^{3+}$  iyonunun kombinasyonun incelendiği bildirilmiştir. Bu konakta, borat anyonları ( $\text{BO}_3$  ve  $\text{BO}_4$  iyonları) sonsuz zincir oluşturmak üzere birbirine bağlanmıştır.  $\text{Ln}^{3+}$  iyonları ( $\text{C}_2$  eksen simetrisi) bu zincirlerle çevrelenmiş, böylece farklı bir yüke sahip olan bir  $\text{ns}^2$  iyonu zincirlere dahil edilmiştir. Nihai amacın, VUV radyasyonu için etkili bir yeşil fosfor ışması bulunması olduğu görülmektedir.

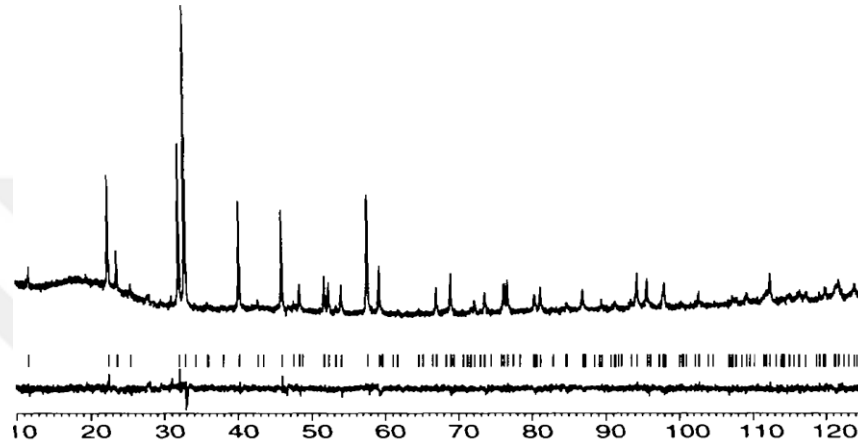
Yukarıda anlatılan deneyde  $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3:\text{Tb}'$  ün toz örnekleri ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}; \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ), nadir toprak oksitleri ve % 10 mol fazlalık  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile başlayan bir katı hal reaksiyonu hazırlanmıştır. Sırasıyla  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eklenerek  $\text{Tl}^+$  veya  $\text{Bi}^{3+}$  aktive edilmiştir. Başlangıç maddeleri  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 3 saat boyunca iki kez ısıtılmış ve daha sonra artık  $\text{B}_2\text{O}_3$ , amonyak çözeltisi içinde çözülerek uzaklaştırılmıştır. % 10 mol Tl ilave edilen numunemizin aynı sıcaklık koşulları altında orijinal miktarının üçte birini kaybetmesi dikkat çekmiştir. XRD örneklerini, % 20 mol Tb'den daha az olan  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  fazı içeren numunelerin,  $\text{ns}^2$  iyonu konsantrasyonlarından bağımsız olarak gösterdiği gözlemlenmiştir. Az miktarda  $\text{LaBO}_3$  fazı içeren Tb' ce zengin örnekleri atılmıştır. VUV ve UV spektrumları, 1 kW hidrojen deşarj lambası ile donatılmış bir Seya tipi monokromatör kullanılarak ölçülmüştür. Normalleştirme için referans sinyal sodyum salisilattan kaydedilmiştir. Bi-Tb ve Tl-Tb' nin  $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}$ ) kombinasyonlarını kullanarak yeni, etkili, yeşil VUV fosforları bulunmuştur.  $\text{Tl}^+$  veya  $\text{Bi}^{3+}$  iyonları ve poliborat anyonlarında C bandı absorpsiyonunun üst üste gelmesi fonon destekli geçiş olmaksızın verimli bir enerji transferi sağlamıştır. Bu fosforlar cıva içermeyen floresan lambalar için umut verici adaylar olduğu ilgili makalede rapor edilmiştir [32].

### 1.6.7 LnBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> Bileşiminin Yapısı ve Özellikleri

Son zamanlarda A<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bileşimi ile A'nın Sr<sup>2+</sup> veya Sr<sup>2+</sup> ve Ba<sup>2+</sup> 'in bir karışımı olduğu yeni bir bakır oksikarbonat tipi keşfedilmiştir [34]. Toz difraksiyon teknikleriyle gösterilen ve sonsuz bakır(II)oksijen tabakalarını içeren bu karbonatlar, sıcak izostatik presleme ile süper iletken hale getirilmiştir [35, 36]. Son zamanlardaki sonuçlar süper iletkenliğin, borat iyonları ile karbonat iyonu içeriğinin kısmi yer değiştirmesi (% 15) ile elde edilebileceğini göstermektedir [37]. Bu önceki sonuçlardan (yukarıdaki) esinlenerek ve geçiş metali oksiboratlar üzerine yapılan şu anki araştırmalara [38] uygun olarak, LnACuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> genel kompozisyonu ile fazlar hazırlamak için yüksek sıcaklık katı-hal sentetik çalışmalar başlatılmıştır. Burada Ln bir üç değerli lantanid iyonu ve A (Sr<sup>+2</sup>) bir iki değerlikli alkali toprak iyonudur. SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bileşimi ile yeni tip bir stronsiyum bakır (II) borat, reaksiyona girmemiş lantanid oksit ile birlikte ana fazdır [38]. Tekli kristal kırınım çalışmaları ile gösterildiği gibi, bu yeni stronsiyum bakır (II) boratları, sonsuz bakır (II) oksijen tabakaları içermemektedir ancak Cu<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bileşimi ile izole edilmiş bakır oksijen dimerleri içermektedir. A = Ba<sup>+2</sup> beklenen sonucu ve bununla birlikte, üç değerli lantanid iyonları içeren sentezleri vermiştir. Böylece, görünüşte (Sr,Ba)<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fazları ile ilgili yeni bir dizi bileşik oluşmuştur. Bu çalışmadan bağımsız olarak [39], çok kısa süre önce aynı türde yeni lantanid baryum bakır (II) oksiboratlarının bir çalışması yayımlanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak karbonat tamamen önlendiğinden daha uygundur ancak sentetik prosedür biraz farklıdır. Karbonatların varlığı muhtemelen karışık borat-karbonat fazlarına yol açabilmektedir [37]. XRD çalışmaları [39], bu yeni bakır borat fazlarının yapılarının daha önce bilinen karbonat fazlarının yapılarıyla yakından ilişkili olduğunu göstermektedir. Ne yazık ki, belirgin bir yapısal karakterizasyonu için uygun tek kristallerin bulunamaması, bakır karbonatlar ve boratlar için önerilen çeşitli modellerin [34, 36, 40] önemini sınırlamaktadır. Bu yazıda borat bileşikleri için yeni bir yapısal model açıklanmaktadır. Bu model, karbonatlar için daha önce önerilmiş olan modellere kıyasla daha basit ve ilgili yapıların bilinen özellikleriyle iyi uyuşan tamamen düzenlenmiş bir atom düzenini açıklayarak belirgin avantajlara sahiptir.

Literatürün deneysel kısmında B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün % 10'luk bir fazlalığı ve havadaki siyah renkli LnBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Tb) örnek pelletleri, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

BaO<sub>2</sub>, CuO 'nun stokiyometrik karışımları ısıtılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan örnek ilk olarak 1070 K'ye kadar ısıtılmıştır (400 K h<sup>-1</sup>), bu sıcaklıkta yaklaşık 1 saat bekletilmiş, daha sonra sıcaklık 1190 K' e çıkarılmıştır (100 K h<sup>-1</sup>). Tüm örnekler, yaklaşık 50 saat 1190 K sıcaklıkta sertleştirilmiş, ardından (200 K h<sup>-1</sup>) 570 K' ye soğutulmuş ve daha sonra hızlı bir şekilde (2 saat) oda sıcaklığına soğutulmuştur. XRD fotoğraflarından anlaşılacağı üzere, 1270 K' de bir 50 saat sertleştirme sonrasında, LaBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>'ün bazı kısmi ayrışması tespit edilmiştir.



**Şekil 1.15:** LaBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>'ün X- ışını toz kırınım modeli. Altındaki bir fark profili göstermektedir. Tik işaretleri yansıma pozisyonlarını temsil etmektedir [24].

1320 K' da 50 saat sertleştirmesiyle, ayrışma tamamlanmıştır. Bununla birlikte, LaBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>'ün numuneleri, herhangi bir kayda değer parçalanma olmaksızın 35 gün boyunca 1220 K'da sertleştirilebilmektedir. Yukarıda tarif edilen sentez tarifiyle, daha küçük lantanid iyonları için LnBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> fazlarının saptanabilir miktarları (XRD) oluşturulmamıştır. Böylece, bu yeni fazlar sadece La'dan Tb'ye kadar en büyük lantanit iyonları için uygun olduğu düşünülmektedir. Başlangıç malzemesi olarak CeO<sub>2</sub> veya bizmut (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanıldığında seryum için bu tür fazları hazırlama girişimleri başarısız olmuştur. Hazırlanan LnBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> örneklerinin metal bileşimleri, bir Link AN10000 EDX sistemi ile donatılmış bir JEOL-820 taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, enerji dağıtıcı X-ışını analizi (EDX) ile belirlenmiştir. EDX analizleri, beklenen metal oranına (Ln: Ba: Cu 1: 1: 1) yakın değerler vermiş ve SEM görüntüleri, numunelerdeki kristal boyutlarının 1 µm'den daha az olduğunu göstermiştir. Şimdiye kadar çok sayıda başarısız, tek kristalli XRD çalışmaları için uygun kristalleri büyütme girişimleri

yapılmıştır. Bu girişimler aynı zamanda, sentezlerde BaO<sub>2</sub>, CuO veya B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün daha fazla miktarlarda çeşitli akı ortamlarının kullanımını da içermektedir. XRD fotoğrafları (Cu K $\alpha_1$  radyasyonu) bir iç standart olarak silikon (295 K' da  $a = 5.430880 \text{ \AA}$ ) kullanılan bir Guinier-Hagg kamera ile toplanmıştır. Fotoğraftaki yansıma pozisyonları, tetragonal metrik simetrisinin bir birim hücresi ile endekslenmiştir. Önceden yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopisi (HREM) çalışmaları, kabul edilen tetragonal hücre simetrisini desteklemiştir ve  $h + k$  tekli yansımaların genellikle çok zayıf olduğu belirtilmiştir. İlgili oksikarbonatlarda olduğu gibi, iki katına çıkmış hücre parametrelerinin hiçbir endikasyonu görülmemiştir [34]. Lantan bileşiğinin doğru X-ışını toz kırınım yoğunluğu verileri ( $Z = 2$ ,  $V = 233.21 (3) \text{ \AA}^3$ ,  $M_r = 430.59$ ,  $\mu = 1416 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_x = 6.132 \text{ gcm}^{-3}$ ) bir Stoe Stadi / P toz difraktometre ile bir simetrik modda düz dönen örnek için 295 K'de toplanmıştır. CuK $\alpha_1$  radyasyonunu elde etmek için bir odaklama germanyum kristal monokromatör (odak uzaklığı 440 mm) kullanılmıştır. Veriler,  $2\theta$  'de  $6.4^\circ$  'lik bir lineer konuma duyarlı detektör ile toplanmıştır, bu her  $2\theta$  değerinde ( $10 \leq 2\theta \leq 125^\circ$ ) ortalama 32 ölçüm yoğunluğu veren,  $0.2^\circ$  adımlarla hareket ettirilmiştir. AC manyetik duyarlılık verileri, Lake Shore Inc. kullanılarak 14-325 K sıcaklık aralığında polikristal numuneler üzerinde toplanmıştır. 7130 model Helyum cryostat ile donatılmış AC Susceptometer kullanılmıştır. Numune tutucu diyamanyetiği için deneysel duyarlılıklar düzeltilmiştir. LaBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> ve La<sub>0.9</sub>Nd<sub>0.1</sub>BaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> durumunda 125 Hz frekans ve  $500 \text{ Am}^{-1}$  'lik bir manyetik alan kuvveti kullanılmıştır. NdBaCuO<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> için 500 Hz frekans ve  $125 \text{ Am}^{-1}$  manyetik alan kuvveti kullanılmıştır [41].

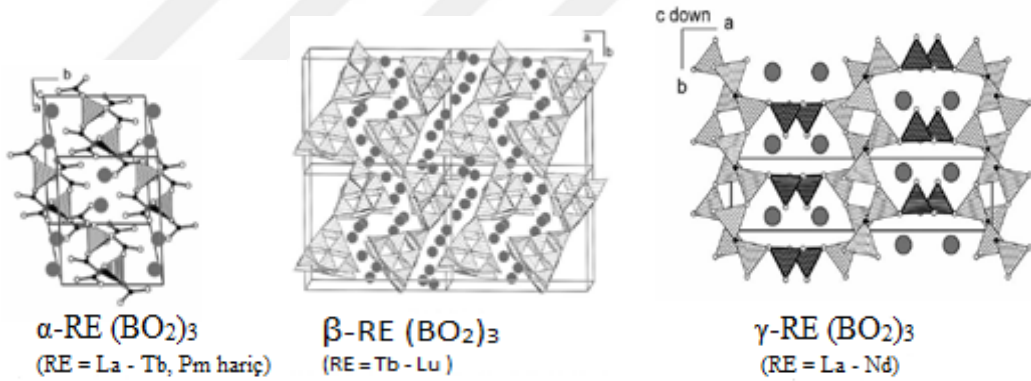
### 1.6.8 $\delta$ -La (BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri

Kaynakta yeni nadir toprak metal oksoboratların yüksek basınçlı / yüksek sıcaklık sentezi üzerine yaptığımız araştırmalar kapsamında, bilinen bileşimlerin birkaç yeni yüksek basınçlı çok kristalli yapılarının keşfedildiği bildirilmiştir. Örneğin  $\beta$ -M B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (M = Ca, Zn, Hg), x-REBO<sub>3</sub> (RE = Dy, Er) ve  $\nu$ -DyBO<sub>3</sub>. Ek olarak, başarılı sentezden vazgeçilmeden basınç parametresine dayanan yeni bileşimler gerçekleştirilebilmektedir. Örneğin, normal basınç koşulları altında RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2: 3, 1: 2 ve 3: 5 oranı ile nadir toprak metal (III) oksoborat üretme

