

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



**LİTYUM İYON PİLLERİNİN KATOT MALZEMESİ OLAN
Lİ_xM_y(PO₄)_z VE Lİ_xM_yO₄ TİPİNDEKİ BİLEŞİKLERİN BAZI
METALLER KULLANILARAK SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURÇİN ORHAN SAVRAN

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

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



LİTYUM İYON PİLLERİNİN KATOT MALZEMESİ OLAN
 $Li_xM_y(PO_4)_z$ VE $Li_xM_yO_4$ TİPİNDEKİ BİLEŞİKLERİN BAZI
METALLER KULLANILARAK SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BURÇİN ORHAN SAVRAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Figen KURTULUŞ (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Çiğdem HOPA

Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI

BALIKESİR, HAZİRAN - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Burçin ORHAN SAVRAN tarafından hazırlanan “**LİTYUM İYON PİLLERİNİN KATOT MALZEMESİ OLAN $Li_xM_y(PO_4)_z$ VE $Li_xM_yO_4$ TİPİNDEKİ BİLEŞİKLERİN BAZI METALLER KULLANILARAK SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.06.2019 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. Figen KURTULUŞ

Üye
Doç Dr. Çiğdem HOPA

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015/196 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**LİTYUM İYON PİLLERİNİN KATOT MALZEMESİ OLAN $\text{Li}_x\text{My}(\text{PO}_4)_z$
VE Li_xMyO_4 TİPİNDEKİ BİLEŞİKLERİN BAZI METALLER
KULLANILARAK SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BURÇİN ORHAN SAVRAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. FİGEN KURTULUŞ)
BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

Bu tez çalışmasında, lityum iyon bataryalarda katot malzemesi olmaya aday $\text{Li}_x\text{My}(\text{PO}_4)_z$ ($M=\text{Mn, Ni, Cu, Cr, Fe, Mo}$ ve Pb) ve Li_xMyO_4 ($M=\text{Mn, Ni, Cu, Cr, Fe, Mo}$ ve Pb) genel formülüne sahip malzemeler; LiNO_3 , metal oksitler ve metal fosfatlar kullanılarak mikrodalga enerji sentez yöntemi ve yüksek sıcaklık katı hal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Mikrodalga enerji sentez yöntemi ile yapılan deneylerde 400 W ve 800 W güç değerlerinde 10 dakika süre ile çalışılmıştır. Yüksek sıcaklık katı hal yöntemi ile yapılan deneylerde ise 400 °C’ de ön kalsinasyon işleminin ardından 800 °C’ de sentezler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu X-Işınları Toz Kırınımı (X-Ray Diffraction) ve Fourier Geçişli Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform, FT-IR) ile yapılmıştır.

Mikrodalga enerji sentez yöntemi kullanılarak yapılan deneylerde, Li_3PO_4 (ICSD 02-0208), $\text{Li}_{1,85}\text{Na}_{0,15}\text{V}_2\text{O}_6$ (ICSD 02-5559), FePO_4 (ICSD 09-8064), Fe_3PO_4 (ICSD 03-6207), $\text{Mn}(\text{V}_2\text{O}_6)$ (ICDD 72-1837), $\text{Li}(\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11})$ (ICSD 08-2205), $\text{Li}_{0,301}\text{Ni}_{1,699}\text{O}_2$ (ICSD 04-4266), $\text{Li}_{0,56}\text{Fe}_{1,41}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_4$ (ICSD 09-3827), $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$ (ICSD 04-4267), $\text{LiCr}_{0,3614}\text{Mn}_{1,6386}\text{O}_4$ (ICSD 08-8651) ve MnMoO_4 (ICSD 07-8328) bileşikleri tek faz olarak elde edilirken; $\text{Cr}_{0,11}\text{O}_{5,16}\text{V}_2$ (ICSD 08-6180)- LiN_2O_3 (ICDD 35-0925), Li_2VPO_6 (ICSD 07-3868)- FePO_4 (ICSD 04-0864), LiMnPO_4 (ICSD 03-8208)- LiVO_3 (ICSD 00-2899), LiCoO_2 (ICSD 16-4802)- $\text{Fe}_{2,937}\text{O}_4$ (ICSD 08-2444), $\text{Li}_{0,301}\text{Ni}_{1,699}\text{O}_2$ (ICSD 04-4266)- Fe_2O_3 (ICSD 05-1122), $\text{Li}_{0,429}\text{Fe}_{1,143}\text{Mn}_{1,429}\text{O}_4$ (ICSD 15-5278)- Mn_2O_3 (00-9090), $\text{Li}_{0,956}\text{Mn}_{2,044}\text{O}_4$ (ICSD 09-0131)- Cr_2O_3 (ICSD 02-9298), $\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (ICSD 41-2043)- LiCoO_2 (ICSD 16-4802) ve $\text{Li}_{0,78}\text{Mn}_{0,85}\text{O}_2$ (ICSD 17-3134)- NiO (ICSD 64-6096) bileşikleri çift faz olarak elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık katı hal sentez yöntemi kullanılarak yapılan deneylerde $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD 06-9347), $\text{Li}_{0,3}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (ICDD 40-1119), $\text{Li}_{0,63}\text{Fe}_{1,37}\text{O}_2$ (ICSD 07-8713), $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ (ICSD 05-1695), CoCr_2O_4 (ICSD 06-1612), $\text{Li}_{0,301}\text{Ni}_{1,699}\text{O}_2$ (ICSD 04-4266), $\text{LiMn}_{1,825}\text{Cr}_{0,175}\text{O}_4$ (ICSD 15-6096), $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ (ICSD 09-0649), $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (ICSD 07-0047), CoMoO_4 (ICSD 02-3808), NiMoO_4 (ICSD 08-1059), $\text{Cu}_{1,49}\text{Mo}_8\text{O}_{24}$ (ICSD 07-4893), MnMoO_4 (ICSD 07-8328), (ICSD 08-0449) ve $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (ICSD 41-8845) bileşikleri tek faz olarak sentezlenirken; $\text{Cr}_{0,11}\text{V}_2\text{O}_{5,16}$ (ICSD 08-6180)- $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD 09-6963) bileşikleri çift faz olarak sentezlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Mikrodalga enerji sentez yöntemi, yüksek sıcaklık katı hal yöntemi, lityum metal oksitler, lityum metal fosfatlar, X-ışınları toz kırınımı

ABSTRACT

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
Li_xM_y(PO₄)_z AND Li_xM_yO₄
TYPE COMPOUNDS WHICH ARE CATHODE MATERIALS
FOR LITHIUM ION BATTERIES
MSC THESIS
BURÇİN ORHAN SAVRAN
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMİSTRY
(SUPERVISOR: PROF. DR. FİGEN KURTULUŞ
BALIKESİR, JUNE 2019**

In this thesis, Li_xM_y(PO₄)_z (M = Mn, Ni, Cu, Cr, Fe, Mo and Pb) and Li_xM_yO₄ (M = Mn, Ni, Cu, Cr, Fe, Mo) materials of general formula; LiNO₃ was synthesized by microwave energy synthesis method using metal oxides and metal phosphates and high temperature solid state synthesis method. In the experiments conducted with microwave energy synthesis method, 400 W and 800 W power values were studied for 10 minutes. In the experiments conducted with high-temperature solid-state method, 400 ° C followed by pre-calcination at 800 °C. Characterization of the products was done by X-Ray Diffraction and Fourier Transition Infrared Spectroscopy (Fourier Transform, FT-IR).

In experiments using microwave energy synthesis method Li₃PO₄ (ICSD 02-0208), Li_{1,85}Na_{0,15}V₂O₆ (ICSD 02-5559), FePO₄ (ICSD 09-8064), Fe₃PO₄ (ICSD 03-6207), Mn(V₂O₆) (ICDD 72-1837), Li(Mo₂P₂O₁₁) (ICSD 08-2205), Li_{0,301}Ni_{1,699}O₂ (ICSD 04-4266), Li_{0,56}Fe_{1,41}Mn_{0,99}O₄ (ICSD 09-3827), Li_{0,208}Ni_{1,792}O₂ (ICSD 04-4267), LiCr_{0,3614}Mn_{1,6386}O₄ (ICSD 08-8651) and MnMoO₄ (ICSD 07-8328) compounds were synthesized as single phase; Cr_{0,11}O_{5,16}V₂ (ICSD 08-6180)-LiN₂O₃(ICDD 35-0925), Li₂VPO₆ (ICSD 07-3868)-FePO₄ (ICSD 04-0864), LiMnPO₄ (ICSD 03-8208)-LiVO₃(ICSD 00-2899), LiCoO₂ (ICSD 16-4802)-Fe_{2,937}O₄ (ICSD 08-2444), Li_{0,301}Ni_{1,699}O₂ (ICSD 04-4266)- Fe₂O₃ (ICSD 05-1122), Li_{0,429}Fe_{1,143}Mn_{1,429}O₄ (ICSD 15-5278)-Mn₂O₃ (00-9090), Li_{0,956}Mn_{2,044}O₄ (ICSD 09-0131)-Cr₂O₃ (ICSD 02-9298), Li_{0,2}Mn_{1,9}O₄ (ICSD 41-2043)- LiCoO₂ (ICSD 16-4802) and Li_{0,78}Mn_{0,85}O₂ (ICSD 17-3134)-NiO (ICSD 64-6096) were obtained as a double phase. Experiments using high temperature solid state method Li₃Fe₂(PO₄)₃ (ICSD 06-9347), Li_{0,3}CoFe₂O₄ (ICDD 40-1119), Li_{0,63}Fe_{1,37}O₂ (ICSD 07-8713), LiMn_{1,5}Fe_{3,5}O₈ (ICSD 05-1695), CoCr₂O₄ (ICSD 06-1612), Li_{0,301}Ni_{1,699}O₂ (ICSD 04-4266), LiMn_{1,825}Cr_{0,175}O₄ (ICSD 15-6096), Li₂CoMn₃O₈(ICSD 09-0649), LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ (ICSD 07-0047), CoMoO₄ (ICSD 02-3808), NiMoO₄ (ICSD 08-1059), Cu_{1,49}Mo₈O₂₄ (ICSD 07-4893), MnMoO₄ (ICSD 07-8328), (ICSD 08-0449) ve Cr₂Mo₃O₁₂ (ICSD 41-8845) compounds were synthesized as single phase; Cr_{0,11}V₂O_{5,16} (ICSD 08-6180)-Li₂V₂(PO₄)₃ (ICSD 09-6963) were synthesized as as a double phase.

KEYWORDS: Microwave energy synthesis method, high temperature solid state method, lithium metal oxides, lithium metal phosphates, x-rays powder diffraction.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | v |
| TABLO LİSTESİ | vii |
| KISALTMALAR LİSTESİ..... | x |
| ÖNSÖZ..... | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1 Vanadyum Elementinin Özellikleri..... | 1 |
| 1.2 Vanadyum Oksitleri | 2 |
| 1.2.1 Vanadyumun Kullanım Alanları..... | 3 |
| 1.3 Fosfatlar ve Özellikleri | 5 |
| 1.4 Oksitler ve Özellikleri | 8 |
| 1.4.1 Metal Oksitler | 9 |
| 1.5 Mikrodalga enerji Yöntemi ile Sentez..... | 11 |
| 1.6 Yüksek Sıcaklık Katıhal Sentez Yöntemi ile Sentez | 14 |
| 1.7 X-Işınları ve Teorisi | 16 |
| 1.7.1 X-Işınlının Oluşumu | 16 |
| 1.7.2 X-Işınları Kırınımı (XRD)..... | 17 |
| 1.8 Çalışmanın Amacı | 18 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 20 |
| 2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler | 20 |
| 2.2 Kullanılan Cihazlar | 20 |
| 2.3 Deneysel Yöntemler..... | 20 |
| 2.3.1 Mikrodalga Enerji Sentez Yöntemi | 20 |
| 2.3.2 Katı-Hal Sentez Yöntemi | 21 |
| 3. BULGULAR..... | 22 |
| 3.1 Mikrodalga Enerji Sentez yöntemiyle Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 22 |
| 3.1.1 LiNO ₃ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 22 |
| 3.1.2 LiNO ₃ / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 26 |
| 3.1.3 LiNO ₃ / NH ₄ VO ₃ / P ⁺⁵ / Aktif C Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 38 |
| 3.1.4 LiNO ₃ / M ⁺³ (Cr ⁺³ , Fe ⁺³) / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 39 |
| 3.1.5 LiNO ₃ / M ⁺² (Co ⁺² , Mn ⁺²) / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler | 54 |
| 3.1.6 LiNO ₃ / Mn ⁺⁴ / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 59 |
| 3.1.7 LiNO ₃ / Mo ⁺⁶ / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 65 |
| 3.1.8 LiNO ₃ / Co ⁺² / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 66 |
| 3.1.9 LiNO ₃ / Fe ⁺³ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 67 |
| 3.1.10 LiNO ₃ / Mn ⁺⁴ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçlar | 68 |
| 3.1.11 LiNO ₃ / Mo ⁺⁶ / P ⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 68 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.1.12 | Li(NO ₃) / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺²) / M ⁺³ (Fe ⁺³ , Cr ⁺³) Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 72 |
| 3.1.13 | Li(NO ₃) / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺²) / Mn ⁺⁴ Sisteminde Yapılan Deneyler | 94 |
| 3.1.14 | M ⁺² , M ⁺³ (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺² , Fe ⁺³ , Cr ⁺³) / Mo ⁺⁶ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 99 |
| 3.1.15 | LiNO ₃ / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺²) / Pb ⁺² Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 105 |
| 3.2 | Kül Fırını Yöntemi ile Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 106 |
| 3.2.1 | LiNO ₃ / V ₂ O ₅ / M ⁺² , M ⁺³ , M ⁺⁴ , M ⁺⁶ (Co ⁺² , Ni ⁺² , Pb ⁺² , Fe ⁺³ , Cr ⁺³ , Mn ⁺⁴ , Mo ⁺⁶) / (NH ₄)H ₂ PO ₄ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 106 |
| 3.2.2 | LiNO ₃ / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺² ,) / M ⁺³ (Fe ⁺³ , Cr ⁺³) Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 111 |
| 3.2.3 | LiNO ₃ / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺²) / Mn ⁺⁴ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 131 |
| 3.2.4 | M ⁺² , M ⁺³ ((Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺² , Fe ⁺³ , Cr ⁺³) / Mo ⁺⁶ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 135 |
| 3.2.5 | LiNO ₃ / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺²) / Pb ⁺² Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları | 145 |
| 4. | SONUÇLAR | 147 |
| 5. | KAYNAKLAR | 151 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1: Elektromanyetik spektrum . | 11 |
| Şekil 1.2: Bir kristalde X-ışını kırınımı. | 17 |
| Şekil 3.1: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 23 |
| Şekil 3.2: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait IR spektrum pikleri. | 26 |
| Şekil 3.3: BOMD-4 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni. | 28 |
| Şekil 3.4: BOMD-4 deneyine ait IR spekturum pikleri. | 30 |
| Şekil 3.5: BOMD-9 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni. | 32 |
| Şekil 3.6: BOMD-9 deneyine ait IR spekturum pikleri. | 33 |
| Şekil 3.7: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 35 |
| Şekil 3.8: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 38 |
| Şekil 3.9: BOMD-21 ve BOMD-24 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 42 |
| Şekil 3.10: BOMD-22 deneyine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 46 |
| Şekil 3.11: BOMD-32, BOMD-34 ve BOMD-36 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 51 |
| Şekil 3.12: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 57 |
| Şekil 3.13: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 59 |
| Şekil 3.14: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 62 |
| Şekil 3.15: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 64 |
| Şekil 3.16: BOMD-70 deneyine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 70 |
| Şekil 3.17: BOMD-70 deneyine ait IR spekturum pikleri. | 71 |
| Şekil 3.18: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 74 |
| Şekil 3.19: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 76 |
| Şekil 3.20: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 77 |
| Şekil 3.21: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 79 |
| Şekil 3.22: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 81 |
| Şekil 3.23: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 84 |
| Şekil 3.24: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 87 |
| Şekil 3.25: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 89 |
| Şekil 3.26: BOMD-82 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni. | 91 |
| Şekil 3.27: BOMD-83 deneyi ve $\text{LiCr}_{0,3614}\text{Mn}_{1,6386}\text{O}_4$ (ICSD 08-8651) bileşiğinin X-ışınları toz kırınım desenleri. | 92 |
| Şekil 3.28: BOMD-82 ve BOMD-83 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 94 |
| Şekil 3.29: BOMD-84 deneyi ile $\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (ICSD 41-2043) ve CoLiO_2 (ICSD 16-4802) bileşiklerinin X-ışınları toz kırınım desenleri. | 96 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 3.30: BOMD-85 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni. | 97 |
| Şekil 3.31: BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait IR spekturum pikleri..... | 99 |
| Şekil 3.32: BOMD-89 deneyine ait X-ışınları toz kırınım desenleri..... | 101 |
| Şekil 3.33: BOMD-89 deneyine ait IR spekturum pikleri..... | 103 |
| Şekil 3.34: BOMD-89 Deneyine ait Sem mikrografisi. | 104 |
| Şekil 3.35: BOMD-89 deneyine ait EDX sonucu..... | 104 |
| Şekil 3.36: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 108 |
| Şekil 3.37: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 110 |
| Şekil 3.38: KF-8 ve KF-9 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. ... | 113 |
| Şekil 3.39: BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerine ait IR spekturum pikleri | 115 |
| Şekil 3.40: BOKF-10 ve BOKF-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 116 |
| Şekil 3.41: BOKF-10 ve KF-11 deneylerine ait IR spekturum pikleri..... | 118 |
| Şekil 3.42: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 119 |
| Şekil 3.43: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 121 |
| Şekil 3.44: BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 123 |
| Şekil 3.45: KF-14 ve KF-15 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 125 |
| Şekil 3.46: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 126 |
| Şekil 3.47: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 128 |
| Şekil 3.48: BOKF-18, BOKF-19 deneylerine ve $\text{LiMn}_{1,825}\text{Cr}_{0,175}\text{O}_4$ (ICSD 15-6096) bileşiğine ait X-ışınları toz kırınım desenleri..... | 129 |
| Şekil 3.49: BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait IR spekturum pikleri | 130 |
| Şekil 3.50: BOKF-20 deneyine ve $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ (ICSD 09-0649) bileşiğine ait X-ışınları toz kırınım desenleri..... | 132 |
| Şekil 3.51: BOKF-21 deneyine ve $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (ICSD 07-0047) bileşiğine ait X-ışınları toz kırınım desenleri..... | 133 |
| Şekil 3.52: BOKF-20 ve BOKF-21 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 135 |
| Şekil 3.53: BOF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 137 |
| Şekil 3.54: BOKF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 141 |
| Şekil 3.55: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri. | 143 |
| Şekil 3.56: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait IR spekturum pikleri. | 145 |

TABLO LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Tablo 3.1: LiNO ₃ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 22 |
| Tablo 3.2: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 24 |
| Tablo 3.3: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 26 |
| Tablo 3.4: LiNO ₃ / V ₂ O ₅ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler..... | 26 |
| Tablo 3.5: BOMD-4 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 29 |
| Tablo 3.6: BOMD-4 deneyine ait IR spektrum verileri. | 30 |
| Tablo 3.7: LiNO ₃ / V ⁺⁵ (Na ₃ VO ₄ , NH ₄ VO ₃) / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 30 |
| Tablo 3.8: BOMD-9 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 33 |
| Tablo 3.9: BOMD-9 deneyine ait IR spektrum verileri. | 34 |
| Tablo 3.10: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 36 |
| Tablo 3.11: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait IR spektrum verileri. . | 38 |
| Tablo 3.12: LiNO ₃ / NH ₄ VO ₃ / P ⁺⁵ / Aktif C sisteminde yapılan deneyler. | 38 |
| Tablo 3.13: LiNO ₃ / Cr ₂ O ₃ / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 39 |
| Tablo 3.14: LiNO ₃ / Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 40 |
| Tablo 3.15: BOMD- 21 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 43 |
| Tablo 3.16: BOMD- 24 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 44 |
| Tablo 3.17: BOMD-22 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 47 |
| Tablo 3.18: LiNO ₃ / Fe ₂ O ₃ / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 47 |
| Tablo 3.19: LiNO ₃ / Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 49 |
| Tablo 3.20: BOMD-32, BOMD-34 ve BOMD-36 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 52 |
| Tablo 3.21: LiNO ₃ / Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 54 |
| Tablo 3.22: LiNO ₃ / Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 55 |
| Tablo 3.23: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 58 |
| Tablo 3.24: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 59 |
| Tablo 3.25: LiNO ₃ / MnO ₂ / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 59 |
| Tablo 3.26: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 63 |
| Tablo 3.27: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 64 |
| Tablo 3.28: LiNO ₃ / MoO ₃ / V ⁺⁵ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler..... | 65 |
| Tablo 3.29: LiNO ₃ / Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler..... | 66 |
| Tablo 3.30: LiNO ₃ / Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler..... | 67 |
| Tablo 3.31: LiNO ₃ / MnO ₂ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 68 |
| Tablo 3.32: LiNO ₃ / MoO ₃ / P ⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler. | 68 |
| Tablo 3.33: BOMD-70 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 71 |
| Tablo 3.34: BOMD-70 deneyine ait IR spektrum verileri. | 72 |

| | |
|---|-----|
| Tablo 3.35: Li(NO ₃) /M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺²) / Fe ⁺³ sisteminde yapılan deneyler. | 72 |
| Tablo 3.36: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 75 |
| Tablo 3.37: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 76 |
| Tablo 3.38: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 78 |
| Tablo 3.39: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 79 |
| Tablo 3.40: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 82 |
| Tablo 3.41: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 84 |
| Tablo 3.42: LiNO ₃ /M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺²) / Cr ⁺³ sisteminde yapılan deneyler. | 84 |
| Tablo 3.43: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 88 |
| Tablo 3.44: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 89 |
| Tablo 3.45: BOMD-82 ve BOMD-83 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 93 |
| Tablo 3.46: BOMD-82 ve BOMD-83 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 94 |
| Tablo 3.47: LiNO ₃ /M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺²) / Mn ⁺⁴ sisteminde yapılan deneyler. | 94 |
| Tablo 3.48: BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 98 |
| Tablo 3.49: BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 99 |
| Tablo 3.50: M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Mn ⁺²) / M ⁺⁶ (Mo ⁺⁶) sisteminde yapılan deneyler. | 99 |
| Tablo 3.51: BOMD-89 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 102 |
| Tablo 3.52: BOMD-89 deneyi ve MnMoO ₄ (ICSD 07-8328) bileşiğinin hücre parametreleri. | 102 |
| Tablo 3.53: BOMD-89 deneyine ait IR spektrum verileri. | 103 |
| Tablo 3.54: M ⁺³ (Fe ⁺³ , Cr ⁺³) / Mo ⁺⁶ sisteminde yapılan deneyler. | 105 |
| Tablo 3.55: LiNO ₃ / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺²) / Pb ⁺² sisteminde yapılan deneyler. | 105 |
| Tablo 3.56: LiNO ₃ / V ₂ O ₅ / M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Pb ⁺²) / (NH ₄)H ₂ PO ₄ sisteminde yapılan deneyler. | 106 |
| Tablo 3.57: LiNO ₃ / V ₂ O ₅ / M ⁺³ (Fe ⁺³ , Cr ⁺³) / (NH ₄)H ₂ PO ₄ sisteminde yapılan deneyler. | 107 |
| Tablo 3.58: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 109 |
| Tablo 3.59: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait IR spektrum verileri. | 110 |
| Tablo 3.60: LiNO ₃ / V ₂ O ₅ / Mn ⁺⁴ / (NH ₄)H ₂ PO ₄ sisteminde yapılan deneyler. | 110 |
| Tablo 3.61: LiNO ₃ / V ₂ O ₅ / Mo ⁺⁶ / (NH ₄)H ₂ PO ₄ sisteminde yapılan deneyler. | 111 |
| Tablo 3.62: LiNO ₃ /M ⁺² (Co ⁺² , Ni ⁺² , Mn ⁺²) / Fe ⁺³ sisteminde yapılan deneyler. | 111 |

| | |
|---|-----|
| Tablo 3.63: BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 114 |
| Tablo 3.64: BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerine ait IR spekturum verileri..... | 115 |
| Tablo 3.65: BOKF-10 ve BOKF-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 117 |
| Tablo 3.66: BOKF-10 ve KF-11 deneylerine ait IR spekturum verileri. | 118 |
| Tablo 3.67: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 120 |
| Tablo 3.68: BOKF-12, BOKF-13 deneylerine ve $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ (ICSD 05-1695) bileşiğine ait hücre parametreleri. | 121 |
| Tablo 3.69: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait IR spekturum verileri. . | 121 |
| Tablo 3.70: $\text{LiNO}_3 / \text{M}^{+2}$ (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) / Cr^{+3} sisteminde yapılan deneyler. | 122 |
| Tablo 3.71: BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 124 |
| Tablo 3.72: KF-14 ve KF-15 deneylerine ait IR spekturum verileri..... | 125 |
| Tablo 3.73: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 127 |
| Tablo 3.74: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait IR spekturum verileri. . | 128 |
| Tablo 3.75: BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 130 |
| Tablo 3.76: BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait IR spekturum verileri... | 131 |
| Tablo 3.77: $\text{LiNO}_3 / \text{M}^{+2}$ (Co^{+2} , Ni^{+2}) / Mn^{+4} sisteminde yapılan deneyler. ... | 131 |
| Tablo 3.78: BOKF-21 deneyine ve BOKF-21 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 134 |
| Tablo 3.79: BOKF-20 ve BOKF-21 deneylerine ait IR spekturum verileri. . | 135 |
| Tablo 3.80: M^{+2} (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) / Mo^{+6} sisteminde yapılan deneyler. | 135 |
| Tablo 3.81: BOKF-22 ve BOKF-23 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 138 |
| Tablo 3.82: BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 139 |
| Tablo 3.83: BOKF-22, BOKF-23, BOKF-25 ve CoMoO_4 (ICSD 02-3808), NiMoO_4 (ICSD 08-1059), MnMoO_4 (ICSD 07-8328) bileşiklerine ait hücre parametreleri. | 140 |
| Tablo 3.84: BOKF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait IR spekturum verileri. | 141 |
| Tablo 3.85: M^{+3} (Fe^{+3} , Cr^{+3}) / Mo^{+6} sisteminde yapılan deneyler..... | 142 |
| Tablo 3.86: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri. | 144 |
| Tablo 3.87: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait IR spekturum verileri. . | 145 |
| Tablo 3.88: $\text{LiNO}_3 / \text{M}^{+2}$ (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) / Pb^{+2} sisteminde yapılan deneyler. | 145 |

KISALTMALAR LİSTESİ

XRD : X-Işınları Toz Kırınımı

FT-IR : Fourier Transform Infrared Spektrometresi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu

EDX : Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi

ICDD : International Center for Diffraction Data

ICSD : Inorganic Crystal Structure Database

MD : Mikrodalga Sentez Yöntemi ile Yapılan Deney Kodu

KF : Kül Fırını Sentez Yöntemi ile Yapılan Deney Kodu

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışma sürecimde, her türlü bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, sabrı ve hoşgörüsüyle her daim yol gösteren saygı değer hocam Prof. Dr. Figen KURTULUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma sürecimde her konuda bana yardımcı olan manevi desteğini her zaman hissettiğim sevgili Doç. Dr. Gülşah ÇELİK GÜL'e, birlikte güzel zamanlar geçirdiğimiz değerli laboratuvar arkadaşlarım Kübra SİLAY ve Başak GÖRGÜLÜ'ye, deneysel çalışmalarımda kullandığım kimyasallar ile ilgili tüm sorunların giderilmesinde büyük bir özveriyle bana yardımcı olan Laborant Mevlüt ALNIAÇIK'a,

Her zaman ve her konuda desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili eşim Emirhan SAVRAN' a teşekkür ederim.

Ve beni bu günlere getiren, maddi ve manevi her konuda destek olan emeklerini asla ödeyemeyeceğim ORHAN ve SAVRAN ailelelerine teşekkürü bir borç bilirim.

Balıkesir, 2019

Burçin ORHAN SAVRAN

1. GİRİŞ

1.1 Vanadyum Elementinin Özellikleri

Vanadyum, 1801 yılında Meksikalı mineralog Andres Manuel del Rio tarafından keşfedilmiştir. Del Rio sonraki ismi vanadinit ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) olarak anılacak, “kahverengi kurşun” adını verdiği minerali analiz ederken, mineralin farklı tuzlarının renklerinden dolayı “erythronium” (kırmızı) adını vermiştir [1,2]. 1831 yılında, İsveçli kimyager olan Nils Gabriel Sefström, vanadyumun keşfedilmemiş bir element olduğunu ispatlamış ve elemente İskandinav güzellik ve bereket tanrıçası olan Vanadis’in (Freyja) ismini vermiştir [3].

Vanadyum (V), periyodik tablonun 5B grubunda yer almaktadır [4]. Bir geçiş elementi olan Vanadyum’un atom numarası 23’ tür. Çelik parlaklığına sahip, metalik bir elementtir. Yoğunluğu 6 kg/L olup demirden daha düşüktür. Erime sıcaklığı ise 2,188 K olup demirden daha yüksektir [5].

Vanadyum, dünya üzerinde en çok bulunan 19. elementtir. Genellikle volkanik kayalarla ilişkilidir ve sıklıkla kurşun, demir, krom ve uranyum gibi metallere birlikte bulunur. Vanadyum demirle birlikte bulunduğu ferrovanadyum olarak adlandırılır. Yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve yıpranmaya olan direnci nedeniyle özel çeliklerin yapımında kullanılır [5].

Doğada %0,02 kütle oranında yer kabuğuna dağılmış olarak bulunmaktadır. Yaklaşık 65 adet vanadyum içeren mineralden patronit, VS_4 , vanadinit, $3Pb_3(VO_4)_2PbCl_2$ ve carnotit, $K(UO_2)(VO_4)xH_2O$ önem taşımaktadır [6].

Vanadyum genellikle % 99 ile % 99.999 arasında değişen saflığa sahip bir metal veya bileşik olarak bulunabilir [7]. Metal vanadyum, havada karardır. Seyreltik asit ve bazların çoğundan zarar görmez. Saf metal soğukta işlenebilecek yumuşaklığa sahiptir. İşlendiğinde gerilme direnci artar. Az miktardaki oksijen, azot veya karbon varlığında bile metal oldukça serttir [8].

Vanadyum mineralinin, NaCl veya Na₂CO₃ ile 850 °C' de reaksiyonu sonucunda NaVO₃ bileşiği elde edilir ve su içerisinde çözünür. Çözelti kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilirse V₂O₅ elde edilir. Bu oksidin kalsiyum ile indirgenmesi ile de elementel V elde edilir. Diğer bir yöntem ise VCl₅ bileşiğinin hidrojen gazı veya magnezyum ile indirgenerek elementel V' nin elde edilmesine dayanır [9].

Vanadyum, elektronik dizilimi olan [Ar] 3d³ 4s² deki yarı dolu d kabuğundan kaynaklı olarak birçok yükseltgenme basamağına sahiptir ve hepsinin birbirinden farklı özellikleri bulunmaktadır. Vanadyumun bu çok değerliliği (+2, +3, +4, +5) nedeniyle oluşan bağlar, kristal yapısını ve dışarıdan elektron transferini etkilemektedir [5]. En yaygın olarak +3 , +4 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunur ve en kararlı yükseltgenme basamağı +4' tür. Ticari olarak ise vanadil (VO⁺²) tuzları yaygın olarak bulunmaktadır. Vanadyum (III) oksit (V₂O₃), kuvvetli indirgen bir maddedir ve asidik ortamda çözünerek yeşil renkli, düzgün sekizyüzlü akua kompleks iyonunu oluşturur [4, 10].

Vanadyum, üzerinde fazla çalışılan çok yönlü bir malzemedir. V⁵⁺ dan V²⁺ ya kadar bütün oksidasyon durumlarında bileşik yapma kabiliyetine sahiptir. Oksit ince filmleri, metal yarı iletken faz değişimi göstermektedir [10,11].

V₃Si ve V₃Ga gibi bazı vanadyum alaşımları süper iletken davranış gösterir ve refrakter metaller arasında en yüksek dayanıklılık oranına sahiptir [7].

1.2 Vanadyum Oksitleri

Vanadyum oksitler (VO_x) 3d geçiş metallerinin bir parçasıdır. Belirli sıcaklıklarda, metal fazdan, yarı iletken faza (Semiconductor to Metal transition, SMTI) geçme özelliğine sahiptirler [12].

Vanadyum oksitleri, bilimsel ve endüstriyel uygulamalar için yararlı geçiş metalleridir. +2' den +5' e (VO, V₂O₃, VO₂ ve V₂O₅) kadar değişken oksidasyon basamaklarına sahiptirler. Bu çeşitlilik vanadyum oksitlerin değişik alanlarda araştırılmasına ve geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Bu nedenle vanadyum oksitleri yapısal esneklikleri, ilgi çekici fiziksel ve kimyasal özellikleri ile bir araya gelerek önemli derecede dikkat çekmektedirler [13,14].

Vanadyum pentaoksitler (V_2O_5), Wander Walls etkileşimleri ile c-eksenine dik olan V_2O_5 katmanlarının istiflenmesiyle oluşan kristal yapıya sahiptir ve son yıllarda yaygın olarak çalışılmışlardır. Tipik bir interkalasyon bileşiği olarak çok çeşitli atomik ve moleküler türler V_2O_5 tabakaları arasında tersine çevrilebilir ve birbiri içine geçebilir [13].

V_2O_5 , tüm vanadyum oksitlerin (V_2O_5 , V_2O_3 , V_3O_5 , VO_2 ve VO) en kararlı formudur. Benzersiz bir yüksek oksidasyon basamağına sahip olduğundan, amfoterik bir oksit ve oksitleyici ajan olarak işlev görmesini sağlar. Bununla birlikte VO_2 'nin kapasitesi, çevrim ömrü ve çalışma voltajı bakımından V_2O_5 'inkilere göre daha iyi performans sergilediği bulunmuştur. Ayrıca VO_2 'nin $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ ve benzeri gibi geleneksel katot materyallerine göre sahip olduğu daha düşük çalışma voltajı elektrik oksidasyonunu en aza indirmek için avantajlı olduğu düşünülmektedir [14].

Vanadyum oksit ailesinin bir üyesi olarak, divanadyum trioksit (V_2O_3) iyi iyon interkalasyon ve yüksek teorik lityum depolama kapasitesine ($1070mA\text{ hg}^{-1}$) sahip olup, V_2O_5 (294 mA hg^{-1})'den daha yüksektir. Yüksek özgül kapasitesinin yanı sıra, V_2O_3 , bol miktarda hammadde kaynağı ve düşük toksisite gibi başka avantajlara da sahiptir. V_2O_3 , yüksek elektrokimyasal performansa sahip potansiyel bir elektrot materyalidir [15].

1.2.1 Vanadyumun Kullanım Alanları

Vanadyum, korozyona karşı mükemmel direnci nedeniyle çelik için bir alaşım elemanı olarak kullanılmaktadır. Vanadyum ve vanadyum alaşımları yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanıklılık düşük nötron kesiti, düşük uzun süreli radyoaktivite seviyesi ve sıvı alkali metallerle karşı iyi korozyon direnci nedeniyle nükleer santrallerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Vanadyum aynı zamanda, cerrahi aletler ve dental implantlarda kullanılan yüksek karbonlu çelik alaşımları ile yüksek hızlı alet çeliklerinin (vanadyum çelikleri) dayanıklılıklarını arttırmak için yaygın olarak kullanılan bir geçiş metalidir. [7].

Vanadyum, otomobil parçalarındaki özel alaşımların ve uçakların önemli parçalarının yapımında, çelik imalatında plastik, lastik ve diğer endüstri kollarında sıkça kullanılmaktadır [8].