çabaları olumlu sonuçlanmamıştır. Buna karşılık, ilgili yüksek basınçlı deneyler çoğu durumda saf nadir toprak metal (III) oksoboratlarda  $RE_4B_6O_{15}$  ( $RE = Dy, Ho$ ),  $\alpha$ - $RE_2B_4O_9$  ( $RE = Sm, Ho$ ),  $\beta$   $RE_2B_4O_9$  ( $RE = Dy, Gd$ ) ve  $RE_3B_5O_{12}$  ( $RE = Tm, Lu$ ) fazına yol açmıştır. Bu sistemlerin her birinde, kristal yapının ve seçilen nadir toprak metal katyonuna duyarlı kimyasal / fiziksel özelliklerin ve sentez sırasında değişen basıncın büyük bir önemi bulunmaktadır. Dolayısıyla, normal basınç koşullarında çok kristallilik gösteren meta-oksoboratlarda  $RE(BO_2)_3$ ' e daha yakından bakılmıştır [42,43]. Seri, iyi karakterize edilmiş monoklinik fazlarla başlamıştır:  $\alpha$ -La  $(BO_2)_3$ ,  $\alpha$ -Ce  $(BO_2)_3$ ,  $\alpha$ -Pr  $(BO_2)_3$ ,  $\alpha$ -Nd  $(BO_2)_3$ ,  $\alpha$ - Sm  $(BO_2)_3$ ,  $\alpha$ - Eu  $(BO_2)_3$ ,  $\alpha$ -Gd  $(BO_2)_3$  ve  $\alpha$ -Tb  $(BO_2)_3$ ,  $I2 / a$  uzay grubunda kristalize olmuştur (daha iyisi:  $C2 / c$ ). Bu bileşikler,  $c$  eksen boyunca ilerleyen ve düzenli olarak oluşturulan anyonik  $\infty^1$   $\{[B_3O_6]^{3-}\}$  zincirleri olarak kabul edilebilen tetrahedral  $[BO_4]^{5-}$  ve üçgen  $[BO_3]^{3-}$  birim zincirleri ile karakterize edilebilmektedir. Ardı ardına  $[BO_4]^{5-}$  tetrahedral tek dişli ligand  $[BO_3]^{3-}$  üçgenleri ile dört köşeyi paylaşmıştır. Bu zincirler birbirinden 10 oksijen atomuyla çevrelenmiş  $RE^{3+}$  katyonları ile ayrılmaktadır ve bozuk iki başlıklı trigonal anti prizma oluşturmuştur.  $Tb^{3+}$  ile başlayan meta-oksoboratlarda, ilk kez 2003 yılında Nikelski ve Schleid tarafından çözülen ortorombik  $\beta$ -Tb $(BO_2)_3$ 'ün ikinci bir yapı varyasyonunu sergilemiştir [44]. Daha az nadir toprak metal iyonları ile yapılan araştırmalara devam edilmeye, normal basınç koşullarında sadece disprosyum bileşiğinin elde edilebileceği tespit edilmiştir. Geri kalan  $\beta$ -RE $(BO_2)_3$  serisinin ( $RE = Ho - Lu$ ) sentezi için, 7.5 GPa ve 1000°C yüksek basınçlı / yüksek sıcaklık koşulları gerekmektedir. İlginç bir şekilde, tülüm, iterbiyum ve lütesyum örnekleri,  $RE_3B_5O_{12}$  ( $RE = Er - Lu$ ) formülü ile bileşiklerin oluşumu sırasında sadece yan ürünler olarak kristalleşmiştir. Meta-oksoboratlarda  $\beta$ -RE  $(BO_2)_3$ 'ün kristal yapısı ( $RE = Tb - Lu$ ), dikey olarak yayılan, köşe ile paylaşılan  $[BO_4]^{5-}$  tetrahedraldan oluşan güçlü oluklu tabakalardan oluşmuştur. Köprü yapan oksijen atomlarının ( $O^{[2]}$ ) yanı sıra, yapı ayrıca üç kat koordineli oksijen atomları  $O^{[3]}$  içermektedir. Monoklinik fazların  $\alpha$ -RE $(BO_2)_3$  olmasından dolayı trigonal  $[BO_3]^{3-}$  ve tetrahedral  $[BO_4]^{5-}$  gruplarından oluşan, yüksek basınç koşullarını uygulayan yeni bir modifikasyona olası bir dönüşüm olduğu varsayılmaktadır. Bu varsayım, ortorombik fazların  $\gamma$ -RE  $(BO_2)_3$  ( $RE = La - Nd$ ) sentezi ile 7.5 GPa ve 1000 °C koşullarını da yerine getirmiştir. Oksoborata kimyasında yüksek bir basınç fazı beklendiği gibi, yapı sadece üç boyutlu bir bağ oluşturan köşe paylaşımı  $[BO_4]^{5-}$  tetrahedraldan oluşmuştur.  $[BO_4]^{5-}$

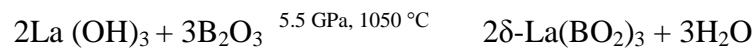


tetrahedral arasındaki bağlantıya daha ayrıntılı bakıldığında,  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{PbB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{EuB}_4\text{O}_7$ ,  $\beta\text{-CaB}_4\text{O}_7$  ve  $\beta\text{-HgB}_4\text{O}_7$  gibi oksoboratlarda bulunan,  $[\text{BO}_4]^{5-}$  tetrahedralın topolojik olarak aynı katmanlarını göstermektedir. Bununla birlikte,  $\gamma\text{-RE}(\text{BO}_2)_3$ 'te (RE = La-Nd) tabakalar  $[\text{BO}_4]^{5-}$  tetrahedral zincirleri ile ayrılmakta veya birbirlerine bağlanmaktadır. Ayrıca burada üç katmanlı koordineli oksijen atomları  $\text{O}^{[3]}$  katmanların bir parçasıdır. Doğal olarak, normal basınç ve 7.5 GPa arasındaki fark dikkat çekicidir. Örneğin,  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-I}$ , 4 GPa basınca kadar üç basınç kaynaklı dönüşüm sergilemektedir,  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-II}$ , 1.2–1.5 GPa aralığında  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-III}$ , 1.5–2.5 GPa basınç aralığında elde edilebilmektedir ve  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-IV}$ , 2.5-4 GPa aralığında sentezlenmektedir.  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ 'te, 7.5 GPa'nın altındaki basınç aralığı analiz edilmiştir ve 5.5 GPa' da yeni bir faz ve 1050°C' lik bir oluşum sıcaklığı keşfedilmiştir. Eski nadir toprak metal (III) meta-oksoboratlarda  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -RE  $(\text{BO}_2)_3$  şeklinde kronolojik olarak adlandırılmasından dolayı, bu yeni faz  $\delta\text{-La}(\text{BO}_2)_3$  şeklinde adlandırılmıştır. Aşağıda, yüksek basınç / yüksek sıcaklık sentezi, kristal yapısı ve bu delta ( $\delta$ ) modifikasyonunun nadir toprak metal (III) meta oksoboratlarda kapsamında bazı özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.



**Şekil 1.16:** Bilinen nadir toprak metal (III) meta oksoboratlarda kristal yapıları  $\alpha$ -,  $\beta$ - ve  $\gamma$ -RE  $(\text{BO}_2)_3$  [46].

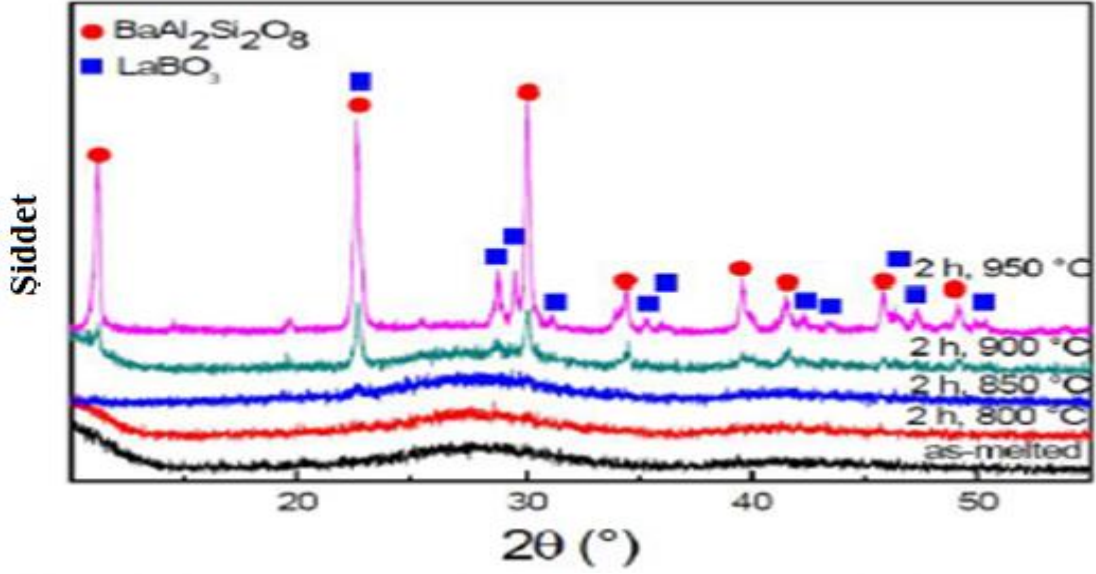
Elde edilen yeni çok kristalli  $\delta\text{-La}(\text{BO}_2)_3$ , yüksek basınç / yüksek sıcaklık yolu ile sentezlenmiştir.  $\text{La}_2\text{O}_3$  (saflık >% 99.99) ve  $\text{B}_2\text{O}_3$  (saflık >% 99.9)' un hidrolizi ile elde edilen  $\text{La}(\text{OH})_3$  başlangıç materyalleri dikkatli bir şekilde karıştırılmış ve bir 18/11 düzeneğinin bor nitrür potası içine doldurulmuştur [44,45].



$\delta$ -La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>' ü sentezlemek için, reaksiyona giren maddeler 10 dakika içinde 1050°C' ye kadar ısıtılmış ve 2 saat 5.5 GPa' a kadar sıkıştırılmıştır. 1050°C sıcaklıkta 15 dakikalık bir süre sonrasında, numune 20 dakika içinde 700°C' ye soğutulmuş, ardından oda sıcaklığına soğutulmuştur. Basıncın düşürülmesi sonrası, elde edilen deneysel oktahedral düzeneği parçalanmıştır. Basınç kapsülü, basınç verici ortamın (MgO) parçalanmış parçalarından izole edilmiş ve içeriği, çevreleyen altıgen bor nitrürden dikkatlice ayrılmıştır [46].

### **1.6.9 Karma Değerlikli Eu-katkılı Nanokristal Silikat Cam Seramiklerinin Yapısı ve Özellikleri**

İlgili literatürde yapılan araştırmada, deneysel olarak, 100 gr' lık analitik dereceli reaktifler, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> söndürülmüş ve temsili kompozisyon numuneleri (mol%) 33.3 SiO<sub>2</sub>, 10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 16.7 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35 BaO, 5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.2 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SABBL) geleneksel eritme yöntemi ile hazırlanmıştır. Erime, alüminyum oksit krozelerde, 1600 °C' de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Cam levhalar eriyiklerin önceden ısıtılmış (500 °C) grafit kalıplarına dökülmesinden ve 2 saat tavlansında sonra elde edilmiştir. Bu krozelerden 10x10x1 mm<sup>3</sup>' lük diskler kesilmiş ve parlatılmıştır (silisyum karbür / su). Ardından numuneler, 800 °C ile 950 °C arasındaki sıcaklıklarda (basamak boyutu 50°C) bir alüminyum oksit substratı üzerinde çevre atmosferinde 2 saat süreyle ısı ile işlenmiştir. Bu işlem sırasında camlar yarı saydam cam seramiğine dönüştürülmüştür. 400 - 2000 cm<sup>-1</sup> dalga sayı aralığında 2 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi (FTIR spektroskopisi, Pekin-Elmer 1600) ve yapısal karakterizasyon XRD tekniği (XRD, Siemens Kristalloflex D500, Bragg Brentano, 30 kV / 30 mA, Cu K $\alpha$ ) kullanılmıştır. Foto lüminesans, sırasıyla uyarma kaynakları olarak bir statik Xe lambası (450 W) ve bir Xe flaş lambası (75 W) kullanılarak, yüksek çözünürlüklü spektrofotometre ve tek foton sayımı (Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3) ile incelenmiştir. Tüm spektroskopik analizler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. İletim elektron mikroskopisi (TEM) bir Philips CM30 üzerinde 300kV'de gerçekleştirilmiştir. Bunun için, numuneler dilimler halinde kesilmiş, parlatılmış, küçültülerek daha sonra iyonla inceltilmiş ve ince bir karbon katmanı ile kaplanmıştır.

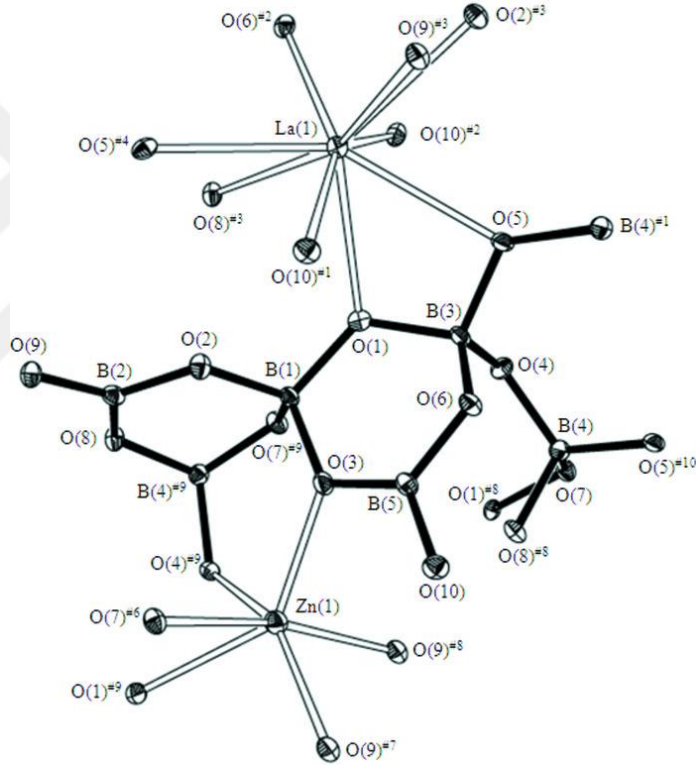


**Şekil 1.17:** Yapılmış olarak Eu katkılı SABBL'nin XRD örneği ve çeşitli sıcaklıklarda sertleştirmeden sonra karşılık gelen numuneleri [47].

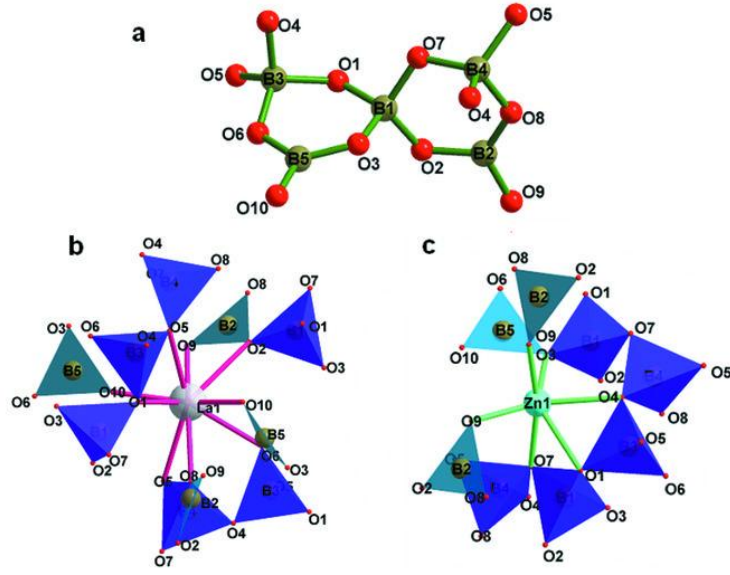
Özetle, Eu katkılı SABBL camlarının ve cam seramiklerinin fotoluminasyon özellikleri araştırılmıştır. XRD, FTIR ve TEM analizleri sırasıyla  $\geq 850$  ° C ve  $\geq 950$ °C sertleştirme işleminden sonra hexacelsion ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) ve monoklinik  $LaBO_3$  oluşumunu göstermektedir. Eritilmiş camda hiçbir  $Eu^{2+}$  türü bulunmamakla birlikte, tavlama sonrasında,  $Eu^{3+}$  iyonları kısmen hexacelsion fazına dahil edilmiştir. Orada, hemen  $Eu^{2+}$  düzeyine düşürülmüştür. İndirgeme işlemi, bir yük dengeleme modeli bazında anlaşılabilir. Hexacelsion ortamda,  $Eu^{2+}$  iyonları iki ayrı  $Ba^{2+}$  bölgesini tutmuştur.  $Eu^{3+}$  türleri ve  $LaBO_3$  çökeltileri için ikinci bir kristal faz olarak başka bir konakçı sağlanmıştır.  $Eu^{2+}$  'dan ve aynı zamanda  $Eu^{3+}$  merkezlerinden eş zamanlı foto emisyon gözlenebilmekte ve bunların birleşimi,  $LaBO_3$ ' ün ortorombik çok kristalli bir stabilizasyonuna yol açmıştır. Aynı zamanda,  $Eu^{3+}$  ile ilişkili foto emisyon güçlü bir şekilde yoğunlaştırılmıştır.  $^5D_0$  uyarılmış halinin ömrü, fonon enerjisinin azalması sonucunda artmaktadır. Malzemenin spektroskopik özelliklerinin lüminesans ışığı üretimindeki uygulamalara katkı sağlayabileceği düşünülmektedir [47].

### 1.6.10 LaZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri

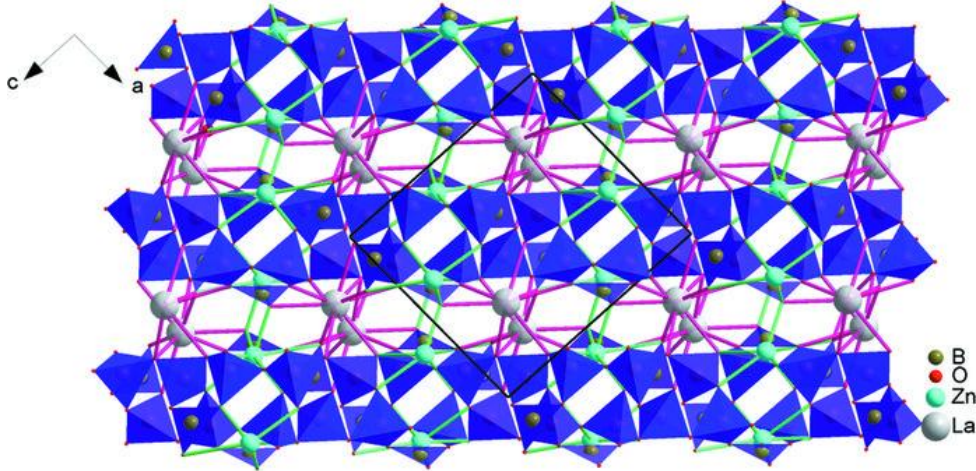
Başlıktaki bileşiğin (LaZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>) tekli kristalleri, akı destekli katı hal reaksiyonuyla sentezlenmiştir. 1:2:14 molar oranında bir La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% 99.9), ZnO (% 99.0) ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (% 99.99) karışımı bir havanda ince bir toz haline getirilmiş ve bir Pt pota içine sıkıştırılmıştır. Karışım yavaş yavaş 1273 K' ye ısıtılmıştır. Karışım tamamen eridikten sonra, 1°K/s hızında 1100 K' ye soğutulmuş, ardından oda sıcaklığına 20°K/s' de soğutulmuştur. Başlık kristalleri, katılaşmış eriyiğin üst kısmından elde edilmiştir. Katılaşmış eriyiğin tabanında iken, toz X-ışını kırınımı (PXRD) yöntemiyle LaB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> olduğu teyit edilen plaka benzeri kristaller elde edilmiştir.



Şekil 1.18: Atomik numaralandırma şemasını gösteren % 35 olasılık elipsoit ile LaZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub>' un ORTEP çizimi [48].



**Şekil 1.19:** (a) B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> çift halkalı grup; (b) La atomunun koordinasyon ortamı; (c) Zn atomunun koordinasyon ortamı. Mavi polihedral [BO<sub>3</sub>] üçgenler iken, mor polihedral alt iki figürde [BO<sub>4</sub>] tetrahedraldır [48].



**Şekil 1.20:** Üç boyutlu LaZnB<sub>5</sub>O<sub>10</sub> yapısının temsili, [010] yönü boyunca BO<sub>3</sub> üçgenleri ve BO<sub>4</sub> tetrahedral ile yansıtılmıştır. Yapı, [101] yönüne neredeyse dik duran sonsuz iki boyutlu [B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>]<sup>5-</sup> n katmanları içermektedir. La atomları katmanlarda bulunurken, Zn atomları neredeyse katmanlara gömülmüştür [48].

### 1.6.11 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bileşiğinin Yapısı ve Özellikleri

İlgili makalede, borat atomu, çeşitli B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> kompleks anyonik gruplar oluşturmak üzere üç veya dört oksijen atomunu koordine etmek için iki tür hibridize orbitallere, yani düzlemsel sp<sup>2</sup> 'ye ve üç boyutlu sp<sup>3</sup> 'e sahip olduğu ve dolayısıyla, bu

kompleks anyonik gruplara dayalı olarak birçok tür borat kristali oluşturduğu bulunmuştur. Örneğin,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) içindeki B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> grubu, LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>'te (LBO)B<sub>3</sub>O<sub>7</sub> grubu ve NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>' te (NAB)BO<sub>3</sub> grubunun izole edildiği ve bu borat kristallerinin, mükemmel doğrusal olmayan optik (NLO) ve lazer materyali özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sistemlerde yeni bileşiklerin bulunması beklenmekte ve R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R = nadir toprak) sistemlerini inceleyerek yeni NLO ve lazer materyalleri aranması düşünülmektedir. Ca<sub>4</sub>GdO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>' ün NLO materyalleri ve Ca<sub>4</sub>YO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiklerinin muhtemel uygun aday olduğu bilinmektedir. Bir seri çalışmanın biri olarak, bu yazıda La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemindeki alt katılma faz ilişkileri ve bileşikleri bildirmektedir.

Deneyin gerçekleşmesi için başlangıç materyalleri olarak yüksek saflıkta La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (>% 99,99) kullanılmıştır. Örnekleri sentezlemek için standart katı hal reaksiyon yöntemini kullanılmıştır. Başlangıç malzemeleri bir akik kap içinde karıştırılmış, yaklaşık 10<sup>8</sup> Pa' da 1cm çaplı pelet haline getirilmiş ve sonra karbonatın ayrışması ve suyun ortadan kaldırılması için 900 °C' de 10 saat ısıtılmıştır. Bileşimlerine göre 950-1200 °C sıcaklıkta 24-72 saat boyunca tavlanmış ve örnekler yeniden pelet haline getirilmiştir. Silisyum karbür çubuklarla, elektrikle ısıtılan bir fırın kullanılmıştır. Sıcaklıklar bir Pt-PtRh ısı ölçer ile ölçülmüştür. Sıcaklık, BICE akıllı bir denetleyiciyle  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ' den 1200 °C' ye kadar kontrol edilmiştir. Numunenin X-ışını modeli, ardışık ısı işlemlerde hiç bir değişiklik göstermediğinde denge sağlanmıştır. Kırınım verileri, bir grafit monokromatör ile CuK $\alpha$  radyasyonu kullanılarak, 140 mA, 40 kV lık bir gücü olan bir X-ışını kırınım ölçeri Rigaku D / Max-2400 üzerinde toplanmıştır.

Sonuç olarak İki bileşenli La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO' da yedi tane ikili bileşik vardır. Üçlü sistemde beş üçlü bileşik bulunmaktadır. Bunlardan Ca<sub>4</sub>LaO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> yeni bir bileşiktir. A = 8.1732 Å, b = 16.0860 Å, c = 3.6268 Å,  $\beta$  = 101.40 Å, z = 2 ve Ca<sub>4</sub>GdO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ile eş yapıda bulunan kafes sabitleri olan monoklinik bir yapıya, Cm uzay grubuna sahiptir. Düşük sıcaklıklarda Ca<sub>4</sub>LaO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinde faz geçişi yoktur [24].

Yaptığımız tez çalışmasında yukarıdaki boratlı bileşiklerle ilgili literatürler örnek alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

## 1.7 Katı-Hal Sentez Yöntemi

Katı hal kimyası, son yıllarda, yüksek sıcaklık süper iletkenlerinin keşfi, yeni karbon formları ve inorganik materyallerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları gibi sayısız diğer gelişmelerin keşfi de dahil olmak üzere birçok önemli bilimsel gelişimin kullanılmaktadır [49]. Alkali veya toprak alkali metal gruplarının, oksitler, sülfidler, selenitler, tellürür, nitrürler, fosfitler, arsenitler, antimonidler, karpitler, silisidler, boridler ve alüminit oluşması sağlanmıştır. Ek olarak, nanotüpler, nanokristaller ve yüksek yüzey alanlı malzemeler gibi nano yapıları malzemelerin üretilmesi bu yolla mümkündür [50].

## 1.8 Çalışmanın Amacı

Teknolojinin gelişmesiyle borun kullanım alanları da gitgide artmaktadır. Bor ile ilgili yapılan çalışmalar da dolayısıyla yoğunlaşmaktadır. Ülkemizin bor rezervlerinin zengin olması sebebiyle, bor maddesi kullanılarak, tıp, tarım, endüstriyel açıdan yararlı olabilecek teknolojik yeni tür malzemelerin elde edilmesi, ülkemize büyük ekonomik katkılar sağlayacağı aşikârdır. Bu tez çalışmasındaki amacımız bazı metallerin (Ca, Fe, Co) boratlı bileşiklerinin belli sıcaklık ortamlarında katı-hal yöntemi kullanılarak bu bileşiklerin hem ekonomik hem de farklı bor ham maddelerinin kullanımıyla sentezlenmesi ve bilinen analiz yöntemleri ile de karakterizasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1 Kullanılan Kimyasallar**

Reaksiyonda  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ve  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

### **2.2 Kullanılan Cihazlar**

Katı-hal reaksiyonları için Protherm PLF 120/10 marka kül fırını kullanılmıştır. XRD çekimleri homojenize edilen toz karışımdan elde edilen pelletlerle Philips marka Panalytical X-Pert Pro marka cihazdan alınmıştır. İnfrared spektrumları, KBr pelletleri hazırlanarak  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  ışın bölgesinde çalışan Perkin Elmer BX-2 marka FTIR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.

### **2.3 Katı-Hal yöntemi**

Hedeflenen maddeyi elde etmek için kullanılacak olan bileşiğin stokiometrik oranına uygun olarak toplam 1 gram olarak tartılmış ve havanda iyice öğütülmüştür. Hazırlanan homojen karışım porselen krozeye aktarılmıştır. Porselen kroze kül fırına konulmuştur. Fırının sıcaklığı  $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklara çıkarılarak 7 saat ısıtıldı. Sonra fırın oda sıcaklığına soğuyacak şekilde ayarlanmıştır. Elde ettiğimiz bileşik ve diğer maddelerden 1,5 gram kullanarak hedeflenen maddeyi elde etmek için havanda iyice homojen olacak şekilde öğütülmüştür. Porselen krozeye aktarılmış, kül fırına konulmuş ve  $800\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$  arasındaki sıcaklıklarda aralıklı olarak 7-52 saat arasındaki sürelerde ısıtılmıştır. Son olarak fırın oda sıcaklığına soğutulacak şekilde ayarlanmıştır. Numuneler XRD ve FTIR çekimlerinin yapılması için eppendorflarda muhafaza edilmiştir.



## 2.4 İndeksleme yöntemi

İstatistiksel olarak hesaplanmış birim hücre parametreleri Powder Diffraction Files from ICDD database (PCPDFWIN) 2.4 Versiyon interaktif toz difraksiyon verileri yorumlama ve indeksleme programı kullanılarak indeksleme işlemi yapılmıştır.



### 3. BULGULAR

#### 3.1 Katı-Hal yöntemi kullanılarak yapılan deneyler

##### 3.1.1 $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\text{H}_3\text{BO}_3$ maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 3.1:** La/B sisteminde yapılan deneyler.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF-1	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:1	700 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-2	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:1	800 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-3	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:1	900 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-4	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	900 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-5	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	800 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-6	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	700 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-7	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	900 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-8	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	800 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-9	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	700 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-S	$\text{La}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	Isıtılmamış hali	$\text{LaBO}_3$

### 3.1.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 3.2:** Fe/La/B sisteminde yapılan deneyler.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol Oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF-10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:3	800 °C - 4 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:3	900 °C - 4 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-14-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-14-2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	800 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-16-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	800 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 14 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24-2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24-3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 24 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25-2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25-3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 24 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>

### 3.1.3 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 3.3:** Co/La/B sisteminde yapılan deneyler.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF-18	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF- 20	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	800 °C–6:30 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF- 20-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	850 °C- 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF- 22	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	700 °C – 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-22-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-22-2	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 24 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-26	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 24 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-28	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 24 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-28-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	850 °C – 72 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>

### 3.1.4 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\text{H}_3\text{BO}_3$ maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 3.4:** Co/La/B sisteminde yapılan deneyler.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF- 19	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	900 °C-7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF- 21	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	800°C-6:30 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-21-1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	850 °C-7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-23	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	700 °C-7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-23-1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	750 °C7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-27	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	750 °C 24 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-27-1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	850 °C 72 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$

### 3.1.5 CaO / LaBO<sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 3.5:** Ca/LaB sisteminde yapılan deneyler.

<b>Deney Kodu</b>	<b>Başlangıç Maddeleri</b>	<b>Mol oranları</b>	<b>Deney sıcaklığı ve süresi</b>	<b>Hedeflenen Ürün</b>
MK-KF-12	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	900 °C – 4 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-13	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	800 °C – 5 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-15	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	900 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-15-1	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	900 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-15-2	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	1000 °C –7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-17	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	800 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-17-1	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	800 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>

## 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 4.1 Katı-Hal yöntemi Kullanılarak Yapılan deneylerin sonuçları

#### 4.1.1 $\text{La}_2\text{O}_3 / \text{H}_3\text{BO}_3$ maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

Çift metal borat denemelerinde kullanılması için farklı sıcaklıklarda elde edilmiş La-B-H-O türleri Tablo 4.1' de yer almaktadır.

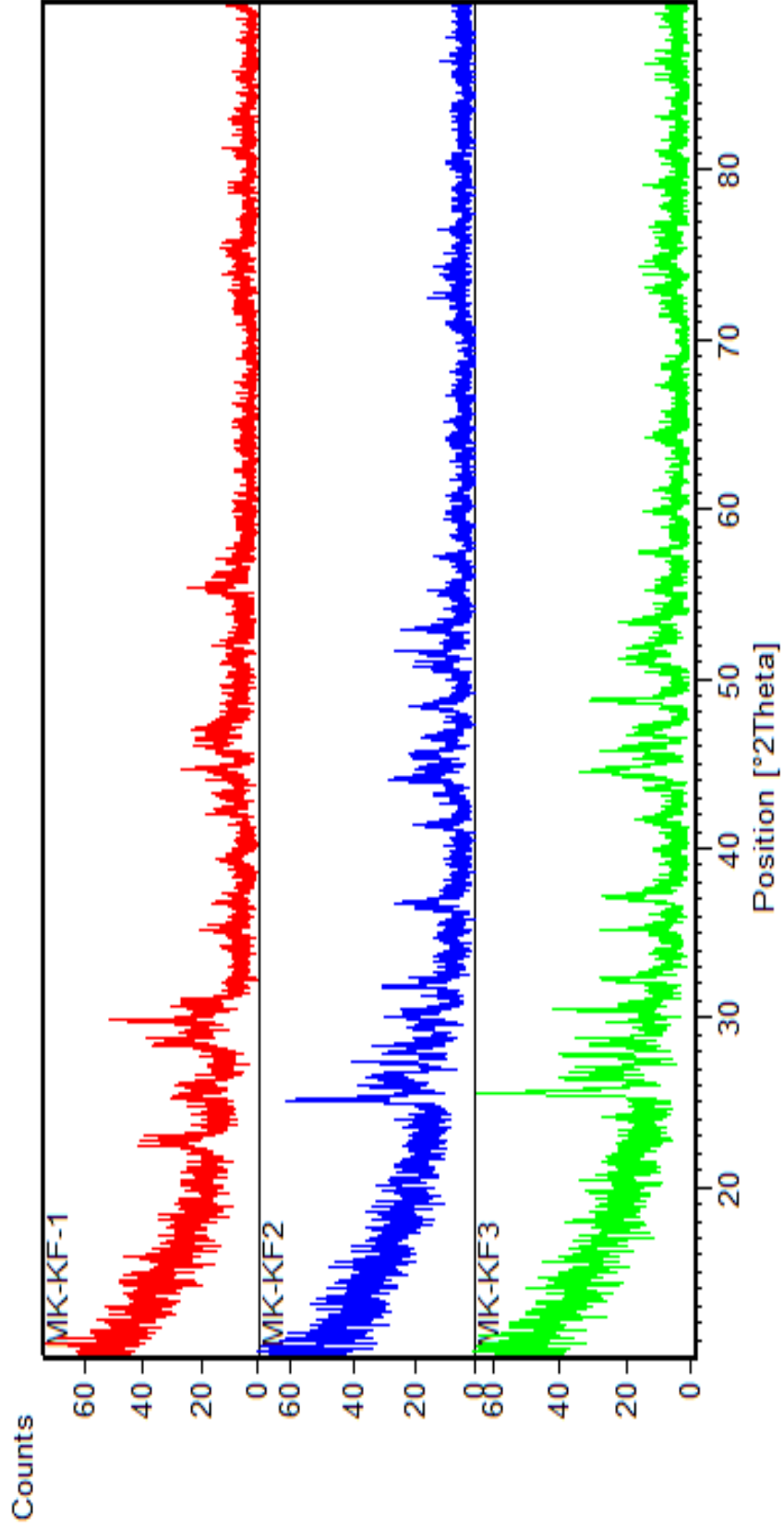
**Tablo 4.1:** La/B sisteminde yapılan deneyler.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF-1	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1	700 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-2	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1	800 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-3	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1	900 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-4	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	900 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-5	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	800 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-6	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	700 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-7	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	900 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-8	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	800 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-KF-9	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	700 °C - 7 saat	$\text{LaBO}_3$
MK-S	$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:3	Isıtılmamış hali	$\text{LaBO}_3$