Vanadyum, özellikle pil teknolojisinde, yeni teknoloji uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Vanadyumun metalürjik olmayan uygulamaları arasında katalizörler, seramikler, elektronikler ve vanadyum kimyasalları bulunmaktadır. Vanadyum dioksit, kızılötesi radyasyonu engelleyen cam kaplamaların üretiminde kullanılmaktadır. Vanadyum, havacılık uygulamalarındaki rolü nedeniyle vazgeçilmezdir, çünkü vanadyum-titanyum alaşımları, henüz keşfedilmemiş herhangi bir mühendislik malzemesinin en iyi mukavemet-ağırlık oranına sahiptir. Vanadyum, titanyumla birleştiğinde, daha güçlü ve daha istikrarlı bir alaşım üretir ve alüminyum ile birleştiğinde jet motorları ve yüksek hızlı uçak iskeletleri için uygun bir malzeme üretir. Vanadyum, havacılık endüstrisinde kullanılmak üzere yüksek mukavemetli çelik ve alaşımlar gibi metal alaşımlarının üretiminde esas olarak kullanılan stratejik bir metaldir [16].

Vanadyum oksitler; akıllı pencereler, termal sensörler ve dirençli rastgele erişim hafızaları gibi birçok optoelektronik cihaz için eşsiz bir avantaj sağlamaktadırlar [17].

Akıllı pencereler, oda sıcaklığını dengelemek ve güneş ışığını depolamak için, optik geçirgenliği otomatik olarak ayarlayabilir. Akıllı pencerelerin gelişimi için vanadyum dioksit (VO_2) ince filmi termooptik etkisi nedeniyle güneş enerjisinin korunmasında potansiyel bir materyaldir [18].

Vanadyum oksitlerinin, ucuz olma, kolay sentezlenebilme, toprakta bol miktarda bulunma ve yüksek enerji yoğunluğu gibi bazı avantajları vardır. Bu nedenle enerji dönüşümü ve depolamada oldukça ilgi görmüşlerdir. Vanadyum oksitlerin arasında V_2O_5 , yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle lityum iyon piller için potansiyel bir katot materyalidir. Son zamanlarda, nano V_2O_5 lityum iyon pilleri ve fotokataliz gibi çeşitli yöntemlerle ve farklı yapı taşlarıyla hazırlamak için çalışmalar yapılmıştır. Bağlantılı gözenek ağlarına sahip V_2O_5 ' in lityum iyon difüzyon kinetiğini kolaylaştıran, birbirine bağlı gözenek ağları nedeniyle lityum iyon piller için bir katot malzemesi olarak mükemmel bir hız kabiliyeti gösterdiği bildirilmiştir [19].

1970' lerin ortalarından beri V_2O_5 , lityum iyon pilleri ve süperkatalizörler gibi enerji depolama cihazlarında elektrot malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır [13].

1.3 Fosfatlar ve Özellikleri

Atom numarası 15 ve atomik ağırlığı 30,97376 g/mol olan fosfor, yeryüzünde bulunan en bol 11. elementtir [20]. Oksijene olan yüksek afinitesini nedeniyle litofil bir elementtir. Karbon, hidrojen, azot, oksijen gibi canlı bünyelerin önemli bir yapı taşı olması nedeniyle de biyolojik önem taşımaktadır. Bu nedenlerle tabiatta asla serbest halde bulunmaz. Fosforik asidin tuzu ve esterleri halinde bulunur [21].

Fosfor bileşiklerinin büyük çoğunluğu oksijenle, karbonla, nitrojenle ve metallereleir. Borla, silisyumla ve halojenlerle yaptığı bileşiklere az rastlanmaktadır. Doğada ise P-O ile P=O bağlarını içeren fosfat şeklinde bulunur [20].

Günümüzde bilinen 100.000' den fazla fosfor bileşiği mevcuttur. Bunların büyük çoğunluğu kovalent karakter göstermektedir. İyonik bileşikler ise (örneğin Na₃P) P atomundan P³⁻ iyonuna dönüşebilmek için yüksek enerjiye ihtiyaç duyduğundan dolayı oldukça azdır [20].

Yer kabuğunda bulunan en önemli ve temel fosfat minerali "apatit" tir. Apatit Ca₅(PO₄)₃X (X=F, Cl, OH, CO₃²⁻) genel formülüne sahip bileşiklerdir. Bu genel formüldeki F⁻, Cl⁻, OH⁻ ve CO₃²⁻ iyonlarının değişimi ile oluşan bileşikler de florapatit, klorapatit, hidroksil apatit ve karbonat apatit şeklinde isimlendirilir [21].

Yeterli saflık ve miktarda fosfatlı mineraller içeren kayalara "fosfat" veya "fosfat kayası" denir. Fosfat kayaları, içindeki P₂O₅ yüzdesinin değerine göre sınıflandırılır. Bu değer % 4 - % 42 arasında değişmektedir; ancak % 20 ve üzerinde P₂O₅ içeren kayalara "fosfat kayaları" denilmektedir [21].

Fosfat yapısında genellikle 2 tür grup vardır. Bunlar; nispeten basit PO₄ tetrahedral grubu ve doğrusal olmayan P-O-P bağına sahip iki çarpık tetrahedral PO₄' ten oluşan kompleks yapıdaki P₂O₇ grubudur [22]. Fosfat bileşiklerini genel olarak 4 ayrı sınıfta toplamak mümkündür [23].

- i) Monofosfatlar
- ii) Kondenze fosfatlar (yoğun fosfor içeren fosfatlı bileşikler)
- iii) İlave anyon grubu içeren fosfatlar
- iv) Heteropolifosfatlar

Fosfatlar, her bir fosfor atomunun tetrahedralin köşelerinde bulunan dört oksijen atomu tarafından çevrenmesiyle oluşan fosfor bileşikleridir [24]. Diğer bir ifade ile fosfat, basit $(PO_4)^{-3}$, ten, halka ve zincir anyonlarından, sonsuz ağlara kadar uzanan pentavalent fosforun oksidasyonunu ifade eder [25].

Fosfatların ilk kullanım yerleri gübreler, kabartma tozları ve ipek beyazlatıcılarıdır. Hem disodyum fosfat hem de trisodyum fosfat tedavi edici olarak kullanılmıştır. Birçok diş macunu genellikle, bir parlatma maddesi olan dikalsiyum fosfat dihidrat içerir. Seramik endüstrisinde, temizleyicilerde ve deterjan endüstrisinde fosfat bileşikleri çok önemlidir [24].

Son yıllarda, özellikle ortofosfatlar, pirofosfatlar ve trifosfatlar gibi fosfatik metal bileşiklerinin, moleküler elek özellikleri, anorganik ve organik işlemlerde iyon değiştirici ve katalizör olarak kullanılabilmesi nedeni ile teknolojik ve endüstriyel önemi giderek artmaktadır [23].

Fosfatlar, madeni ve organik kökenlidirler ya da sanayi ürünüdürler. Dünya üzerinde birçok sahada kullanılma fırsatı bulan fosfatın gün geçtikçe önemi artmaktadır. Fosfat, başlıca gübre sanayi (% 90) ve kimya sanayinde (% 10) kullanılmaktadır [20].

Son zamanlarda $(PO_4)^{-3}$ ve $(P_2O_7)^{-4}$ türleri gibi fosfat anyonları ile oluşturulan bileşiklere önemli ölçüde ilgi duyulmaktadır. Gelişmiş lityum iyon hücrelerinde pozitif elektrot malzemeleri olarak kullanılabilen ilave bileşikler sınıfına girerler. Ayrıca, fosfat yapısına dayanan lityum iyon oksit iletkenleri; düşük maliyet, güvenlik, çevresellik, stabilite ve düşük toksisite gibi bazı avantajlar sağlamaktadırlar [26].

Açık gözenekli yapılara ve büyük birim hücrelere sahip geçiş metal fosfatlar, heterojen katalizörler, serbest materyaller ve iyon değiştiriciler gibi potansiyel uygulamalar için dikkat çekmişlerdir. Geçiş metali taşıyan fosfatlar Fe^{+3} ve Ni^{+2} , nin spektroskopik özelliklerini araştırmak için kullanılmışlardır [27].

Mikro gözenekli kristal yapıda olan alümina fosfatların 1980' lerde keşfedilmesinden bu yana zengin yapısal kimyası ile kataliz, biyoloji, optik ve elektromanyetik fonksiyonlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle yeni açık yapı geçiş metali fosfatlarının sentezine yönelik çalışmalar yapılmıştır [28].

Bu bağlamda fosfat grubu $(\text{PO}_4)^{-3}$ tarihsel olarak yeni yapılar elde etmek için en verimli antioksidanlardan biri olmuştur. Bu malzemeler arasında vanadyum fosfatlar ve demir fosfatlar başlıca pozisyonlarda yer almaktadır. Bu sistemlerle ilgilenen bir dizi çalışma, önemli bir yapısal ve bilişimsel çeşitliliği kanıtlamıştır. Yakın zamanda, fosfat grubuyla yakından ilişkili olan fosfil grubunun $(\text{HPO}_3)^{-2}$ iskelet yapısının temel bir yapı birimi olarak dahil edilebileceği anlaşılmıştır [28].

Katmanlı geçiş metal oksitleri LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) ile karşılaştırıldığında güçlü P-O bağları 3 boyutlu sağlam yapısı ile $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_z$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{V}$) lityum geçiş metali fosfatları hem dinamik hem de termal kararlılıkları nedeniyle elektrikli araçlarda (EVS) ve hibrid araçlarda (HEV) güvenlik performans ihtiyacını karşılamaktadırlar [29].

Metal fosfatlardaki çeşitlilik, düzeneklerindeki çeşitlilikten, koordine edilebilecekleri çok sayıda katyondan ve ek anyon veya moleküllerinin varlığından kaynaklanır. Bu malzemeler iyon değiştiriciler, hızlı iyon iletkenler ve katalizörler olarak kullanılmışlardır. Fosfat anyonlar UV görünür bölgesinde metal ememez. Bu nedenle gözlükler, fosforlar, doğrusal olmayan optik malzemeler ve lazer materyalleri gibi optik materyaller olarak kullanım alanı bulurlar [25]. Olivin yapı ile kristalleşen orto fosfatlar ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) ve NASICON tipi yapılarla $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{V}$) izo yapıları üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır [26].

LiFePO_4 yüksek termal stabiliye sahiptir. Ancak redoks potansiyeli nispeten düşüktür [30]. Katı hal sentezi, hidrotermal sentez, sol-jel yöntemi mekanik ve spray-drying gibi yöntemler kullanılarak elde edilebilmektedir. Ekonomik ve çabuk düzenlenebilir olması avantaj sağlamaktadır [31].

Lityum geçiş metali fosfatları ailesinde monoklinik $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ yüksek teorik kapasitesi (197 mAh g^{-1}) nedeniyle tüm üç lityum iyonunun geri dönüşümlü olarak alınabildiğinden büyük ilgi görmüştür. Ayrıca benzersiz NASICON yapısı, 3 boyutlu bir çerçeve ve lityum iyonları transferi için geniş bir ara boşluk alanı sağlar. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ' ın yüksek teorik kapasitesi, lityum iyonları difüzyon katsayısı ve uygun çalışma voltajı nedeniyle ümit vaat eden bir katot malzemesi olduğuna inanılmaktadır [32].

1.4 Oksitler ve Özellikleri

Elementlerin oksijen ile yaptıkları bileşiklere oksit denir. Oksit iyonu çok küçük boyutlu ve yüksek şarjı nedeniyle çok güçlü bir temel anyondur [33]. Oksitlerde oksijenin değeri $-1/2$, -1 veya -2 ' dir. Oksijenin tek pozitif (+2) değeri aldığı OF_2 bileşiği oksit olarak kabul edilmez [34]. Oksitleri metal ve ametal elementleri oluşturur. Metal oksitleri genel olarak iyon bileşimidir ve bazdır. Bazı metal oksitleri ve metali oksitleri amfoterdir. Ametal oksitleri ortaklaşım bileşiktir ve genellikle asidiktir. Soygazlar (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) ve halojenler (F, Cl, Br, I) oksitleri oluşturmazlar [35].

Oksitler göreceli olarak sert ve yoğun minerallerdir. Bu mineraller manyatik ve paramanyatik kayacıklarda eser, sedimentlerde ise dirençli kırıntılar olarak bulunurlar. Oksit mineralleri, oksijenin bir veya birden fazla metal ile bağlandığı doğal bileşikleridir. X_2 , XO , X_2O_3 gibi tipleri vardır. Oksitler içinde hematit, magnetit, kromit, pirolusit, ramanecit, manganit, kassiterit, uranit nit ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Oksitler genellikle kuvvetli iyonik bağlantılıdır. Oksitler renkli bileşikler içerebilirler. Oksit çeşitleri; asidik oksit, bazik oksit, nötr oksit, amfoter oksit, bileşik oksit şeklindedir [35,36].

Katı hal kimyası ve malzeme biliminin ana konuları arasında oksitlerin fiziği ve kimyası bulunmaktadır. Gerçekten de oksitler, dünyamıza büyük ekonomik etkileri olan en bol bileşiklerdir. Fiziksel özellikleri, çeşitli sistemlerin elektronik bant yapısının incelemesini gerçekleştiren John Goodenough gibi bazı yazarlar tarafından geniş çapta incelenmiştir [37].

Oksit kristalleri, lazer kazanımı ve hafif doygun absorpsiyon gibi çeşitli optik uygulamalara hizmet eden metal iyonları için konakçı olarak kullanılır. Oksit kristallerindeki oksijen difüzyonu da renk merkezleriyle ilişkili ve aynı zamanda yerleşik metal iyonlarının dönüşümlerini değerlendirmeye ilgilidir. Son zamanlarda metal ilaveli iyonik halindeki oksit kristallerindeki oksijen difüzyonunun ve dinamik değişimler altında iletim türünün etkisine dair bir takım çalışmalar yapılmıştır [38].

1.4.1 Metal Oksitler

Oksitlerin çeşitli formlarını oluşturan metal oksitler; kimya, fizik, elektronik ve malzeme bilimi gibi bilim ve teknoloji alanlarında önemli yer tutmaktadır. Metalik, yarı iletken ve iletken özellik sergileyen elektronik yapısı ile de yapısal geometrilerinin oluşturulmasında oldukça önemli yer teşkil etmektedir. Son yıllarda metal oksit malzemeler teknolojik uygulamalarda, elektronik, kimyasal sensörlerde, mikroelektronik devrelerde, piezoelektrik çeviricilerde, ışık yayan diyotlarda, fotovoltaik güneş pillerinde, saydam elektrotlarda ve korozyona karşı yüzeylerin pasifleştirilmesi için kullanılmaktadır [39].

Metal oksit katalizörleri çok sayıda uygulamaya sahiptir. Oksitler, ticari açıdan dönüşümü veya seçiciliği düşük olan birçok önemli reaksiyonu kataliz eder [40].

Geçiş metali oksitleri, katıhal ve malzeme biliminin tüm yönlerini kapsayan, onları çok yönlü malzeme sınıfı yapan benzersiz özellikler sergilemektedirler [41]. Metal oksitleri, benzersiz optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı çeşitli bilim alanlarında yaygın olarak çalışılmaktadır. Güvenli ve çevreye zarar vermeyen süreçlerle kolay bir şekilde sentezlenebilirler [42].

Metal oksitler caziptir. Çünkü genellikle depolamak ve enerji vermek için birden fazla elektron transferi ile kimyasal dönüşümlere dayanırlar. Bu da grafitinkinden çok daha yüksek kapasitelere sahip olmalarını sağlar [43].

Karışık metal oksitleri; lityum iyon pilleri, elektrokataliz ve süperkapasitörler de dahil olmak üzere enerji depolama cihazları için elektrot malzemeleri olarak büyük ilgi görmektedir. Karmaşık kimyasal bileşimleri ve farklı metallerin sinerjik etkileri nedeniyle dikkate değer elektrokimyasal özellik gösterirler. Dahası, katyonlar arasındaki elektron transferi için çoklu valansların ve nispeten düşük aktivasyon enerjisinin varlığı, onlara iyi elektrik iletkenliği sağlar. Son zamanlarda vanadyum bazlı geçiş metal oksitleri hem anot hem de katot materyalleri için oldukça ilgi çekmektedir [44].

Geçiş metal oksitleri, esas olarak çoklu oksidasyon basamaklarından dolayı pseudo kapasitör materyaller olarak kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Bir geçiş metal oksidi olan RuO₂ psödokapasitörler için çok önemli bir malzemedir. Ancak,

pahalı ve toksiktir. Yani süperkapasitörler için alternatif ucuz malzemeleri keşfetmek önem taşımaktadır [45-47].

Şimdiye kadar süper kapasitörlerdeki elektrot malzemeleri olarak Ni, Co ve Mn gibi pek çok ucuz malzeme araştırılmıştır. Co_3O_4 , NiO ve MoO_3 gibi geçiş metali oksitleri umut vaat eden pseudo kapasitör elektrot malzemeleri olarak kabul edilmiştir [48]. Bu malzemelerin kullanımı süper kapasitif elektrotların maliyetini azaltabilir. Fakat daha uzun çevrim ömürleri ve daha yüksek kapasiteye sahip elektrot malzemeleri gereklidir [45].

Geçiş metali oksitleri arasında karışık metal oksitler ve ikili metal oksitler, çoklu redoks reaksiyonlarına imkan veren çoklu oksidasyon basamaklarına sahiptir. İkili metal oksitlerden olan MnMoO_4 ve CoMoO_4 nano yapıları zengin redoks reaksiyonları ve yüksek spesifik kapasitans sağlayan çoklu oksidasyon basamaklarına sahiptirler [48,49]. Tek bileşenli metal oksitlere göre daha iyi süper kapasite performansı sergiledikleri gözlenmiştir. Bunlar pseudo kapasitörler için en umut verici elektrot malzemeleri olarak görülmektedir [45].

1970 yılında, lityum metalinin enerji uygulamalarında kullanımına ait avantajlar ortaya çıktıktan sonra 1972' de Exxon ilk defa TiS_2 yapısında katot üreterek (lityum metali anot olarak kullanıldı) lityum pilini üretmiştir. 1980' de katmanlı yapıdaki sülfür içeren katot malzemelerinin uzun çevrimler boyunca kararlı kalmadığı anlaşılmıştır. Goodenough ve arkadaşları da alternatif malzeme olarak metal oksitlerin katot olarak kullanılmasını önermişlerdir [50].

Tekrar şarj edilebilen lityum iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi enerjiyi üretmek ve depolamaktan birincil derece sorumlu üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar; anot, katot ve elektrolit olarak sıralanabilir. Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak görev alır. Pozitif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden (LiMO_x) oluşurlar [50].

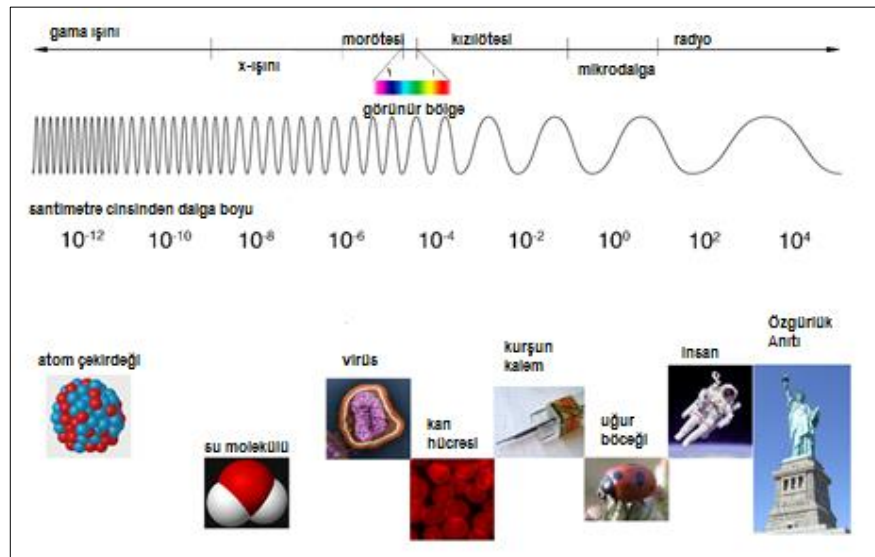
Lityum iyon bataryaların performansı esas olarak elektrot malzemelerinin, özellikle de katot malzemelerinin özellikleriyle belirlenir. Bu nedenle, daha yüksek kapasitelere ve stabiliteye sahip olan gelişmiş katot materyallerine acilen ihtiyaç duyulmaktadır [51].

Katı bir çözelti olarak Li_2MnO_3 veya katmanlı LiTMO_2 (TM= Mn, Co, Ni) bir mono kompozit olarak lityum açısından zengin ve katmanlı oksitlerin lityum iyon bataryalar için gelecek vaat eden katot malzemeleri olduklarına inanılmaktadır. Düşük maliyetli olmaları ve yüksek özgül kapasiteye (250 mAh^{-1}) sahip olmaları avantaj sağlamaktadır [51].

1.5 Mikrodalga Enerji Yöntemi İle Sentez

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrum bölgesinde, kızılötesi radyasyon ve radyo dalgaları arasında yer almaktadır. Daha spesifik olarak; 300 ile 0,3 GHz arasındaki frekanslara karşılık gelen veya 0,001 ile 1 m arasında dalga boyuna sahip dalgalar olarak tanımlanırlar. Mikrodalga bant, telekomünikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kullanımları korumak için endüstriyel, araştırma, tıbbi ve evsel ekipmanların dalga boyları hem ulusal hem de uluslararası düzeyde düzenlenir. Bu nedenle, ülkelerinde çoğunda ana çalışma frekansı $2,450 (+/- 0,050) \text{ GHz}$ dir [52].

Uzun dalga boyuna karşılık gelen ve mikrodalga bölgesinin başlangıcını oluşturan dalgalar, bir mikrodalga fırınında bulunan yiyeceklerimizi ısıtan dalgalardır. Metaller tarafından bu ışınlar yansıtılır ve cam, kağıt ve plastikten geçerler. Bu dalgalar, maddeleri oluşturan atom ve moleküllerle etkileşerek onların hareketlerinde meydana getirdikleri sürtünme nedeniyle ortaya ısı enerjisinin çıkmasına neden olmaktadır. Bu şekilde de mikrodalgaya maruz kalan maddeler ısınmaktadır [53].



Şekil 1.1: Elektromanyetik spektrum [54].

Mikrodalgalar; görünür, ultraviyole ya da infrared ışıklar gibi diğer elektromanyetik enerji şekillerinden daha yüksek dalga boyları ile daha düşük enerji miktarlarına sahiptirler [55,56]. Elektronik devrelerde elektronların hızlandırılmasıyla elde edilirler. Vakum tüpleri ile yüksek güce sahip mikrodalgalar üretilmektedir. Elektronik devrelerdeki elektromanyetik yayılımın elektrik enerjisi dönüşüm verimliliğinin yüksek olması ve bu devrelerin kolay kontrol edilebilmesi nedeniyle mikrodalga ısıtma uygulamalarında mikrodalga magnetron veya klystron üreticisi olarak kullanılırlar [57].

Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı 1970' lerin sonunda başlarken, organik kimyada kullanılması 1980' li yıllardan sonra mümkün olmuştur. Kimyasal sentezlerde mikrodalganın ilk denemesi 1986 yılında Robert Gedge, George Majetich ve Raymond Giuere tarafından gerçekleştirilmiştir [58]. Gedge ve ark. ile Guiere ve ark. "mikrodalga kimyası" nı oluşturarak mikrodalga uygulamalarına ilişkin yayınlar başlatmışlardır. Gedge ve ark. mikrodalga ısıtma altında reaksiyon zamanındaki düşüşleri ortaya koymuşlardır [59].

Mikrodalgaların deneysel çalışmalarında, mikrodalga devreleri oluşturulmaktadır. Bir mikrodalga güç kaynağı, jeneratörden bir aplikatöre veren ve aplikatörden mikrodalgalar üreten iletim hattına sahiptir. Mikrodalga uygulayıcı, mikrodalgaların malzemeye verimli bir şekilde yerleştiği araçlardır. Materyaller, devrede aplikatör olan kısımda ışığa maruz bırakılırlar. Materyal tarafından enerjinin hepsi emildiğinde işlem sona ermiş olur. Sürekli veya kesikli dalgalar aracılığıyla elektrik alan materyele iletilmiş olur [60].

Dielektrik ısıtma, yüksek frekanslı elektromanyetik radyasyon, radyo ve mikrodalga frekans dalgalarıyla ısıtmayı ifade eder [52]. Mikrodalga dielektrik ısıtma, elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürmek için kutupsal bileşiklerin içsel potansiyelini kullanır ve burada kimyasal reaksiyonları sürdürür. Konveksiyonel ısıtmaya zıt olarak bu yöntem radyan ısı içermez ve aslında malzemelerin ısıtma işlemini daha hacimsel hale getiren ve dolayısıyla daha hızlı ve seçici olan enerjiyi emer ve dağıtır. Mikrodalgaların bu özelliği zayıf ısı iletken işlenmesi için çok önemlidir [61].

Mikrodalga enerjisi elektromanyetik alan ile moleküler etkileşim yoluyla doğrudan malzemeye iletilir. Mikrodalga ısıtma, elektromanyetik enerjinin termal enerjiye aktarılmasıdır. Isı transferinden ziyade enerji dönüşümüdür. Mikrodalgalar malzemeye nüfus edebileceği ve enerji sağlayabileceği için hacimsel ısıtma ile sonuçlanan malzemenin hacmi boyunca ısı üretilir. Bu nedenle kalın malzemelerin hızlı ve eşit şekilde ısıtılmasını sağlamak mümkündür [62].

Mikrodalga ısıtma tekniği elektrik, dielektrik ve manyetik özelliklerine göre absorblanan enerjiyi ısıya dönüştürebilen, mikrodalga malzemelerden elektromanyetik enerji transferine dayanan eşsiz karakteristiğinin bir sonucu olarak diğer ısıtma tekniklerinden temel olarak farklıdır. Bu özel ısıtma mekanizması son 30 yılda kimya biliminin yanı sıra malzeme biliminin çoğunda yanma sentezini de içeren pek çok avantajlar sağlamıştır [63].

Mikrodalga destekli sentez, koordinasyon kimyasında çok yararlı bir araç olarak sunulmuştur. Mikrodalga radyasyonunun desteklediği sentezin yeni yapısal polinükleer geçiş metali komplekslerinin elde edilmesi için mükemmel bir araç olduğu kanıtlanmıştır. Mikrodalga reaktör, reaktiflerin çözücü moleküllerinin mikrodalga radyasyonu tarafından ısıtılmasıyla oluşan yüksek sıcaklık ve basınca izin vererek reaksiyonların gerçekleştiği eşsiz bir ortam sunar. Elbette tüm maddeler mikrodalgalar tarafından ısıtmaya yatkın değildir. Bir dipolar moment gereklidir. Bu nedenle reaksiyon sisteminde mevcut türlerin sadece bazıları ısıtılabilir [64].

Son yıllarda inorganik bileşiklerin sentezi için mikrodalgaların kullanılması büyük önem kazanmıştır. Metot, geleneksel yollara göre birçok avantaj sunmaktadır [65]. Geleneksel yöntemler kimyasal reaksiyonlar, bir dış ısıtma kaynağının kullanıldığı “kondüktif ısıtma” yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, malzemenin yüzeyi önce ısınır ardından ısı içeri doğru hareket eder. Mikrodalga ısıtmada ise önce malzeme içinde ısı üretir daha sonra tüm hacmi ısıtır. Kabı ısıtmadan bütün maddeyi eş olarak ısıtırlar. Mikrodalga ısıtmanın, geleneksel yöntemlere göre avantajlarını aşağıdaki gibidir [65-69].

- Geliştirilmiş difüzyon işlemleri,
- Düşük enerji tüketimi,
- Çok hızlı ısıtma,
- Önemli ölçüde azalmış işlem süreleri,

- Azaltılmış sinterlenme sıcaklıkları,
- Geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özellikler,
- Basitlik,
- Daha düşük çevresel etkiler,

Bunların en önemlileri çok kısa reaksiyon süreleri ve enerji ekonomisidir. Reaksiyonların çabukluğu, metastabil fazların tutulması için mükemmel bir durum sunar. Ayrıca mikrodalga yöntemi çok temizdir ve kirletici değildir [65].

Üretilecek bir malzeme mikrodalga enerjisinin elektrik alanı ile etkileşime girdiğinde, iletken bir malzemede elektronlar elektrik alanına tepki olarak serbestçe hareket ederler ve bir elektrik akımı oluşur. Malzeme süperiletken olmadığı sürece, elektronların akışı malzemeyi rezistanslı ısıtma yoluyla ısıtır. Rezistif ısıtma, set üstü ocaklar gibi tipik bir elektrikli ısıtma materyalinde kullanılan işlemdir. Bir izolatörde elektronlar serbestçe akmazlar. Fakat indüklenmiş veya kalıcı dipollerin yeniden yönelimleri veya değişimleri ısınmaya yol açabilir. Mikrodalgalar ısıtılan nesne ile direk olarak etkileşime girmektedirler. Bu etkileşim, nesnenin kimyasal özellikleri ile ilgilidir [56].

Mikrodalga uygulamalarının geniş kullanımı ilk kez radar, televizyon ve uydu alanlarında olmuştur. İkinci uygulama ise farklı malzemelerin mikrodalga ile ısıtılması olmuştur. Isıtma için en yaygın frekans 915 MHz ve 2,45 GHz' dir. Bunlarla sırasıyla elektrik enerjisini yaklaşık % 85 ve % 50 ısıya dönüştürülebilmektedir [70].

Mikrodalga enerji alanında yapılan ilerlemeler çeşitli alanlarda uygulamalara yol açmıştır. Uzaktan algılama, navigasyon, elektron paramanyetik rezonans spektrokopi, iletişim, gıda ileme, ahşap, kurutma, kauçuk, vulkazinasyon, tıbbi terapi, polimerler ve ilgili endüstrilerde yer bulmuştur. Toz formundaki tüm metalik malzemelerin oda sıcaklığında mikrodalga absorbladığı kanıtlanmıştır. Mikrodalgaların son uygulaması sinterleme, birleştirme ve eritme gibi metalik malzemelerin işlenmesi alanında olmuştur [71,72].

1.6 Yüksek Sıcaklık Katı Hal Sentez Yöntemi

Çözücü kullanılmayan kimyasal reaksiyon olan katı hal reaksiyonlarına kuru ortam reaksiyonları veya çözücsüz reaksiyonları adı da verilmektedir. Yüksek

sıcaklık katı hal sentez ürünleri, başlangıç maddesi olarak kullanılacak bileşiklerin uygun mol oranlarında tartılıp, havanda homojenize edilerek, uygun miktardaki karışımın krozelere yerleştirilmesi ve hazırlanan homojen karışımın yüksek sıcaklık fırınlarında katı-katı olarak kimyasal tepkimeye girmesi için belli süreyle ısıtılması ile elde edilmektedir [73-75].

Genellikle ekzotermik reaksiyon olan katı-hal reaksiyonları giriş kimyasalları ve ürünler arasındaki serbest enerjinin farklı olmasından meydana gelir. Katı-hal sentezi diğer geleneksel metotlarla elde edilmesi güç olan maddelerin sentezinde kullanılan en etkili yöntemlerden biridir [73-75].

Katı hal olmayan reaksiyonlarda, reaksiyon ajanı (reaktan), reaksiyon başlamadan önce çözücü içinde yer alır. Bu reaktanlar, yeni madde formu oluşturmak için reaksiyon verirler. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürünün çözücüden uzaklaştırılması gereklidir. Katı hal reaksiyonları ise reaktanın kimyasal olarak çözücü olmadan reaksiyona girmesine olanak tanır [76].

Yüksek sıcaklık sentezleri reaktanlar boyunca iyonların difüzyonuna dayanan yöntem olan seramik yöntemine alternatif bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Bu nedenle uniform ürün elde etmek gerektiğinde tekrarlanan ısıtma ve uzun süreli öğütme yapılmalıdır. Yüksek sıcaklık sentezleri, oldukça yüksek ısı ekzotermik ($\Delta H < -170 \text{ kJmol}^{-1}$) reaksiyonlardır ve aynı zamanda kendiliğinden üretilen yüksek reaksiyon sıcaklığını sürdüren patlayıcı reaksiyonlardır. Ayrıca yüksek sıcaklık sentezleri, boritler, nitritler, oksitler, silisitler, intermetalikler ve seramikler gibi birçok ısıya dayanıklı maddenin hazırlanmasında kullanılmaktadır [76].

Yaygın kullanımına rağmen yüksek sıcaklık katı hal sentez yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Genellikle 500-2000 °C aralığında yüksek sıcaklık ihtiyacı nedeniyle yüksek enerji tüketimi söz konusudur. Bunun nedeni ikili iyonik bileşiklerin, iyonun boyutuna ve yüküne göre 4' den 12' ye kadar değişen yüksek koordinasyon numaralarına sahip olmasından dolayı örgü enerjisini karşılamanın çok zor olmasıdır. Ayrıca böyle yüksek sıcaklıklarda sıcaklığın tam olarak kontrolünün sağlanmasından dolayı bileşik kararsız olabilir ya da bozunabilir [77].

1.7 X- Işınları ve Teorisi

Günümüz görüntüleme yöntemlerinin temelini oluşturan ve tıp biliminde yeni bir çağ açan X-ışınları, 1895 yılında Alman Fizik Profesörü Wilhelm Conrad Röntgen tarafından keşfedilmiş olup, W. C. Röntgen 1912 yılında Nobel Fizik Ödülüne de layık görülmüştür. Röntgen' in X-ışınlarını keşfi, bilim çevresinde çok büyük yankılar uyandırırken yeni gelişmelere de önderlik etmiştir [78,79].

Elektromanyetik spektrumda X-ışınları ya da Röntgen ışınları olarak geçen bu ışınlar, 0,125 ile 125 keV enerji aralığında veya buna karşılık gelen 10 ile 0,01 nm dalga boyu aralığında olan elektromanyetik dalga veya foton demetidir. X-ışınlarının dalga boyları görünür ışığın dalga boyundan yaklaşık bin kat daha küçük olması nedeniyle foton enerjileri de çok büyüktür. 30 ile 30.000 Hz (1015 hertz) aralığındaki titreşim sayısı aralığına eşdeğerdir. Elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınları arasında yer alırlar [80,81].

X-ışınları, çok kısa dalga boylarına sahip olduklarından, enerjileri ve dolayısıyla giricilik dereceleri oldukça büyük elektromanyetik dalgalardır. Başka bir ifadeyle saydam olmayan ortamlardan geçerler. X-ışınları, görünür ışıktan farklı olarak gözle görünmezler. Tüm elektromanyetik ışınlar gibi yüksüzdürler ve bu nedenle elektromanyetik alan tarafından saptırılamazlar. Fakat kristalden yansıtılarak spektrumu elde edilebilir. X-ışınları kimyasal etkiye sahip ışınlardır. Bu nedenle canlı hücrelerde mutasyona, doku yapısının bozulmasına neden olabilir, üreme ve kan hücrelerini etkileyebilirler. Suda iyonlaşma ile serbest radikaller oluştururlar [82,83].

1.8 X-Işınlarının Oluşumu

İki elektrot arasında yüksek bir voltaj uygulandığında, yeterli kinetik enerjiye sahip yüksek hızlı elektronlar, katottan geçerek anotla (metalik hedef) karşılaşır. Elektronlar çok hızlı yavaşlar ve kinetik enerjiyi kaybederler. Aşağı inen patenler (kinetik enerji yöntemlerini kaybederek) değişken elektronlara sahip olduğundan, çeşitli dalga boylarında sürekli X-ışınları üretilir [84].