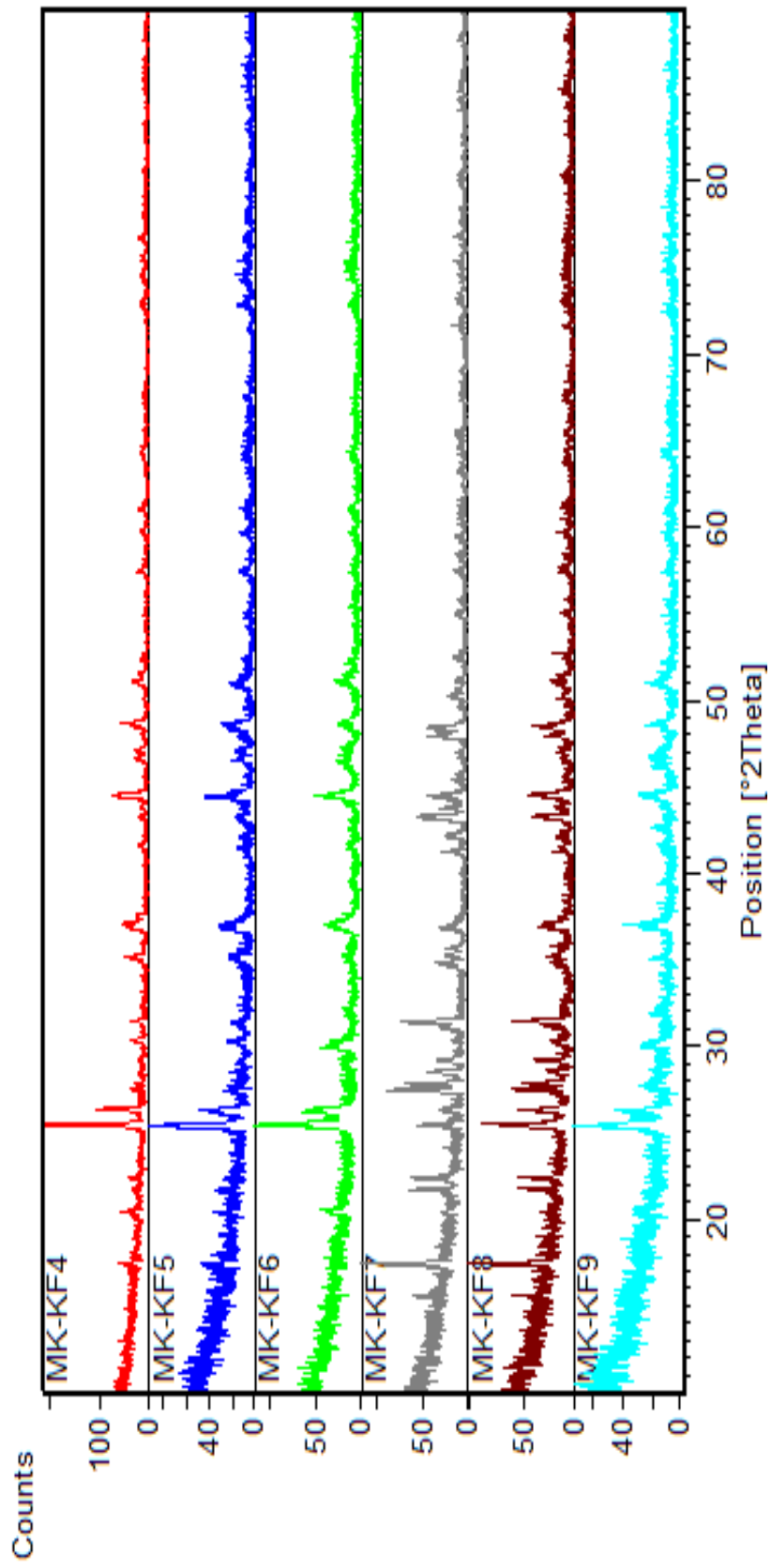
La-B-H-O türünde 1:1 mol oranında sentezlenmeye çalışılan bileşikler tepkime oluşturmamıştır. İlk üç deneyde de ana faz olarak  $\text{La}_2\text{O}_3$  bileşiğinin ortamda kaldığı grafiklerden görülmektedir.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bileşiğinin ise ortamda amorf fazda yer aldığı düşünülmüştür. Deneylere ait XRD deseni Şekil 4.1' de verilmiştir.







Şekil 4.1: MK-KF-1, MK-KF-2 ve MK-KF-3 deneylerine ait x-ışını toz kırınımı deseni



Şekil 4.2: MK-KF-4, MK-KF-5, MK-KF-6, MK-KF-7, MK-KF-8 ve MK-KF9  
Deneylerine ait x-ışını toz kırınımı deseni

Katı-Hal sentezi ile elde etmeyi hedeflediğimiz  $\text{LaBO}_3$  bileşiği MK-KF-4 ile MK-KF-9 aralığında X- ışını toz kırınımı deseninin incelenmesiyle elde edildiği ortaya çıkmıştır. Deneylere ait XRD deseni Şekil 4.2' de verilmiştir.

Hedeflenmiş ürünün x- ışını toz kırınımı incelendiğinde  $\text{LaBO}_3$  (ICDD 76-1389, 12-0762, 73-1150) bileşiğinin oluştuğu belirtilmiştir. Örneğin bir bileşik için x-ışını toz kırınımı verileri Tablo 4.2' de verilmiştir.

**Tablo 4.2:** MK-KF-4 deneyine ait XRD verileri.

DeneySEL ürüne ait XRD verileri			$\text{LaBO}_3$ (ICDD 12-0762)	
$2\theta$	I/Io	$d_{\text{deneySEL}}$	d	I/Io-hkl
25,4522	100,00	3,49674	3,4920	100(111)
26,3680	34,46	3,37733	3,3770	55(120)
30,3164	9,31	2,94587	2,9360	20(200)
31,3708	5,46	2,84921	2,8220	2(121)
35,1752	11,72	2,54928	2,5470	12(201)
36,9731	11,12	2,42934	2,4330	40(211)
41,4626	4,45	2,17607	2,1730	12(022)
44,4198	32,10	2,03782	2,0370	45(122)
46,6378	9,67	1,94594	1,9470	20(140)
47,0332	9,84	1,93050	1,9270	20(202)
48,6983	24,97	1,86832	1,8690	30(231)
51,0426	11,64	1,78787	1,7850	20(311)

#### 4.1.2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 4.3:** Fe/La/B sisteminde yapılan deneyler.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF-10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:3	800 °C - 4 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:3	900 °C - 4 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-14-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-14-2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	800 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-16-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	800 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 14 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24-2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-24-3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 24 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25-1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25-2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-25-3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 24 saat	LaFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>

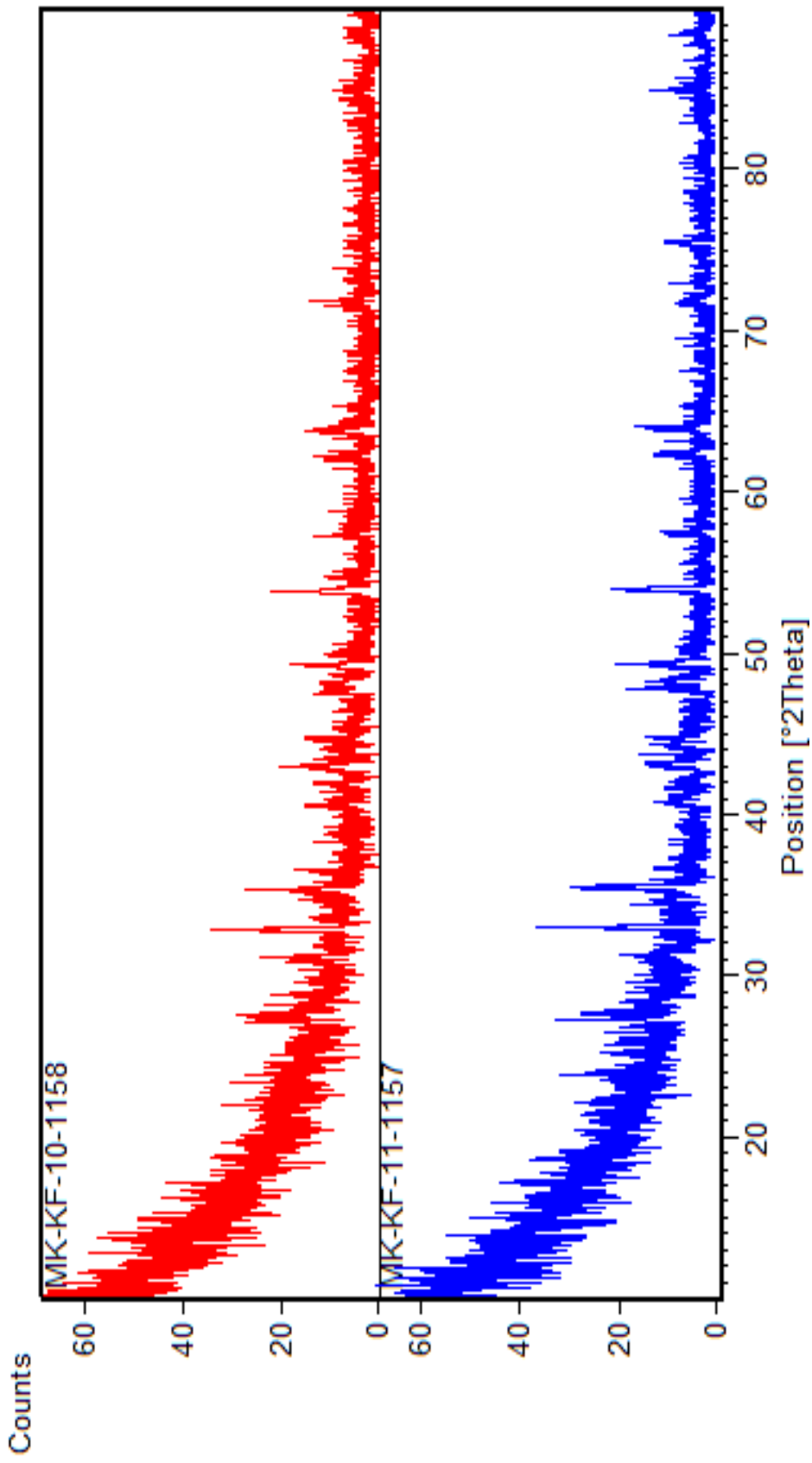
Literatürde I. Rasines ve arkadaşları [22] tarafından sentezlenmiş olan rombohedral kristal yapıdaki LaFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bileşiği dışında Fe-La-B-O türünde başka bir bileşik bulunmamaktadır. Bu literatürden yola çıkarak Fe-La-B-O türünde bileşik elde etmek için farklı mol oranlarında Tablo 4.3’ de yer alan deneyler yapılmıştır.

$\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , metal borat bileşigi,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  başlangıç kimyasal maddeleri kullanılarak katı-hal kimyasal yöntemiyle 900 °C ve 52 saat süreyle sentezlenmiştir. Bu çalışmada ilk kez  $\text{B}_2\text{O}_3$  yerine  $\text{H}_3\text{BO}_3$  kullanılmıştır. Bileşiğin kristal yapısının trigonal olduğu ve hücre parametrelerinin  $a_1=9.592 \text{ \AA}$ ,  $c_1= 7.597 \text{ \AA}$   $a_2=9.578 \text{ \AA}$ ,  $c_2=7.605 \text{ \AA}$  ve  $a_3=9.563 \text{ \AA}$ ,  $c_3=7.575 \text{ \AA}$  olduğu bilinmektedir.

MK-KF-10 ve MK-KF-11 kodlu deneylerde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reaksiyona girmemiştir. MK-KF-10 kodlu deneyde su çıkışı olduğu gözlemlenmiştir. Ürünlere ait x- ışınları toz kırınımı incelendiğinde ana faz olarak  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( ICDD 89-0596)' in kaldığı tespit edilmiştir. Ürünlere ait x ışınları toz kırınımı deseni Şekil 4.3' de MK-KF-10 deneyine ait XRD verileri ise Tablo 4.4' de verilmiştir.

**Tablo 4.4:** MK-KF-10 deneyine ait XRD verileri.

Deneyisel ürüne ait XRD verileri			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 89-0596)		La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 65-3185)	
2θ	I/I <sub>o</sub>	d <sub>deneyisel</sub>	D	I/I <sub>o</sub> -hkl	d	I/I <sub>o</sub> -hkl
24,6890	56,97	3,60307	-	-	-	-
24,8162	15,44	3,58490	-	-	-	-
26,7071	42,36	3,33522	-	-	3,2966	999*(222)
27,5725	52,32	3,23247	-	-	-	-
31,0095	24,84	2,88158	-	-	2,8550	308(400)
32,8058	100,00	2,72778	2,7024	999*(104)	-	-
35,3493	86,65	2,53712	2,5185	652(110)	-	-
39,2254	57,39	2,29488	2,2951	16(006)	-	-
39,4074	23,12	2,28470	-	-	-	-
39,5579	15,48	2,27635	-	-	-	-
41,7770	16,64	2,16042	2,2080	184(113)	-	-
42,9914	68,68	2,10217	2,0792	23(202)	-	-
44,6764	37,75	2,02671	-	-	-	-
44,7898	44,85	2,02184	-	-	2,0187	392(440)



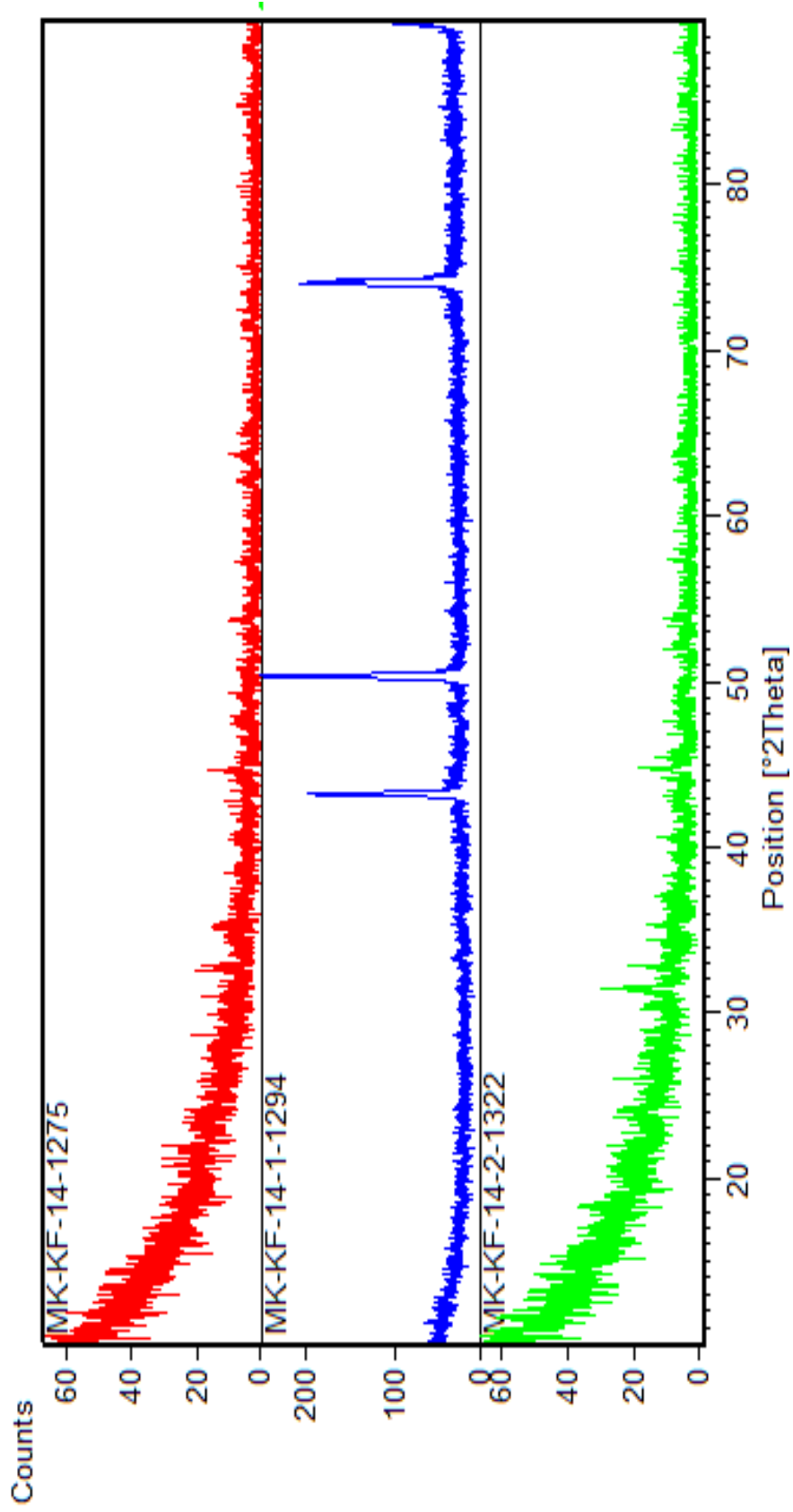
**Şekil 4.3:** MK-KF-10 ve MK-KF-11 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.

MK-KF-14, MK-KF-14-1 ve MK-KF-14-2 kodlu deneyler için 1:1:5 stokiyometrisinde aynı sıcaklıkta değişik sürelerde çalışılmıştır. 7 ve 14 saatlik çalışmalarda nadir toprak metali reaksiyona girmezken 21 saate çıkıldığında X-ışınları toz kırınımı deseninde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşğine rastlanmamıştır. Deneylere ait XRD deseni Şekil 4.4' de verilmiştir.

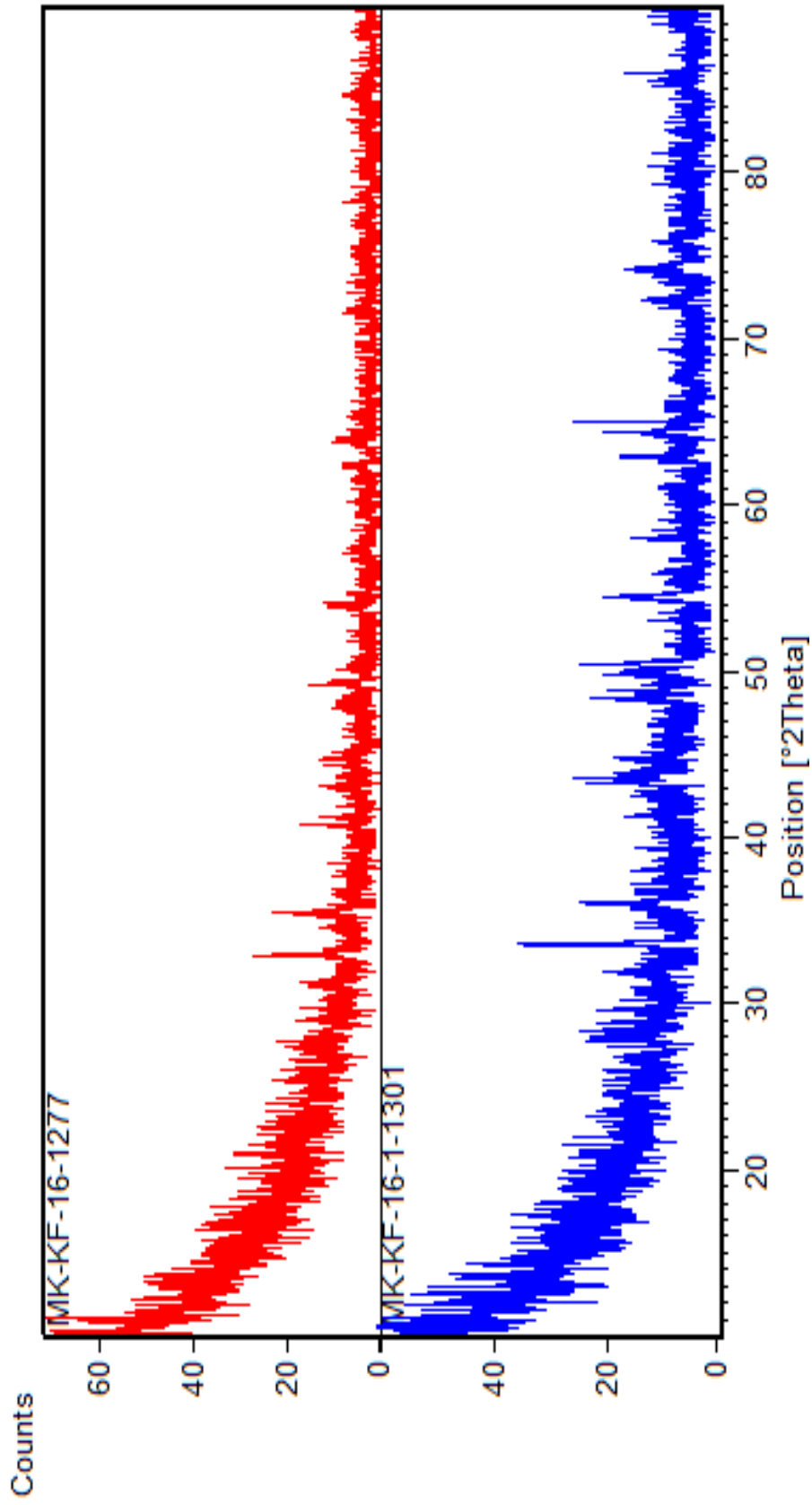
MK-KF-16 ve MK-KF-16-1 kodlu deney için 1:1:5 stokiyometrisinde farklı sürelerde çalışılmıştır. Her iki çalışmada da sıcaklık yetersiz kaldığı için XRD deseninde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşğinin var olduğu belirlenmiştir. Ürönlere ait XRD deseni Şekil 4.5'de MK-KF-16 deneyine ait XRD verileri ise Tablo 4.5' de verilmiştir.







Şekil 4.4: MK-KF-14, MK-KF-14-1 ve MK-KF-14-2 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.



**Şekil 4.5:** MK-KF-16 ve MK-KF-16-1 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.

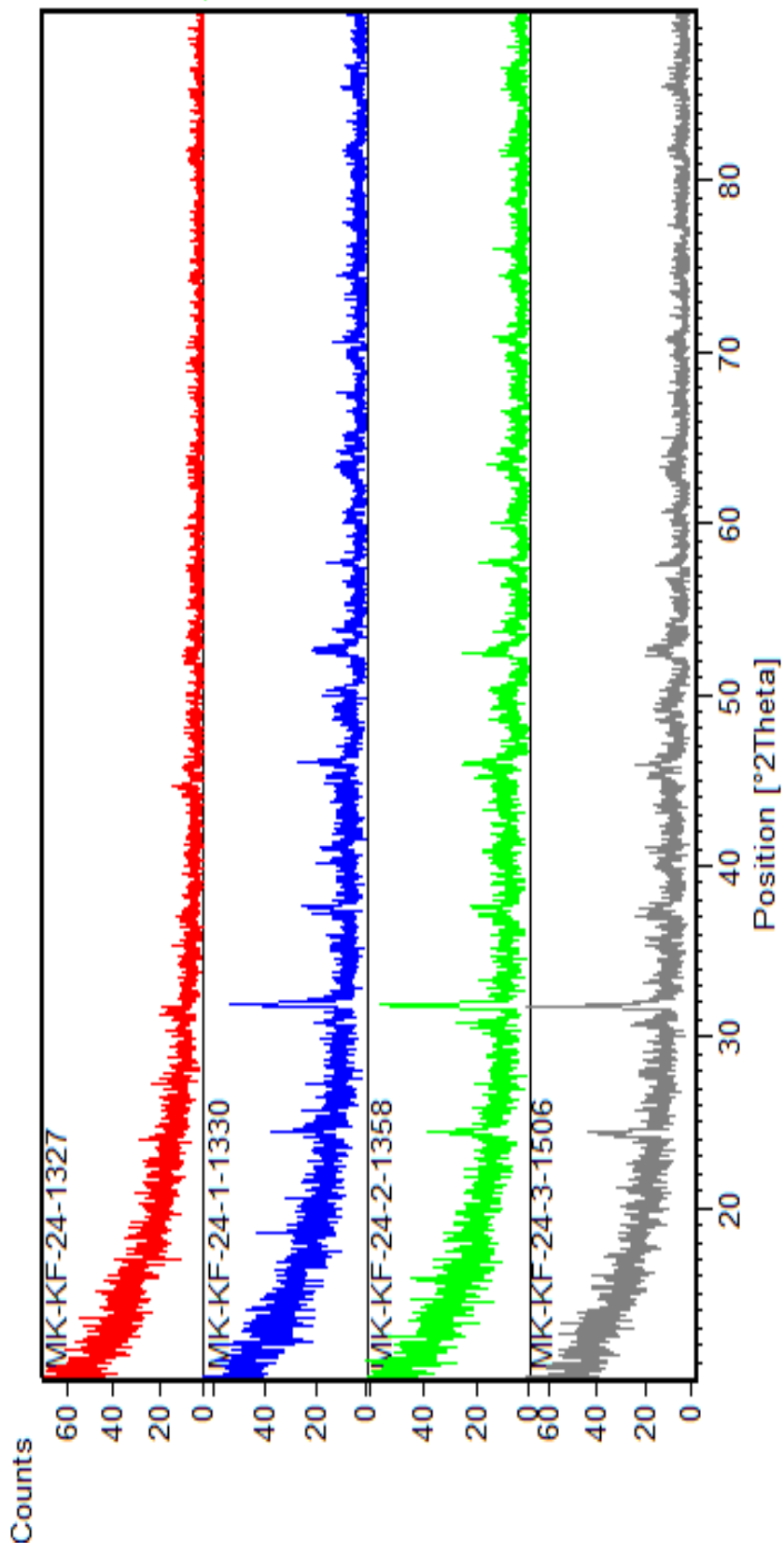
**Tablo 4.5:** MK-KF-16 deneyine ait XRD verileri.

Deneyisel ürüne ait XRD verileri			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 89-8103)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub>	D	I/I <sub>0</sub> -hkl
33,2467	44,95	2,69261	2,6928	999*(104)
33,5569	84,81	2,66842	-	-
36,0313	76,79	2,49065	2,5103	722(110)
43,3729	27,71	2,08455	2,0727	18(202)
47,4288	36,47	1,91532	-	-
48,3982	26,15	1,87920	-	-
48,8579	48,86	1,86258	-	-
49,8611	67,88	1,82743	1,8362	347(024)
50,3806	100,00	1,80980	-	-
54,4805	51,97	1,68289	1,6904	415(116)
62,8883	42,14	1,47661	1,4820	264(214)
64,4387	45,15	1,44478	1,4493	251(300)

MK-KF-24, MK-KF-24-1, MK-KF-24-2 ve MK-KF-24-3 deneyleri için 1:1:5 stokiyometrisinde aynı sıcaklıkta farklı sürelerde çalışılmıştır. İlk 14 saatlik denemede nadir toprak metali yine reaksiyona girmezken 21 saatlik ısıtmadan sonra XRD deseninde  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$  bileşiğinin oluşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Ürünlere ait karşılaştırmalı XRD desenleri Şekil 4.6' da ve MK-KF-24-3 deneyine ait XRD verileri Tablo 4.6' da verilmiştir.

**Tablo 4.6:** MK-KF-24-3 deneyine ait XRD verileri.

Deneysel ürüne ait XRD verileri			$\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (ICDD 87-1762)	
2 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneysel</sub>	D	I/I <sub>0</sub> -hkl
20,8786	16,22	4,25124	-	-
24,3804	32,44	3,64799	3,6443	822(021)
26,2281	19,38	3,39503	-	-
30,7390	8,40	2,90632	2,9016	256(211)
31,7198	100,00	2,81865	2,8030	999*(202)
33,9049	11,46	2,64183	-	-
36,5426	12,79	2,45696	-	-
37,3894	9,88	2,40324	2,3980	229(220)
39,9079	9,84	2,25719	2,2393	103(113)
40,8167	13,80	2,20901	2,2047	115(131)

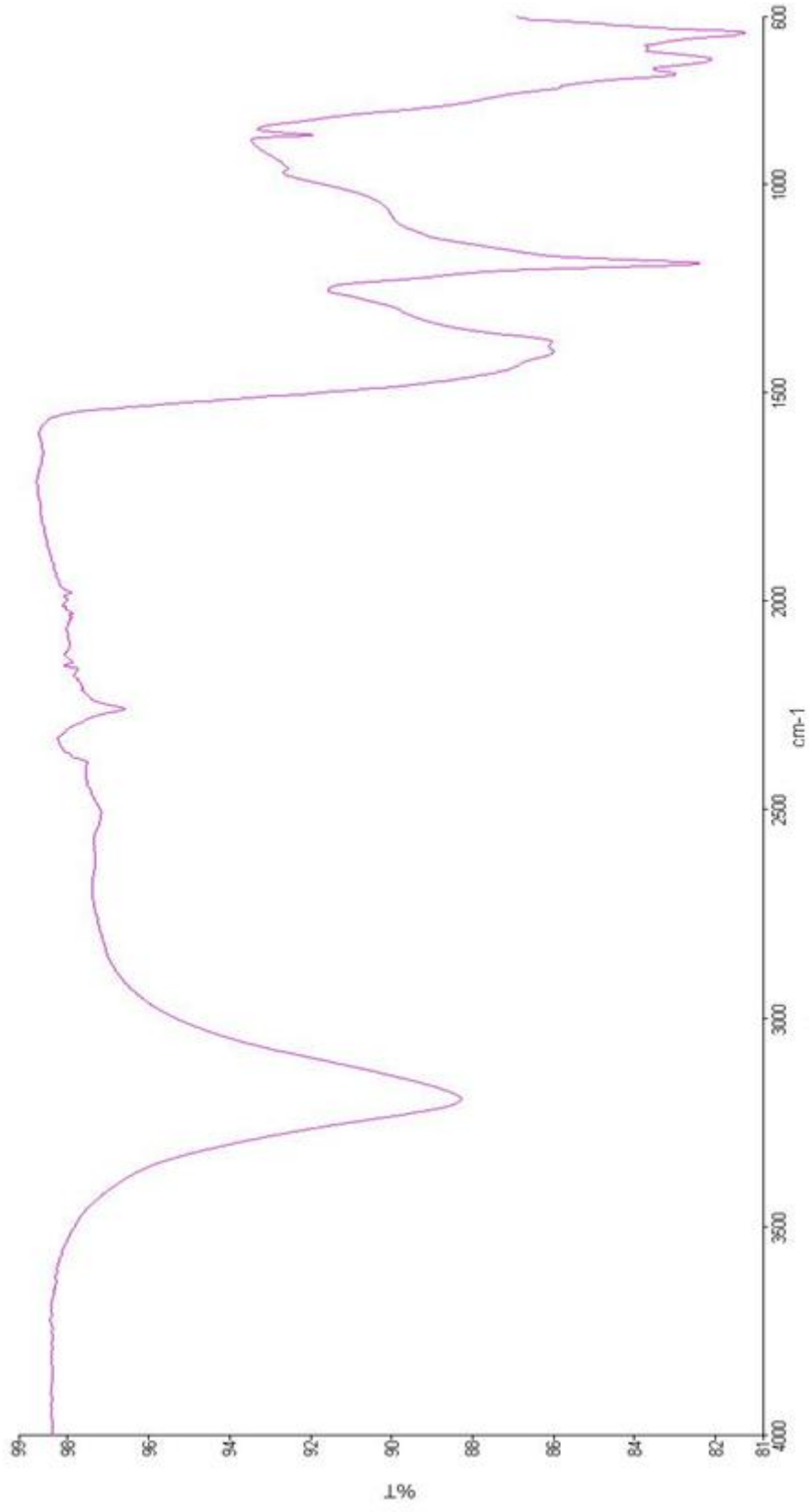


**Şekil 4.6:** MK-KF-24, MK-KF-24-1, MK-KF-24-2 ve MK-KF-24-3 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.

Elde edilen  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$  bileşiğine ait FTIR spektrumu verileri  $(\text{BO}_3)^{-3}$  fonksiyonel grubunun varlığını desteklemektedir. Katı-hal reaksiyonu ile sentezlenen yeni bileşik için FTIR spektrumu Şekil 4.7' de ve spektrum verileri Tablo 4.7' de verilmiştir. Literatürde ilk ve saf olarak sentezlenen  $\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$  bileşiğinin yapısındaki B-O fonksiyonel grubu, temel olarak 4 titreşim frekansına sahiptir. Bunlar;  $\nu_3=1164-1457 \text{ cm}^{-1}$  (B-O bağı asimetrik gerilme, zayıf),  $\nu_2= 700-800 \text{ cm}^{-1}$  (düzlem-dışı bükülme, keskin),  $\nu_4=590-680 \text{ cm}^{-1}$  (düzlem-içi bükülme, orta) ve  $\nu_1=900-1000 \text{ cm}^{-1}$  (B-O bağı simetrik gerilme, zayıf) titreşim frekanslarıdır [51,24,52].

**Tablo 4.7:** MK-KF-24-3 deneyine ait FTIR spektrumu verileri.

Titreşimler	Dalga sayısı( $\text{cm}^{-1}$ )
	$\text{LaFe}_3(\text{BO}_3)_4$
$\nu_3(\text{BO}_3)$	1402-1191
$\nu_2(\text{BO}_3)$	701
$\nu_4(\text{BO}_3)$	637
$\nu_1(\text{BO}_3)$	-
$\nu_5(\text{BO}_3)$	3195



Şekil 4.7: MK-KF-24-3 Deneyine ait FTIR Spektrumu.