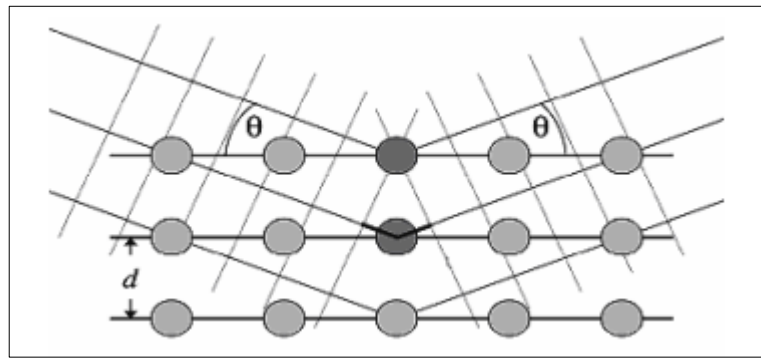
Hızlı hareket eden elektronlar, katı bir hedefe çarptığında ve kinetik enerjileri ışımaya dönüştürüldüğünde X-ışını üretirler. Yayılan ışımanın dalga boyu elektronların enerjisine bağlıdır. Dalga boyları küçük, ancak nüfuz edebilme özelliği

yüksek olan X-ışınlarına “sert X-ışını” denir. Dalga boyları büyük, ancak nüfus edebilme özelliği az olan X-ışınlarına ise “yumuşak X-ışını” denir. 0.5-2.5 Å aralığı olan X-ışını (yumuşak) kristalografide kullanılırken, 0.5-1 Å aralığında (sert) dalga boyu olan X-ışınları ise radyolojide kullanılmaktadır [85].

1.8.1 X-ışınları Kırınımı (XRD)

Alman Fizikçi Max van Laue ilk kez X-ışınlarını bir kristal üzerine düşürerek kristalin incelenmesini yapmıştır. Laue ve ekibi bir kristalin X-ışınları demeti önüne tutulduğunda kırınımına uğrayan ışınların arkadaki bir film üzerinde bir dizi karanlık nokta oluşturduğunu keşfetmişlerdir. Fakat bu karanlık noktaları hangi atom düzleminin ve dalga boyunun oluşturduğunu bulamamışlardır. Bu konuya İngiliz Fizikçi Sir Lawrence Bragg çözüm getirmiş ve kendi adını alan Bragg Yasası ile anılan yasada kristallerdeki atom düzlemleri arasındaki uzaklık ile bu düzlemlerin X-ışınlarını en şiddetli biçimde yansıtmasını sağlayan geliş açılarları arasındaki ilişkiyi ortaya koymuştur [85].

X-ışınları, madde üzerine düşürüldüğü zaman yapı içerisindeki her bir iyon veya atomun sahip olduğu elektronlar tarafından saçıldığı gözlemlenmiştir. “ $n\lambda=2d\sin\theta$ ” denkleminde d, set tabakaları (h,k,l) aralarındaki uzaklığı, θ , düzlem ile X-ışınları arasındaki açıyı ifade etmektedir [85].



Şekil 1.2: Bir kristalde X-ışını kırınımı.

Genel olarak, dalgalar bir engel ile karşılaştıklarında kırınım meydana gelir. Ortaya çıkan kırınım modeli engel hakkında bilgi verir. XRD durumunda engeller, katı içindeki atomların elektronlarıdır. Elektronların düzenlenmesi periyodik ise, rastgele

elektron düzenlemesi durumunda, kırınım yoğunluğu beyaz gürültü olduğu yerlerde yapıcı girişim meydana gelir. Elektronların periyodik olarak düzenlenmesi, genellikle elektronların bağlı olduğu atomların periyodik olarak sıralanması halinde ortaya çıkar [86].

Bir düzlem aynadan yansıyan bir ışın gibi bir X-ışını yansıması için düz ve yatay bir düzlem düşünülebilir. Gelen ve yansıyan ışınlar düzleme dik bir yüzey içinde uzanırlar. Gelen ve yansıyan açılar eşittirler. Yansıma, düzlem aynadaki yansıma gibi olduğundan, radyasyonun çoğu geçirilir, sadece çok küçük bir oranı yansıtılır. Kristallerde böyle düzlemlerin d aralıklarıyla sıralandığı varsayılır. Bir X-ışını demeti kristale geldiğinde düzlemlerden farklı doğrultularda yansıma yapar ve belli koşullar dışında birbirlerinin etkilerini azaltırlar. Kristali tanıttacak olan kırınım deseninin olması için yansıma ışınlarının yapıcı girişim yapması gerekir [85].

1.9 Çalışmanın Amacı

Günümüzde; bilgisayar, telefon, MP3 çalar, radyo, televizyon vs. teknolojik aletler oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu cihazların kullanımında uzun süreli ve etkin olarak kullanılabilen bir enerji kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır. Lityum iyon piller, diğer ikincil pillerle (gümüş-çinko, nikel-çinko, nikel-hidrojen) karşılaştırıldığında daha avantajlıdırlar. Uzun raf ömrüne sahiptirler. Çabuk şarj olurlar. Yüksek güç verimi ve yüksek spesifik enerjileri vardır. Lityum iyon piller, diğer ikincil pillere oranla çok daha hafiftirler. Küçük ve taşınabilirlerdir. Hafıza etkileri yoktur. Lityum iyon pili şarj etmek için, tam olarak boşalmalarını beklemek gerekmez. Yine aynı nedenden dolayı şarjı yarıda kesmek pil için olumsuz etki yaratmaz. Diğer pillere göre daha avantajlı olmalarından dolayı, lityum iyon piller enerji kaynağı olarak yaygın biçimde kullanılmaktadırlar. Gelecekte petrol kaynaklarının tükenmesi beklendiğinden, elektrikli araçların yaygınlaştırılmasına çalışılmaktadır. Elektrikli araç sistemlerinde, en önemli problemlerin başında gelen elektrik enerjisinin depolanması konusunda lityum iyon pillere önemli bir görev düşmektedir.

Bu çalışmada, endüstriyel ve teknolojik önemi olan lityum iyon pillerin katot malzemesi olan lityum-metal-fosfat ve lityum-metal-oksit bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, mikrodalga enerji sentez yöntemi ve yüksek sıcaklık katı-

hal sentezi kullanılmıştır. Literatüre kazandırılacak yeni tip malzemelerin karakterizasyonu için X-ışınları Toz Difraktometresi (XRD) ve Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrofotometresi kullanılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak, belirli sitokiyometrik oranlarda LiNO_3 , V_2O_5 , NH_4VO_3 , M_2O_3 (M:Cr, Fe), MnO_2 , MoO_3 , PbO , $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M: Co, Ni), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (M: Cr, Fe), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşikler analitik saflıkta olup Merck, Fluka, Carlo Erba ve Riedel firmalarından temin edilmiştir.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Mikrodalga enerji yöntemiyle yapılan yapılan sentezlerde Arçelik MD2 model, 2,45 GHz ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık katı-hal sentezleri Barnstead/Thermolyne 47900 model kül fırınında gerçekleştirilmiştir. X- ışınları kırınım çekimleri, $\text{Cu K}\alpha=1,54056 \text{ \AA}$, 30 mA, 45 kV radyasyonunda PANalytic X'Pert PRO marka X- ışınları difraktometresi ile yapılmıştır. IR spektrumları, Perkin Elmer BXII model Fourier Transform Infrared spektrometresiyle $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilmiştir.

2.3 Deneysel Yöntemler

2.3.1 Mikrodalga Enerji Sentez Yöntemi

Başlangıç maddeleri, belirli sitokiyometrik oranlarda tartılarak, agat havanda homojenize edilmiştir. Homojenize edilen karışımlar krozeyle alınarak, 400 W ve 800 W güç değerlerinde 10 dakika süre ile mikrodalga ışınına maruz bırakılmışlardır. Elde edilen ürünler havanda öğütülerek, X-ışınları toz kırınımı desenlerinin ve IR spektrumlarının alınması için desikatörde saklanmıştır. Mikrodalga enerji sentez yöntemi kullanılarak yapılan bütün deneylerde aynı işlemler tekrarlanmıştır.

2.3.2 Katı-Hal Sentez Yöntemi

Başlangıç maddeleri, belirli stokiyometrik oranlarda tartılarak agat havanda homojenize edilmiştir. Homojenize edilen karışımlar krozeeye alınarak 400 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile kül fırınında bekletilmişlerdir. Tamamen soğuyan karışımlar tekrar homojenize edilerek 1 saat daha kül fırınında bekletilmişlerdir. Elde edilen ürünler agat havanda öğütülerek X-ışınları toz kırınım desenlerinin ve IR spektrumlarının alınması için desikatörde saklanmıştır. Katı-hal sentez yöntemiyle yapılan bütün deneylerde aynı işlemler uygulanmıştır.

3. BULGULAR

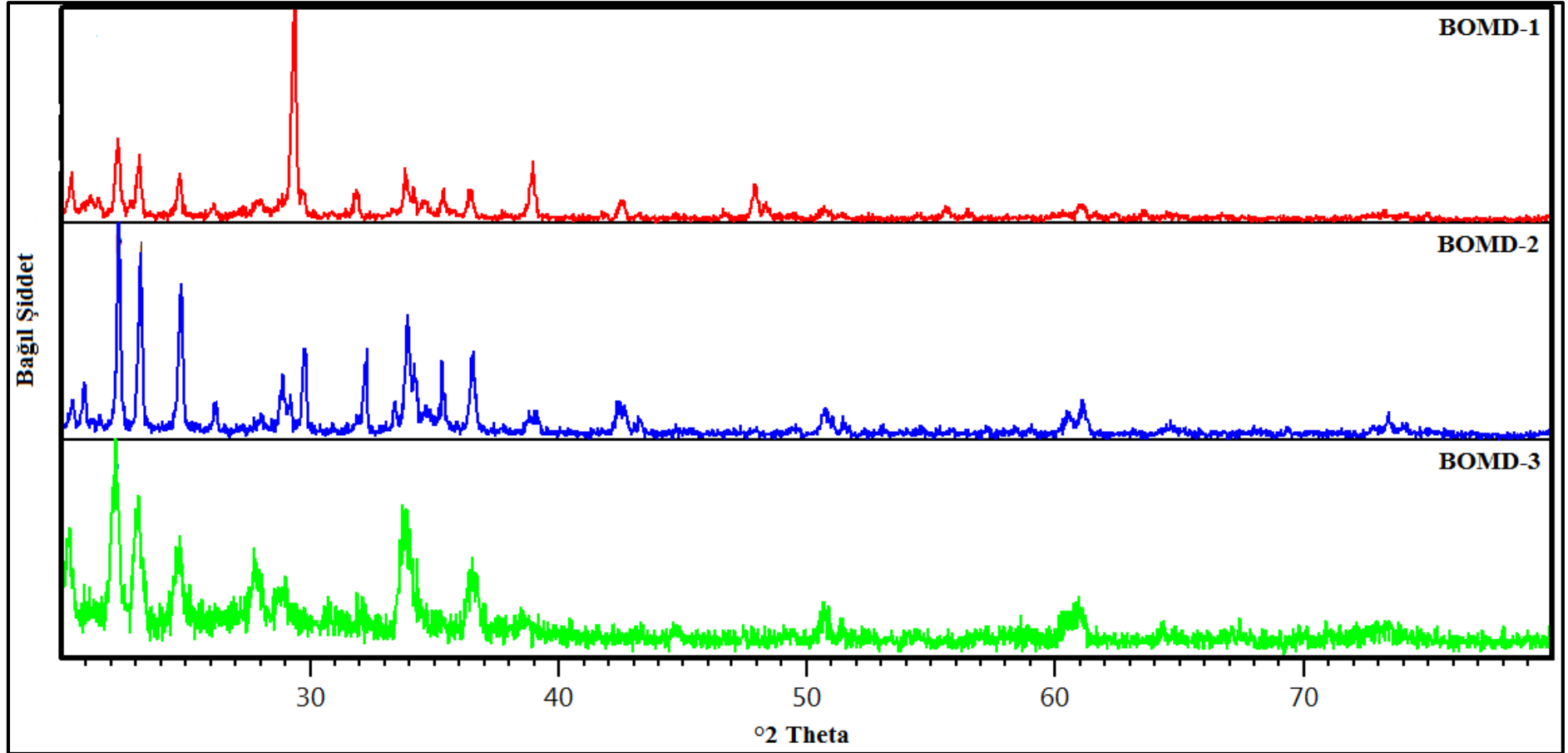
3.1 Mikrodalga Enerji Sentez Yöntemiyle Yapılan Deneyler ve Sonuçları

3.1.1 LiNO₃ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.1: LiNO₃ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|--|-----------------------------------|
| BOMD-1 | Li(NO ₃) + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3 : 1 | 800 W/10 dakika/ Beyaz renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ (PO) ₄ |
| BOMD-2 | Li(NO ₃) + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3 : 1 | 800 W/10 dakika/ Beyaz renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ (PO) ₄ |
| BOMD-3 | Li(NO ₃) + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3 : 1 | 800 W/10 dakika/ Beyaz renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ (PO) ₄ |

Tablo 3.1’ de belirtildiği gibi mikrodalga sentez yöntemiyle yapılan Li(NO₃) / P⁺⁵ sistemindeki deneylerde, LiNO₃’ün yanında farklı fosfat bileşikleri kullanılmış olup, Li(NO₃) / P⁺⁵ mol oranları 3:1 olarak sabit tutulmuştur. Şekil 3.1’ de BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenleri incelendiğinde hedeflenen Li₃PO₄ (ICSD 02-0208) bileşiğinin oluştuğu görülmektedir. Oluşan Li₃PO₄ (ICSD 02-0208) bileşiği ortorombik yapıda, hücre parametreleri a= 10,4830 Å, b=6,1290 Å, c=4,9260 Å ve uzay grubu Pnma (62)’ dir. Sentezlenen bileşiklere ait X-ışınları toz kırınım verileri Tablo 3.2’ de deneysel ve teorik olarak verilmiştir.



Şekil 3.1: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

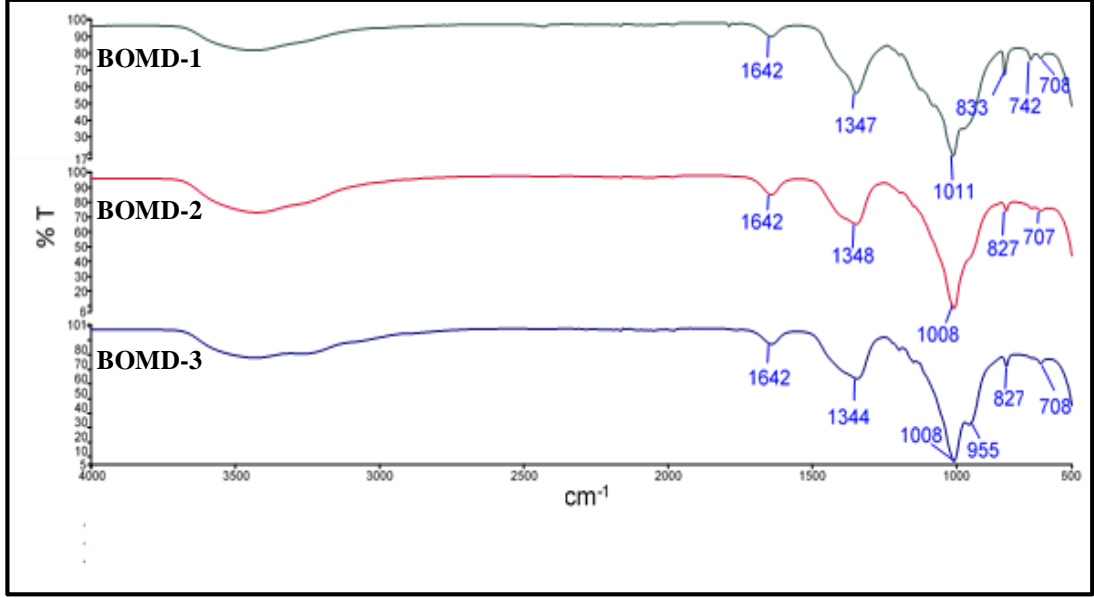
Tablo 3.2: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-1 | | | | BOMD-2 | | | | BOMD-3 | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₃ PO ₄ (ICSD 02-0208) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₃ PO ₄ (ICSD 02-0208) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₃ PO ₄ (ICSD 02-0208) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 16,47 | 4,3525 | - | - | 14,96 | 4,3491 | - | - | 54,70 | 4,3743 | - | - |
| 31,88 | 3,9908 | 3,9834 | 100-[210] | 21,68 | 4,2431 | - | - | 100,0 | 3,9987 | 3,9834 | 100-[210] |
| 28,62 | 3,8431 | 3,8395 | 82,0-[011] | 100,0 | 3,9833 | 3,9834 | 100-[210] | 70,12 | 3,8518 | 3,8395 | 82,0-[011] |
| 18,38 | 3,5946 | 3,5895 | 51,5-[201] | 81,39 | 3,8322 | 3,8395 | 82,0-[0111] | 42,65 | 3,6017 | 3,6053 | 51,5-[201] |
| 100,0 | 3,0379 | 3,0645 | 13,1-[020] | 72,07 | 3,5846 | 3,5895 | 13,3-[111] | 30,48 | 3,2064 | - | - |
| 6,85 | 2,8158 | 2,8500 | 0,0-[301] | 7,49 | 3,3972 | - | - | 17,85 | 3,0911 | 2,6455 | 40,9-[220] |
| 22,97 | 2,6486 | 2,6455 | 40,9-[220] | 18,13 | 3,0942 | 3,0974 | - | 68,11 | 2,6554 | 2,4630 | 29,5-[002] |
| 10,19 | 2,5384 | 2,5254 | 6,1-[121] | 36,39 | 2,9962 | - | - | 30,33 | 2,4533 | 1,5178 | 4,0-[620] |
| 11,94 | 2,4628 | 2,4630 | 29,5-[002] | 29,43 | 2,7734 | - | - | 7,30 | 1,7941 | 1,7942 | 0,2-[331] |

Tablo 3.2 (devam).

| | | | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|-----------|-------|--------|--------|------------|-------|--------|--------|-----------|
| 24,62 | 2,3108 | 2,3136 | 1,3-[401] | 55,98 | 2,6409 | 2,6455 | 40,9-[220] | 19,02 | 1,5200 | 1,5178 | 4,0-[620] |
| 8,10 | 2,1252 | 2,1645 | 0,6-[411] | 32,78 | 2,5387 | 2,5254 | 6,1-[121] | | | | |
| 18,63 | 1,8961 | 1,8883 | 0,1-[031] | 44,87 | 2,4580 | 2,4630 | 29,5-[002] | | | | |
| 4,65 | 1,7990 | 1,7947 | 0,2-[402] | 5,72 | 2,3126 | 2,3136 | 1,3- [401] | | | | |
| 4,38 | 1,6510 | 1,6466 | 0,8-[601] | 10,76 | 2,1341 | 2,1645 | 0,6-[411] | | | | |
| 3,80 | 1,5211 | 1,5178 | 4,0-[620] | 4,70 | 1,7891 | 1,7990 | 0,2-[402] | | | | |
| | | | | 16,53 | 1,5157 | 1,5178 | 4,0-[620] | | | | |
| | | | | 2,81 | 1,4393 | 1,4339 | 1,0-[332] | | | | |
| | | | | 3,71 | 1,2909 | 1,2911 | 0,3-[142] | | | | |

Şekil 3.2’ de ve Tablo 3.3’ te verilmiş olan BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.2: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.3: BOMD-1, BOMD-2 ve BOMD-3 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--------------|------------------------------------|
| Li-Li-O [87] | 1011, 1008, 1008 |
| P-O [87] | 1500-900 |

3.1.2 LiNO₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

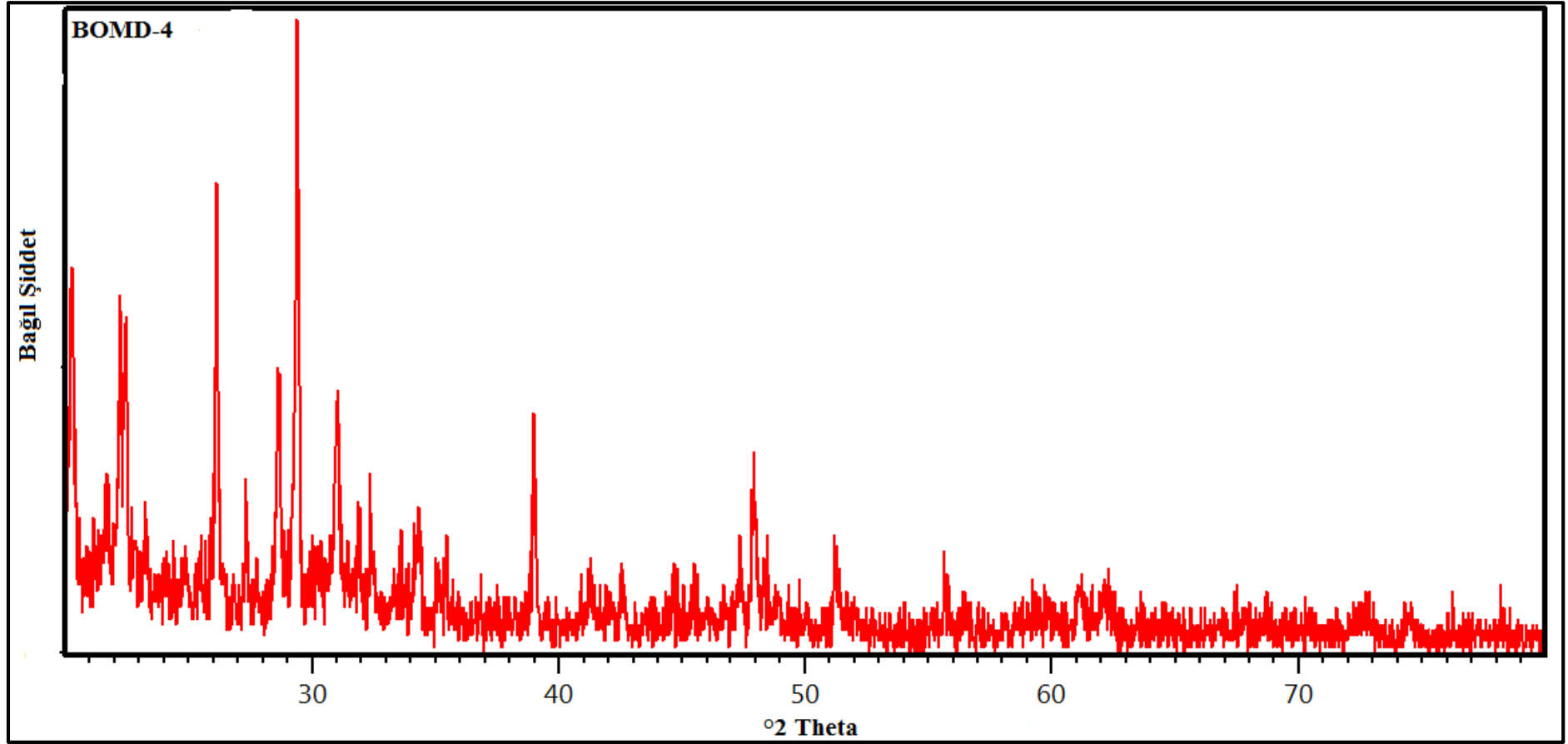
Tablo 3.4: LiNO₃ / V₂O₅ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|---|--|
| BOMD-4 | Li(NO ₃) + V ₂ O ₅₊ NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/Sarı renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ |

Tablo 3.4 (devam).

| | | | | |
|--------|---|---------|--|--|
| BOMD-5 | $\text{Li}(\text{NO}_3) + \text{V}_2\text{O}_5$ + $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir. | $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-6 | $\text{Li}(\text{NO}_3) + \text{V}_2\text{O}_5$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.4' te verilen $\text{Li}(\text{NO}_3) / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}^{+5}$ sistemindeki deneylerde, $\text{Li}(\text{NO}_3) / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{P}^{+5}$ mol oranları 3:2:3 olarak sabit tutulmuştur. Deneylere ait XRD desenleri ve verileri incelendiğinde, hedeflenen $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ bileşiğinin oluşmadığı saptanmıştır. Ancak, Şekil 3.3' te XRD desenleri verilmiş olan BOMD-4 deneyine ait XRD verileri incelendiğinde ICSD kart numarası 25-0176 olan monoklinik yapıda LiH_2PO_2 bileşiğinin oluştuğu ve V_2O_5 ' in tepkimeye girmeden ortamda kaldığı görülmektedir. Oluşan LiH_2PO_2 (ICSD 25-0176) bileşiğinin hücre parametreleri $a= 9,3560 \text{ \AA}$, $b=5,3110 \text{ \AA}$, $c=6,5430 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $C12/m1 (12)$ ' dir. LiH_2PO_2 bileşiğine ait XRD verileri Tablo 3.5' te verilmiştir.

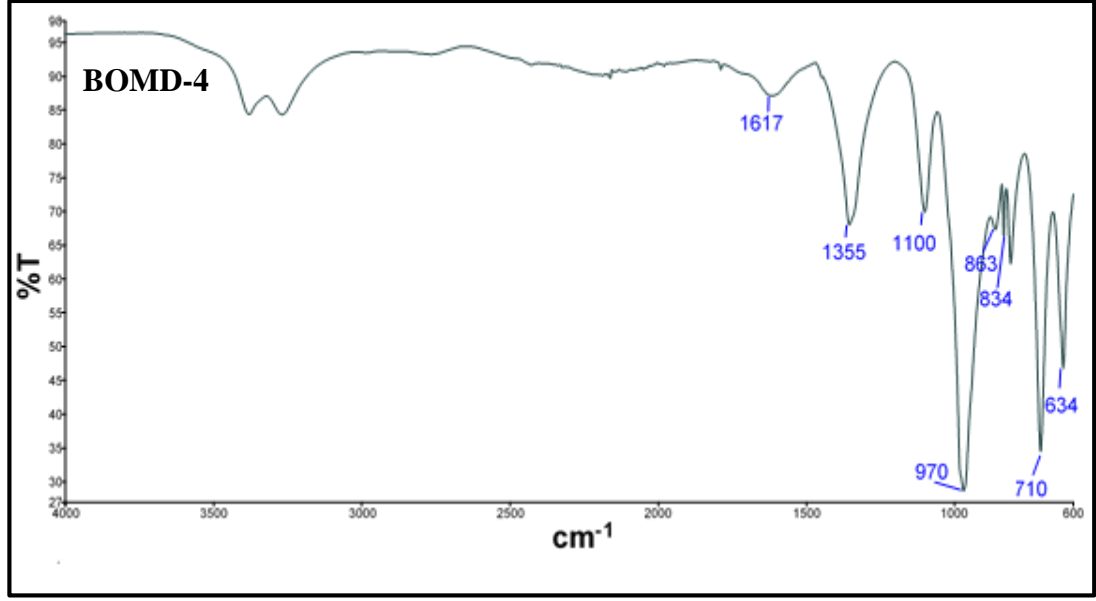


Şekil 3.3: BOMD-4 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni.

Tablo 3.5: BOMD-4 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-4 | | | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiH ₂ PO ₂ (ICSD 25-0176) | | V ₂ O ₅ (ICSD 06-0767) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 54,59 | 4,3779 | - | - | 4,3680 | 100,0-[001] |
| 46,01 | 3,9558 | 3,9945 | 100,0-[11-1] | - | - |
| 70,73 | 3,4108 | 3,4225 | 68,6-[111] | 3,4045 | 79,1-[110] |
| 12,53 | 3,2626 | - | - | - | - |
| 36,89 | 3,1161 | 3,1067 | 12,7-[002] | - | - |
| 100,0 | 3,0388 | 3,0306 | 12,6-[20-2] | - | - |
| 35,60 | 2,8831 | - | - | 2,8828 | 31,3-[031] |
| 11,17 | 2,7624 | 2,7839 | 7,7-[11-2] | 2,7614 | 29,6-[101] |
| 17,38 | 2,6154 | 2,5866 | 2,2-[310] | 2,6114 | 31,2-[130] |
| 22,40 | 2,3095 | 2,3251 | 0,2-[31-2] | - | - |
| 14,84 | 1,9188 | 1,9104 | 1,1-[401] | 1,9186 | 19,7-[060] |
| 15,97 | 1,8977 | - | - | 1,8981 | 12,7-[032] |
| 9,91 | 1,7818 | 1,7809 | 1,0-[113] | 1,7820 | 22,4-[200] |
| 9,68 | 1,6499 | 1,6462 | 2,6-[131] | 1,6499 | 9,9-[201] |
| 3,57 | 1,4918 | 1,5051 | 0,5-[42-3] | 1,4932 | 15,2-[170] |
| 1,41 | 1,3011 | 1,3077 | 0,0-[20-5] | 1,3057 | 7,8-[260] |

Şekil 3.4' te ve Tablo 3.6' da verilmiş olan BOMD-4 deneyinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.4: BOMD-4 deneyine ait IR spekturum pikleri.

Tablo 3.6: BOMD-4 deneyine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--------------|------------------------------------|
| Li-Li-O [87] | 1100 |
| P-O [87] | 1500-900 |
| V-O [87] | 863, 833 |

Tablo 3.7: LiNO₃ / V⁺⁵ (Na₃VO₄, NH₄VO₃) / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

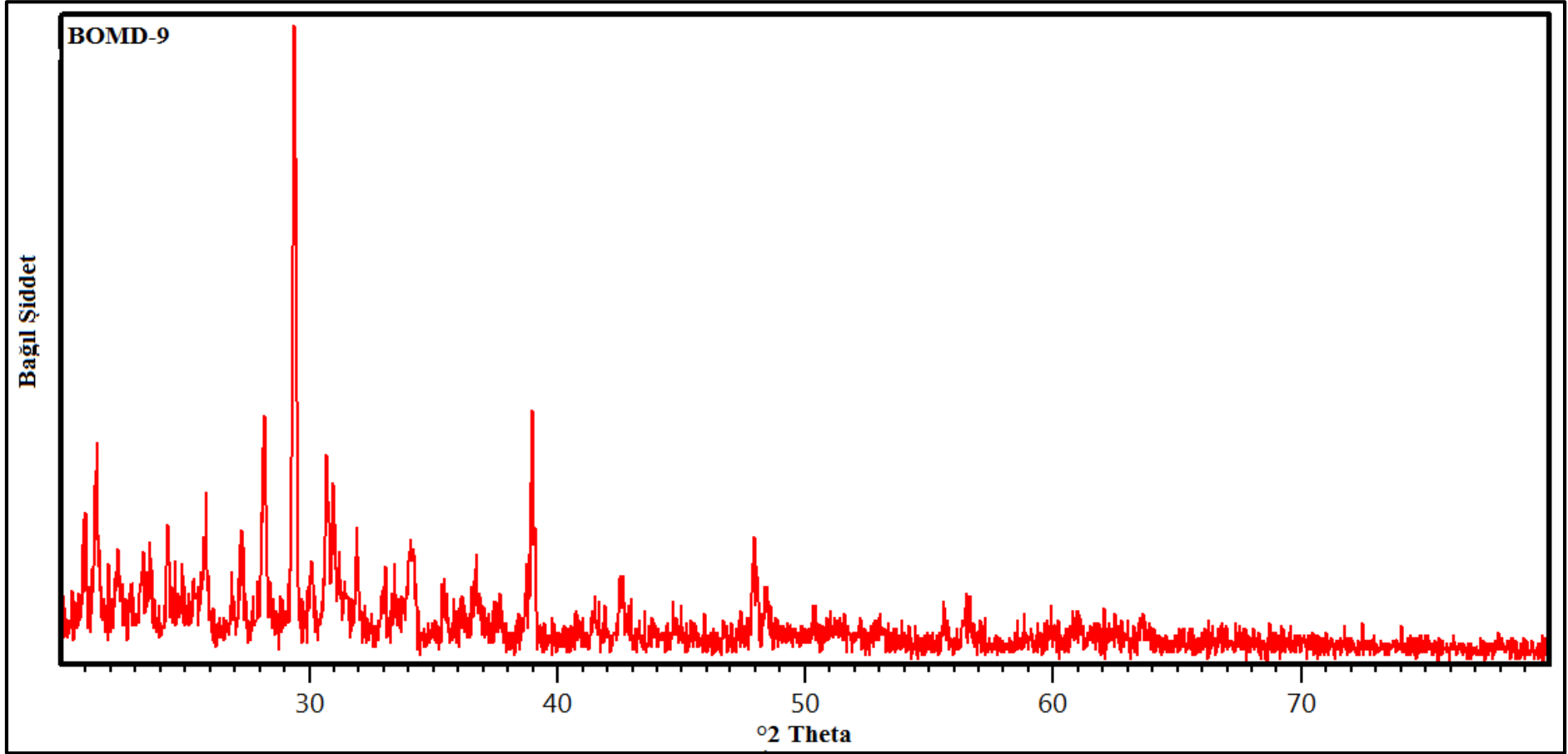
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOMD-7 | Li(NO ₃) + NH ₄ VO ₃ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/Hardal renkli maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ |
| BOMD-8 | Li(NO ₃) + NH ₄ VO ₃ + H ₃ PO ₄ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/ Kiremit rengi madde kahverengine dönmüştür. | Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ |

Tablo 3.7 (devam).

| | | | | |
|---------|---|---------|--|--|
| BOMD-9 | $\text{Li}(\text{NO}_3) +$ $\text{Na}_3\text{VO}_4 +$ $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/Beyaz renkli madde açık sarı renk almıştır. | $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-10 | $\text{Li}(\text{NO}_3) +$ $\text{NH}_4\text{VO}_3 +$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/Sarı renkli maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-11 | $\text{Li}(\text{NO}_3) +$ $\text{NH}_4\text{VO}_3 +$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/ Turuncu renkli madde biraz daha koyu bir renk almıştır/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.7' de $\text{LiNO}_3 / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneyler verilmiştir. BOMD-7 ile BOMD-8 kodlu deneylere ait XRD desenleri incelendiğinde kristallenmenin iyi olmadığı ve amorf benzeri yapılar olduğu görülmüştür. BOMD-9-, BOMD-10 ve BOMD-11 nolu deneylere ait XRD desenleri incelendiğinde ise hedeflenen $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ bileşiğinin sentezlenemediği, başka yapıların sentezlendiği görülmektedir. BOMD-9 deneyi sonucu monoklinik yapıda, hücre parametreleri $a=10,1600 \text{ \AA}$, $b=8,4710 \text{ \AA}$, $c=5,8790 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $C12/c1 (15)$ olan $\text{Na}_{0,15}\text{Li}_{1,85}\text{V}_2\text{O}_6$ (ICSD 02-0559) bileşiğinin sentezlendiği bulunmuştur. Bu bileşikler literatürden farklı olarak mikrodalga yöntemiyle ilk defa sentezlenmişlerdir.

Oluşan $\text{Na}_{0,15}\text{Li}_{1,85}\text{V}_2\text{O}_6$ (ICSD 02-0559) bileşiğine ait XRD desenleri Şekil 3.5' te verilmiştir. Bileşiğe ait XRD verileri ise Tablo 3.8' de deneysel ve teorik olarak yer almaktadır.

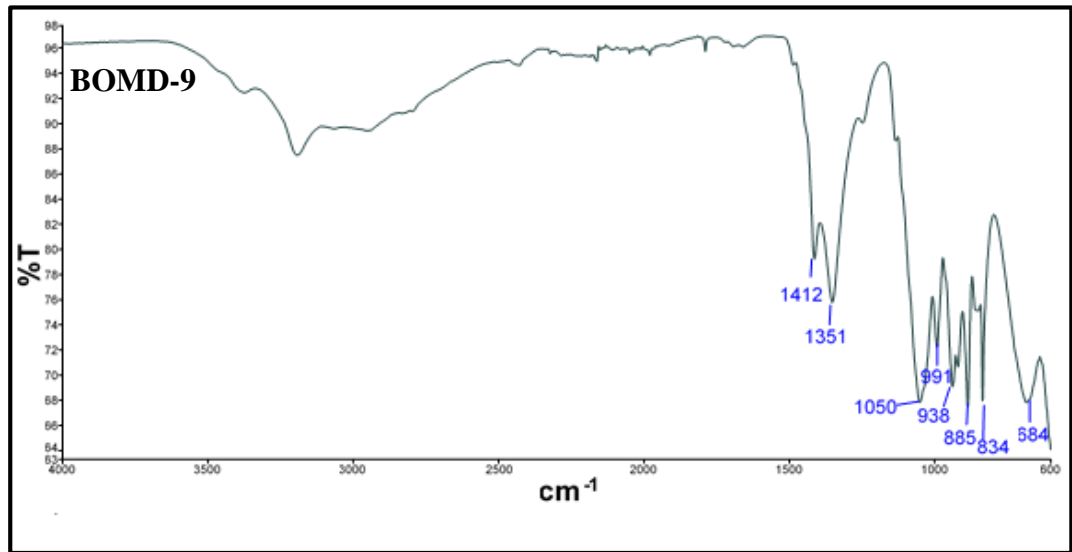


Şekil 3.5: BOMD-9 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni.