#### 4.1.3 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 4.8:** Co/La/B sisteminde yapılan deneyler.

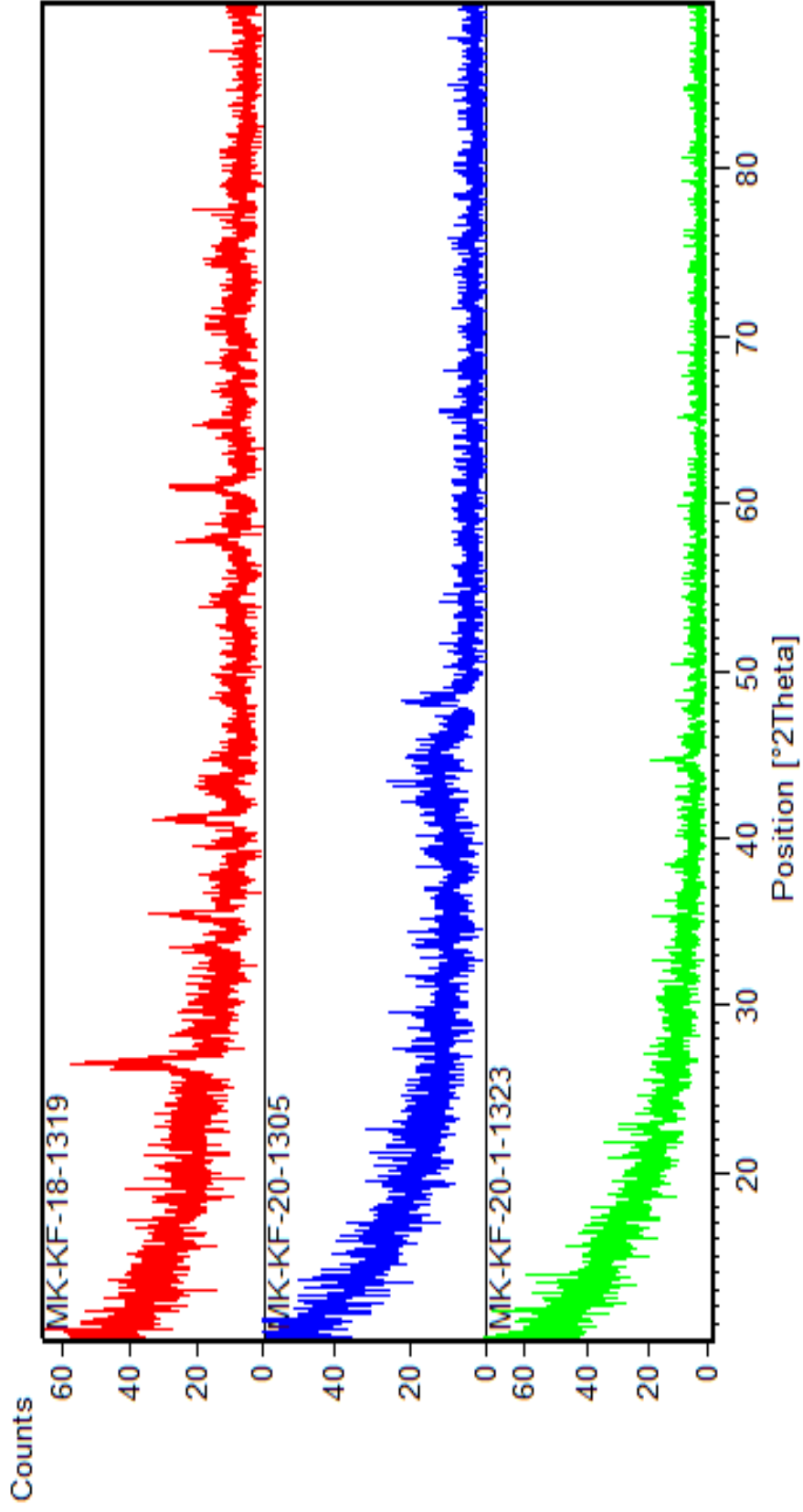
Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF-18	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	900 °C – 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF- 20	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	800 °C–6.5 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF- 20-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	850 °C- 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF- 22	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	700 °C – 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-22-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 7 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-22-2	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 24 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-26	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 24 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-28	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	750 °C – 24 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
MK-KF-28-1	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:1:5	850 °C – 72 saat	Co <sub>3</sub> La(BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>

Literatür bilgileri incelendiğinde Co-La-B-O türünde sadece bir tane bileşiğin sentezlendiğini belirlenmiştir. Abdullaev, G.K. ve arkadaşları [53] tarafından 1975 yılında katı-hal yöntemi ile sentezlenen bileşiğin kristal yapısının monoklinik olduğu ve hücre parametrelerinin a=8.850 Å, b=7.630 Å, c=9.660 Å olduğu bilinmektedir. Bu veriler dikkate alınarak Tablo 4.8’ de ifade edilen deneyler tasarlanmış ve sonuçlar aşağıdaki gibi değerlendirilmiştir.

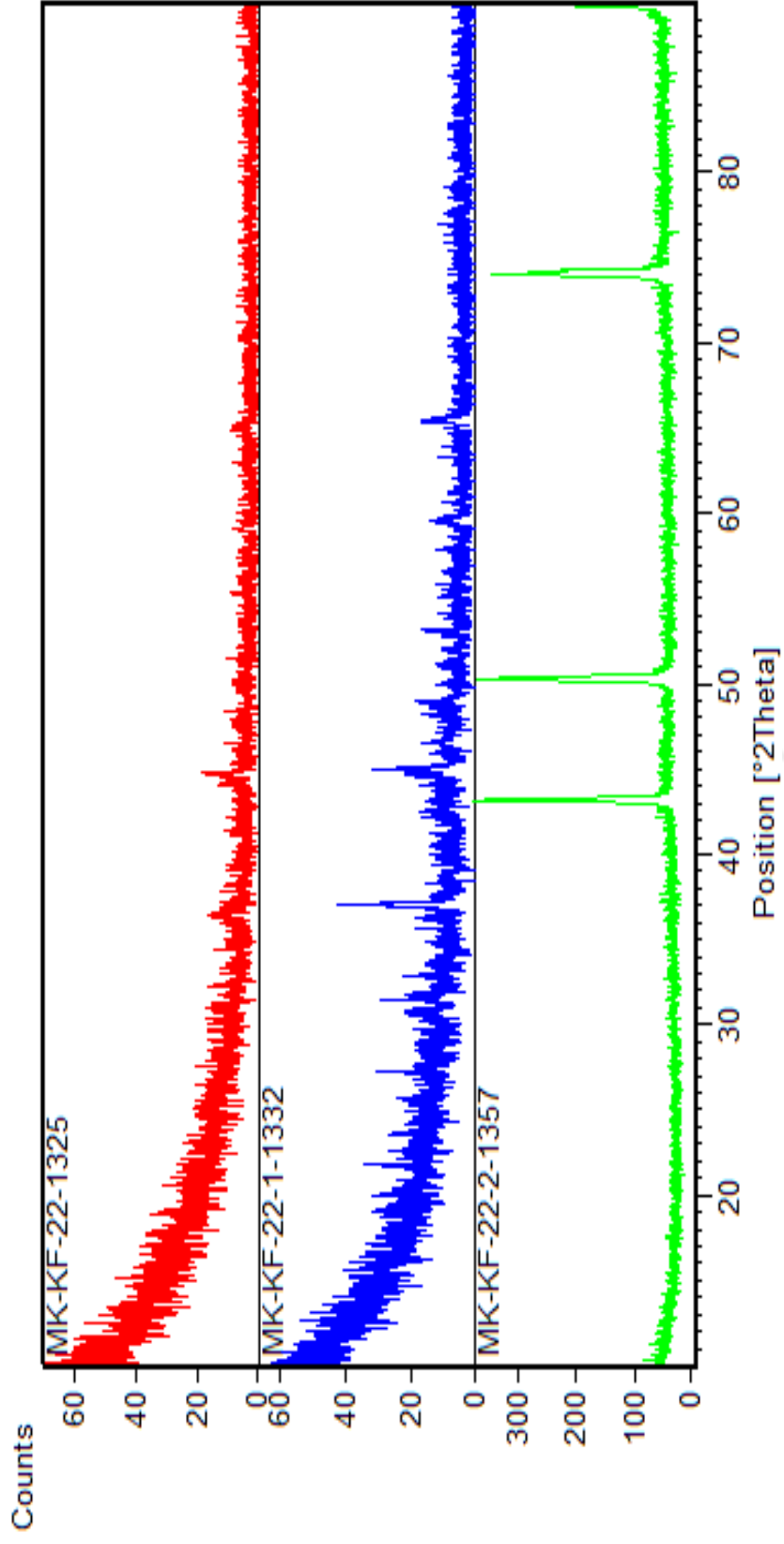
Yapılan deneylerde hedeflenen bileşiğe ulaşılamamıştır. MK-KF-18-20-20-1 deneylerinde La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğinin reaksiyona girmediği tespit edilmiştir. Deneye ait XRD desenleri Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10’ da verilmiştir.

MK-KF-22-2 kodlu deneyde hedeflenen bileşiğin elde edilemediği görülmektedir.

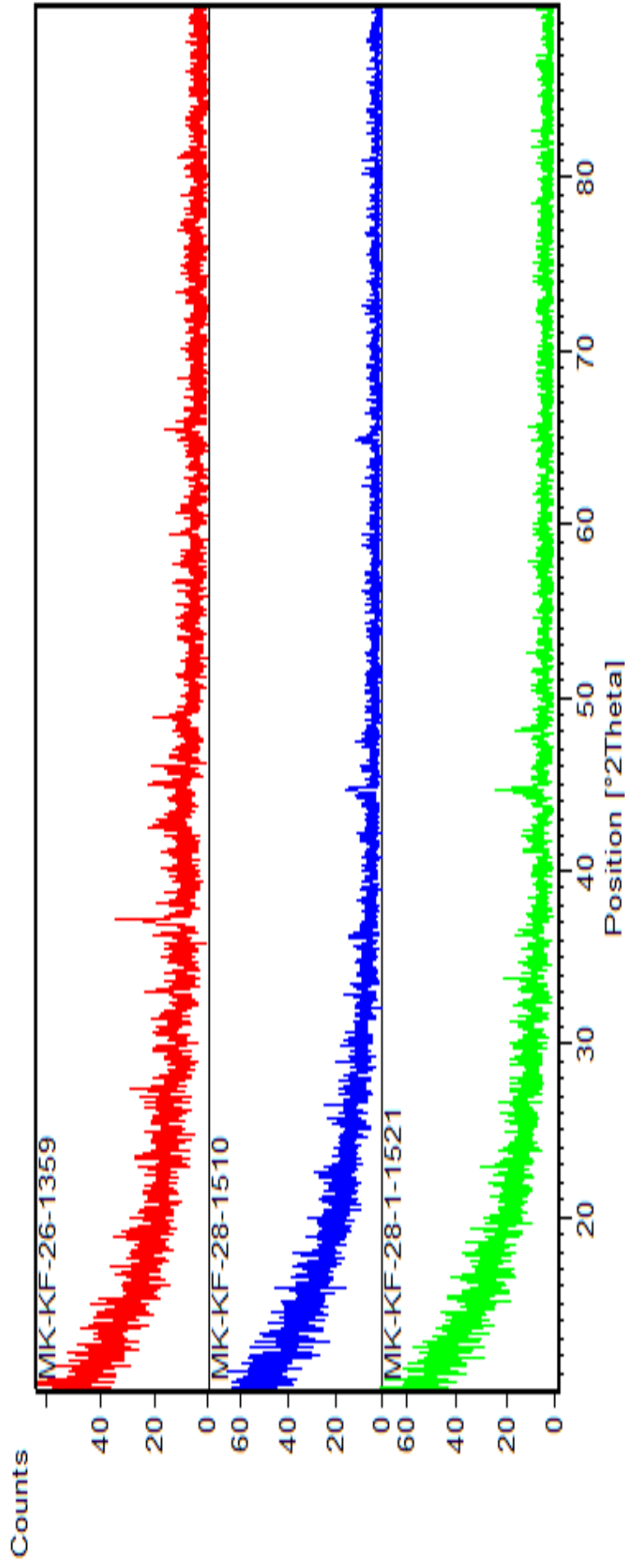




**Şekil 4.8:** MK-KF-18, MK-KF-20 ve MK-KF-20-1 Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.



**Şekil 4.9:** MK-KF-22, MK-KF-22-1 ve MK-KF-22-2  
Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.



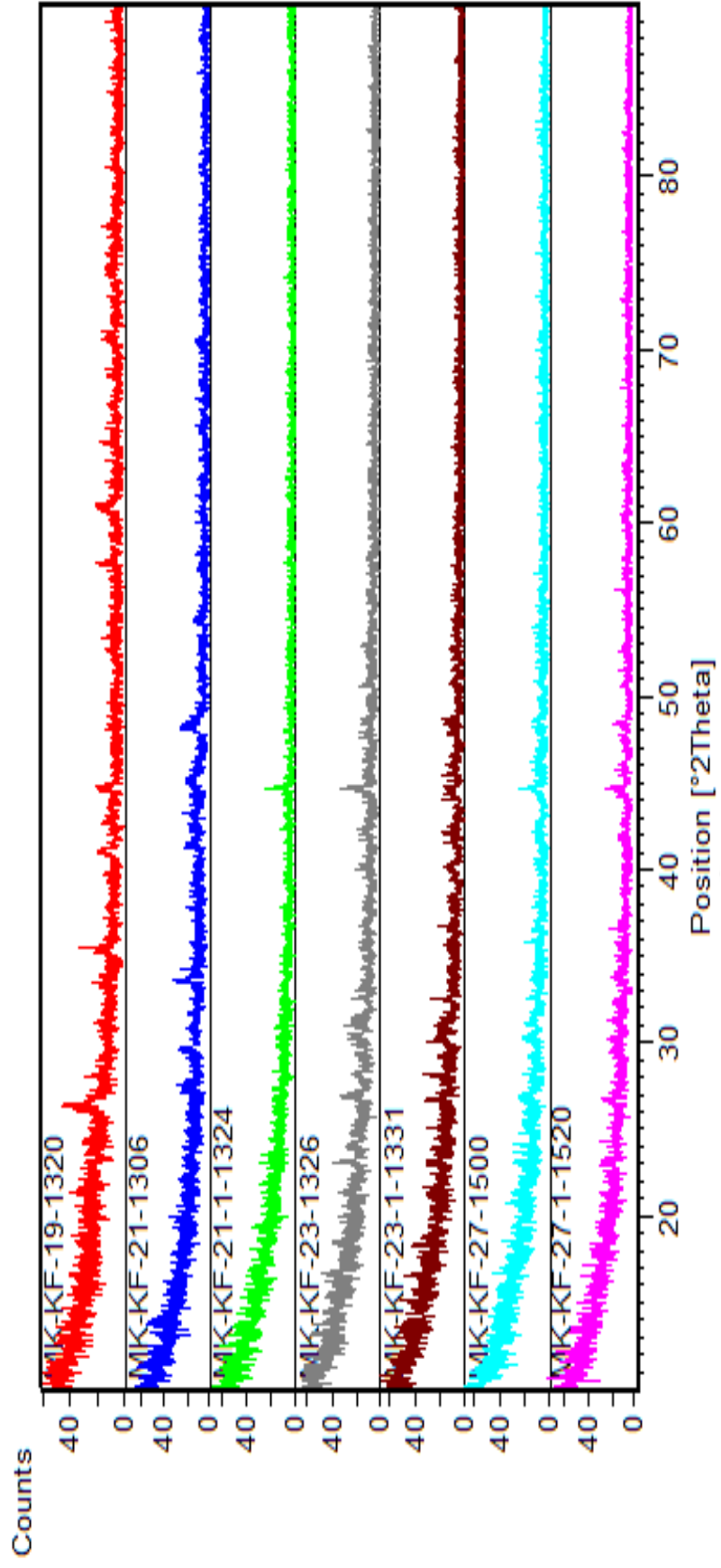
**Şekil 4.10:** MK-KF-26, MK-KF-28 ve MK-KF-28-1 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.

#### 4.1.4 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\text{H}_3\text{BO}_3$ maddeleri kullanılarak yapılan deneyle

**Tablo 4.9:** Co/La/B sisteminde yapılan deneyler.

Deney Kodu	Başlangıç Maddeleri	Mol oranları	Deney sıcaklığı ve süresi	Hedeflenen Ürün
MK-KF- 19	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	900 °C-7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF- 21	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	800 °C-6:30 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-21-1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	850 °C-7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-23	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	700 °C-7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-23-1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	750 °C7 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-27	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	750 °C 24 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$
MK-KF-27-1	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:1:5	850 °C 72 saat	$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$

$\text{Co}_3\text{La}(\text{BO}_3)_4$  bileşiği elde etmek için tam stokiometrik orandaki farklı sıcaklıklar kullanılarak deney tasarlanmıştır. Yapılan deneylerde hedeflenen bileşik sentezlenememiştir ve yeni bir ürün elde edilememiştir. Deneylere ait karşılaştırmalı XRD desenleri Şekil 4.11' de verilmiştir.



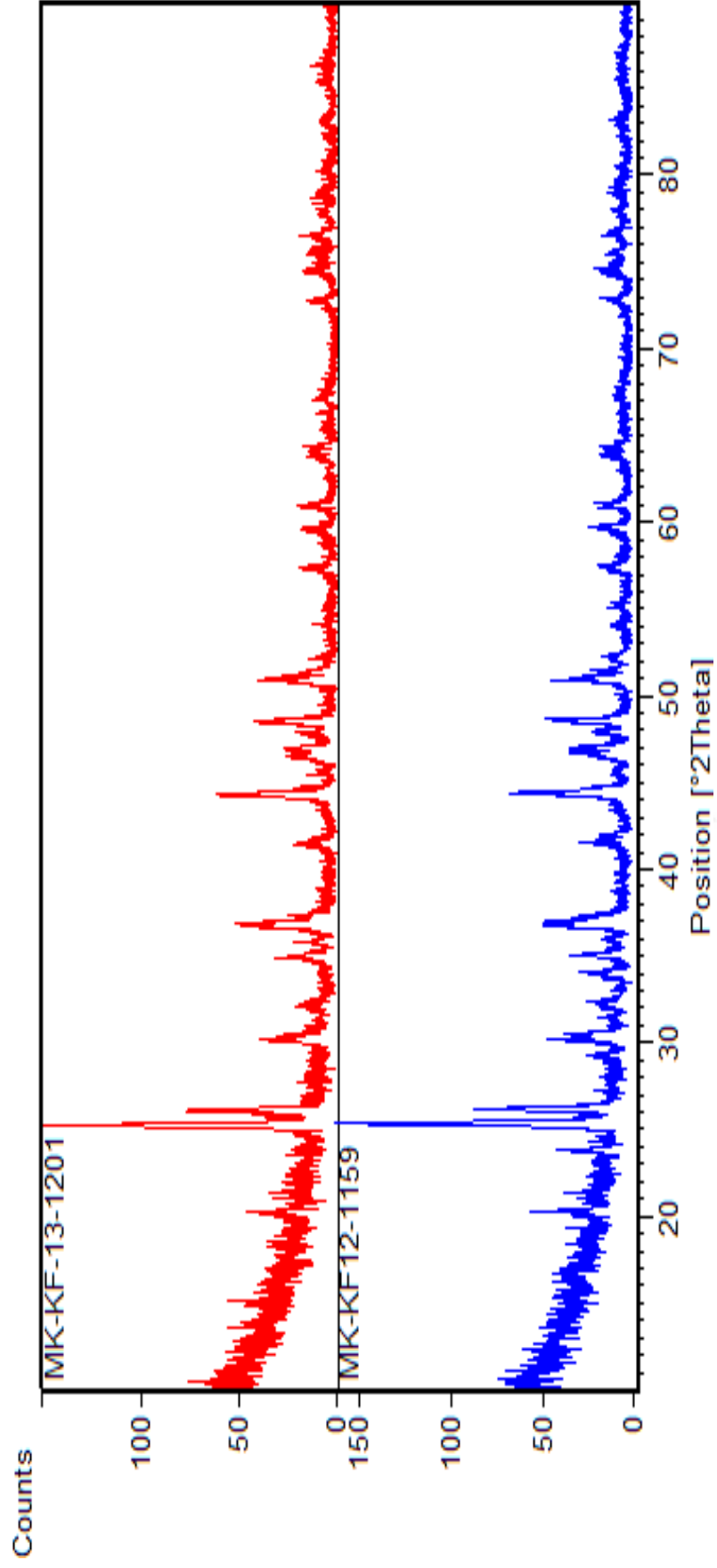
Şekil 4.11: MK-KF-19, MK-KF-21, MK-KF-21-1, MK-KF-23 MK-KF-27 ve MK-KF-27-1 deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.

#### 4.1.5 CaO / LaBO<sub>3</sub> maddeleri kullanılarak yapılan deneyler

**Tablo 4.10:** Ca/LaB sisteminde yapılan deneyler.

<b>Deney Kodu</b>	<b>Başlangıç Maddeleri</b>	<b>Mol oranları</b>	<b>Deney sıcaklığı ve süresi</b>	<b>Hedeflenen Ürün</b>
MK-KF-12	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	900 °C – 4 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-13	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	800 °C – 5 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-15	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	900 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-15-1	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	900 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-15-2	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	1000 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-17	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	800 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>
MK-KF-17-1	CaO + LaBO <sub>3</sub>	1:1	800 °C – 7 saat	CaLaBO <sub>4</sub>

Daha önceden yapılmış çalışmalar incelendiğinde ürünün sentezlenmiş olduğu görülmektedir. Bu verilerden yola çıkarak farklı sıcaklıklarda ve önceden hazırlanmış LaBO<sub>3</sub> ürünü kullanılarak hedeflenen ürün elde edilmeye çalışılmıştır. MK-KF-12 ve MK-KF-13 kodlu deneylerde yeterli süre ısıtılmadığı için LaBO<sub>3</sub> (ICDD 76-1389) bileşiği reaksiyona girmemiştir. Hedeflenen ürüne ulaşamamıştır. Deneylere ait XRD deseni Şekil 4.12’ de, XRD verileri ise Tablo 4.10’ da verilmiş.



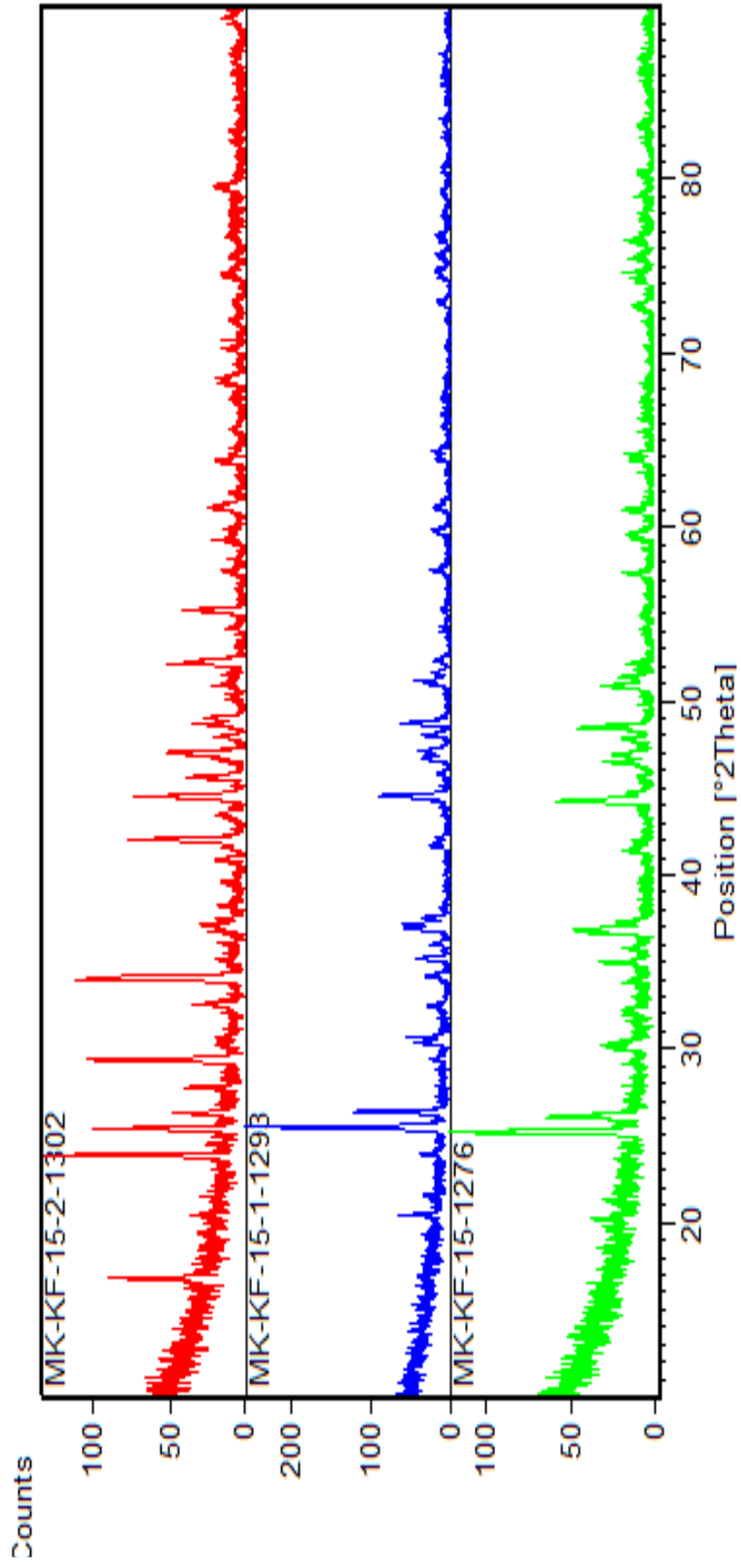
Şekil 4.12: MK-KF-12 ve MK-KF-13  
Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.

**Tablo 4.11:** MK-KF-12 deneyine ait XRD verileri.

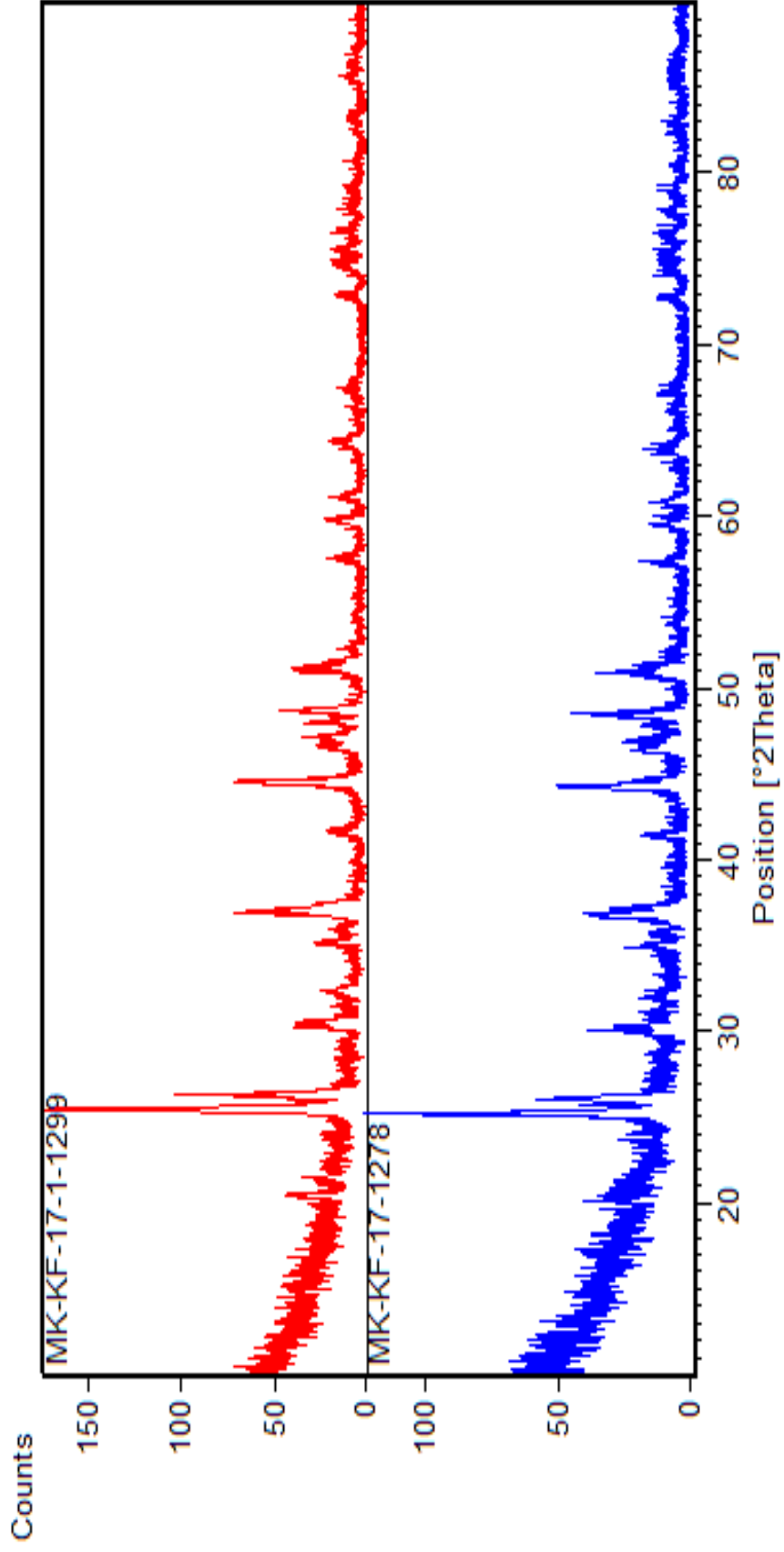
Deneyisel ürüne ait XRD verileri			LaBO <sub>3</sub> (ICDD 76-1389)	
2θ	I/I <sub>o</sub>	d <sub>deneyisel</sub>	d	I/I <sub>o</sub> -hkl
20,2939	13,76	4,37240	4,3636	210(110)
23,7840	11,44	3,73809	-	-
25,3887	100,00	3,50535	3,5041	999*(111)
26,2452	32,24	3,39286	3,3905	464(021)
30,1797	13,88	2,95889	2,9400	137(002)
34,0073	13,12	2,63410	-	-
35,0322	19,10	2,55936	2,5650	133(200)
36,6545	20,72	2,44972	2,4351	316(112)
42,0148	11,33	2,14874	-	-
44,3652	46,97	2,04020	2,0455	277(221)

MK-KF-15, 15-1, 15-2, 17, 17-1 deneyleri yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve süreler kullanılmıştır. Ancak sadece MK-KF-15-2 deneyinde Ca<sub>3</sub>La<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> (ICDD 31-1389) denemesi ile uyduğu gözlemlenmiştir. Kinderman, B., ve arkadaşları [54] tarafından 1977 yılında katı-hal yöntemi ile sentezlenen bileşiğin kristal yapısının hegzogonal olduğu ve hücre parametrelerinin a=10.51 Å, c=6.411 Å olduğu bilinmektedir. Deneylere ait XRD deseni Şekil 4.13 ve 4.14’ de, XRD verileri Tablo 4.12’ de, FTIR spektrum verileri Tablo 4.13’ de ve FTIR spektrumu Şekil 4.15’ de verilmiştir.