Tablo 3.8: BOMD-9 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-9 | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Na _{0,15} Li _{1,85} V ₂ O ₆ (ICSD 02-0559) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 4,2402 | 20,39 | 4,2355 | 13,9-[220] |
| 4,1477 | 27,33 | - | - |
| 3,4511 | 16,56 | - | - |
| 3,1654 | 32,77 | 3,1663 | 10,9-[220] |
| 3,0412 | 100,0 | 3,0667 | 92,7-[22-1] |
| 2,9126 | 29,57 | 2,9756 | 34,2-[310] |
| 2,6274 | 15,04 | - | - |
| 2,3093 | 21,95 | 2,3237 | 14,4-[311] |
| 1,8982 | 16,00 | 1,9119 | 11,7-[24-1] |

Şekil 3.6' da ve Tablo 3.9' da verilmiş olan BOMD-9 deneyinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.

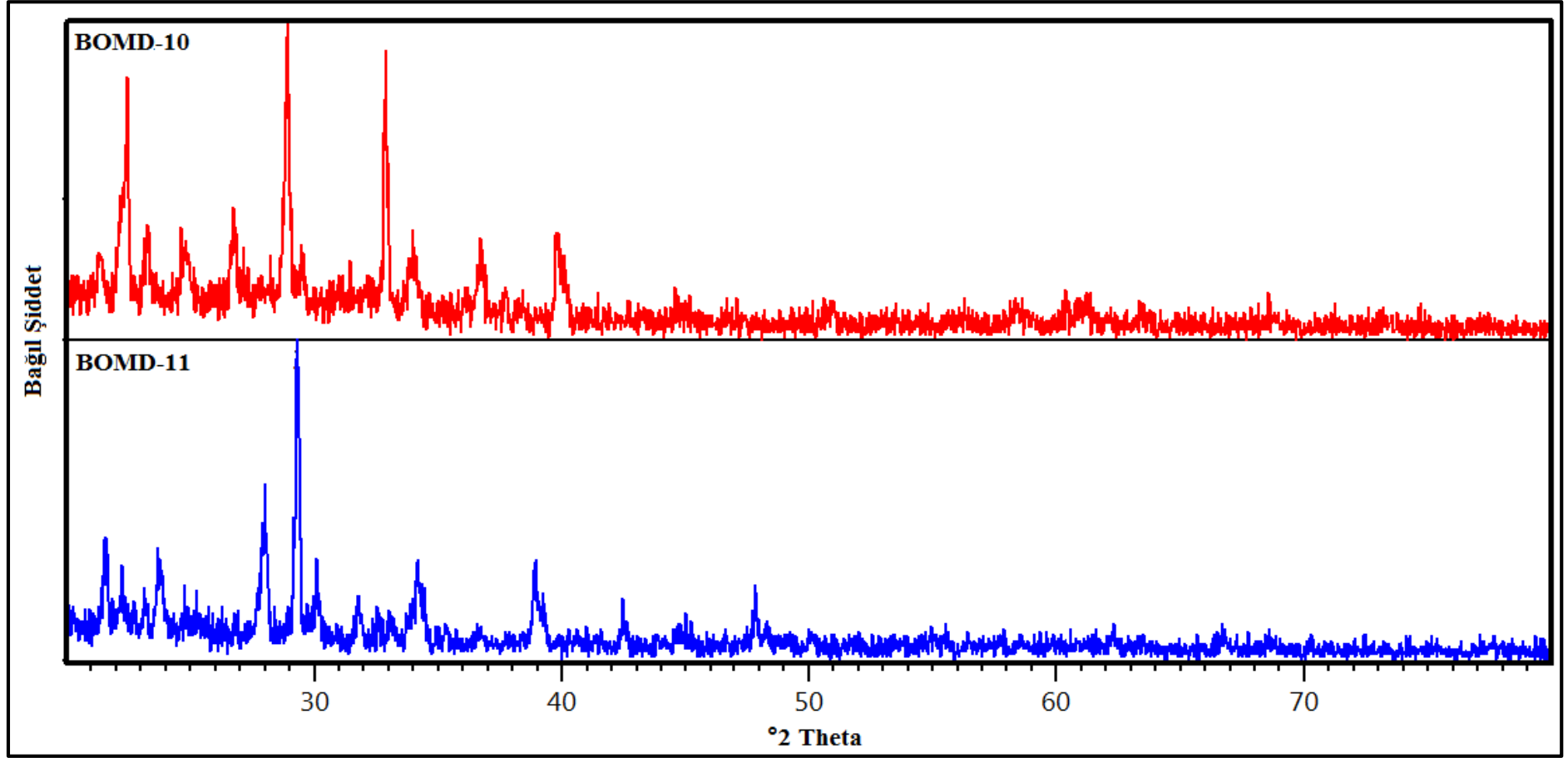


Şekil 3.6: BOMD-9 deneyine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.9: BOMD-9 deneyine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm⁻¹) |
|--------------------|---|
| Li-Li-O [87] | 1048 |
| P-O [87] | 1500-900 |
| V-O [87] | 884, 833 |

Şekil 3.7' de BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait XRD desenleri verilmiştir. BOMD-10 nolu deneyde ortorombik yapıda, hücre parametreleri $a=10,4830 \text{ \AA}$, $b=6,1290 \text{ \AA}$, $c=4,9260 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Pnma (62) olan Li_3PO_4 (ICSD 02-0208) bileşiği sentezlenmiştir. Başlangıç maddelerinden NH_4VO_3 ' daki vanadyum indirgenerek kübik yapıda V_2O_3 ' e (ICSD 26-0212) dönüşmüştür. BOMD-11 deneyinde de Li_3PO_4 (ICSD 02-0208) bileşiği sentezlendiği, NH_4VO_3 ' de vanadyum indirgenerek monoklinik yapıda VO_2 ' e (ICSD 64-7604) dönüştüğü XRD desenlerinin incelenmesinden bulunmuştur. BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.10' da verilmiştir.



Şekil 3.7: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

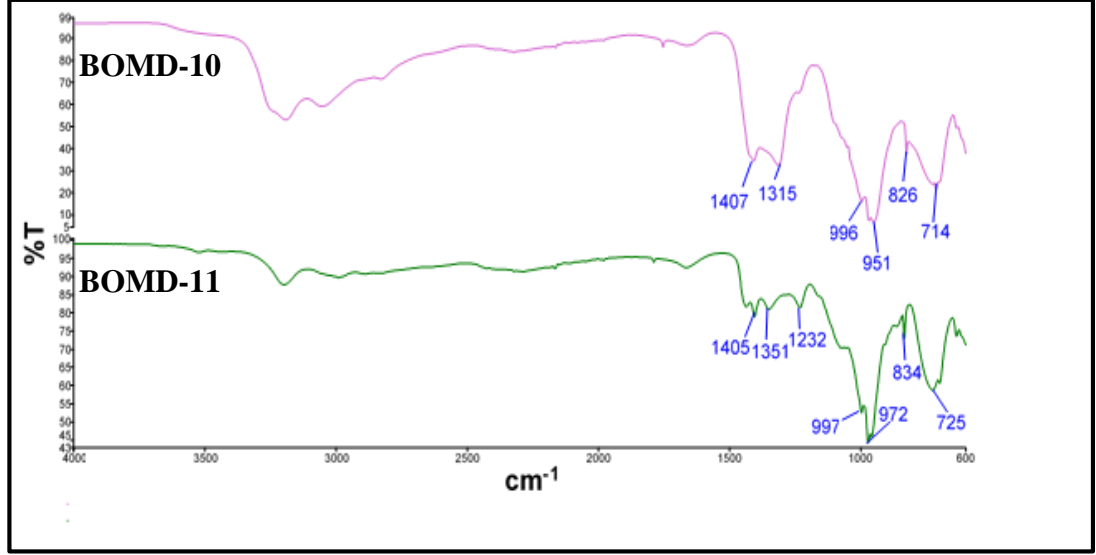
Tablo 3.10: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-10 | | | | | | BOMD-11 | | | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|---|-----------------------|--|---------------|---|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₃ PO ₄ (ICSD 02-0208) | | V ₂ O ₃ (ICSD 26-0212) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₃ PO ₄ (ICSD 02-0208) | | VO ₂ (ICSD 64-7604) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 68,80 | 3,9594 | 3,9834 | 100-[210] | - | - | 12,98 | 3,9996 | 3,9834 | 100-[210] | - | - |
| 20,15 | 3,8169 | 3,8378 | 82,0-[011] | 3,8363 | 14,5-[112] | 7,85 | 3,8335 | 3,8378 | 82,0-[011] | - | - |
| 17,24 | 3,5916 | 3,5895 | 51,5-[201] | - | - | 20,79 | 3,7438 | - | - | - | - |
| 100,0 | 3,0850 | 3,0974 | 13,0-[211] | - | - | 7,12 | 3,3287 | - | - | 3,3015 | 2,8-[110] |
| 70,73 | 2,7252 | - | - | 2,7126 | 100-[222] | 54,28 | 3,1834 | - | - | - | - |
| 17,62 | 2,6395 | 2,6455 | 40,9-[220] | - | - | 100,0 | 3,0489 | 3,0645 | 13,1-[020] | - | - |
| 23,98 | 2,4463 | 2,4630 | 29,5-[002] | - | - | 19,08 | 2,9657 | - | - | - | - |
| 29,11 | 2,2645 | 2,2329 | 1,2-[112] | 2,2148 | 3,7-[114] | 6,86 | 2,8156 | 2,8500 | 0,0-[301] | - | - |

Tablo 3.10 (devam).

| | | | | | | | | | | | |
|------|--------|--------|-----------|--------|-----------|-------|--------|--------|------------|--------|------------|
| 4,36 | 1,7924 | 1,7947 | 0,2-[402] | - | - | 27,54 | 2,6233 | 2,6207 | 20,2-[400] | 2,6780 | 4,0-[10-2] |
| 5,15 | 1,5770 | 1,5860 | 0,5-[013] | 1,5661 | 0,2-[006] | 6,58 | 2,5401 | 2,5254 | 6,1-[121] | - | - |
| | | | | | | 4,77 | 2,4503 | 2,4630 | 29,5-[002] | 2,4310 | 10,7-[002] |
| | | | | | | 22,19 | 2,3161 | 2,3136 | 1,3-[401] | 2,3035 | 1,0-[11-2] |

Şekil 3.8’ de ve Tablo 3.11’ de verilmiş olan BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.8: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.11: BOMD-10 ve BOMD-11 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| V-O [87] | 827, 833 |
| [PO ₄] ⁻³ [87] | 993, 972 |

3.1.3 LiNO₃ / NH₄VO₃ / P⁺⁵ / Aktif C Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.12: LiNO₃ / NH₄VO₃ / P⁺⁵ / Aktif C sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen ürün |
|--------------|---|----------------------|--|--|
| BOMD-12 | Li(NO ₃) + NH ₄ VO ₃ (NH ₄) ₂ PO ₄ + Aktif C | 3 : 2 : 3 : 0,004 | 800 W/10 dakika/ siyah renkli madde koyu yeşil rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ |

Tablo 3.12 (devam).

| | | | | |
|---------|--|---------------------|--|--|
| BOMD-13 | Li(NO ₃) + NH ₄ VO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ + Aktif C | 3: 2 : 3 : 0,004 | 800 W/10 dakika/ koyu gri renkli madde koyu yeşil rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ |
|---------|--|---------------------|--|--|

Tablo 3.12' de verilen LiNO₃ / NH₄VO₃ / P⁺⁵ / Aktif C sisteminde yapılan, BOMD-12 ve BOMD-13 nolu deneylerin XRD verileri incelendiğinde kristallenmenin iyi olmadığı, amorf yapılara benzer oluşumların gözlemlendiği görülmüştür.

3.1.4 LiNO₃ / M⁺³(Cr⁺³, Fe⁺³) / V⁺⁵ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.13: LiNO₃ / Cr₂O₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOMD-14 | Li(NO ₃) + Cr ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ koyu yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-15 | Li(NO ₃) + Cr ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-16 | Li(NO ₃) + Cr ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-17 | Li(NO ₃) + Cr ₂ O ₃ +NH ₄ VO ₃ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-18 | Li(NO ₃) + Cr ₂ O ₃ + NH ₄ VO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.13 (devam).

| | | | | |
|---------|---|------------|--|--|
| BOMD-19 | Li(NO ₃) + Cr ₂ O ₃ + NH ₄ VO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |
|---------|---|------------|--|--|

Tablo 3.13' te verilen LiNO₃ / Cr₂O₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneylerde V⁺⁵ ve P⁺⁵ kaynağı olarak farklı başlangıç maddeleri kullanılmış olup, sistemde LiNO₃ / Cr₂O₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ mol oranları 3:1:1:3 olarak sabit tutulmuştur. Bu sistemde yapılan deneylerde hedeflenen Li₃CrV(PO₄)₃ bileşiği sentezlenememiştir. BOMD-14, BOMD15, BOMD-16, BOMD-17, BOMD-18 ve BOMD-19 nolu deneylerin XRD desenleri incelendiğinde, başlangıç maddelerinden olan Cr₂O₃'ün reaksiyona girmeyerek ortamda kaldığı, mikrodalga etkileşimin yetersiz olmasından dolayı diğer maddelerin yapısında kısmi bozunmalar ortaya çıktığı ve amorf yapılara benzer oluşumlar görülmektedir.

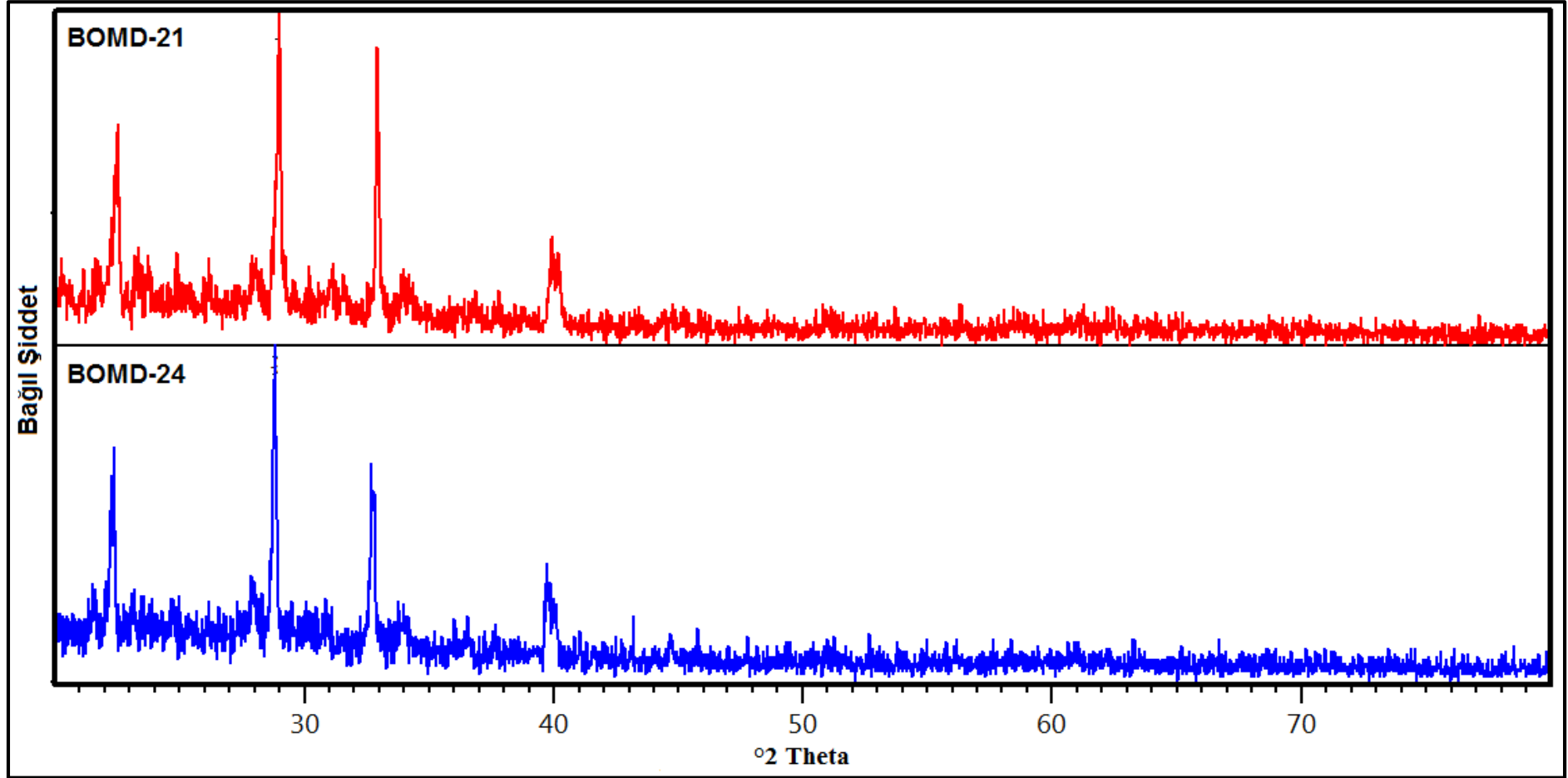
Tablo 3.14: LiNO₃ / Cr(NO₃)₃.9H₂O / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOMD-20 | Li(NO ₃) + Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O + V ₂ O ₅ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Hardal renkli maddenin rengi koyu yeşile dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-21 | Li(NO ₃) + Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O + V ₂ O ₅ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Hardal renkli maddenin rengi koyu yeşile dönmüştür. | Li ₃ CrV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.14 (devam).

| | | | | |
|---------|---|------------|--|--|
| BOMD-22 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + V_2O_5 + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Hardal renkli maddenin rengi yeşile dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-23 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + NH_4VO_3 + $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kahverengindeki maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-24 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + NH_4VO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kahverengi olan madde yeşil-kahve rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-25 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + NH_4VO_3 + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kahverengi olan madde yeşil-kahve rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.14’ te verilen $\text{LiNO}_3 / \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde farklı V^{+5} ve P^{+5} başlangıç bileşikleri kullanılmış olup, mol oranları 3:1:1:3’ de sabit tutulmuştur. Bu sistemdeki deneylere ait XRD verileri incelendiğinde hedeflenen $\text{Li}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ bileşiğinin sentezlenemediği görülmektedir. BOMD-21 ve BOMD-24 deneylerine ait Şekil 3.9’ da verilen X-ışınları kırınım deseni incelendiğinde ise ortorombik yapıda, hücre parametreleri $a=6,2530 \text{ \AA}$, $b=7,6550 \text{ \AA}$, $c=6,8810 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $\text{Pna}21$ (33) olan LiH_2PO_4 (ICSD10-0200) bileşiğinin olduğu belirlenmiştir. Başlangıç maddelerinden olan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ’ ün CrO_2 ’ ye, V_2O_5 ’ in de V_2O_3 ’ e dönüştüğü görülmüştür. Sırasıyla Tablo 3.15 ve Tablo 3.16’ da BOMD-21 ve BOMD-24 deneylerine ait XRD verileri bulunmaktadır.



Şekil 3.9: BOMD-21 ve BOMD-24 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

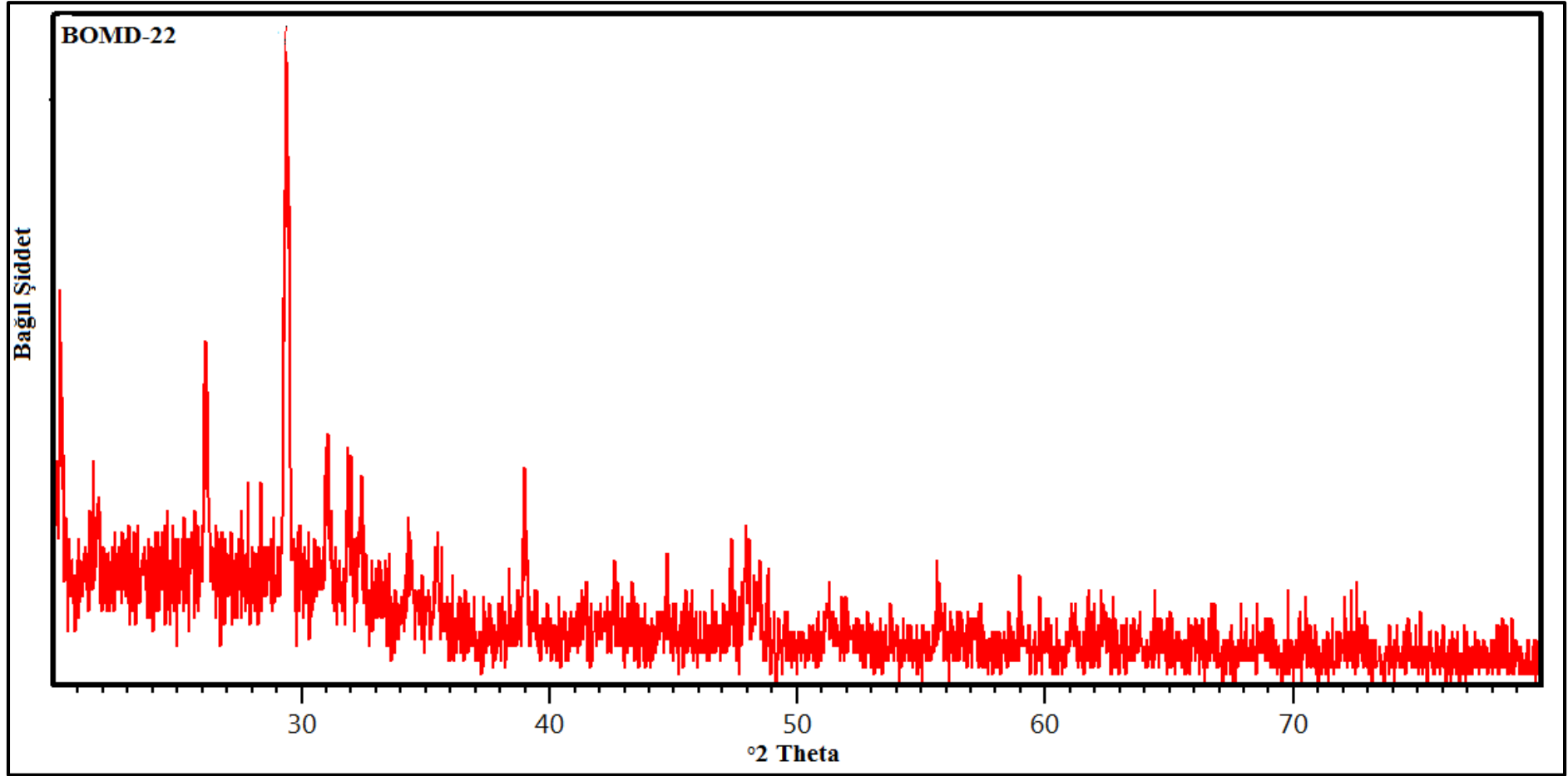
Tablo 3.15: BOMD- 21 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-21 | | | | | | | |
|--|------------------|------------------------------------|-----------------------|---|-----------------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | CrO ₂ (ICSD 15-5832) | | LiH ₂ PO ₄ (ICSD10-0200) | | V ₂ O ₃ (ICSD 26-0212) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 51,52 | 3,9469 | - | - | 3,9604 | 100,0-[111]- | - | - |
| 100,0 | 3,0799 | 3,0977 | 100,0-[011] | - | - | - | - |
| 5,81 | 2,8673 | - | - | 2,8464 | 8,0-[201] | - | - |
| 90,28 | 2,7201 | - | - | - | - | 2,7176 | [100,0-[222]] |
| 8,34 | 2,6309 | - | - | 2,6680 | 11,7-[211] | - | - |
| 21,77 | 2,2604 | 2,2435 | 4,7-[020] | 2,2841 | 2,0-[221] | 2,2148 | 3,7-[114] |

Tablo 3.16: BOMD- 24 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-24 | | | | | | | |
|--|------------------|------------------------------------|-----------------------|--|-----------------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | CrO ₂ (ICSD 15-5832) | | LiH ₂ PO ₄ (ICSD 10-0200) | | V ₂ O ₃ (ICSD 26-0212) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 60,28 | 3,9758 | - | - | 3,9604 | 100,0-[111] | - | - |
| 18,04 | 3,1899 | - | - | - | - | - | - |
| 100,0 | 3,0988 | 3,0977 | 100,0-[011] | 3,1265 | 0,8-[200] | - | - |
| 64,38 | 2,7333 | - | - | - | - | 2,7176 | 100,0-[222] |
| 11,04 | 2,6449 | - | - | 2,6680 | 11,7-[211] | - | - |
| 4,27 | 2,4686 | 2,4225 | 30,3-[011] | 2,4214 | 0,1-[220] | - | - |
| 28,15 | 2,2709 | - | - | 2,2841 | 2,0-[221] | - | - |
| 20,95 | 2,2500 | 2,2435 | 4,7-[020] | 2,2347 | 0,5-[131] | 2,2148 | 3,7-[114] |
| 8,03 | 2,0282 | - | - | 2,0111 | 2,6-[310] | 2,0034 | 10,1-[233] |

BOMD-22 deneyine ait Şekil 3.10' da verilen XRD deseni incelendiğinde ise ortorombik yapıda, hücre parametreleri $a=3,5640 \text{ \AA}$, $b=11,4850 \text{ \AA}$, $c=4,3820 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Pmmn (59) olan $\text{Cr}_{0,11}\text{O}_{5,16}\text{V}_2$ (ICSD 08-6180) ve $\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_3$ (CAS 35-0925) bileşiklerinin oluştuğu görülmektedir. Deneye ait XRD verileri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.17' de bulunmaktadır.



Şekil 3.10: BOMD-22 deneyine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.17: BOMD-22 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-22 | | | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Cr _{0,11} O _{5,16} V ₂ (ICSD 08-6180) | | Li ₂ N ₂ O ₃ (ICDD 35-0925) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 39,54 | 4,3722 | 4,3820 | 100,0-[011] | 4,3500 | 57 |
| 37,70 | 3,4070 | 3,4038 | 54,7-[110] | - | - |
| 100,0 | 3,0378 | - | - | 3,0600 | 100 |
| 24,61 | 2,8795 | 2,8712 | 24,3-[040] | - | - |
| 6,89 | 2,6112 | 2,6085 | 29,3-[130] | - | - |
| 34,54 | 2,3106 | - | - | - | - |
| 18,13 | 1,8974 | 1,9016 | 8,1-[032] | - | - |

BOMD-20, BOMD-23 ve BOMD-25 nolu deneylerin XRD verileri incelendiğinde kristallenmenin iyi olmadığı amorf yapılara benzer oluşumlar görülmüştür.

Tablo 3.18: LiNO₃ / Fe₂O₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|--|--|
| BOMD-26 | Li(NO ₃) + Fe ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kiremit rengindeki madde kahverengine dönmüştür. | Li ₃ FeV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-27 | Li(NO ₃) + Fe ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kiremit renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ FeV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.18 (devam).

| | | | | |
|---------|--|------------|---|--|
| BOMD-28 | Li(NO ₃) + Fe ₂ O ₃ + V ₂ O ₅ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kiremit rengindeki madde kahverengine dönmüştür/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ FeV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-29 | Li(NO ₃) + Fe ₂ O ₃ +NH ₄ VO ₃ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kiremit rengindeki maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ FeV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-30 | Li(NO ₃) + Fe ₂ O ₃ + NH ₄ VO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kiremit rengindeki maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ FeV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-31 | Li(NO ₃) + Fe ₂ O ₃ + NH ₄ VO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kiremit rengindeki madde kahverengine dönmüştür/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ FeV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.18’ de verilen LiNO₃ / Fe₂O₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddelerinin mol oranları 3:1:1:3’ de sabit tutulmuştur. Bu sistemdeki deneylerin X-ışını toz kırınım difraktometresi desenleri incelenmiş olup, hedeflenen Li₃FeV(PO₄)₃ bileşiği sentezlenememiştir. BOMD-26, BOMD-27, BOMD-28, BOMD-29, BOMD-30 ve BOMD-31 nolu deneylerde başlangıç maddelerinden olan Fe₂O₃ tepkimeye girmeyerek ortamda kaldığı, diğer başlangıç maddelerinin amorf faza benzer oluşumlar gösterdiği belirlenmiştir.

Tablo 3.19: $\text{LiNO}_3 / \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneyler.

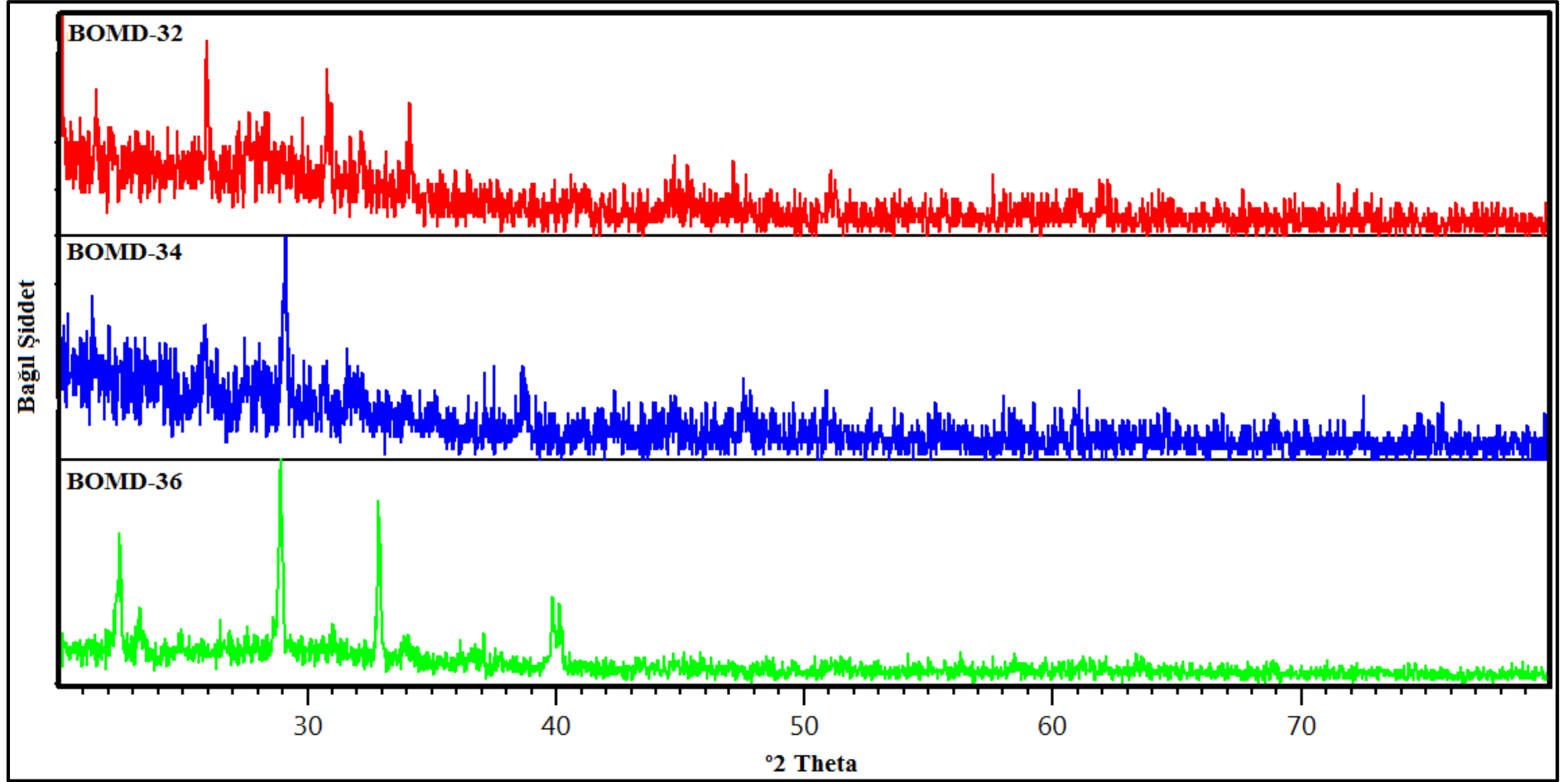
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOMD-32 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + V_2O_5 + $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-33 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + V_2O_5 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-34 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + V_2O_5 + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-35 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + NH_4VO_3 + $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu rengindeki madde kahverengine dönmüştür. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-36 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + NH_4VO_3 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-37 | $\text{Li}(\text{NO}_3) +$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} +$ $\text{NH}_4\text{VO}_3 +$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli madde açık kahverengine dönmüştür. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.19’ da verilen $\text{LiNO}_3 / \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddelerinin mol oranları 3:1:1:3’ de sabit tutulmuştur. Bu sistemde yapılan deneyler incelendiğinde hedeflenen $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ bileşiğinin sentezlenemediği görülmektedir. BOMD-33, BOMD-35 ve BOMD-37 deneylerinin X-ışını toz kırınım difraktometresi desenleri incelendiğinde kristallenmenin iyi olmadığı ve amorf benzeri yapıların oluştuğu görülmektedir.

Şekil 3.11’ de verilen BOMD-32, BOMD-34 ve BOMD-36 deneylerine ait XRD desenleri incelenmiştir. BOMD-32 nolu deneyde kristallenme iyi olmamakla birlikte hekzagonal yapıda, hücre parametreleri $a=5,0190 \text{ \AA}$, $b=5,0190 \text{ \AA}$, $c=11,2260 \text{ \AA}$ ve uzay grubu P3121 (152) olan FePO_4 (ICSD 04-0864) bileşiği ile ortorobik yapıda, hücre parametreleri $a=10,3040 \text{ \AA}$, $b=4,6330 \text{ \AA}$, $c=8,5620 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Pna21 (33) olan Li_2VPO_6 (ICSD 07-3868) bileşiğinin oluştuğu görülmektedir.

BOMD-34 deneyine ait XRD deseni incelendiğinde, kristallenme iyi olmamakla birlikte hekzagonal yapıda, hücre parametreleri $a=5,0260 \text{ \AA}$, $b=5,0260 \text{ \AA}$, $c=11,2460 \text{ \AA}$ ve uzay grubu P121 (152) olan FePO_4 (ICSD 04-0864) bileşiğinin oluşmaya başladığı, diğer başlangıç maddelerinin amorf faz benzeri yapılar oluşturduğu görülmektedir.

BOMD-36’ a ait XRD verileri incelendiğinde ise monoklinik yapıda, hücre parametreleri $a=11,950 \text{ \AA}$, $b=8,359 \text{ \AA}$, $c=9,932 \text{ \AA}$ ve uzay grubu C2/c(15) olan $\text{Fe}(\text{PO}_3)_2$ (ICDD 30-0660) bileşiğinin oluşmaya başladığı ve diğer başlangıç maddelerinin amorf benzeri faza dönüştüğü görülmektedir. BOMD-32, BOMD-34 ve BOMD-36 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.20’ de bulunmaktadır.



Şekil 3.11: BOMD-32, BOMD-34 ve BOMD-36 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.20: BOMD-32, BOMD-34 ve BOMD-36 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-32 | | | | | | BOMD-34 | | | | BOMD-36 | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₂ VPO ₆ (ICSD 07-3868) | | FePO ₄ (ICSD 04-0864) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Fe(PO ₃) ₂ (ICDD 30-0660) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Fe ₃ PO ₄ (ICSD 03-6207) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 100,0 | 4,4186 | 4,4175 | 100,0-[201] | - | - | 45,24 | 3,4431 | 3,4160 | 30-[312] | 59,26 | 3,9614 | 4,0030 | 1,6-[110] |
| 46,70 | 4,1262 | 4,0747 | 12,0-[011] | - | - | 100,0 | 3,0657 | 3,0100 | 100-[113] | 16,68 | 3,8236 | - | - |
| 77,10 | 3,4307 | 3,4464 | 4,4-[210] | 3,4366 | 100,0-[012] | 13,42 | 2,8121 | 2,7940 | 2-[221] | 100,0 | 3,0869 | 3,0943 | 100,0-[021] |
| 22,52 | 3,1906 | 3,1971 | 12,7-[211] | - | - | 25,88 | 2,3230 | 2,3040 | 3-[222] | 81,21 | 2,7264 | - | - |
| 56,09 | 2,8995 | - | - | 2,8358 | 0,5-[013] | 16,68 | 1,9073 | - | - | 7,83 | 2,6386 | - | - |

Tablo 3.20 (devam).

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|----------------|--------|---------------|--|--|--|--|-------|--------|--------|----------------|
| 41,31 | 2,6276 | 2,6276 | 43,5- [311] | - | - | | | | | 5,43 | 2,4815 | 2,4481 | 13,0- [211] |
| 9,27 | 2,2155 | - | - | 2,1732 | 7,4- [020] | | | | | 32,15 | 2,2614 | 2,2876 | 3,5- [003] |
| 30,30 | 2,0261 | 2,0373 | 3,9- [022] | 2,0266 | 1,4- [022] | | | | | 23,34 | 2,2444 | - | - |
| 10,04 | 1,7849 | 1,7718 | 0,2- [123] | - | - | | | | | 4,58 | 1,5792 | 1,5495 | 9,5- [321] |
| 10,10 | 1,4957 | 1,4725 | 14,3- [603] | 1,4999 | 3,8- [116] | | | | | 3,51 | 1,4615 | 1,4431 | 13,2- [232] |

3.1.5 LiNO₃ / M⁺² (Co⁺², Mn⁺²) / V⁺⁵ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.21: LiNO₃/ Co(NO₃)₂.6H₂O / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|---|--|
| BOMD-38 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O + V ₂ O ₅ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/Hardal renkli madde kahverengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ CoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-39 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O + V ₂ O ₅ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Hardal renkli madde kahverengine dönmüştür. | Li ₃ CoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-40 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O + V ₂ O ₅ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Turuncu renkli madde açık kahverengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ CoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-41 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O +NH ₄ VO ₃ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kahverengi olan maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ CoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-42 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O + NH ₄ VO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Gül kurusu renkli madde kahverengine dönmüştür.. | Li ₃ CoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-43 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₃ .6H ₂ O + NH ₄ VO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Kahverengi olan maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ CoV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.21’ de verilen $\text{LiNO}_3 / \text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddelerinin mol oranları 3:1:1:3’ de sabit tutulmuştur. Bu sistemdeki deneylerin X-ışını kırınım difraktometresi desenleri incelendiğinde hedeflenen $\text{Li}_3\text{CoV}(\text{PO}_4)_3$ bileşiği sentezlenemediği belirlenmiştir. BOMD-38, BOMD-39, BOMD-40, BOMD-41, BOMD-42 ve BOMD-43 nolu deneylerde kristallenme iyi değildir, amorf benzeri yapılar oluştuğu görülmüştür.

Tablo 3.22: $\text{LiNO}_3 / \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneyler.

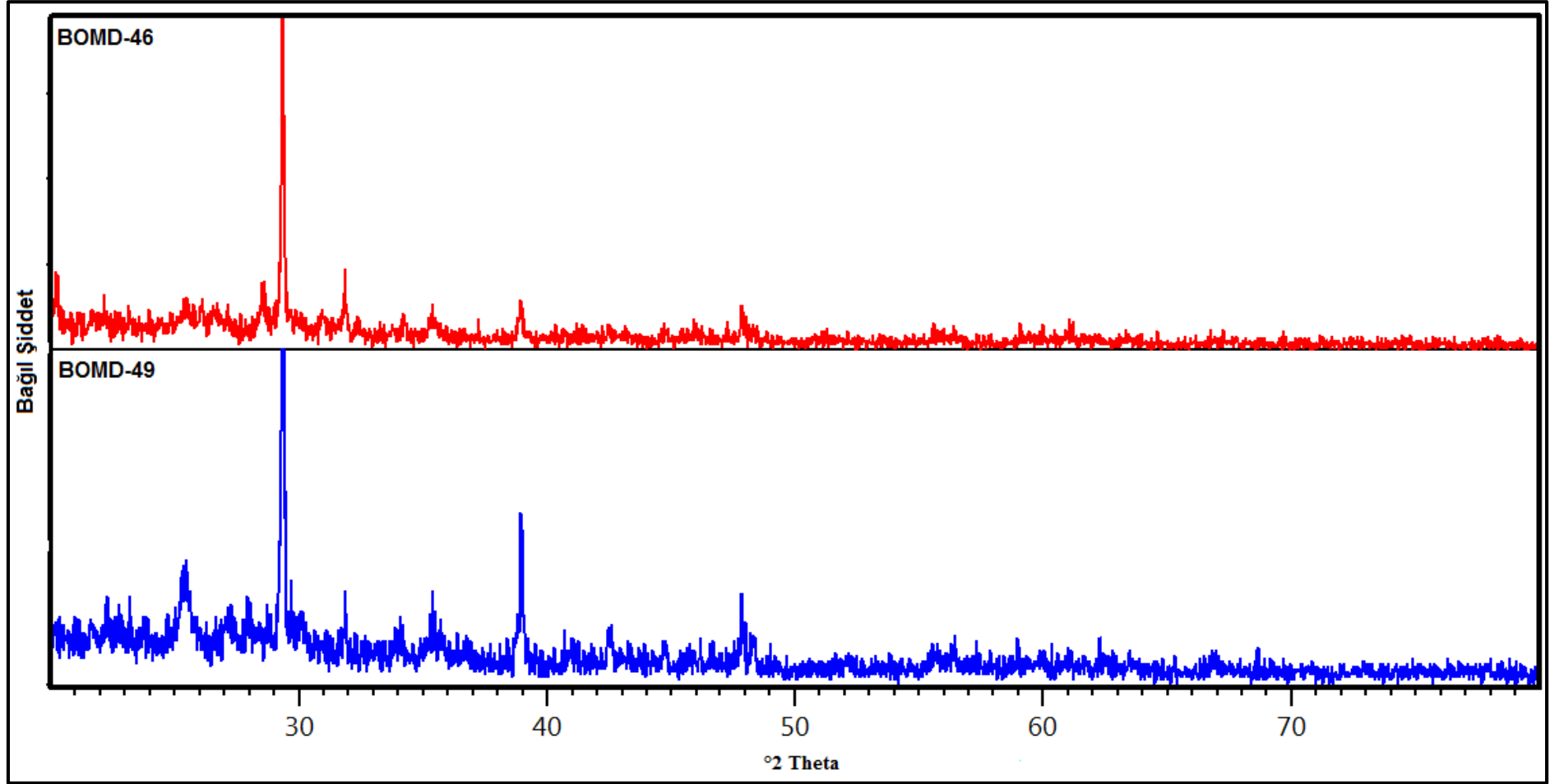
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOMD-44 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + V_2O_5 + $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli madde kahverengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-45 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + V_2O_5 + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli madde kahverengine dönmüştür. | $\text{Li}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-46 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + V_2O_5 + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Hardal renkli madde kahverengine dönmüştür. | $\text{Li}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-47 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + NH_4VO_3 + $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Kahverengi olan maddenin rengi değişmemiştir/Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.22 (devam).

| | | | | |
|---------|--|------------|---|--|
| BOMD-48 | $\text{Li}(\text{NO}_3)+$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $+ \text{NH}_4\text{VO}_3$ $+ (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Açık kahve olan maddenin rengi kahverengine dönmüştür. | $\text{Li}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-49 | $\text{Li}(\text{NO}_3)+$ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $+ \text{NH}_4\text{VO}_3$ $+ \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Kahverengi olan maddenin rengi değişmemiştir. | $\text{Li}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.22’ de verilen $\text{Li}^+ / \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{V}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddeleri mol oranları 3:1:1:3 olarak sabit tutulmuştur. Bu sistemde yapılan deneylerin XRD verileri incelendiğinde hedeflenen $\text{Li}_3\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ bileşiği sentezlenemediği görülmüştür. BOMD-44, BOMD-45, BOMD-47 nolu deneylerde kristallenme iyi değildir, amorf benzeri yapılar oluşmuştur. BOMD-45 nolu deneyde ise başlangıç maddelerinden olan V_2O_5 ’ in tepkimeye girmeyerek kaldığı, diğerlerinin amorf benzeri yapı oluşturduğu görülmüştür.

Şekil 3.12’ de XRD deseni verilmiş olan BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerinin XRD desenleri incelendiğinde ortorombik yapıda, hücre parametreleri $a=10,3740 \text{ \AA}$, $b=6,0380 \text{ \AA}$, $c=4,7110 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $\text{Pnma}(62)$ olan $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$ (ICSD 03-8208) bileşiği ile monoklinik yapıda, hücre parametreleri $a=10,5580 \text{ \AA}$, $b=8,4180 \text{ \AA}$, $c=5,8850 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $\text{C12/c1}(15)$ olan LiVO_3 (ICSD 00-2899) bileşiklerinin olduğu belirlenmiştir. LiVO_3 (ICSD 00-2899) piklerinde kayma olduğu görülmüştür. Bu deneylere ait XRD verileri Tablo 3.23’ de yer almaktadır.

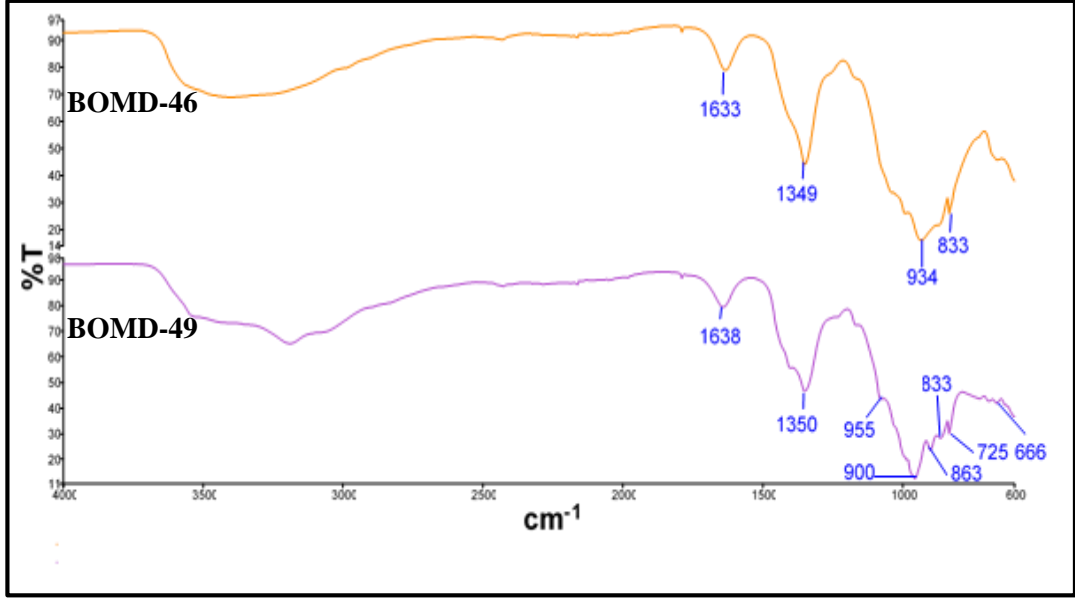


Şekil 3.12: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.23: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-46 | | | | | | BOMD-49 | | | | | |
|--|---------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|--|---------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiMn(PO ₄) (ICSD 03-8208) | | LiVO ₃ (ICSD 00-2899) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiMn(PO ₄) (ICSD 03-8208) | | LiVO ₃ (ICSD 00-2899) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 14,77 | 4,3926 | - | - | - | - | 22,07 | 3,5060 | 3,4968 | 72,4-[111] | | |
| 16,18 | 3,1273 | - | - | 3,1525 | 9,3-[220] | 100,0 | 3,0422 | 3,0190 | 55,1-[020] | 3,0593 | 91,0-[22-1] |
| 100,0 | 3,0451 | 3,0190 | 55,1-[020] | 3,0593 | 91,0-[22-1] | 12,00 | 2,8076 | 2,7876 | 9,5-[301] | 2,8580 | 32,4-[20-2] |
| 20,96 | 2,8087 | 2,7876 | 9,5-[301] | 2,8580 | 32,4-[20-2] | 8,53 | 2,5313 | 2,5309 | 100,0-[311] | 2,4984 | 11,2-[221] |
| 6,72 | 2,5324 | 2,5309 | 100,0-[311] | 2,4984 | 11,2-[221] | 38,16 | 2,3124 | 2,2970 | 1,8-[102] | 2,3160 | 12,6-[311] |
| 13,10 | 2,3141 | 2,2970 | 1,8-[102] | 2,3160 | 12,6-[311] | 10,87 | 2,1255 | 2,1264 | 5,1-[411] | 2,1045 | 3,1-[040] |
| 10,57 | 1,8986 | 1,8988 | 0,2-[501] | 1,9028 | 12,8-[24-2] | 17,52 | 1,8990 | 1,8988 | 22,4-[331] | 1,9028 | 12,8-[24-2] |
| 3,01 | 1,6400 | 1,6318 | 22,4-[331] | 1,6455 | 14,2-[53-1] | | | | | | |

Şekil 3.13' de ve Tablo 3.24' te verilmiş olan BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.13: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.24: BOMD-46 ve BOMD-49 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| [PO ₄] ⁻³ [86] | 934 |
| P-O [86] | 1500-900 |
| Mn-O [86] | 833 |

3.1.6 LiNO₃ / Mn⁺⁴ / V⁺⁵ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.25: LiNO₃ / MnO₂ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

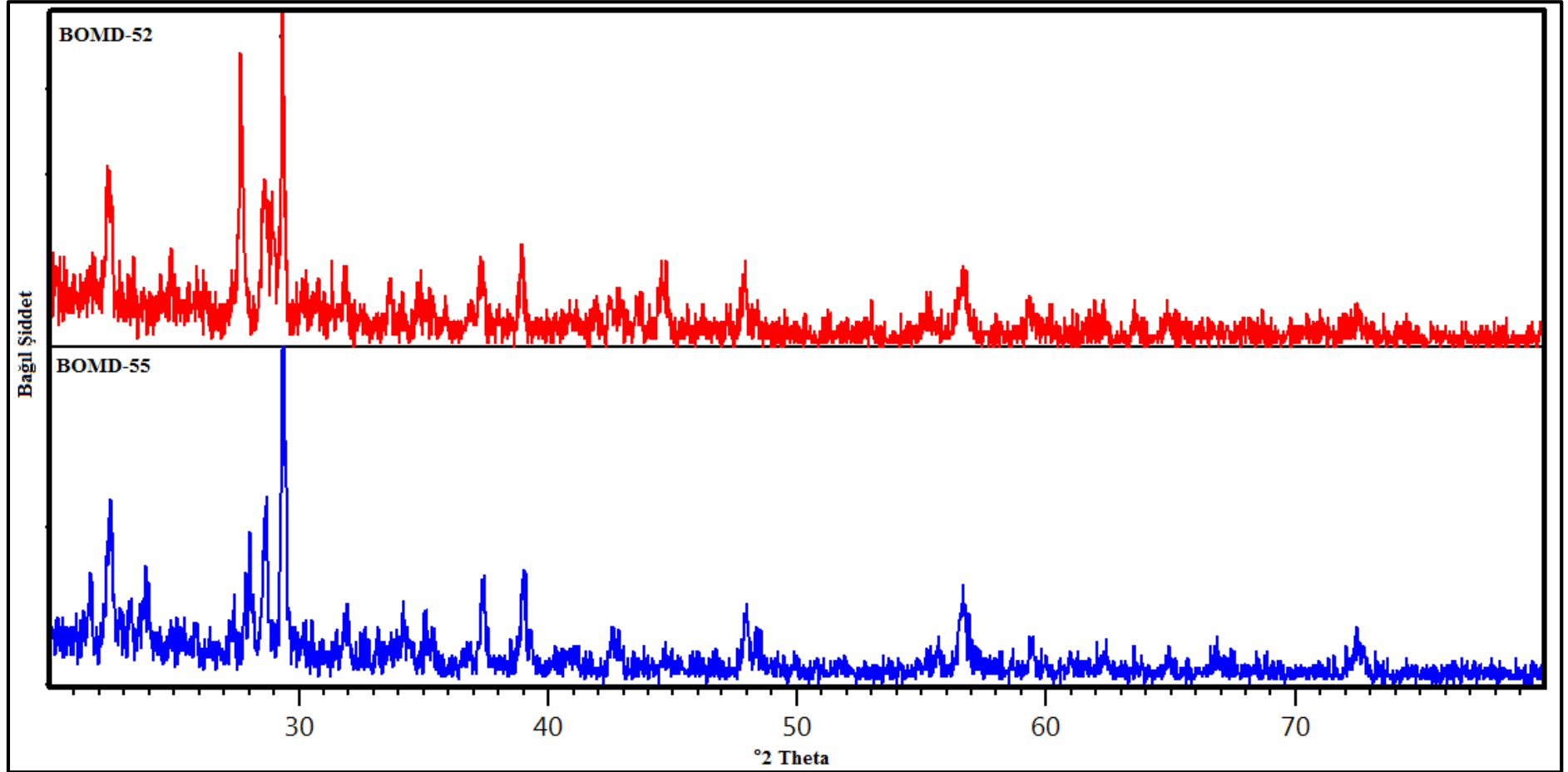
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOMD-50 | Li(NO ₃) + MnO ₂ +V ₂ O ₅ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ MnV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.25 (devam).

| | | | | |
|---------|---|------------|--|--|
| BOMD-51 | Li(NO ₃) + MnO ₂ +V ₂ O ₅ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir. | Li ₃ MnV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-52 | Li(NO ₃) + MnO ₂ +V ₂ O ₅ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakikaYeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MnV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-53 | Li(NO ₃) + MnO ₂ +NH ₄ VO ₃ + (NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/koyu gri renkli madde siyaha dönmiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MnV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-54 | Li(NO ₃) + MnO ₂ +NH ₄ VO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Siyah renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MnV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-55 | Li(NO ₃) + MnO ₂ +NH ₄ VO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Siyah renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MnV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.25' te verilen Li⁺ / MnO₂ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddeleri 3:1:1:3' de sabit tutulmuştur. Bu sistemde yapılan deneyler incelenmiş olup, hedeflenen Li₃MnV(PO₄)₃ bileşiği sentezlenememiştir. BOMD-50, BOMD-51, BOMD-53 ve BOMD-54 deneylerinin XRD verileri incelendiğinde MnO₂' nin reaksiyona girmeyerek ortamda kaldığı ve diğer başlangıç maddelerinin amorf benzeri faz oluşturduğu görülmüştür.

BOMD-52 ve BOMD-55 Nolu deneylere ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.14’ te verilmiştir. Bu deneylere ait XRD verileri incelendiğinde monoklinik yapıda, hücre parametreleri $a=9,289 \text{ \AA}$, $b=3,531 \text{ \AA}$, $c=6,763 \text{ \AA}$ ve uzay grubu C21m (12) olan $\text{Mn}(\text{V}_2\text{O}_6)$ (ICDD 72-1837) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.26’ da verilmiştir.

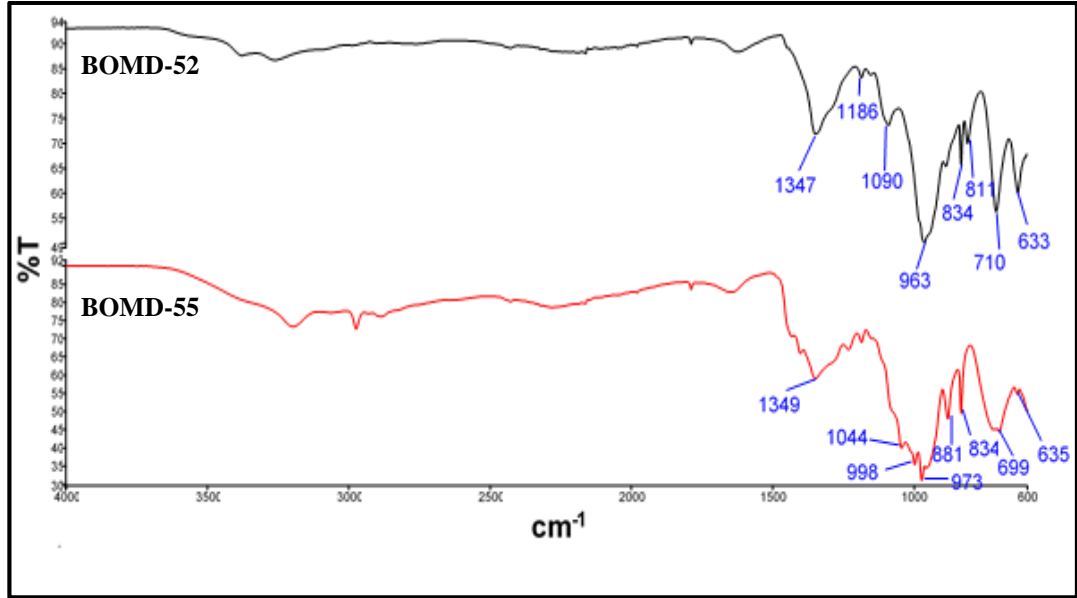


Şekil 3.14: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.26: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-52 | | | | BOMD-55 | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|--|---------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Mn(V ₂ O ₆) (ICDD 72-1837) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Mn(V ₂ O ₆) (ICDD 72-1837) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 45,77 | 3,9558 | - | - | 14,2 | 4,1077 | - | - |
| 13,53 | 3,5803 | - | - | 40,18 | 3,9603 | - | - |
| 84,56 | 3,2207 | 3,2680 | 842-[110] | 13,95 | 3,7301 | - | - |
| 49,54 | 3,1212 | 3,1209 | 38-[002] | 23,11 | 3,1842 | 3,1695 | 948-[202] |
| 100,0 | 3,0422 | 3,0308 | 999-[201] | 39,19 | 3,1123 | 3,1209 | 38-[002] |
| 24,27 | 2,4083 | 2,4432 | 102-[112] | 100,0 | 3,0394 | 3,0308 | 999-[201] |
| 28,35 | 2,3140 | 2,3199 | 307-[401] | 12,72 | 2,8000 | 2,7350 | 660-[111] |
| 19,97 | 2,0342 | 2,0806 | 214-[003] | 8,33 | 2,6189 | - | - |
| 22,65 | 1,8993 | 1,8848 | 145-[113] | 23,49 | 2,4059 | 2,4432 | 102-[112] |
| 10,74 | 1,6619 | 1,6489 | 175-[113] | 28,38 | 2,3092 | 2,3199 | 307-[401] |
| 26,09 | 1,6240 | 1,6244 | 2-[512] | 8,01 | 2,1186 | 2,1377 | 94-[312] |
| 4,17 | 1,5506 | 1,5437 | 273-[222] | 17,07 | 1,8963 | 1,8848 | 145-[113] |
| 8,83 | 1,4638 | 1,4714 | 10-[603] | 19,97 | 1,6250 | 1,6244 | 2-[512] |

Şekil 3.15’ de ve Tablo 3.27’ de verilmiş olan BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.15: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.27: BOMD-52 ve BOMD-55 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| V-O-V [87] | 811 |
| V=O [87] | 963, 973 |
| Mn-O [87] | 834 |

3.1.7 LiNO₃ / Mo⁺⁶ / V⁺⁵ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.28: LiNO₃ / MoO₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|---|--|
| BOMD-56 | Li(NO ₃) + MoO ₃ +V ₂ O ₅ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-57 | Li(NO ₃) + MoO ₃ +V ₂ O ₅ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-58 | Li(NO ₃) + MoO ₃ +V ₂ O ₅ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-59 | Li(NO ₃) + MoO ₃ +NH ₄ VO ₃ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MoV(PO ₄) ₃ |
| BOMD-60 | Li(NO ₃) + MoO ₃ +NH ₄ VO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Sarı renkli madde turuncu rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MoV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.28 (devam).

| | | | | |
|---------|--|------------|--|--|
| BOMD-61 | Li(NO ₃)+ MoO ₃ +NH ₄ VO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 1: 3 | 400 W/10 dakika/ Turuncu renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ MoV(PO ₄) ₃ |
|---------|--|------------|--|--|

Tablo 3.28’ de verilen Li⁺ / MoO₃ / V⁺⁵ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddeleri 3:1:1:3’ de sabit tutulmuştur. BOMD-56 ve BOMD-57 nolu deneylerde amorf benzeri yapılar meydana gelmiştir. BOMD-58, BOMD-59, BOMD-60 ve BOMD-61 nolu deneylere ait X-ışınları kırınım desenleri incelendiğinde ise kristallenmenin iyi olmadığı, başlangıç maddelerinden MoO₃’ ün tepkimeye girmeyerek ortamda kaldığı ve diğer maddelerin ise amorf benzeri yapılar oluşturduğu görülmektedir.

3.1.8 LiNO₃ / Co⁺² / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.29: LiNO₃ / Co(NO₃)₂.6H₂O / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|---|
| BOMD-62 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 1: 1: 1 | 800 W/10 dakika/ Mor renkli madde siyah rengine dönüştü/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ Co ₂ (PO ₄) ₃ |
| BOMD-63 | Li(NO ₃) + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 1: 1: 1 | 800 W/5 dakika/ Mor renkli madde gri-siyah rengine dönüştü/Alev topu gözlendi. | Li ₃ Co ₂ (PO ₄) ₃ |

Tablo 3.29’ da verilen Li⁺ / Co(NO₃)₂.6H₂O / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddelerinin mol oranları 1:1:1’ de sabit tutulmuştur. BOMD-62 ve BOMD-63 nolu deneylerin XRD verileri incelendiğinde hedeflenen Li₃Co₂(PO₄)₃ sentezlenemediği, amorf benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür.

3.1.9 $\text{LiNO}_3 / \text{Fe}^{+3} / \text{P}^{+5}$ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.30: $\text{LiNO}_3 / \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|--|--|
| BOMD-64 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 1: 1: 1 | 800 W/10 dakika/ Açık kahve renkli madde kahverengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-65 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 1: 1: 1 | 800 W/10 dakika/ Açık kahve renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-66 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/ Açık kahve renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOMD-67 | $\text{Li}(\text{NO}_3)$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 3: 2: 3 | 800 W/10 dakika/ Açık kahve renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.30' da verilen $\text{Li}^+ / \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneyler, başlangıç maddelerinin mol oranları 1:1:1 ve 3:2:3 olmak üzere iki farklı sistemde denenmişlerdir. $\text{Li}^+ / \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde hedeflenen $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ bileşiği sentezlenemediği, amorf benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür.

3.1.10 LiNO₃ / Mn⁺⁴ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.31: LiNO₃ / MnO₂ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|---|---|
| BOMD-68 | Li(NO ₃) + MnO ₂ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 1: 1: 1 | 800 W/10 dakika/ Siyah renkli madde gri rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiMn ₂ (PO ₄) ₃ |
| BOMD-69 | Li(NO ₃) + MnO ₂ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 1 : 1 : 1 | 800 W/10 dakika/ Koyu gri renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiMn ₂ (PO ₄) ₃ |

Tablo 3.31' de verilen Li⁺ / Mn⁺⁴ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddelerinin mol oranları 1:1:1' de sabit tutulmuştur. Li⁺ / M⁺⁴(Mn⁺⁴) / P⁺⁵ sistemindeki deneylerin X-ışını kırınım difraktometresi desenleri incelenmiş olup, hedeflenen LiMn₂(PO₄)₃ bileşiği sentezlenemediği, amorf benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür.

3.1.11 LiNO₃ / Mo⁺⁶ / P⁺⁵ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.32: LiNO₃ / MoO₃ / P⁺⁵ sisteminde yapılan deneyler.

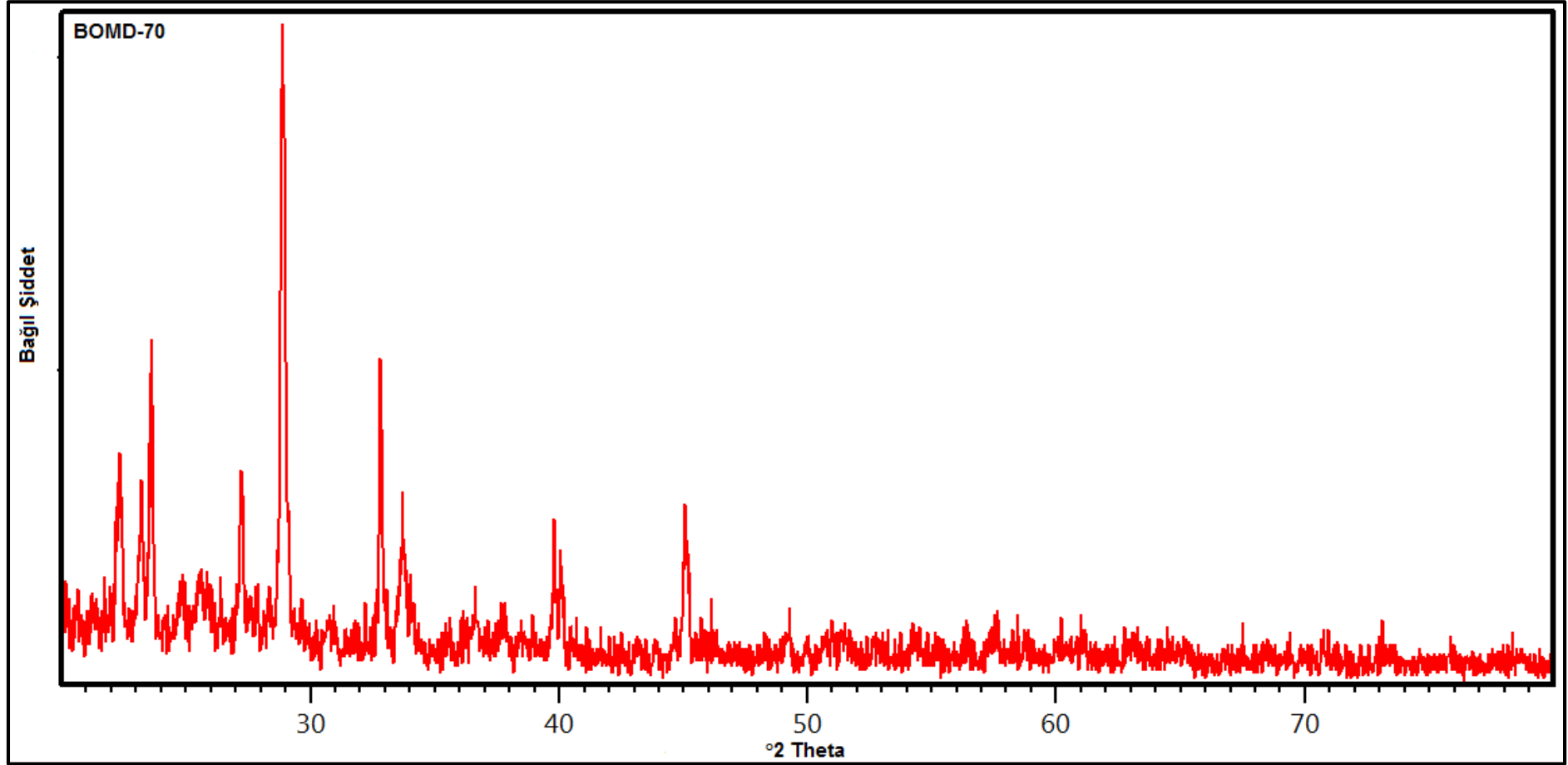
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|--|---|
| BOMD-70 | Li(NO ₃) + MoO ₃ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ | 3 : 1 : 3 | 800 W/10 dakika/ Beyaz renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ Mo(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.32 (devam).

| | | | | |
|---------|---|---------|--|---|
| BOMD-71 | Li(NO ₃) + MoO ₃ + NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O | 3: 1: 3 | 800 W/10 dakika/ Beyaz renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₃ Mo(PO ₄) ₃ |
|---------|---|---------|--|---|

Tablo 3.32’ de verilen Li⁺ / Mo⁺⁶ / P⁺⁵ sistemindeki deneylerin XRD desenleri incelenmiş olup, hedeflenen Li₃Mo(PO₄)₃ bileşiği sentezlenememiştir. BOMD-71 deneyinde kristallenme iyi değildir, amorf benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür.

BOMD-70 deneyinin şekil 3.16’ da verilen XRD deseni incelendiğinde ana faz olarak Li(Mo₂P₂O₁₁) (ICSD 08-2205) bileşiğinin oluştuğu görülmektedir. Oluşan Li(Mo₂P₂O₁₁) (ICSD 08-2205) bileşiği monoklinik yapıda, hücre parametreleri a=7,7710 Å, b=12,6870 Å, c=8,4450 Å ve uzay grubu P121/m1 (11)’ dir. Li(Mo₂P₂O₁₁) (ICSD 08-2205) bileşiğine ait piklerde kaymalar olduğu görülmüştür. BOMD-70 deneyine ait XRD verileri Tablo 3.33’ te verilmiştir. MoO₃’ ün amorf faza dönüştüğü düşünölmektedir.

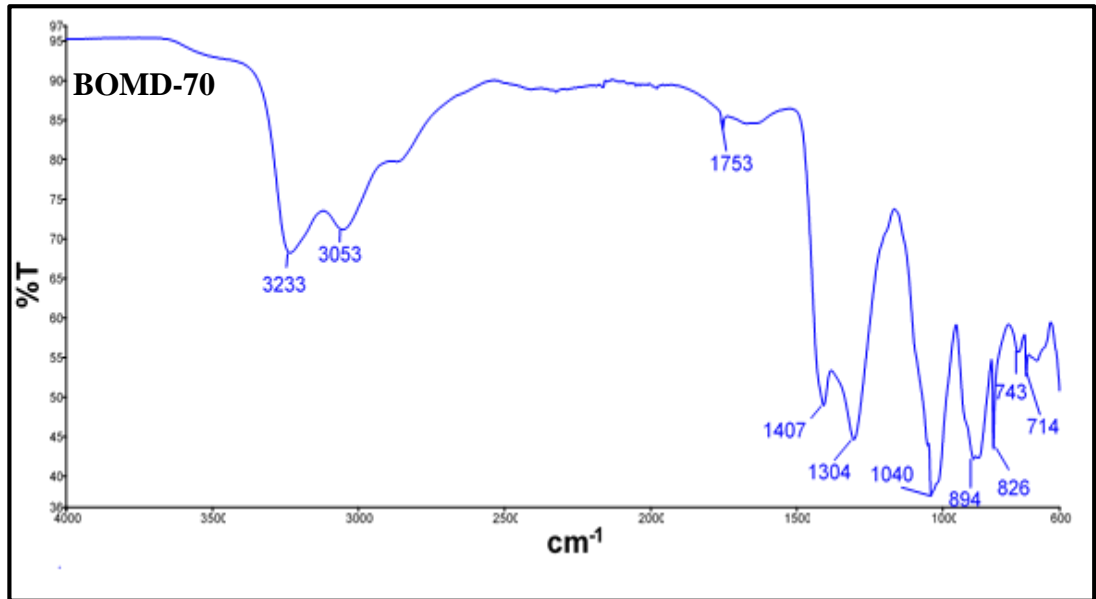


Şekil 3.16: BOMD-70 deneyine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.33: BOMD-70 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-70 | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li(Mo ₂ P ₂ O ₁₁) (ICSD 08-2205) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 26,75 | 3,9824 | 4,0392 | 41,2-[002] |
| 25,75 | 3,8290 | 3,8356 | 18,7-[121] |
| 55,86 | 3,7677 | 3,7169 | 88,3-[200] |
| 30,85 | 3,2753 | 3,2468 | 26,3-[20-2] |
| 100,0 | 3,0959 | 3,1717 | 100,0-[040] |
| 47,38 | 2,7308 | 2,7527 | 34,5-[221] |
| 22,76 | 2,6607 | 2,6341 | 1,7-[01-3] |
| 12,44 | 2,2594 | 2,2462 | 7,0-[151] |
| 20,98 | 2,0131 | 2,0105 | 21,4-[16-1] |

Şekil 3.17' de ve Tablo 3.34' te verilmiş olan BOMD-70 deneyinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.17: BOMD-70 deneyine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.34: BOMD-70 deneyine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| Li-Li-O [87] | 1040 (v3) |
| (MoO ₄) ⁻² [87] | 894 |
| P-O [87] | 1500-900 |

3.1.12 Li(NO₃) / M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / M⁺³ (Fe⁺³, Cr⁺³) Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.35: Li(NO₃) /M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Fe⁺³ sisteminde yapılan deneyler.