**Şekil 4.13:** MK-KF-15, MK-KF-15-1 ve MK-KF-15-2  
Deneyine ait x-ışını toz kırınımı deseni.



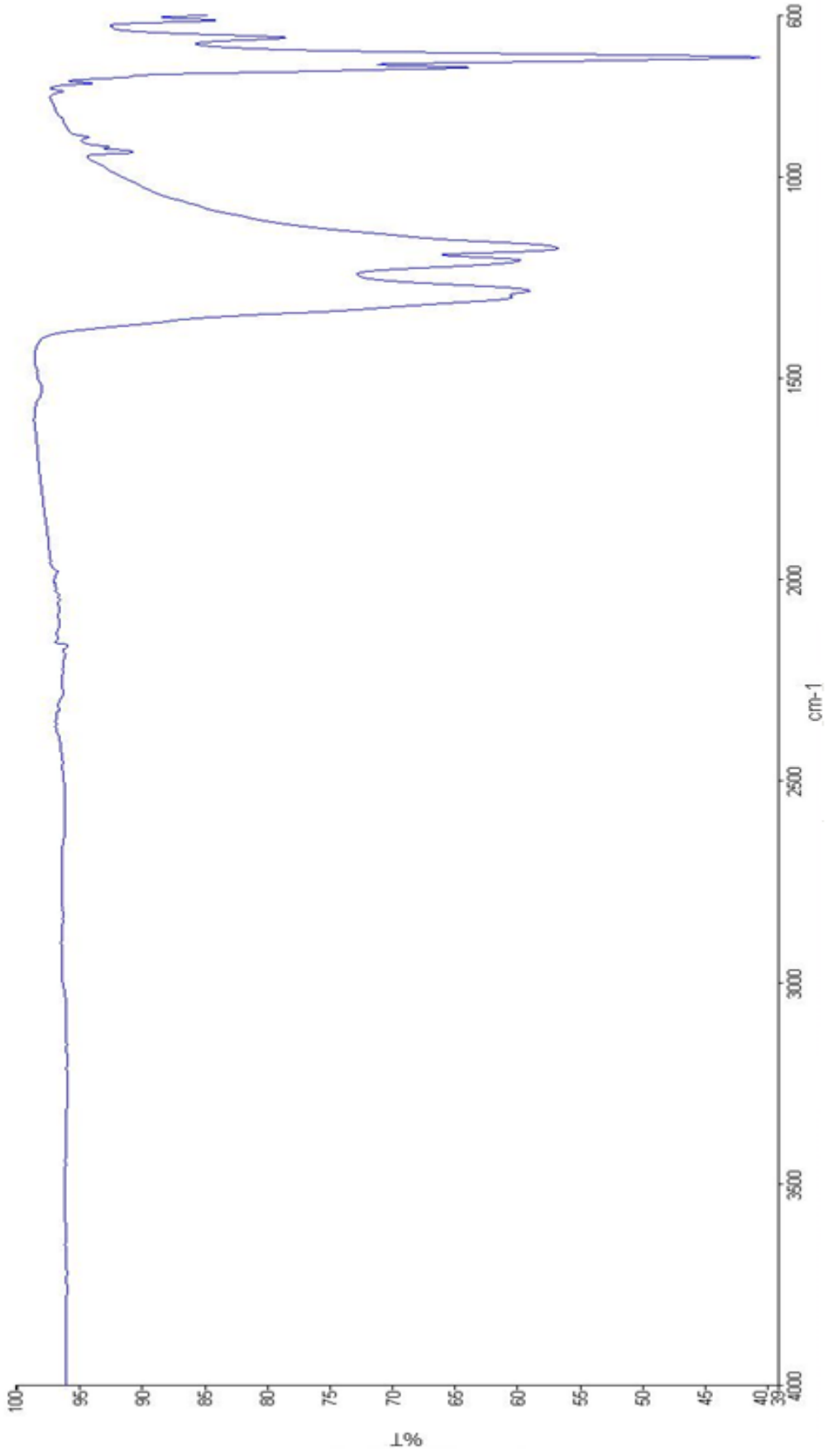
Şekil 4.14: MK-KF-17 ve MK-KF-17-1 Deneğine ait x-ışını toz kırınımı deseni.

**Tablo 4.12:** MK-KF-15-2 deneyine ait XRD verileri.

Deneyisel ürüne ait XRD verileri			Ca <sub>3</sub> La <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (ICDD 31-0277)	
2θ	I/I <sub>0</sub>	d <sub>deneyisel</sub>	D	I/I <sub>0</sub> -hkl
16,7776	41,66	5,28001	5,2700	70(110)
23,8794	100,00	3,72338	3,7160	100(201)
25,3986	65,75	3,50400	-	-
26,2696	25,13	3,38976	-	-
27,7544	23,04	3,21170	3,2070	50(002)
29,3322	77,85	3,04243	3,0340	70(211)
32,5295	17,97	2,75032	2,7450	50(301)
33,9770	85,13	2,63639	2,6300	70(220)
36,9663	11,59	2,42977	-	-
40,8469	10,62	2,20744	2,2050	10(302)
42,0344	62,23	2,14779	2,1460	60(401)
43,3621	8,42	2,08505	2,0810	30(103)
44,4958	59,33	2,03452	2,0330	60(222)
45,5977	22,07	1,98788	1,9860	50(321)

**Tablo 4.13:** MK-KF-15-2 deneyine ait FTIR spektrumu verileri.

Titreşimler	Dalga sayısı( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_3(\text{BO}_3)$	1402-1160
$\nu_2(\text{BO}_3)$	940
$\nu_4(\text{BO}_3)$	730-700
$\nu_1(\text{BO}_3)$	600-660



Şekil 4.15: MK-KF-15-2 Deneyine ait FTIR Spektrumu.

## 4.2 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, termal ısı yardımıyla katı-hal reaksiyonlarıyla bazı geçiş elementlerinin boratlı bileşiklerinin sentezlenmesine çalışılmıştır. Geçiş metali içeren borat bileşiklerinin [La-M-(BO<sub>3</sub>)] tipinde [M= Fe, Co, Ca] belli stokiyometrik oranlarda borik asitle karıştırılarak katı-hal kimyasal reaksiyonları ile elde edilmesine çalışılmıştır.

Denemeler sonucunda daha önce elde edilen LaFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ve Ca<sub>3</sub>La<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> bileşikleri farklı sürelerde ve farklı sıcaklıklarda sentezlenmiştir.

LaFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bileşiğinin literatür değerleri, deneme ile karışlaştırıldığında elde edilen sonuçların uyuştuğu gözlemlenmiştir. Bileşik kiremit rengindedir. Hedeflenen rn 900 C de ve 52 saatlik bir deneme ile elde edilmiştir. İlk olarak maddeler karıştırılıp homojenize edildikten sonra 14 saat ısıtılmış ve her 7 saatte bir homojenize işlemi tekrarlanıp tekrar ısıtılarak ürüne ulaşılmıştır. Literatürden farklı olarak Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmamış ve 1000 C' den daha düşük bir sıcaklıkta kademesiz bir soğutma uygulanmıştır.

Ca<sub>3</sub>La<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> literatür değerleri, deneme ile karışlaştırıldığında elde edilen sonuçların uyuştuğu gözlemlenmiştir. Bileşiğinin renginin beyaz olduğu, oda sıcaklığı ile 1000 C aralığında termal bozunmaya karışı kararlı olduğu, XRD verilerinin yorumlanması ile açıkça ortaya konmuştur. Literatürden farklı olarak ana madde olarak CaO ve ilk denemelerde elde edilen LaBO<sub>3</sub> maddeleri kullanılmış ve ürün daha düşük sıcaklıkta elde edilmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında LaFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ve Ca<sub>3</sub>La<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> bileşikleri literatürde bilinen koşullardan daha farklı bir yaklaşımla başarıyla sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin XRD ve FTIR verileri detaylı olarak belirtilmiştir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Miçillioğlu, S., “Lactuca Sativa Bitkisi Kullanarak Bor Konsantrasyonu Yüksek Suların Arıtılabilirliğinin Araştırılması”, (Yüksek Lisans), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, (2010).
- [2] Saf Boraks, (20 Mart 2016), <http://www.boraks.gen.tr/borax-nedir-lkdt62.html>, (2015).
- [3] Bor Minerallerinin eko-stratejik analizi, (20 Mart 2016), <http://slideplayer.biz.tr/slide/2351339/>, (2015).
- [4] Bruce King R., “Encyclopedia of Inorganic Chemistry Chichester”, 354-364, (1994).
- [5] Yenialaca, Ç., “Bor Kullanım Alanları”, T.C. Gazi Üniversitesi Gazi Eğitim Fakültesi Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Anabilim Dalı Fizik Eğitimi Bilim Dalı Bor Kullanım alanları, (2009).
- [6] Tekin, M., “Çalışma Yaşamında Kuşaklar ve İşe Yönelik Tutumlarının İncelenmesi”, (Yüksek Lisans), Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Isparta, (2015).
- [7] Borun Kullanım Alanları, (20 Mart 2016), <http://etimaden.gov.tr/>, (2010).
- [8] Yiğitbaşıoğlu, H., “Bor Mineralleri” Ankara Üniversitesi, Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi, Coğrafya Bölümü, Ankara (2010).
- [9] Bor Mineralleri, (20 Mart 2016), <http://www.mustafatunc.biz/bortuzu>, (2014).
- [10] Tinkal maddesi, (20 Mart 2016), <http://kisisel.ankara.edu.tr/eng.ankara.edu.tr/kavusan/borpage/bormin.html>, (2015).
- [11] Tinkal maddesi, (20 Mart 2016), <http://www.onuraydin.info/wp-content/uploads/2015/06/620-Tinkal.jpg>, (2013).
- [12] Bor Elementi, Bileşikleri ve Mineralleri, (20 Mart 2017), [http://w3.balikesir.edu.tr/~hguler/bor\\_kimyasi.htm](http://w3.balikesir.edu.tr/~hguler/bor_kimyasi.htm), (2003).
- [13] Bor Mineralleri, (20 Mart 2016), <http://www.mustafatunc.biz/bortuzu>, (2014).
- [14] Bor Mineralleri (20 Mart 2016), <http://www.minerals.cz/mineral/probertit>, (2016).

- [15] Carus, E., ve Arıĝ, S., “Ticari Bor Mineralleri”, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Samsun, (2014).
- [16] Bor Mineralleri, (12 Temmuz 2017),  
<http://www.maden.itu.edu.tr/muze/images/BDolap5-6/i20.jpg>, (2010).
- [17] Hidroborasit, (12 Temmuz 2017),  
<https://www.guncelkaynak.com/nedir/hidroborasit/attachment/hidroborasit/>, (2012).
- [18] Bor Mineralleri, (12 Temmuz 2017),  
<http://www.bilgiustam.com/resimler/2009/05/rezervsektreldalm.gif>, (2015).
- [19] Ulusal Bor Mineralleri, (12 Temmuz 2017), <http://www.boren.gov.tr/>, (2015).
- [20] Durgun, Z. G., “Çeşitli Kalsiyum Boratların Sentezi, Karakterizasyonu ve Alev Geciktirici Etkinliklerinin İncelenmesi”, (Yüksek lisans), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2011).
- [21] Gutie´rrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, “Crystal Structure, Magnetic Order, and Vibrational Behavior in Iron Rare-Earth Borates” *Chem. Mater*, 9, 237-240, ( 1997).
- [22] Zhang, Liang, Chen, H., and Xu, J., “A structural study of  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, 327, 96, (2001).
- [23] Reading J., and Mark T. W., *Physica C.*, 328, 31–36, (1999).
- [24] Zhang Y., Chen X., L., Liang K., J., and Cao Y., G., “Phase relation in the system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ ”, *Alloys Compd.* 315, 198–202, (2001).
- [25] Lu Y., Hu Z., Lin Z., Wang, J., “Growth and spectroscopic properties of  $\text{Er}^{+3}/\text{Yb}^{+3}:\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  crystals”, *Cryst. Growth*, 249, 159–162, (2003).
- [26] Jiang H., Li D., Zhang, K., Liu H., Wang J., “Optical and thermal properties of nonlinear optical crystal  $\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ”, *Chem. Phys. Lett.* 372, 788–793, (2003).
- [27] Reuther C., Möckel R., Hengst M., Schmidt H., “Growth and structure of  $\text{Ca}_4\text{La}[\text{OI}(\text{BO}_3)_3]$ ”, *Journal of Crystal Growth* , 320, 90–94, (2011).
- [28] Han, B.; Liang, H. B.; Lin, H. H.; Zhong, J. P.; Su, Q.; Zhang, G. B.; Fu, Y. B., “VUV-Vis Luminescent Properties of  $\text{BaCaBO}_3\text{F}$  Doped with  $\text{Ce}^{+3}$  and  $\text{Tb}^{+3}$ ”, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 88, 705–709, (2007).
- [29] Zhou, T. Y., and Ye, N., “Redetermination of tricalcium trilanthanum pentakis (orthoborate) from single-crystal data”, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep.*, 64, I37–U105, (2008).



- [30] Liu C., Liang, H., Kuang X., and Zhong J., “Structure Refinement and Two-Center Luminescence of  $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5:\text{Ce}^{+3}$  under VUV-UV Excitation”, *Inorg. Chem.* 51, 8802–8809 (2012).
- [31] Tanimizu S., and Yasuda M., “VUV and UV spectroscopy of  $ns^2$  ions copolymerized with  $\text{Tb}^{+3}$  ion in  $\text{Ln}(\text{BO}_2)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ )”, *Journal of Luminescence*, 122–123, 117–120, (2007).
- [32] Fujita, I., Optical-absorption studies on noncubic  $s^2$  centers in single crystals of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ , *Phys. Rev.* 49, 6462, (1994).
- [33] Miyazaki, Y., Yamane, H., Kajitani, T., Oku, T., Hiraga, K., Morii, Y., Fuchizaki, K., Funahashi, S. and Hirai, T., *Phys. C*, 191,434—440, (1992).
- [34] Kinoshita, K. and Yamada, T., “A new copper oxide superconductor containing carbon”, *Nature (London)*, 357, 313-315, (1992).
- [35] Izumi, F., Kinoshita, K., Matsui, Y., Yanagisawa, K., Ishigaki, T., Kamiyama, T., Yamada, T. and Asano, H., “The crystal structure of the superconducting copper oxide carbonate  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+z}(\text{CO}_3)_{1-y}$ : Defects in charge reservoirs and superconductivity”, *Phys. C*, 196, 227-235, (1992).
- [36] Uehara, M., Nakata, n. and Akimitsu, J. *Phys. C*, 216, 453-457, (1993).
- [37] Norrestam, R., Carlson, S., Kritikos, M. & Sjödin, A., J., *Solid State Chem. In the press* (1994).
- [38] Li, R. K., Kremer, R. K. & Maier, J., “The synthesis and characterization of a new family of single layer cuprates  $\text{LnBaCuO}_2\text{BO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  and  $\text{Gd}$ )”, *Phys. C*, 213, 26-32, (1993).
- [39] Armstrong, A. R. & Edwards, P. P. J., “Synthesis and structure of  $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ : An oxycarbonate containing infinite  $\text{CuO}_2$  layers”, *Solid State Chem.* 98, 432-436, (1992).
- [40] Norrestam R., Kritikos M. and Sjödin A., “On the Structure and Properties of the Layered Lanthanide (Ln) Barium Copper Oxyborates,  $\text{LnBaCuO}_2\text{BO}_3$ ”, *Acta Cryst.*, 631-636, (1994).
- [41] Canneri, G. G., “New Orthorhombic Rare-Earth Meta-Oxoborates  $\gamma\text{-RE}(\text{BO}_2)_3$  ( $\text{RE} = \text{La} - \text{Nd}$ )”, *Chim. Ital.* 56, 450, (1926).
- [42] Tananaev I. V. and Dzhurinskii, B.F., “High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of the Structurally”, *Chistova, Inorg. Mater.* 11, 69, (1975).

- [43] Nikelski T., Schleid Th., “Synthese and Kristallstruktur von Terbium(III)-meta-Oxoborat  $Tb(BO_2)_3(\equiv TbB_3O_6)$ ”, *Anorg. Allg. Chem.* 629, 1017, (2003).
- [44] Huppertz H., “High-pressure / High-temperature Studies on the Stannides  $RENiSn$  (RE = Ce, Pr, Nd, Sm) and  $REPdSn$  (RE = La, Pr, Nd)”, *Zeitschrift für Kristallographie*, 219, 330, (2004).
- [45] Rubie, D.C., *Phase Transitions A Multinational Journal*, (1999).
- [46] Heymann G., Soltner T., and Huppertz H., “ $\delta$ - $La(BO_2)_3$  ( $\equiv \delta$ - $LaB_3O_6$ ): A new high-pressure modification of lanthanum meta-oxoborate”, *Solid State Sciences* 8, 821–829 (2006).
- [47] Gao G., Da N., Reibstein S., and Wondraczek S., “Enhanced photoluminescence from mixed-valence Eu-doped nanocrystalline silicate glass ceramics”, *Optics Express.*, (2010).
- [48] Jiao Z., W., Shen Z. and Qiu G., “ $LaZnB_5O_{10}$ , the first lanthanum zinc borate”, *Acta Cryst.*, (2010).
- [49] Anthony R. W., *Solid State Chemistry and its Applications*, (2014).
- [50] Katı-hal yöntemi (18 Eylül 2017),  
<https://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>, (2008).
- [51] Weir C., E., *Journal of research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry* (1966).
- [52] Sarıkaya Ş. “Yeni tip bazı çift metal ortoborat bileşiklerinin katı-hal kimyasal sentezleri ve karakterizasyon çalışmaları”, (doktora tezi), Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2009).
- [53] Abdullaev, G.K., Mamedov, Kh. S., Djafarov, G.G., “Crystal structure of  $LaCo(BO_2)_5$ ”, *Journal of Structural Chemistry* 16,71 (1975).
- [54] Kindermann, B., “A lanthanum calcium borate, probably with burbankite isotypic”, *Z. Kristallogr.*, 146, 67 (1997).