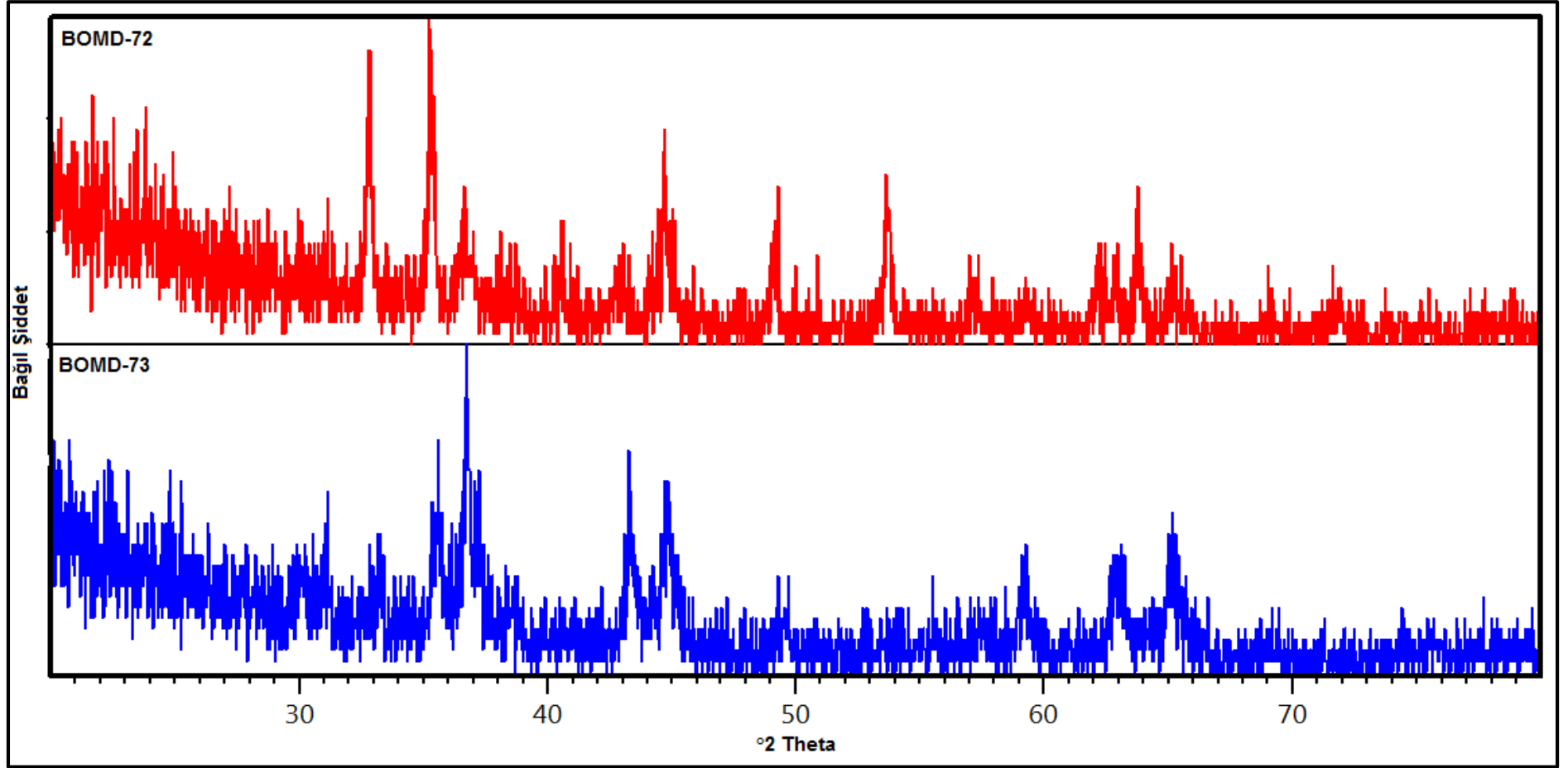
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|--|----------------------|
| BOMD-72 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Fe ₂ O ₃ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Koyu kahve renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiCoFeO ₃ |
| BOMD-73 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Pembe renkli madde siyah rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiCoFeO ₃ |
| BOMD-74 | LiNO ₃ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Fe ₂ O ₃ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Kahverengi renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiNiFeO ₃ |
| BOMD-75 | LiNO ₃ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Açık yeşil renkli madde koyu kahverengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiNiFeO ₃ |

Tablo 3.35 (devam).

| | | | | |
|---------|---|-------|--|--------------------|
| BOMD-76 | $\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Kahverengi renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiMnFeO_3 |
| BOMD-77 | $\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Krem renkli madde siyah rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiMnFeO_3 |

Tablo 3.35’ de verilen $\text{Li}(\text{NO}_3) / \text{M}^{+2} (\text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Mn}^{+2}) / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddelerinin mol oranları 1:1:1’ de sabit tutulmuştur. BOMD-72 ve BOMD-73 nolu deneylere ait XRD desenleri Şekil 3.18’ de verilmiştir. BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerinin sonuçları incelendiğinde hedeflenen LiCoFeO_3 bileşiğinin sentezlenemediği görülmüştür. BOMD-72 deneyinde elde edilen ürünün XRD verileri incelendiğinde kristallenme çok iyi olmamakla birlikte; hekzagonal yapıda, $a=2,8600 \text{ \AA}$, $b=2,8600 \text{ \AA}$, $c=14,0180 \text{ \AA}$ ve uzay grubu R-3m (166) olan LiCoO_2 (ICSD 16-4802) bileşiği ile kübik yapıda $\text{Fe}_{2,937}\text{O}_4$ (ICSD 08-2444) bileşiğinin çift faz olarak birlikte oluştukları görülmektedir.

BOMD-73 deneyinde elde edilen ürünün XRD desenleri incelendiğinde, kristallenme çok iyi olmamakla birlikte; hekzagonal yapıda, $a=2,9500 \text{ \AA}$, $b=2,9500 \text{ \AA}$, $c=14,5330 \text{ \AA}$ ve uzay grubu R-3m (166) olan LiFeO_2 (ICSD 09-1260) bileşiği ile kübik yapıda $\text{Co}_{2,77}\text{O}_4$ (ICSD 17-3815) bileşiğinin çift faz olarak birlikte oluştukları görülmüştür. BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait XRD verileri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.36’ da yer almaktadır. Bu bileşikler literatürden farklı olarak ilk defa mikrodalga enerji sentez yöntemi ile sentezlenmişlerdir.

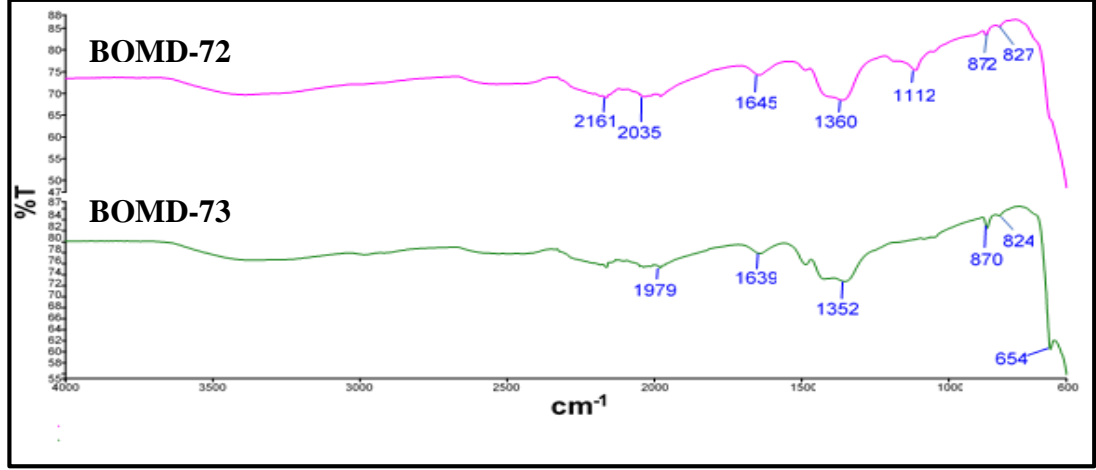


Şekil 3.18: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.36: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-72 | | | | | | BOMD-73 | | | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|---------------|---|-----------------------|--------------------------------------|------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Fe _{2,937} O ₄ (ICSD 08-2444) | | LiCoO ₂ (ICSD 16-4802) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Co _{2,77} O ₄ (ICSD 17-3815) | | LiFeO ₂ (ICSD 09-1260) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | - | - |
| 73,34 | 2,7297 | - | - | - | - | 9,51 | 2,9277 | 2,8634 | 26,7-[022] | 2,5161 | 40,3-[101] |
| 100,0 | 2,5439 | 2,5420 | 100,0-[113] | - | - | 46,47 | 2,5232 | - | - | 2,4221 | 5,3-[006] |
| 24,68 | 2,4482 | 2,4338 | 7,4-[222] | 2,4390 | 35,6-[101] | 100,0 | 2,4445 | 2,4419 | 100,0-[113] | 2,0898 | 92,8-[104] |
| 12,22 | 2,1027 | 2,1077 | 21,5-[004] | - | - | 49,28 | 2,0877 | - | - | - | - |
| 55,51 | 2,0277 | - | - | 2,0226 | 67,7-[104] | 50,18 | 2,0203 | 2,0247 | 27,0-[004] | - | - |
| 28,42 | 1,8521 | - | - | 1,8562 | 10,0-[015] | 14,42 | 1,8792 | - | - | - | - |
| 44,53 | 1,7062 | 1,7209 | 9,0-[224] | - | - | 9,41 | 1,8437 | 1,8580 | 06-[133] | - | - |
| 23,93 | 1,4912 | 1,4901 | 39,3-[044] | - | - | 24,91 | 1,5594 | 1,5586 | 28,9-[115] | 1,4750 | 23,4-[110] |
| 29,95 | 1,4592 | - | - | 1,4304 | 15,7-[018] | 26,81 | 1,4756 | - | - | 1,4110 | 12,1-[113] |

Şekil 3.19’ da ve Tablo 3.37’ de verilmiş olan BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



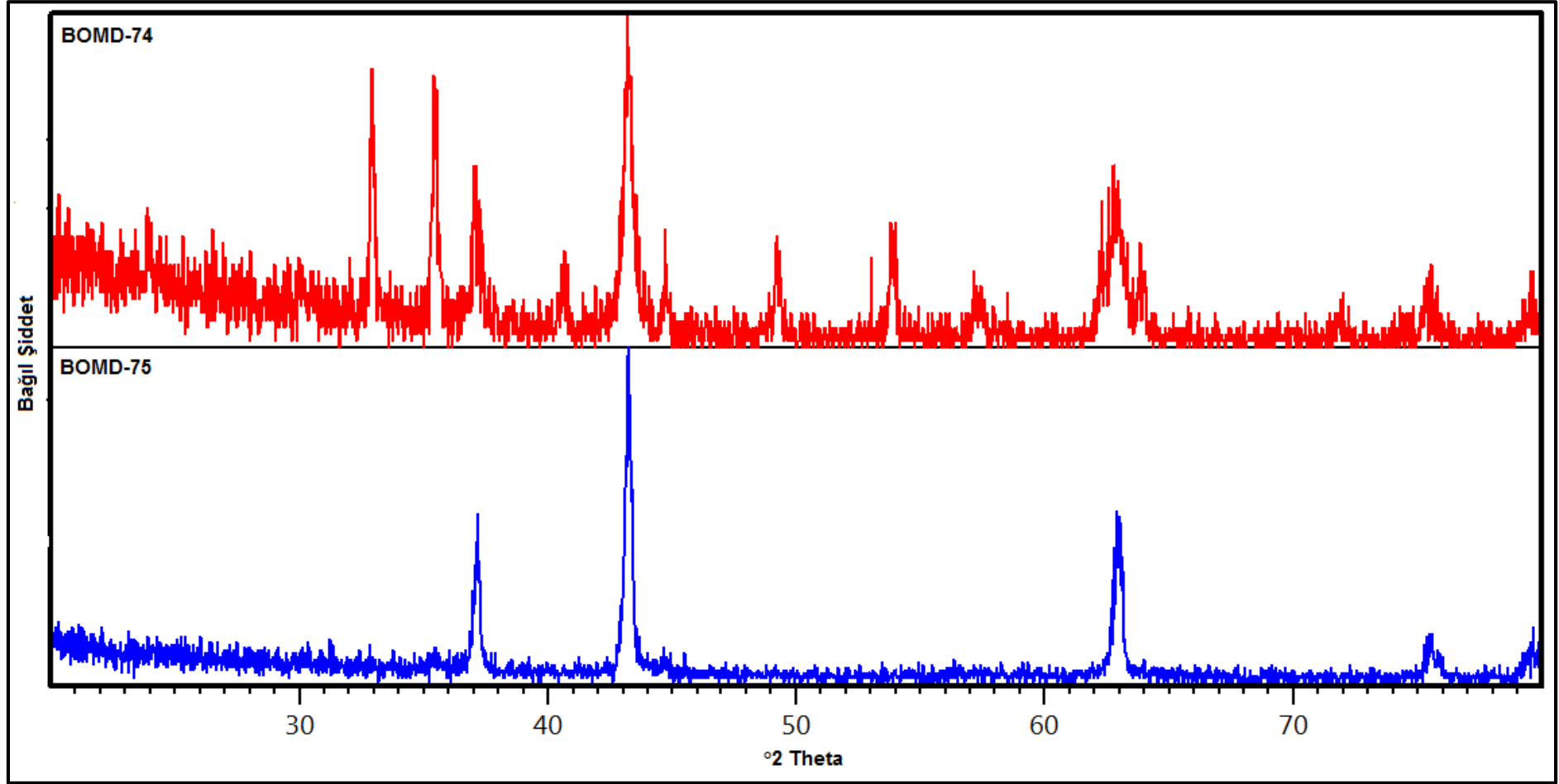
Şekil 3.19: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.37: BOMD-72 ve BOMD-73 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Co-O [87] | 826, 827 |
| Fe-O [87] | 872, 870, 893 |

BOMD-74 ve BOMD-75 nolu deneylere ait X-ışınları kırınım difraktometresi desenleri Şekil 3.20’ de verilmiştir. Bu deneylere ait XRD verileri incelendiğinde hedeflenen LiNiFeO₃ bileşiğinin sentezlenemediği belirlenmiştir. BOMD-74 deneyinde hekzagonal yapıda, hücre parametreleri a=2,9400 Å, b=2,9400 Å, c=14,3800 Å ve uzay grubu R-3m (166) olan Li_{0,301}Ni_{1,699}O₂ (ICSD 04-4266) bileşiğinin oluştuğu; başlangıç maddesi Fe₂O₃’ün ortamda kaldığı belirlenmiştir.

BOMD-75 deneyi sonucunda; hekzagonal yapıda, hücre parametreleri a=2,9400 Å, b=2,9400 Å, c=14,3800 Å ve uzay grubu R-3m (166) olan Li_{0,301}Ni_{1,699}O₂ (ICSD 04-4266) bileşiğinin oluştuğu belirlenmiştir. Fe(NO₃)₃.9H₂O’ ün amorf faza dönüştüğü düşünülmektedir. BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.38’ de verilmiştir. Bu bileşikler literatürden farklı olarak ilk defa mikrodalga enerji sentez yöntemi ile sentezlenmişlerdir.

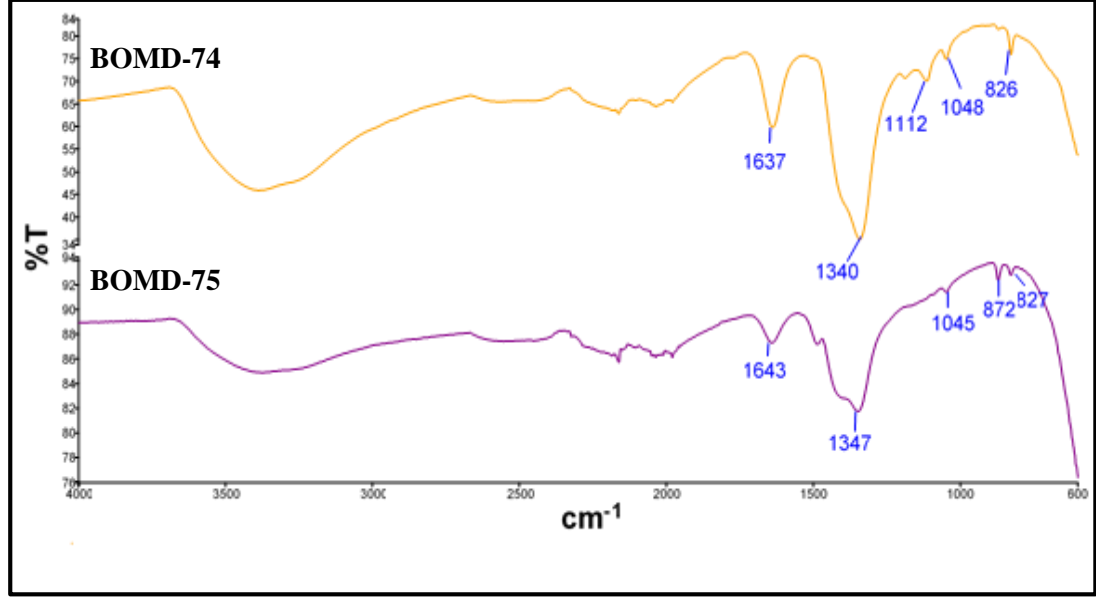


Şekil 3.20: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.38: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-74 | | | | | | BOMD-75 | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|--|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,301} Ni _{1,699} O ₂ (ICSD 04-4266) | | Fe ₂ O ₃ (ICSD 05-1122) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,301} Ni _{1,699} O ₂ (ICSD 04-4266) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 74,65 | 2,7202 | - | - | 2,7194 | 100,0-[122] | 39,22 | 2,4191 | 2,4000 | 40,0-[012] |
| 71,33 | 2,5318 | - | - | 2,5397 | 22,4-[130] | 100,0 | 2,0934 | 2,0777 | 100,0-[104] |
| 33,27 | 2,4220 | 2,4000 | 40,0-[012] | 2,4524 | 43,0-[131] | 41,33 | 1,4762 | 1,4700 | 25,6-[110] |
| 100,0 | 2,0948 | 2,0777 | 100,0-[104] | 2,0800 | 0,6-[114] | 1,2579 | 1,2634 | 1,2530 | 8,2-[116] |
| 33,75 | 1,8498 | - | - | 1,8551 | 29,4-[142] | | | | |
| 28,48 | 1,7008 | - | - | 1,7285 | 19,4-[134] | | | | |
| 42,57 | 1,4776 | 1,4700 | 25,6-[110] | 1,4693 | 40,4-[330] | | | | |
| 14,97 | 1,2600 | 1,2530 | 8,2-[116] | 1,2585 | 4,1-[261] | | | | |
| 16,14 | 1,2042 | - | - | 1,2090 | 0,1-[171] | | | | |

Şekil 3.21’ de ve Tablo 3.39’ da verilmiş olan BOMD-74 ve BOMD-75 deneyleriyle sentezlenen ürünlere ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.21: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

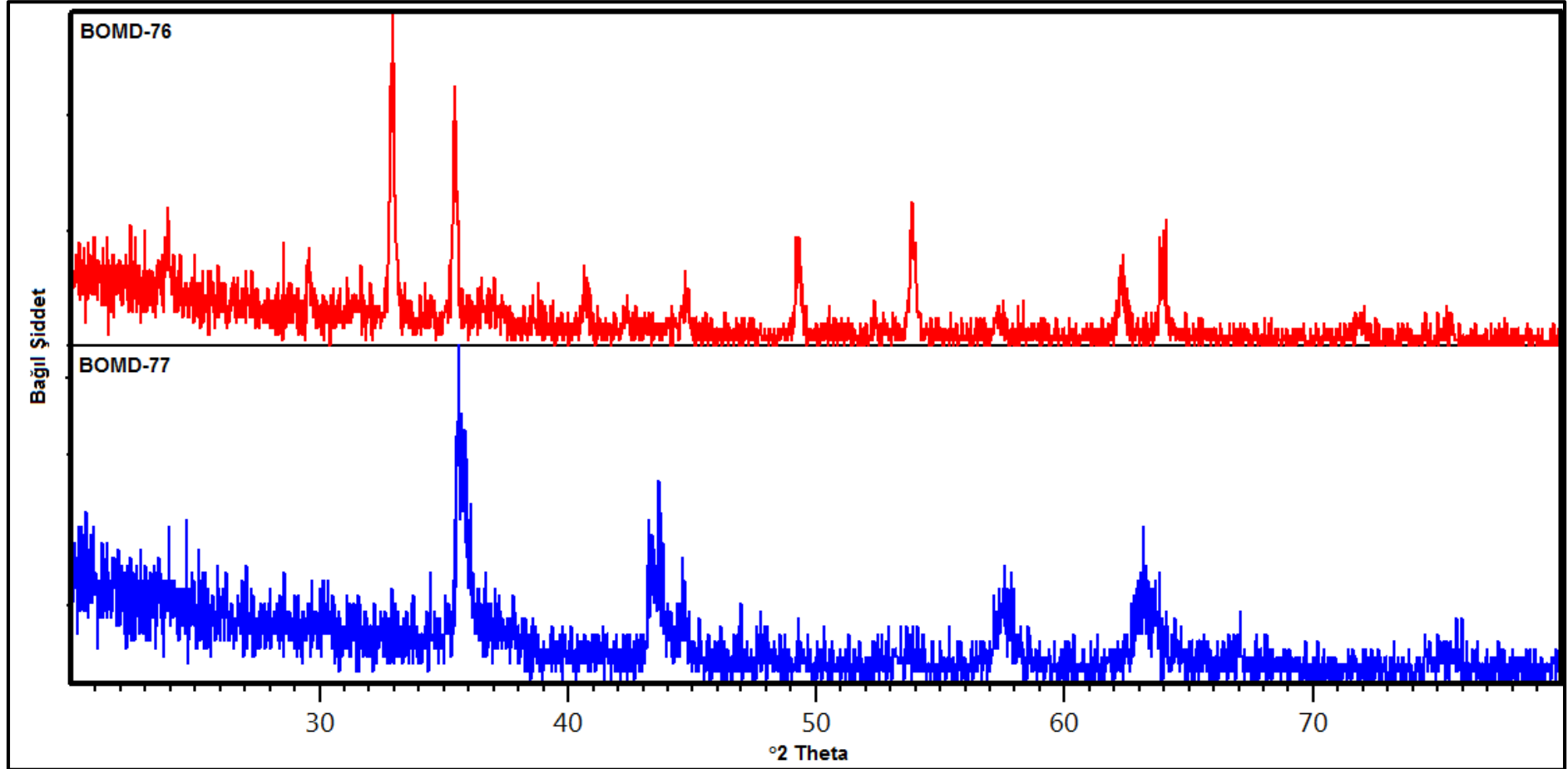
Tablo 3.39: BOMD-74 ve BOMD-75 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Fe-O [87] | 869 |
| Li-O [87] | 1042 |
| Ni-O [87] | 827 |

BOMD-76 ve BOMD-77 nolu deneylere ait X-ışınları kırınım difraktometresi desenleri Şekil 3.22’ de verilmiştir. BOMD-76 deneyinde elde edilen ürünün kübik yapıda, hücre parametreleri a=8,4220 Å, b=8,4220 Å, c=8,4220 Å ve uzay grubu Fd-3m (227) olan Fe_{1,143}Li_{0,429}Mn_{1,429}O₄ (ICSD 15-5278) nonsitokiyometrik bileşiğinin olduğu ve başlangıç maddelerinden Mn(NO₃)₂.4H₂O ‘ nun bir miktar Mn₂O₃(ICSD 00-9090)’ e dönüşerek ortamda kaldığı belirlenmiştir.

BOMD-77 deneyinde elde edilen ürünün XRD desenleri incelendiğinde; kübik yapıda, hücre parametreleri a=8,3390 Å, b=8,3390 Å, c=8, 8,3390 Å ve uzay grubu Fd-3m (227) olan Fe_{1,41}Li_{0,56}Mn_{0,99}O₄ (ICSD 09-3827) bileşiğinin tek faz olarak

sentezlendiği belirlenmiştir. BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.40' da yer almaktadır. Bu bileşikler literatürden farklı olarak ilk defa mikrodalga enerji sentez yöntemi ile sentezlemişlerdir.



Şekil 3.22: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

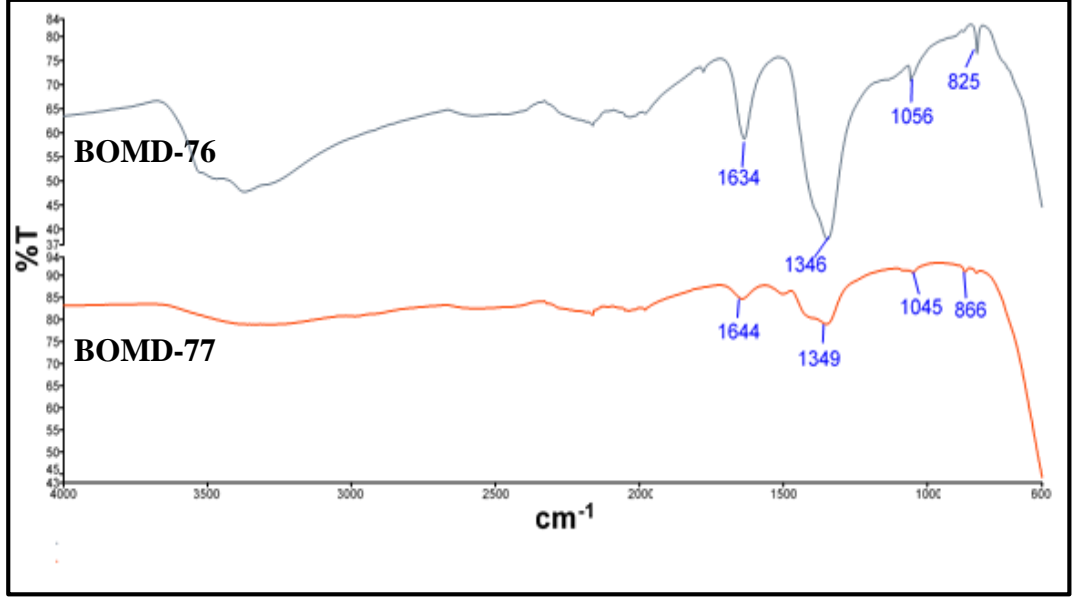
Tablo 3.40: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-76 | | | | | | BOMD-77 | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|---|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Fe _{1,143} Li _{0,429} Mn _{1,429} O ₄ (ICSD 15-5278) | | Mn ₂ O ₃ (ICSD 00-9090) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Fe _{1,41} Li _{0,56} Mn _{0,99} O ₄ (ICSD 09-3827) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 13,53 | 3,7309 | - | - | - | - | 100,0 | 2,5218 | 2,5143 | 100,0-[113] |
| 14,98 | 3,0161 | 2,9776 | 204-[022] | - | - | 33,26 | 2,0787 | 2,0847 | 55,9-[004] |
| 100,0 | 2,7194 | - | - | 2,7177 | 100,0-[222] | 5,55 | 1,6999 | 1,7021 | 3,4-[224] |
| 78,62 | 2,5322 | 2,5322 | 100,0-[113] | 2,5175 | 1,9-[123] | 22,09 | 1,6024 | 1,6048 | 32,5-[115] |
| 13,99 | 2,2158 | - | - | 2,2193 | 0,1-[141] | 23,84 | 1,4719 | 1,4741 | 52,6-[044] |
| 13,22 | 2,0263 | - | - | 2,0076 | 1,4-[233] | 2,41 | 1,3186 | 1,3185 | 1,0-[026] |
| 34,58 | 1,8490 | - | - | 1,8473 | 0,0-[134] | | | | |

Tablo 3.40 (devam).

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|--------|------------|--------|-----------|--|--|--|--|
| 50,85 | 1,7010 | 1,7191 | 6,0-[224] | 1,7199 | 0,2-[215] | | | | |
| 7,77 | 1,6068 | 1,6208 | 28,4-[115] | 1,6142 | 0,1-[433] | | | | |
| 23,68 | 1,4899 | 1,4888 | 44,6-[044] | 1,4873 | 0,3-[602] | | | | |
| 25,53 | 1,4546 | 1,4235 | 3,8-[135] | 1,4532 | 0,1-[541] | | | | |
| 7,08 | 1,3135 | 1,3316 | 2,0-[026] | 1,3064 | 0,5-[046] | | | | |
| 7,79 | 1,2604 | 1,2696 | 5,4-[226] | 1,2573 | 0,3-[642] | | | | |

Şekil 3.23’ de ve Tablo 3.41’ de verilmiş olan BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.23: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.41: BOMD-76 ve BOMD-77 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Fe-O [87] | 866 |
| Mn-O [87] | 827 |
| Li-O [87] | 1045, 1054 |

Tablo 3.42: LiNO₃ /M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Cr⁺³ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|----------------------|
| BOMD-78 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Cr ₂ O ₃ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Koyu yeşil renkli madde siyah-yeşil rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiCoCrO ₃ |

Tablo 3.42 (devam).

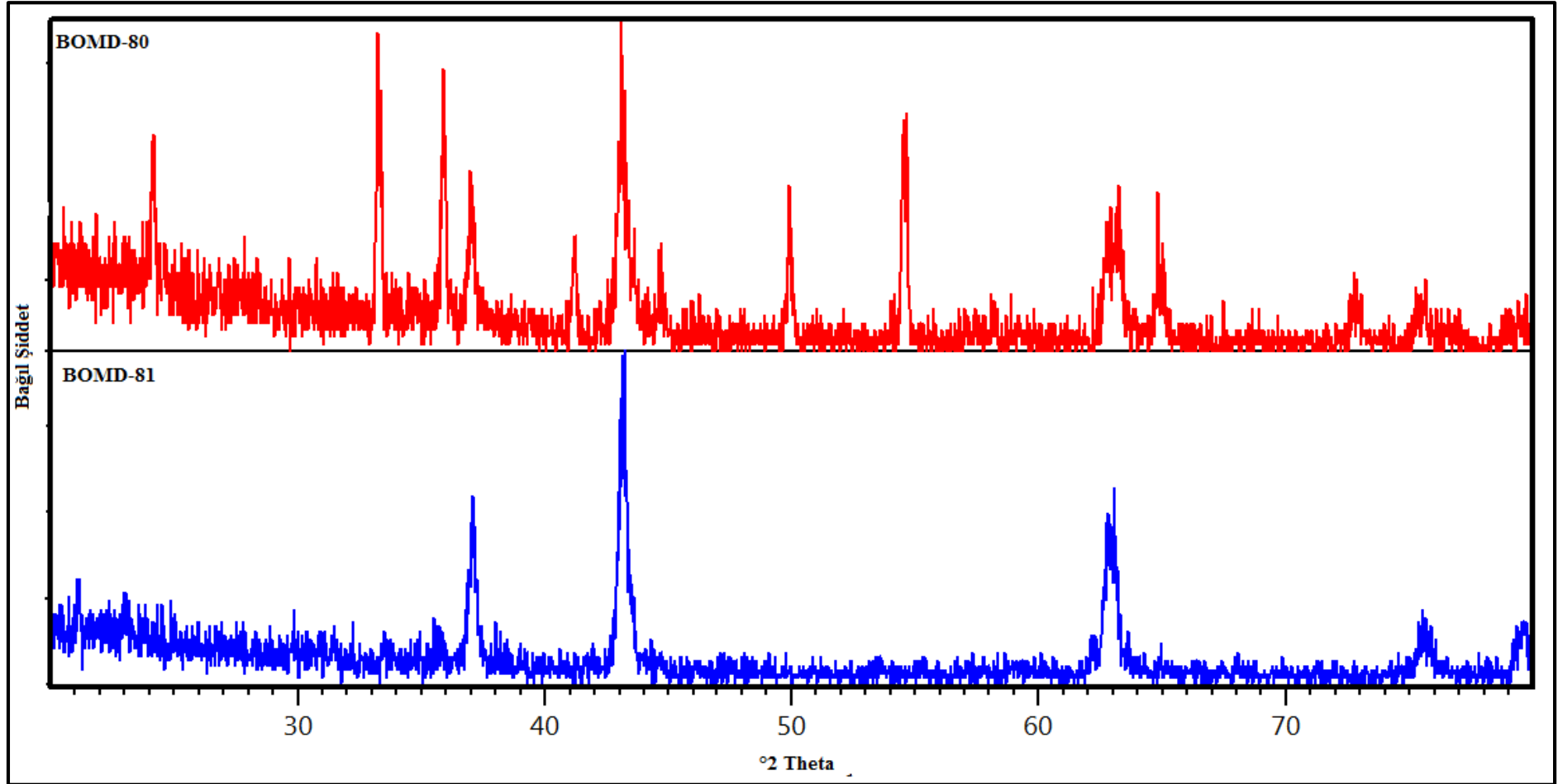
| | | | | |
|---------|---|-------|---|--------------------|
| BOMD-79 | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Koyu mor renkli madde siyah-yeşil renge dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiCoCrO_3 |
| BOMD-80 | $\text{LiNO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiNiCrO_3 |
| BOMD-81 | $\text{LiNO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Gri-mavi renkli madde asker yeşili renge dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiNiCrO_3 |
| BOMD-82 | $\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Yeşil renkli madde siyah-yeşil renge dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiMnCrO_3 |
| BOMD-83 | $\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ | 1:1:1 | 800 W/10 dakika/ Siyah renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | LiMnCrO_3 |

Tablo 3.42’ de verilen BOMD-78 ve BOMD-79 nolu deneylerine ait XRD desenleri incelendiğinde hedeflenen LiCoCrO_3 bileşiğinin sentezlenemediği görülmüştür.

BOMD-80 ve BOMD-81 nolu deneylere ait XRD desenleri Şekil 3.24’ te verilmiştir. BOMD-80 deneyinin verileri incelendiğinde kübik yapıda, hücre parametreleri $a=4,1640 \text{ \AA}$, $b=4,1640 \text{ \AA}$, $c=4,1640 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Fm-3m (225) olan $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$ (ICSD 04-4267) bileşiğinin sentezlendiği, başlangıç maddesi olan Cr_2O_3 ’ ün ortamda kaldığı görülmektedir.

BOMD-81 deneyine ait XRD verileri incelendiğinde kübik yapıda, hücre parametreleri $a=4,1640 \text{ \AA}$, $b=4,1640 \text{ \AA}$, $c=4,1640 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Fm-3m (225) olan

$\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$ (ICSD 04-4267) bileşigi sentezlenmiştir. Başlangıç maddelerinden $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ ' ün CrO olarak amorf faza dönüştüğü düşünülmektedir. Bu bileşiklere ait XRD verileri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.43' te yer almaktadır. Bu bileşikler literatürden farklı olarak ilk defa mikrodalga enerji sentez yöntemi ile sentezlenmişlerdir.

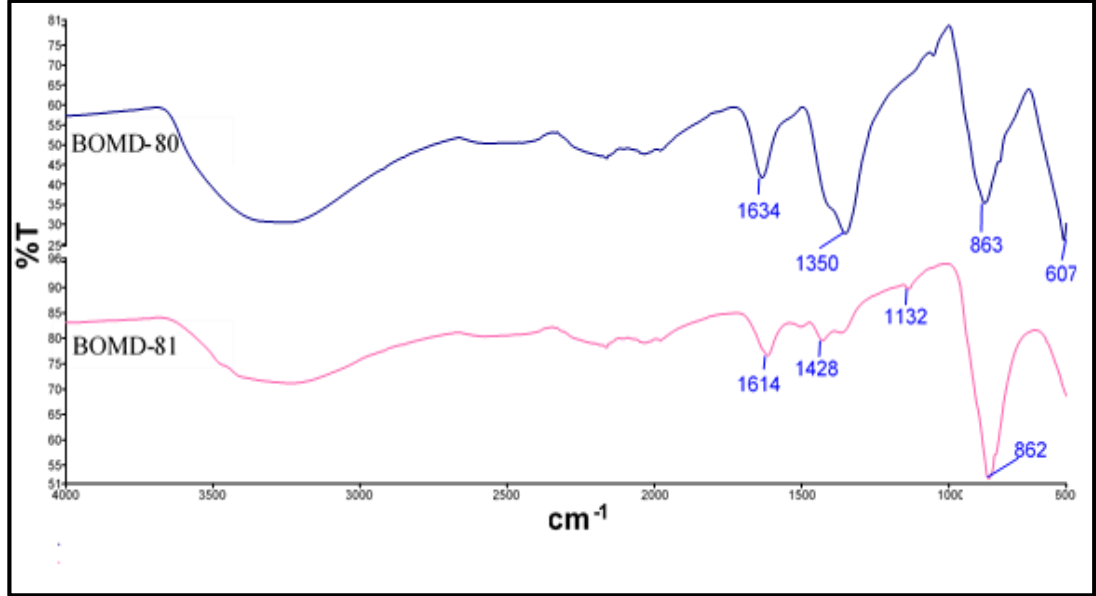


Şekil 3.24: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.43: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-80 | | | | | | BOMD-81 | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|--|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,208} Ni _{1,792} O ₂ (ICSD 04-4267) | | Cr ₂ O ₃ (ICSD 09-0158) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,208} Ni _{1,792} O ₂ (ICSD 04-4267) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 57,79 | 3,6824 | - | - | 3,6324 | 69,1-[012] | 7,70 | 3,5608 | - | - |
| 89,11 | 2,6923 | - | - | 2,6659 | 100,0-[104] | 5,61 | 2,5171 | - | - |
| 98,29 | 2,5006 | - | - | 2,4810 | 92,8-[110] | 54,35 | 2,4240 | 2,4040 | 56,9-[111] |
| 42,05 | 2,4270 | 2,4040 | 56,9-[111] | - | - | 100,0 | 2,0972 | 2,0820 | 100,0-[002] |
| 37,13 | 2,1911 | - | - | 2,1762 | 29,0-[113] | 42,37 | 1,4767 | 1,4722 | 51,1-[021] |
| 100,0 | 2,0978 | 2,0820 | 100,0-[002] | - | - | 14,79 | 1,2583 | 1,2554 | 17,1-[113] |
| 20,76 | 1,8262 | - | - | 1,8162 | 38,2-[024] | | | | |
| 48,70 | 1,6808 | - | - | 1,6732 | 87,7-[116] | | | | |
| 86,47 | 1,4711 | 1,4722 | 51,1-[021] | 1,4655 | 29,9-[214] | | | | |
| 50,04 | 1,4368 | - | - | 1,4324 | 19,4-[030] | | | | |
| 62,02 | 1,2993 | - | - | 1,2963 | 14,9-[1010] | | | | |
| 20,40 | 1,2594 | 1,2554 | 17,1-[113] | 1,2405 | 8,3-[220] | | | | |

Şekil 3.25’ te ve Tablo 3.44’ te verilmiş olan BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.25: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

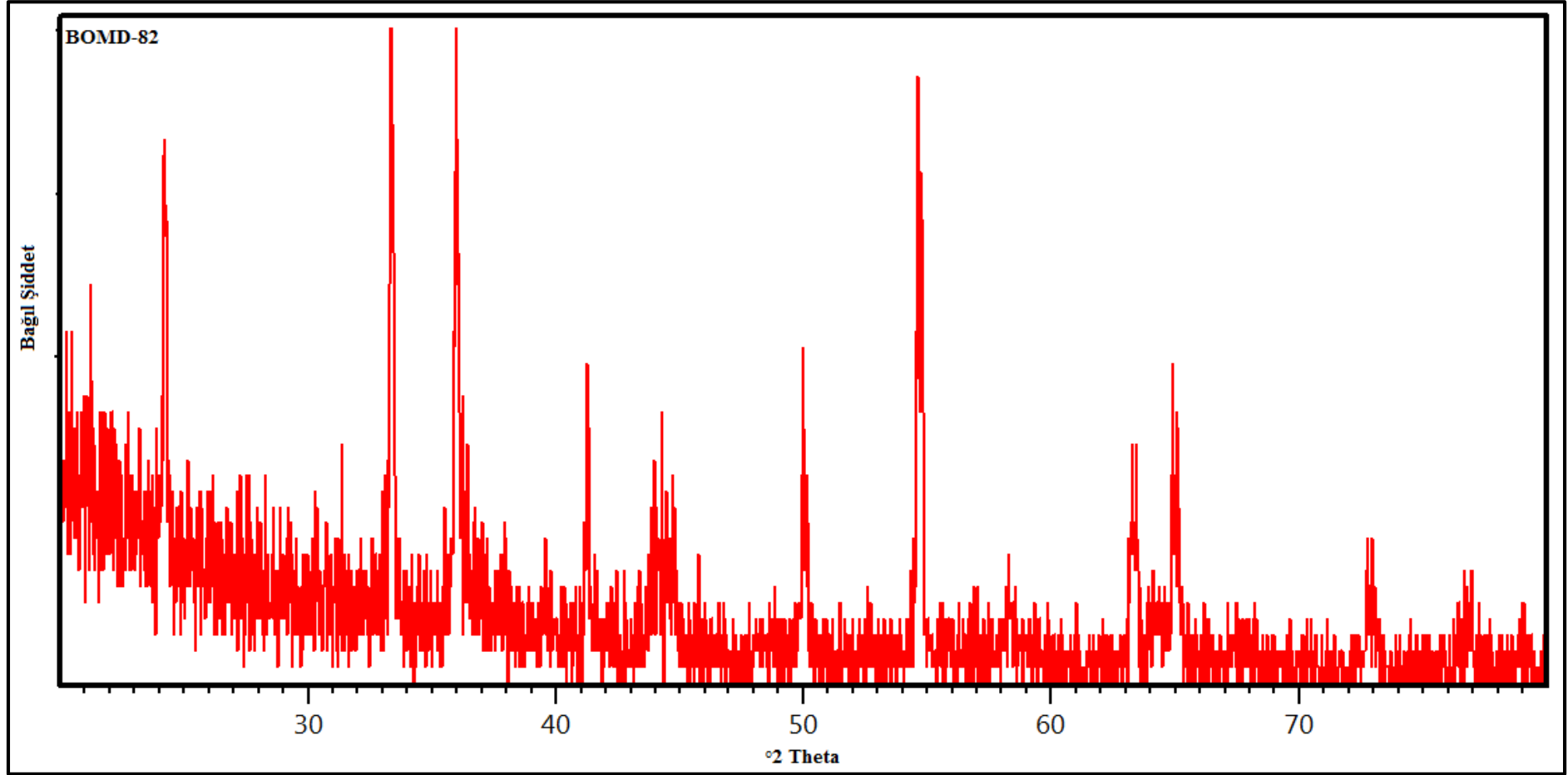
Tablo 3.44: BOMD-80 ve BOMD-81 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| [CrO ₄] ⁻² [87] | 863 |
| Li-O [87] | 1132 |

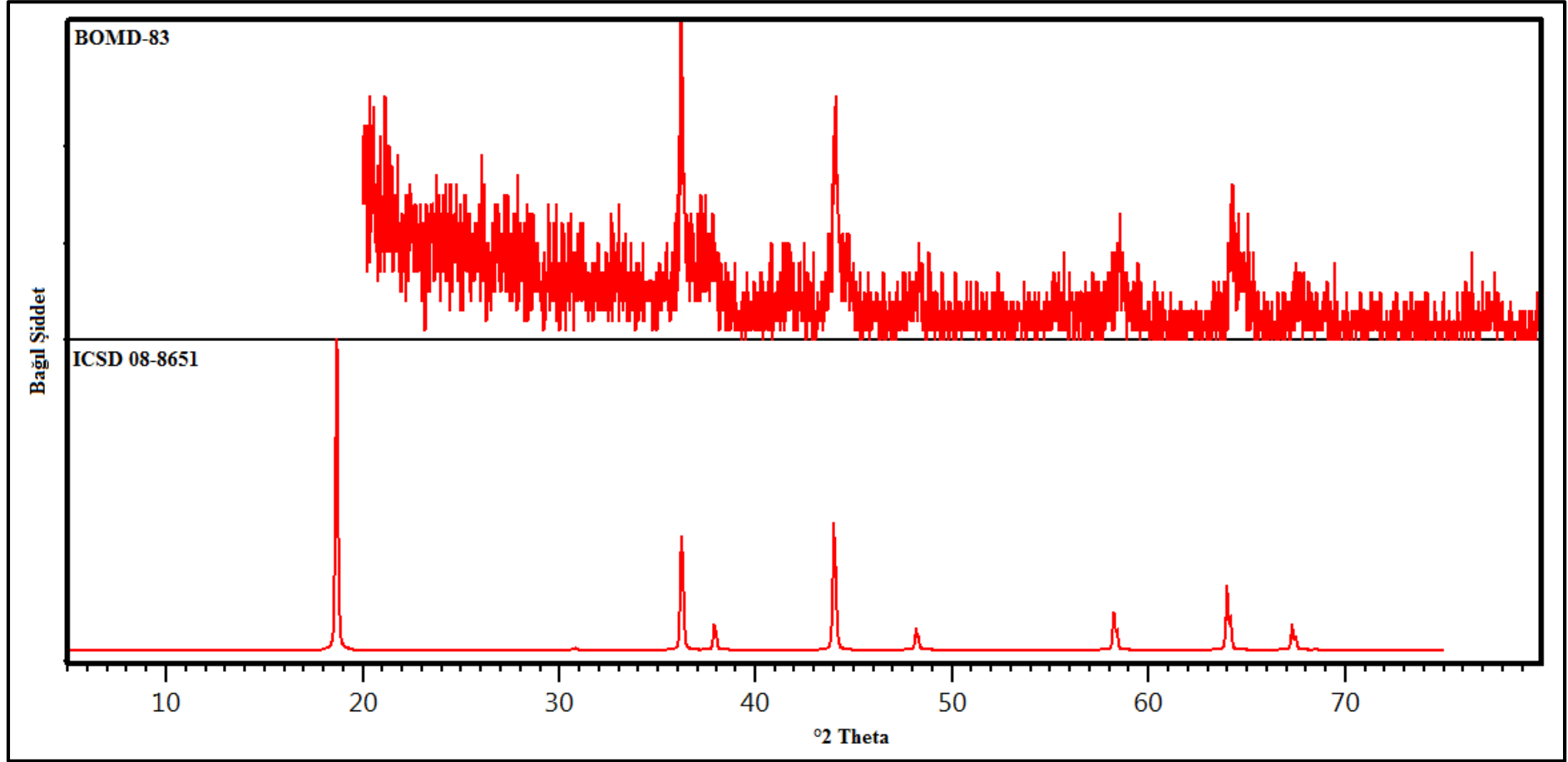
BOMD-82 nolu deneye ait X-ışınları kırınım difraktometresi deseni Şekil 3.26’ da verilmiştir. BOMD-82 deneyinin XRD verileri incelendiğinde kübik yapıda, hücre parametreleri a=8,2580 Å, b=8,2580 Å, c=8,2580 Å ve uzay grubu Fd-3m (227) olan Li_{0,956}Mn_{2,044}O₄ (ICSD 09-0131) bileşiğinin sentezlendiği, başlangıç maddesi olan Cr₂O₃’ ün tepkimeye girmeyerek ortamda kaldığı görülmektedir.

BOMD-83 deneyine ait XRD verileri incelendiğinde kristallenme çok iyi olmamakla birlikte hedeflenen bileşiği LiCr_{0,3614}Mn_{1,6386}O₄ (ICSD 08-8651) tek faz olarak sentezlenmesi başarılmıştır. BOMD-83 deneyi ile LiCr_{0,3614}Mn_{1,6386}O₄ (ICSD 08-8651) bileşiğinin X-ışınları kırınımı difraktometresi desenleri karşılaştırmalı olarak

Şekil 3.27’ de yer almaktadır. Bu bileşikler literatürden farklı olarak ilk defa mikrodalga enerji sentez yöntemiyle sentezlenmişlerdir. Oluşan bileşik kübik yapıda olup, hücre parametreleri $a=8,2230 \text{ \AA}$, $b=8,2230 \text{ \AA}$, $c=8,2230 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $Fd-3m (227)$ ’ dir. BOMD-83 ve BOMD-84 deneylerine ait XRD verileri olarak Tablo 3.45’ te yer almaktadır. Bu bileşikler literatürden farklı olarak ilk defa mikrodalga enerji sentez yöntemi ile sentezlenmişlerdir.



Şekil 3.26: BOMD-82 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni.

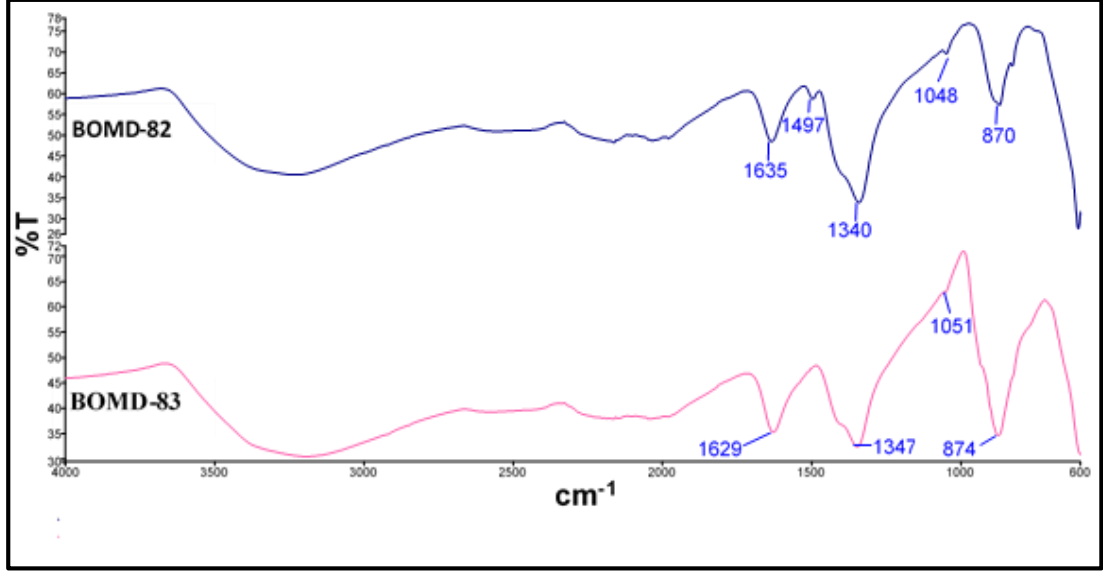


Şekil 3.27: BOMD-83 deneyi ve $\text{LiCr}_{0,3614}\text{Mn}_{1,6386}\text{O}_4$ (ICSD 08-8651) bileşiğinin X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.45: BOMD-82 ve BOMD-83 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-82 | | | | | | BOMD-83 | | | |
|--|---------------|--|-----------------------|--|-----------------------|--|---------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Cr ₂ O ₃ (ICSD 02-9298) | | Li _{0,956} Mn _{2,044} O ₄ (ICSD 09-0131) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiCr _{0,3614} Mn _{1,6386} O ₄ (ICSD 08-8651) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 66,11 | 3,6723 | 3,6296 | 80,8-[012] | - | - | 68,86 | 2,4849 | 2,4793 | 43,0-[113] |
| 96,95 | 2,6854 | 2,6640 | 94,7-[104] | - | - | 100,0 | 2,0542 | 2,0557 | 50,1-[004] |
| 86,29 | 2,4965 | 2,4790 | 96,5-[110] | 2,4898 | 44,3-[113] | 32,48 | 1,8817 | 1,8864 | 8,7-[133] |
| 40,69 | 2,1891 | 2,1745 | 30,8-[113] | - | - | 30,80 | 1,5781 | 1,5825 | 15,9-[115] |
| 21,67 | 2,0575 | 2,0471 | 7,8-[202] | 2,0645 | 46,0-[004] | 67,70 | 1,4500 | 1,4536 | 26,7-[044] |
| 32,18 | 1,8231 | 1,8148 | 35,1-[024] | - | - | 10,32 | 1,3847 | 1,3899 | 11,2-[135] |
| 100,0 | 1,6796 | 1,6719 | 100,0-[116] | - | - | | | | |
| 9,69 | 1,5824 | 1,5784 | 7,7-[122] | 1,5892 | 14,2-[115] | | | | |
| 22,37 | 1,4681 | 1,4643 | 27,5-[214] | 1,4598 | 22,6-[044] | | | | |
| 26,87 | 1,4348 | 1,4312 | 20,5-[030] | - | - | | | | |
| 11,75 | 1,2980 | 1,2954 | 14,3-[1010] | 1,3057 | 0,0-[026] | | | | |
| 10,71 | 1,2456 | 1,2450 | 0,2-[217] | 1,2449 | 3,5-[226] | | | | |

Şekil 3.28’ de ve Tablo 3.46’ da verilmiş olan BOMD-82 ve BOMD-83 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.28: BOMD-82 ve BOMD-83 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.46: BOMD-82 ve BOMD-83 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| [CrO ₄] ⁻² [87] | 872 |
| Ni-O [87] | 824 |
| [MnO ₄] ⁻² [87] | 824 |

3.1.13 Li(NO₃) /M⁺² (Co⁺², Ni⁺²) / Mn⁺⁴ Sisteminde Yapılan Deneyler

Tablo 3.47: LiNO₃ /M⁺² (Co⁺², Ni⁺²) / Mn⁺⁴ sisteminde yapılan deneyler.

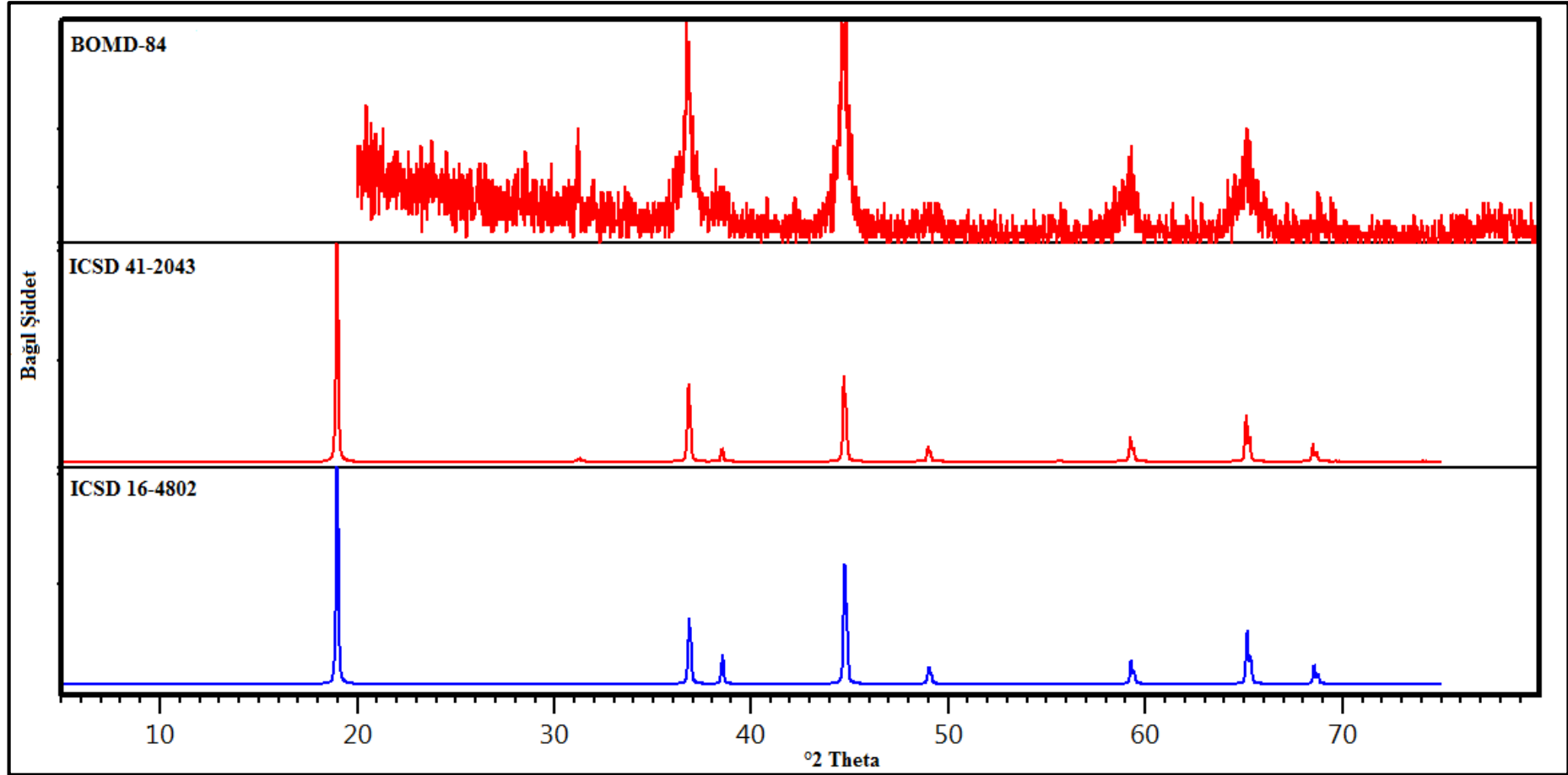
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|------------------------------------|
| BOMD-84 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + MnO ₂ | 2:1:1 | 800 W/10 dakika/ Siyah renkli madde koyu lacivert rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₂ CoMnO ₄ |

Tablo 3.47 (devam).

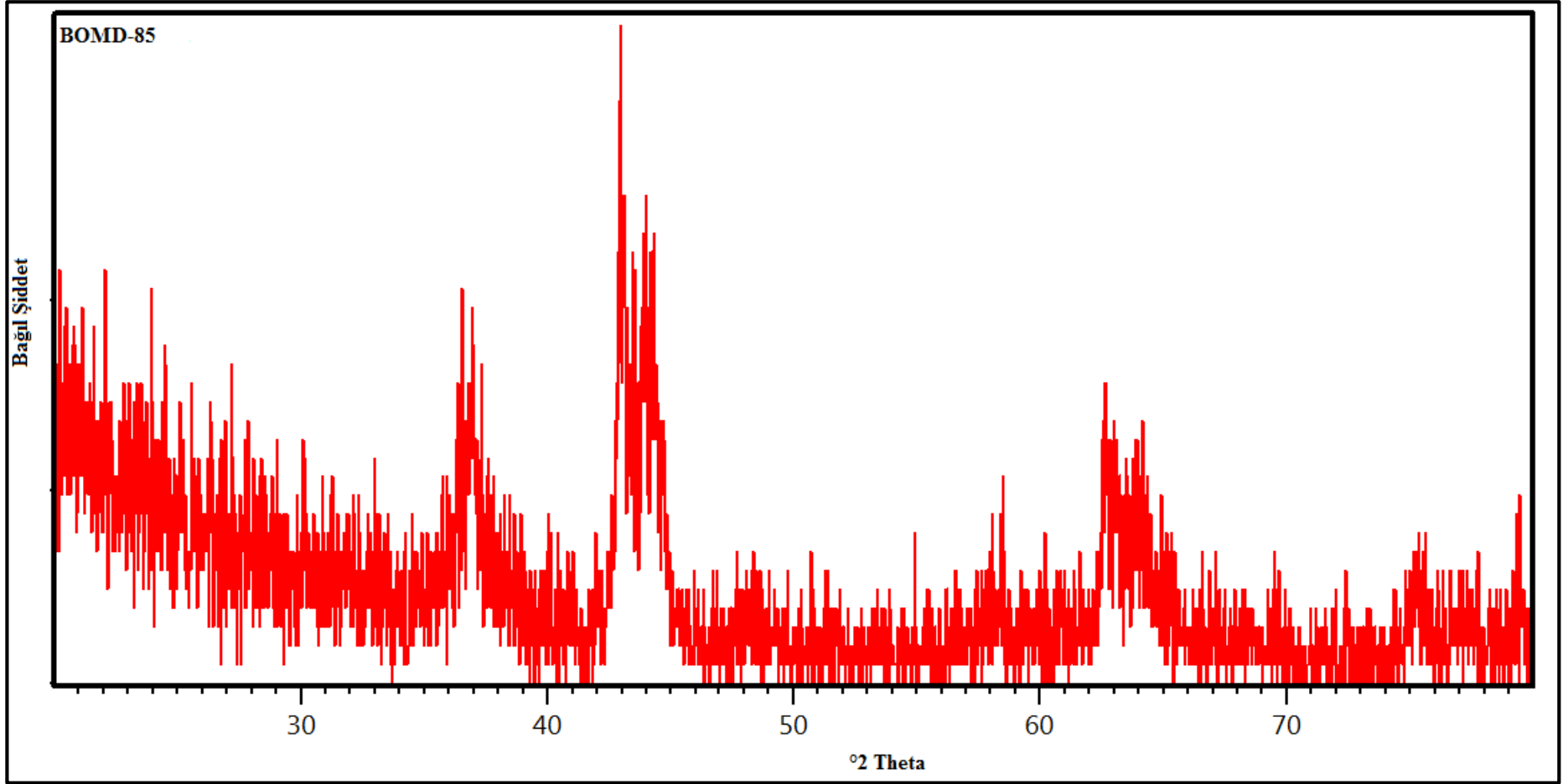
| | | | | |
|---------|--|-------|---|-----------------------------|
| BOMD-85 | $\text{LiNO}_3 +$ $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$ MnO_2 | 2:1:1 | 800 W/10 dakika/ Füme renkli madde siyah rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $\text{Li}_2\text{NiMnO}_4$ |
|---------|--|-------|---|-----------------------------|

Tablo 3.47’ de verilen BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait XRD desenleri Şekil 3.29 ve Şekil 3.30’ da verilmiştir. BOMD-84 nolu deneyin XRD verileri incelendiğinde, hedeflenen $\text{Li}_2\text{CoMnO}_4$ bileşiğinin sentezlenemediği, kübik yapıda, hücre parametreleri $a=8,0960 \text{ \AA}$, $b=8,0960 \text{ \AA}$, $c=8,0960 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Fd-3m (227) olan $\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (ICSD 41-2043) ile hekzagonal yapıda, hücre parametreleri $a=2,8600 \text{ \AA}$, $b=2,8600 \text{ \AA}$, $c=14,0180 \text{ \AA}$ ve uzay grubu R-3m (166) olan CoLiO_2 (ICSD 16-4802) bileşiklerin çift faz olarak elde edildiği belirlenmiştir.

BOMD-85 deneyinin XRD verileri incelendiğinde, hedeflenen $\text{Li}_2\text{NiMnO}_4$ bileşiği yerine hekzagonal yapıda, hücre parametreleri $a=2,8720 \text{ \AA}$, $b=2,8720 \text{ \AA}$, $c=14,4950 \text{ \AA}$ ve uzay grubu R-3m (166) olan $\text{Li}_{0,78}\text{Mn}_{0,85}\text{O}_2$ (ICSD 17-3134) bileşiğinin sentezlendiği belirlenmiştir. Başlangıç maddelerinden $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ise NiO (ICSD 64-6096)’e dönüşerek ortamda kalmıştır. BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.48’ de yer almaktadır.



Şekil 3.29: BOMD-84 deneyi ile $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (ICSD 41-2043) ve CoLiO_2 (ICSD 16-4802) bileşiklerinin X-ışınları toz kırınım desenleri.

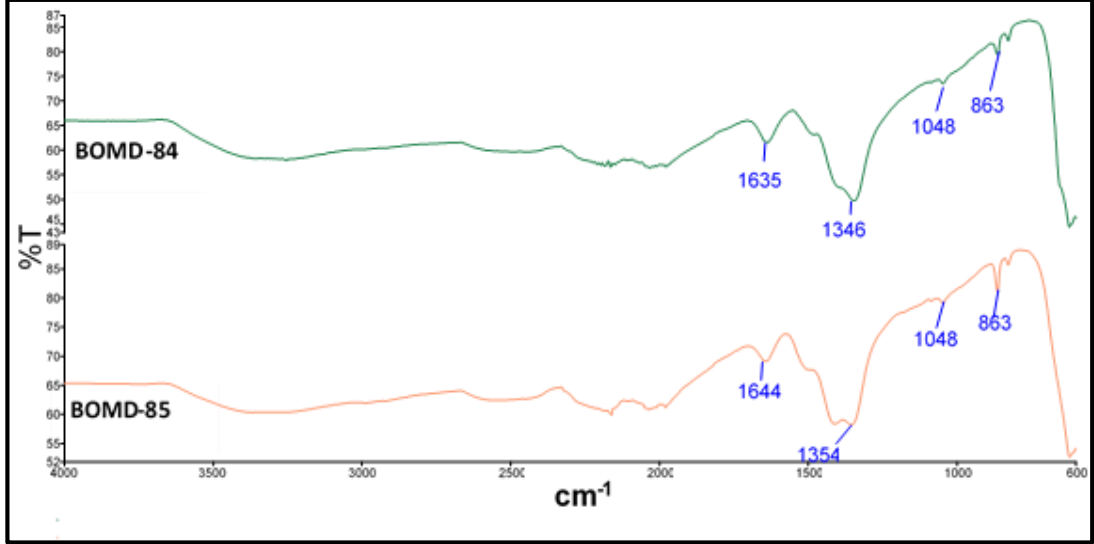


Şekil 3.30: BOMD-85 deneyine ait X-ışınları toz kırınım deseni.

Tablo 3.48: BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-84 | | | | | | BOMD-85 | | | | | |
|--|--------------|--|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|--------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,2} Mn _{1,9} O ₄ (ICSD 41-2043) | | CoLiO ₂ (ICSD 16-4802) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,78} Mn _{0,85} O ₂ (ICSD 17-3134) | | NiO (ICSD 64-6096) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 18,55 | 2,8745 | 2,8623 | 2,0-[022] | - | - | 46,77 | 2,4331 | 2,4514 | 33,5-[101] | 2,4219 | 64,8-[111] |
| 85,62 | 2,4475 | 2,4410 | 41,8-[113] | 2,4390 | 35,6-[101] | 100,0 | 2,1050 | - | - | 2,0975 | 100,0-[002] |
| 4,80 | 2,3393 | 2,3371 | 7,4-[222] | 2,3353 | 11,4-[012] | 64,82 | 2,0512 | 2,0506 | 63,2-[104] | - | - |
| 100,0 | 2,0268 | 2,0240 | 48,2-[004] | 2,0226 | 67,7-[104] | 6,95 | 1,8860 | 1,8876 | 8,5-[015] | - | - |
| 1,06 | 1,8549 | 1,8573 | 8,7-[133] | 1,8562 | 10,0-[015] | 6,87 | 1,5829 | 1,5913 | 13,2-[107] | - | - |
| 2,24 | 1,6543 | 1,6525 | 0,3-[224] | - | - | 44,78 | 1,4831 | 1,4644 | 15,7-[018] | 1,4831 | 51,5-[022] |
| 28,06 | 1,5569 | 1,5580 | 14,8-[115] | 1,5572 | 12,6-[107] | 25,58 | 1,4280 | 1,4360 | 15,9[110] | - | - |
| 39,35 | 1,4312 | 1,4311 | 28,4-[044] | 1,4300 | 17,2-[110] | | | | | | |
| 0,31 | 1,3570 | 1,3684 | 10,9[135] | 1,3674 | 11,4-[113] | | | | | | |
| 2,88 | 1,2359 | 1,2346 | 3,7-[335] | 1,2336 | 2,8-[021] | | | | | | |

Şekil 3.31’ de ve Tablo 3.49’ da verilmiş olan BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.31: BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.49: BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| [MnO ₄] ⁻² [87] | 827 |
| Ni-O [87] | 824 |
| Co-O [87] | 863 |

3.1.14 M⁺², M⁺³ (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺², Fe⁺³, Cr⁺³) / Mo⁺⁶ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.50: M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Mn⁺²) / M⁺⁶ (Mo⁺⁶) sisteminde yapılan deneyler.

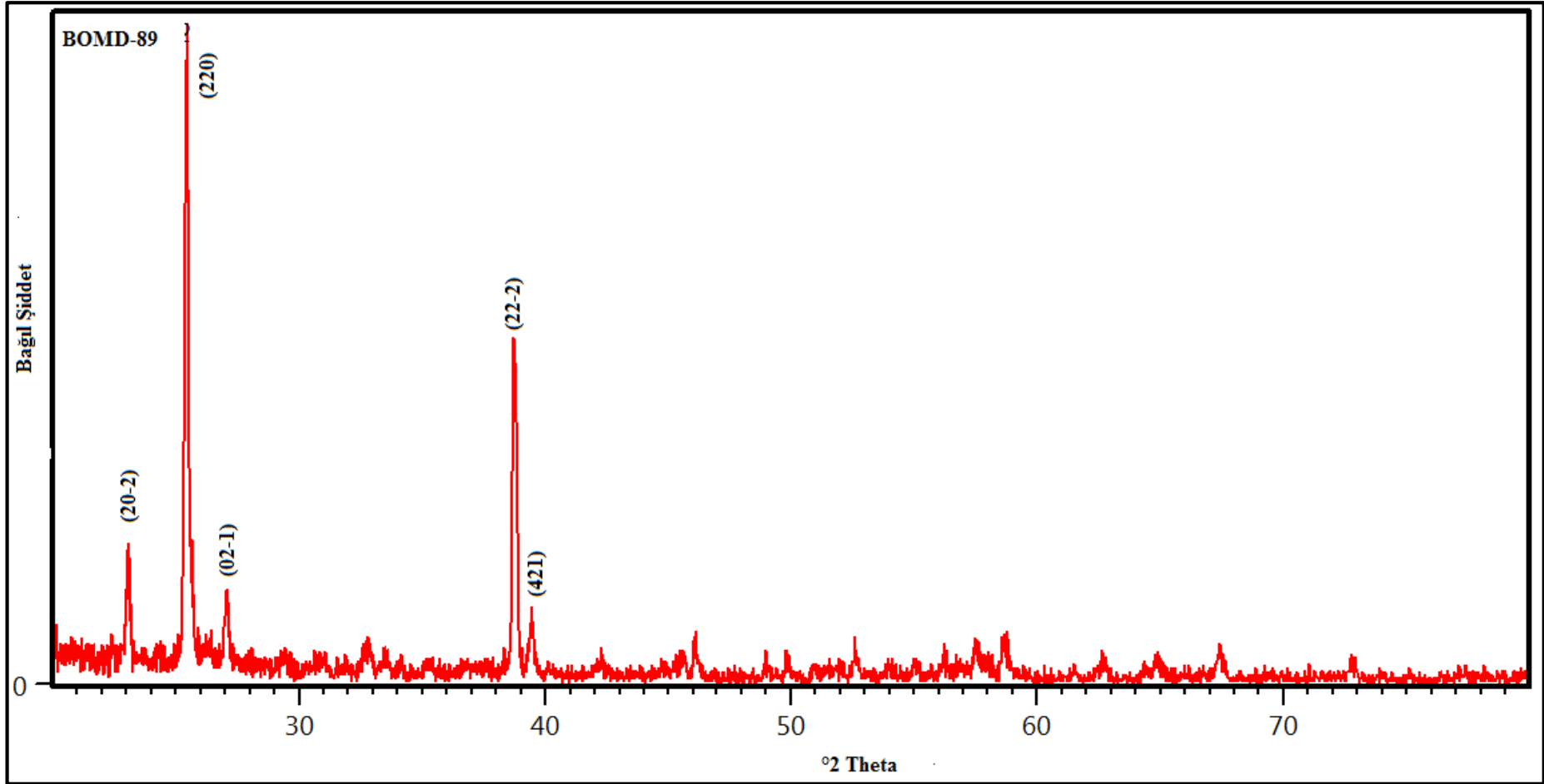
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|--|--------------------|
| BOMD-86 | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + MoO ₃ | 1:1 | 800 W/10 dakika/ Pembe renkli madde koyu yeşil renge dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | CoMoO ₄ |

Tablo 3.50 (devam).

| | | | | |
|---------|---|-----|---|------------------|
| BOMD-87 | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ | 1:1 | 800 W/10 dakika/ Su yeşili renkli maddenin rengi değişmemiştir/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | NiMoO_4 |
| BOMD-88 | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ | 1:1 | 800 W/10 dakika/ Mavi renkli madde yeşil renge dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | CuMoO_4 |
| BOMD-89 | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ | 1:1 | 800 W/10 dakika/ Kırık beyaz rengindeki madde siyah-gri renge dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | MnMoO_4 |

Tablo 3.50’ de verilen BOMD-86, BOMD-87 ve BOMD-88 nolu deneylerin elde edilen sonuçları incelendiğinde hedeflenen ürünlerin sentezlenemediği ve başlangıç maddelerinin tepkimeye girmeyerek ortamda kaldığı görülmüştür.

BOMD-89 deneyine ait Şekil 3.32’ de verilen X-ışınları kırınım difraktometresi verileri incelendiğinde ise, hedeflenen MnMoO_4 (ICSD 07-8328) bileşiğinin tek faz olarak sentezlendiği görülmektedir. Oluşan bileşik monoklinik yapıda olup, hücre parametreleri $a=10,4910 \text{ \AA}$, $b=9,5300 \text{ \AA}$, $c=7,1570 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $C12/m1 (12)$ ’ dir. BOMD-89 deneyine ait XRD verileri Tablo 3.51’ de yer almaktadır. BOMD-89 deneyi için Rietveld analizi yapılmış olup, hücre parametreleri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.52’ de bulunmaktadır. Bu bileşik literatürden farklı olarak ilk defa mikrodalga enerji sentez yöntemi ile sentezlenmiştir.



Şekil 3.32: BOMD-89 deneyine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

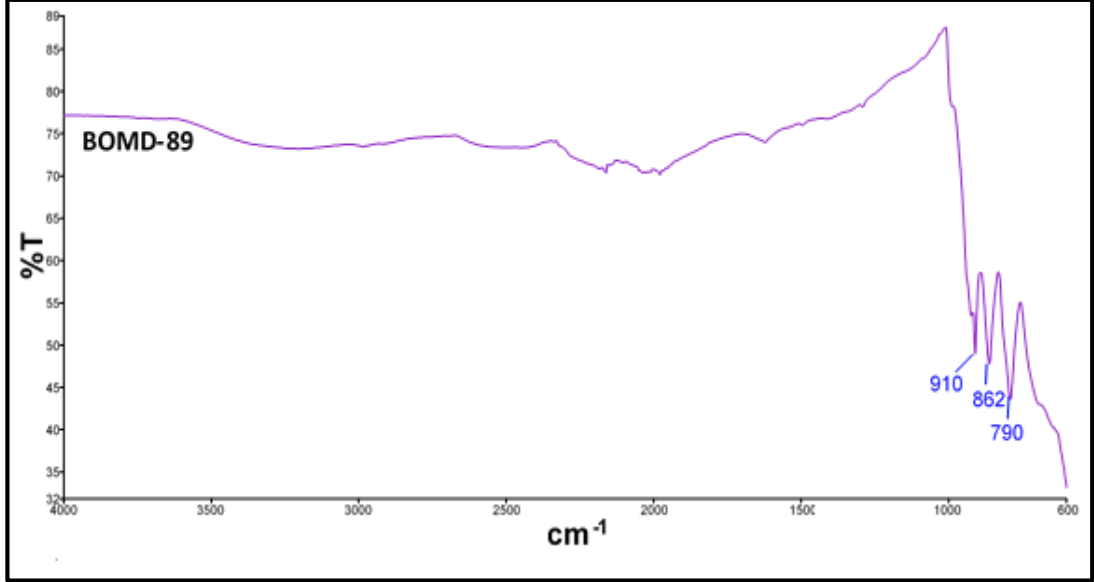
Tablo 3.51: BOMD-89 deneyine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOMD-89 | | | |
|--|--------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | MnMoO ₄ (ICSD 07-8328) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 16,59 | 3,8568 | 3,9150 | 7,7-[02-1] |
| 100,0 | 3,4996 | 3,4604 | 100,0-[220] |
| 11,80 | 3,2927 | 3,3018 | 10,3-[20-2] |
| 4,01 | 2,7297 | 2,7139 | 12,8-[22-2] |
| 44,64 | 2,3270 | 2,3296 | 0,1-[33-1] |
| 8,44 | 2,2846 | 2,2893 | 0,7-[003] |
| 1,57 | 2,1433 | 2,1447 | 0,8-[31-3] |
| 4,67 | 1,9686 | 1,9778 | 5,4-[421] |
| 3,79 | 1,7390 | 1,7330 | 2,0-[242] |
| 4,79 | 1,5729 | 1,5662 | 0,5-[531] |
| 2,94 | 1,4811 | 1,4821 | 2,8-[243] |

Tablo 3.52: BOMD-89 deneyi ve MnMoO₄ (ICSD 07-8328) bileşiğinin hücre parametreleri.

| BOMD-89 deneyine ait hücre parametreleri | | MnMoO ₄ (ICSD 07-8328)' e ait hücre parametreleri | |
|--|--------------------------|--|--------------------------|
| a=10,4907 Å | $\alpha = 90,0000^\circ$ | a=10,4910 Å | $\alpha = 90,0000^\circ$ |
| b=9,5014 Å | $\beta = 106,2317^\circ$ | b=9,5300 Å | $\beta = 106,3330^\circ$ |
| c=7,1382 Å | $\gamma = 90,0000^\circ$ | c=7,1570 Å | $\gamma = 90,0000^\circ$ |

Şekil 3.33' te ve Tablo 3.53' te verilmiş olan BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.

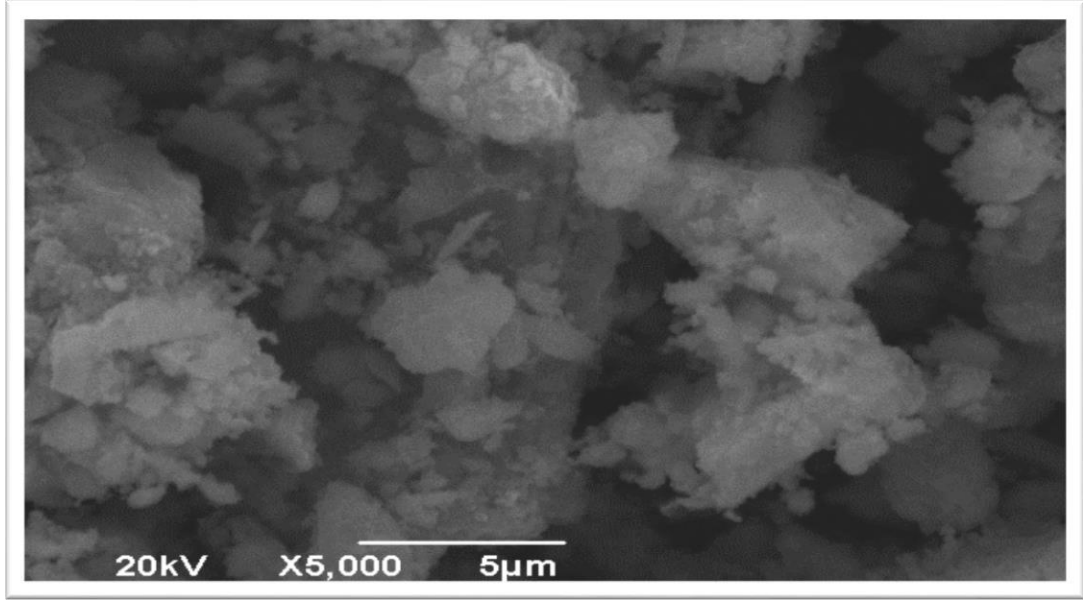


Şekil 3.33: BOMD-89 deneyine ait IR spektrum pikleri.

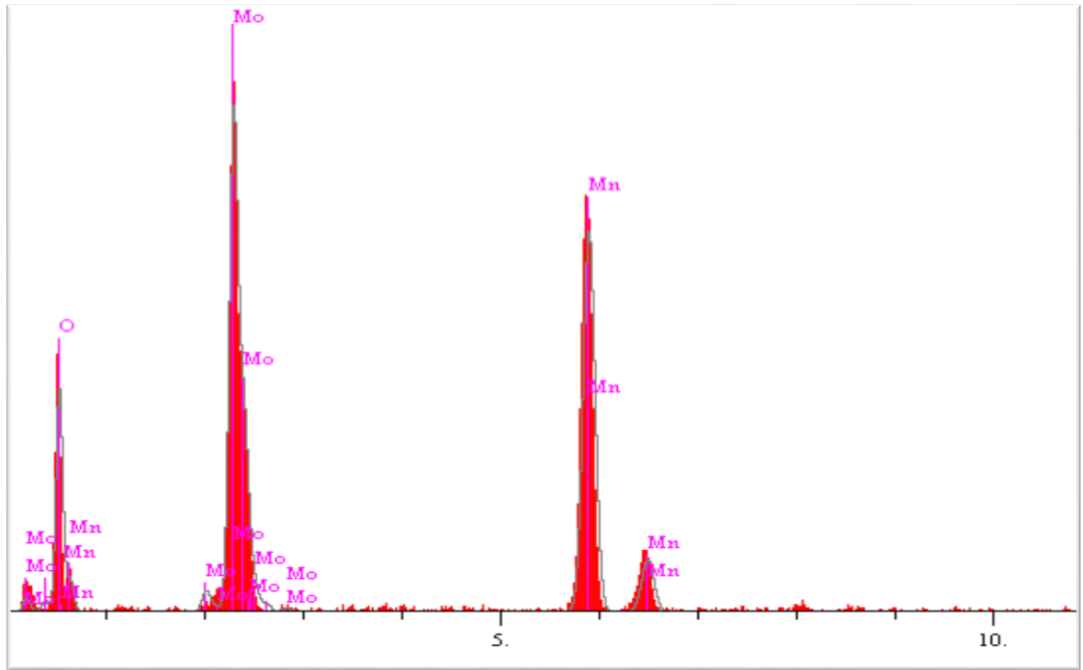
Tablo 3.53: BOMD-89 deneyine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| [MoO ₄] ⁻² [87] | 910 |
| Mn-O [87] | 862 |

BOMD-89 deneyine ait SEM görüntüsü ve EDS sonucu sırasıyla Şekil 3.34 ve Şekil 3.35' te yer almaktadır. SEM mikrografi incelendiğinde taneciklerin homojen bir dağılıma sahip ve tanecik boyutunun 1-4 µm aralığında olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüsünden elde edilen EDX sonucuna göre bileşiği oluşturan elementlerin bileşim oranı 1:1.3:3.6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.34: BOMD-89 Deneyine ait Sem mikrografisi.



Şekil 3.35: BOMD-89 deneyine ait EDX sonucu.

Tablo 3.54: M^{+3} (Fe^{+3} , Cr^{+3}) / Mo^{+6} sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---------------------------------------|--------------|---|-----------------|
| BOMD-90 | $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + MoO_3 | 1:1 | 800 W/10 dakika/ Krem rengi madde kiremit rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $FeMoO_4$ |
| BOMD-91 | $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ + MoO_3 | 1:1 | 800 W/10 dakika/ Gri renkli madde siyah rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | $CrMoO_4$ |

Tablo 3.54’ te verilen BOMD-90 ve BOMD-91 deneylerine ait XRD sonuçları incelendiğinde, amorf benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür.

3.1.15 $LiNO_3$ / M^{+2} (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) / Pb^{+2} Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.55: $LiNO_3$ / M^{+2} (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) / Pb^{+2} sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|--|-----------------|
| BOMD-92 | $LiNO_3$ + $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + PbO | 2:1:2 | 800 W/10 dakika/ Gri renkli madde gri-siyah rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li_2CoPbO_4 |
| BOMD-93 | $LiNO_3$ + $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ + PbO | 2:1:2 | 800 W/10 dakika/ Açık yeşil renkli madde gri-siyah rengine dönmüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li_2NiPbO_4 |

Tablo 3.55 (devam).

| | | | | |
|---------|--|-------|---|------------------------------------|
| BOMD-94 | LiNO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + PbO | 2:1:2 | 800 W/10 dakika/ Hardal renkli madde koyu kahverengine dönümüştür/ Gaz çıkışı gözlenmiştir. | Li ₂ MnPbO ₄ |
|---------|--|-------|---|------------------------------------|

Tablo 3.55’ te verilen BOMD-92, BOMD-93 ve BOMD-94 nolu deneylerine ait XRD verilerinin incelenmesi yapılmış olup hedeflenen bileşikler sentezlenememiştir. BOMD-92 deneyinde saf Pb’nin ortaya çıkarken, diğer başlangıç maddelerinin amorf olarak ortamda kaldığı görülmektedir. BOMD-93 deneyinde de başlangıç maddelerinden PbO reaksiyona girmeyerek ortamda kalmıştır. Diğer başlangıç maddeleri ise amorf benzeri yapı oluşturmuşlardır. BOMD-94 nolu deneyde ise amorf benzeri yapı meydana gelmiştir.

3.2 Kül Fırını Yöntemi ile Yapılan Deneyler ve Sonuçları

3.2.1 LiNO₃ / V₂O₅ / M⁺², M⁺³, M⁺⁴, M⁺⁶ (Co⁺², Ni⁺², Pb⁺², Fe⁺³, Cr⁺³, Mn⁺⁴, Mo⁺⁶) / (NH₄)H₂PO₄ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.56: LiNO₃ / V₂O₅ / M⁺²(Co⁺², Ni⁺², Pb⁺²) / (NH₄)H₂PO₄ sisteminde yapılan deneyler.

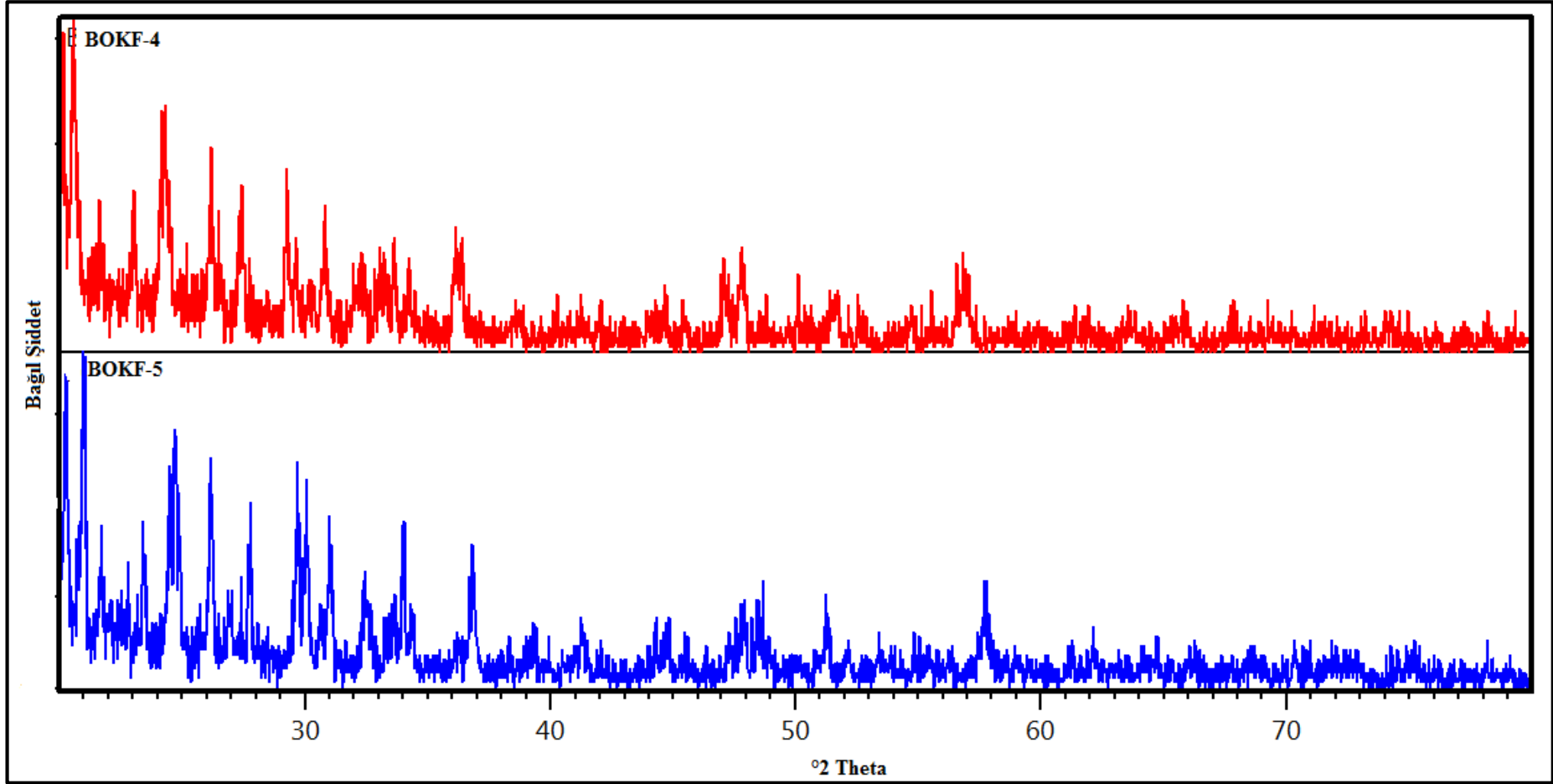
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOKF-1 | LiNO ₃ + V ₂ O ₅ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3:1:1:3 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Koyu yeşil renkli ürün | Li ₃ CoV(PO ₄) ₃ |
| BOKF-2 | LiNO ₃ + V ₂ O ₅ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3:1:1:3 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Koyu yeşil renkli ürün | Li ₃ NiV(PO ₄) ₃ |
| BOKF-3 | LiNO ₃ + V ₂ O ₅ + PbO + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3:1:1:3 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Koyu yeşil renkli ürün | Li ₃ PbV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.56’ da verilen $\text{LiNO}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{M}^{+2}(\text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Pb}^{+2}) / (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ sistemindeki deneylerin X-ışınları kırınım difraktometresi sonuçları incelendiğinde kristallenmelerin iyi olmadığı, amorf benzeri yapılar oluştuğu görülmüştür.

Tablo 3.57: $\text{LiNO}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{M}^{+3}(\text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}) / (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|--|--|
| BOKF-4 | $\text{LiNO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3:1:1:3 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Açık kahverengi ürün | $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ |
| BOKF-5 | $\text{LiNO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3:1:1:3 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Koyu yeşil renkli ürün | $\text{Li}_3\text{CrV}(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.57’ de verilen $\text{LiNO}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{M}^{+3}(\text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3}) / (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ sistemindeki deneylerde başlangıç maddeleri 3:1:1:3 mol oranlarında sabit tutulmuştur. Bu sistemdeki deneylere ait Şekil 3.36’ da verilen X-ışınları kırınım desenleri incelenmiştir. BOKF-4 deneyinde ortorombik yapıda, hücre parametreleri $a=12,1290 \text{ \AA}$, $b=8,5920 \text{ \AA}$, $c=8,6370 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Pbcn (60) olan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD 06-9347) bileşiği sentezlenmiştir. Diğer maddeler amorf olarak ortamda kalmıştır. BOKF-5 deneyinde ise ortorombik yapıda, hücre parametreleri $a=3,5640 \text{ \AA}$, $b=11,4850 \text{ \AA}$, $c=4,3820 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Pmmn(59) olan $\text{Cr}_{0,11}\text{V}_2\text{O}_{5,16}$ (ICSD 08-6180) bileşiği ile monoklinik yapıda hücre parametreleri $a=8,4570 \text{ \AA}$, $b=8,6210 \text{ \AA}$, $c=14,5673 \text{ \AA}$ ve uzay grubu P121/c1 (14) olan $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD 09-6963) bileşiği sentezlenmiştir. Bileşiklere ait XRD verileri Tablo 3.58’ de yer almaktadır.

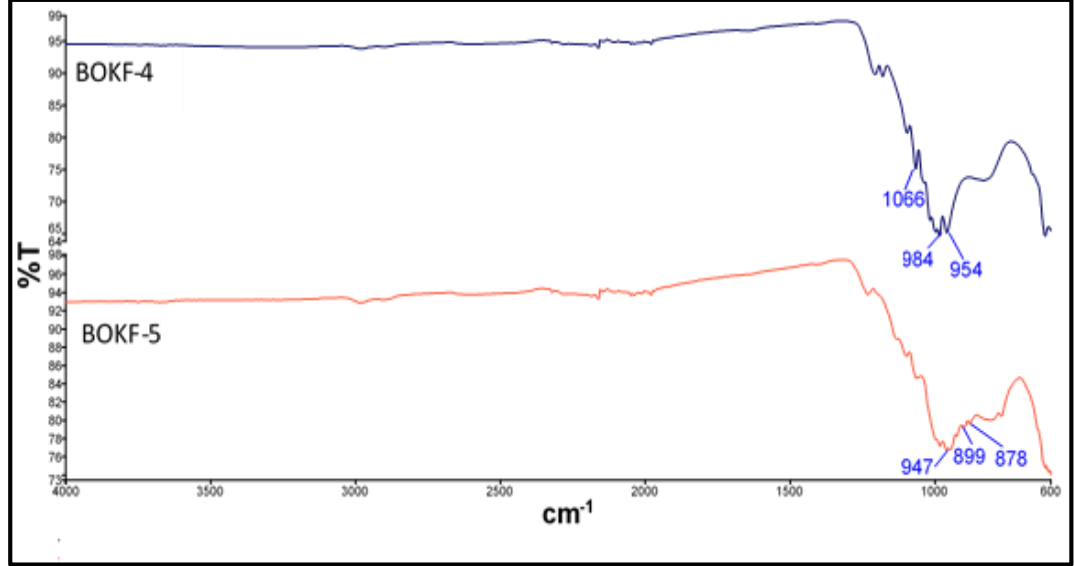


Şekil 3.36: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.58: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-4 | | | | BOKF-5 | | | | | |
|--|--------------|---|-----------------------|--|--------------|---|-----------------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ (ICSD 06-9347) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Cr _{0,11} V ₂ O _{5,16} (ICSD 08-6180) | | Li ₂ V ₂ (PO ₄) ₃ (ICSD 09-6963) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 100,0 | 4,3150 | 4,2977 | 100,0-[211] | 100,0 | 4,3785 | 4,3820 | 100,0-[011] | - | - |
| 58,25 | 3,6664 | 3,6665 | 36,7-[121] | 96,18 | 4,2264 | - | - | 4,2307 | 97,2-[11-3] |
| 26,57 | 3,3920 | 3,3685 | 12,7-[311] | 60,91 | 3,5901 | - | - | 3,5959 | 74,1-[102] |
| 37,53 | 3,2557 | 3,2554 | 45,9-[212] | 70,58 | 3,4021 | 3,4038 | 54,7-[110] | - | - |
| 49,42 | 3,0519 | 3,0456 | 45,2-[022] | 48,67 | 3,2131 | - | - | 3,2290 | 52,2-[121] |
| 33,95 | 2,9009 | 2,9539 | 11,6-[122] | 75,31 | 3,0064 | - | - | 3,0185 | 76,4-[22-2] |
| 32,38 | 2,4847 | 2,4806 | 31,2-[231] | 62,87 | 2,9692 | - | - | 2,9739 | 44,0-[004] |
| 26,83 | 1,9008 | 1,9053 | 5,0-[124] | 54,89 | 2,8832 | 2,8830 | 24,9-[031] | 2,9183 | 0,3-[023] |
| 11,38 | 1,7737 | 1,7588 | 1,4-[404] | 24,88 | 2,7551 | 2,7649 | 24,0-[101] | 2,7612 | 6,0-[122] |
| 16,35 | 1,6195 | 1,6221 | 6,5-[631] | 51,41 | 2,6360 | 2,6085 | 29,3-[130] | 2,6160 | 0,4-[31-2] |
| | | | | 35,37 | 2,4403 | - | - | 2,4465 | 27,9-[31-1] |
| | | | | 7,87 | 2,1850 | 2,1910 | 14,2-[022] | 2,1956 | 2,1-[32-1] |

Şekil 3.37’ de ve Tablo 3.59’ da verilmiş olan KF-4 ve KF-5 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.37: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.59: BOKF-4 ve BOKF-5 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|---------------------------------------|------------------------------------|
| [PO ₄] ⁻³ [87] | 960 |
| Cr-O [87] | 899 |
| V=O | 878 |

Tablo 3.60: LiNO₃ / V₂O₅ / Mn⁺⁴ / (NH₄)H₂PO₄ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|--|
| BOKF-6 | LiNO ₃ + V ₂ O ₅ + MnO ₂ + (NH ₄)H ₂ PO ₄ | 3:1:1:3 | 400 °C 1 saat / 800 °C 1 saat / Koyu yeşil renkli ürün | Li ₃ MnV(PO ₄) ₃ |

Tablo 3.60’ da verilen BOKF-6 deneyinin XRD deseni incelenmiş olup, kristallenme iyi olmadığı için karakterizasyon yapılamamıştır

Tablo 3.61: $\text{LiNO}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Mo}^{+6} / (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|---|--|
| BOKF-7 | $\text{LiNO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3 + (\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ | 3:1:1:3 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Siyah-kahve renkli ürün | $\text{Li}_3\text{MoV}(\text{PO}_4)_3$ |

Tablo 3.61' de verilen BOKF-7 deneyinin XRD deseni incelenmiş olup, kristallenme iyi olmadığı için karakterizasyon yapılamamıştır.

3.2.2 $\text{LiNO}_3 / \text{M}^{+2} (\text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Mn}^{+2},) / \text{M}^{+3} (\text{Fe}^{+3}, \text{Cr}^{+3})$ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.62: $\text{LiNO}_3 / \text{M}^{+2} (\text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Mn}^{+2}) / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneyler.

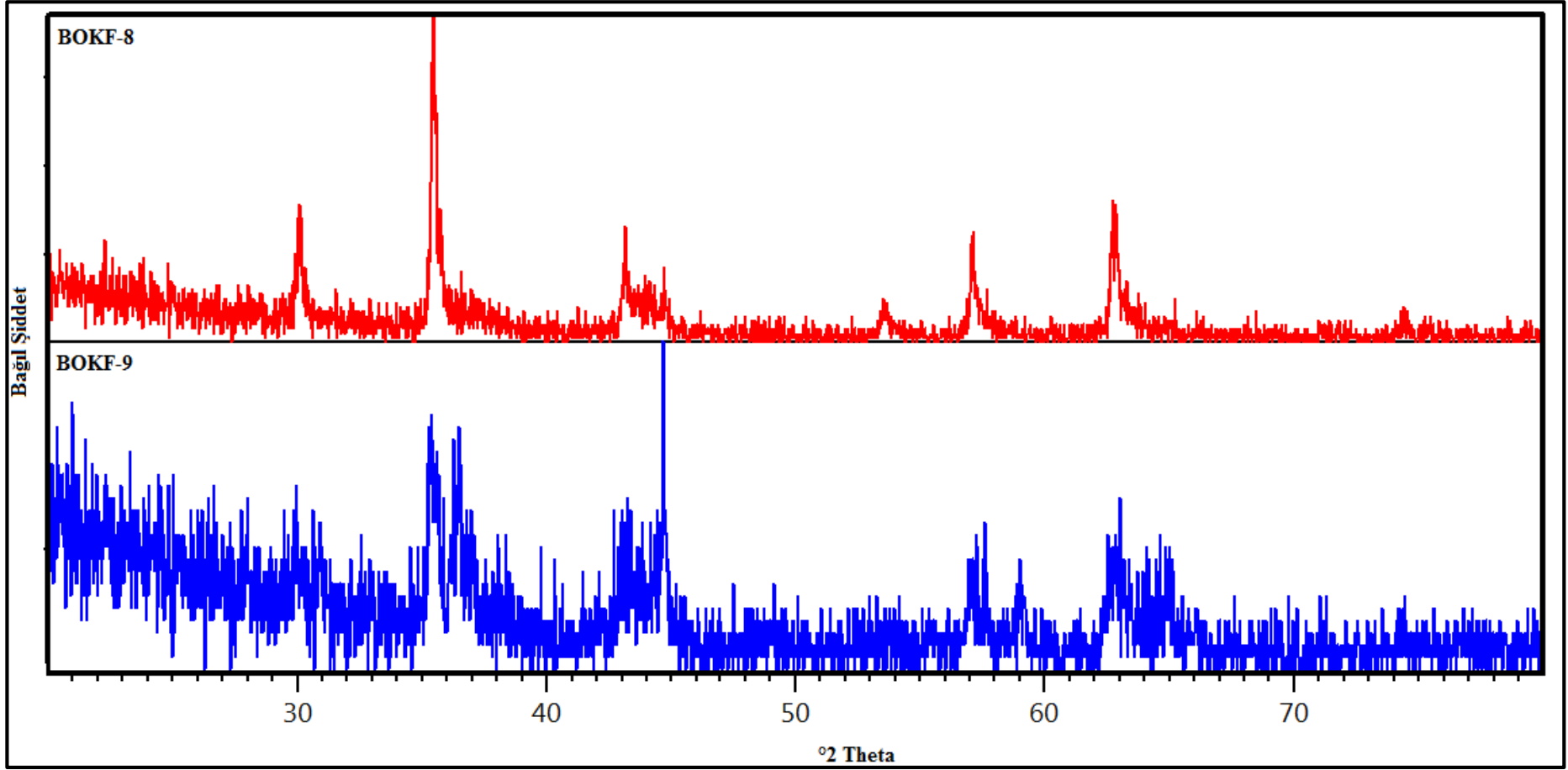
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|--|--------------------|
| BOKF-8 | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri-siyah renkli ürün | LiCoFeO_3 |
| BOKF-9 | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri-siyah renkli ürün | LiCoFeO_3 |
| BOKF-10 | $\text{LiNO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Kahverengi renkli ürün | LiNiFeO_3 |
| BOKF-11 | $\text{LiNO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Kahverengi renkli ürün | LiNiFeO_3 |

Tablo 3.62 (devam).

| | | | | |
|---------|--|-------|---|----------------------|
| BOKF-12 | LiNO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + Fe ₂ O ₃ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri- siyah renkli ürün | LiMnFeO ₃ |
| BOKF-13 | LiNO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O +Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri- siyah renkli ürün | LiMnFeO ₃ |

Tablo 3.62’ de verilen LiNO₃ /M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / M⁺³ (Fe⁺³) sisteminde yapılan deneylerde mol oranları 1:1:1 olarak sabit tutulmuştur. BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerine ait XRD desenleri Şekil 3.38’ de verilmiştir. Deneylere ait XRD verileri incelendiğinde BOKF-8 deneyinde kübik yapıda hücre parametreleri a=8,398 Å, b=8,398 Å, c=8,398 Å ve uzay grubu Fd-3m(227) olan Li_{0,3}CoFe₂O₄ (ICDD 40-1119)) bileşiğinin sentezlendiği görülmüştür.

BOKF-9 deneyinde kristallenme iyi olmamakla birlikte; kübik yapıda hücre parametreleri a=8,398 Å, b=8,398 Å, c=8,398 Å ve uzay grubu Fd-3m (227) olan Li_{0,3}CoFe₂O₄ (CAS 40-1119)) bileşiğinin sentezlendiği görülmüştür Bileşiklere ait XRD verileri Tablo 3.63’ de yer almaktadır.

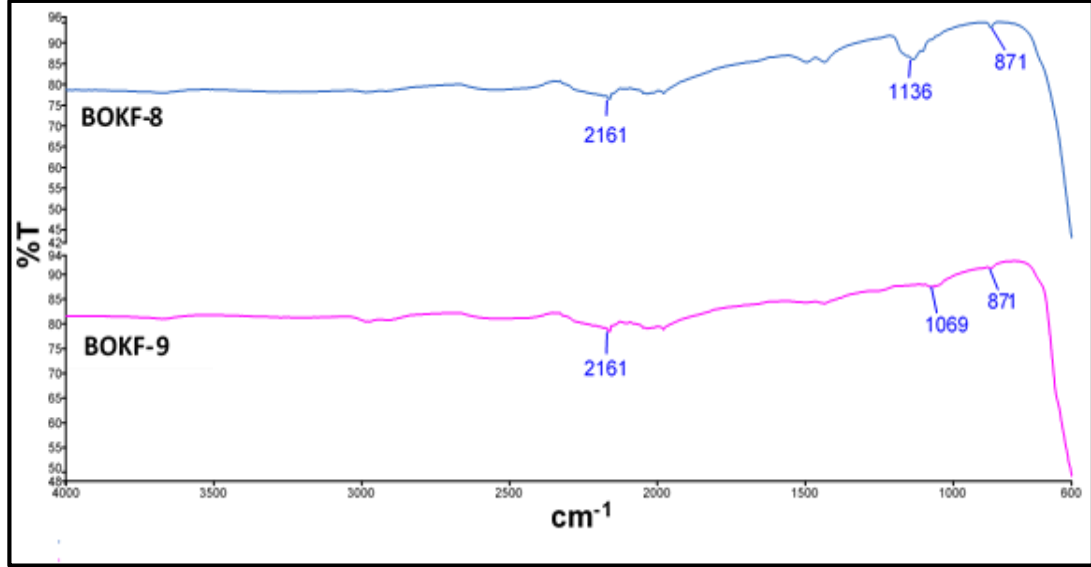


Şekil 3.38: KF-8 ve KF-9 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.63: BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-8 | | | | BOKF-9 | | | |
|--|--------------|---|-----------------------|--|--------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,3} CoFe ₂ O ₄ (ICDD 40-1119) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,3} CoFe ₂ O ₄ (ICDD 40-1119) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 32,99 | 2,9678 | 2,9691 | 47-[220] | 2,9670 | 32,54 | 2,9691 | 47-[220] |
| 100,0 | 2,5317 | 2,5321 | 100-[311] | 2,5327 | 100,0 | 2,5321 | 100-[311] |
| 19,06 | 2,0954 | 2,0995 | 48-[400] | 2,0967 | 24,61 | 2,0995 | 48-[400] |
| 7,50 | 1,7079 | 1,7142 | 4-[422] | 2,0274 | 13,22 | - | - |
| 31,67 | 1,6126 | 1,6162 | 23-[511] | 1,7098 | 8,39 | 1,7142 | 4-[422] |
| 35,10 | 1,4793 | 1,4846 | 33-[440] | 1,6131 | 31,28 | 1,6162 | 23-[511] |
| | | | | 1,4797 | 34,98 | 1,4846 | 33-[440] |

Şekil 3.39’ da ve Tablo 3.64’ te verilmiş olan BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



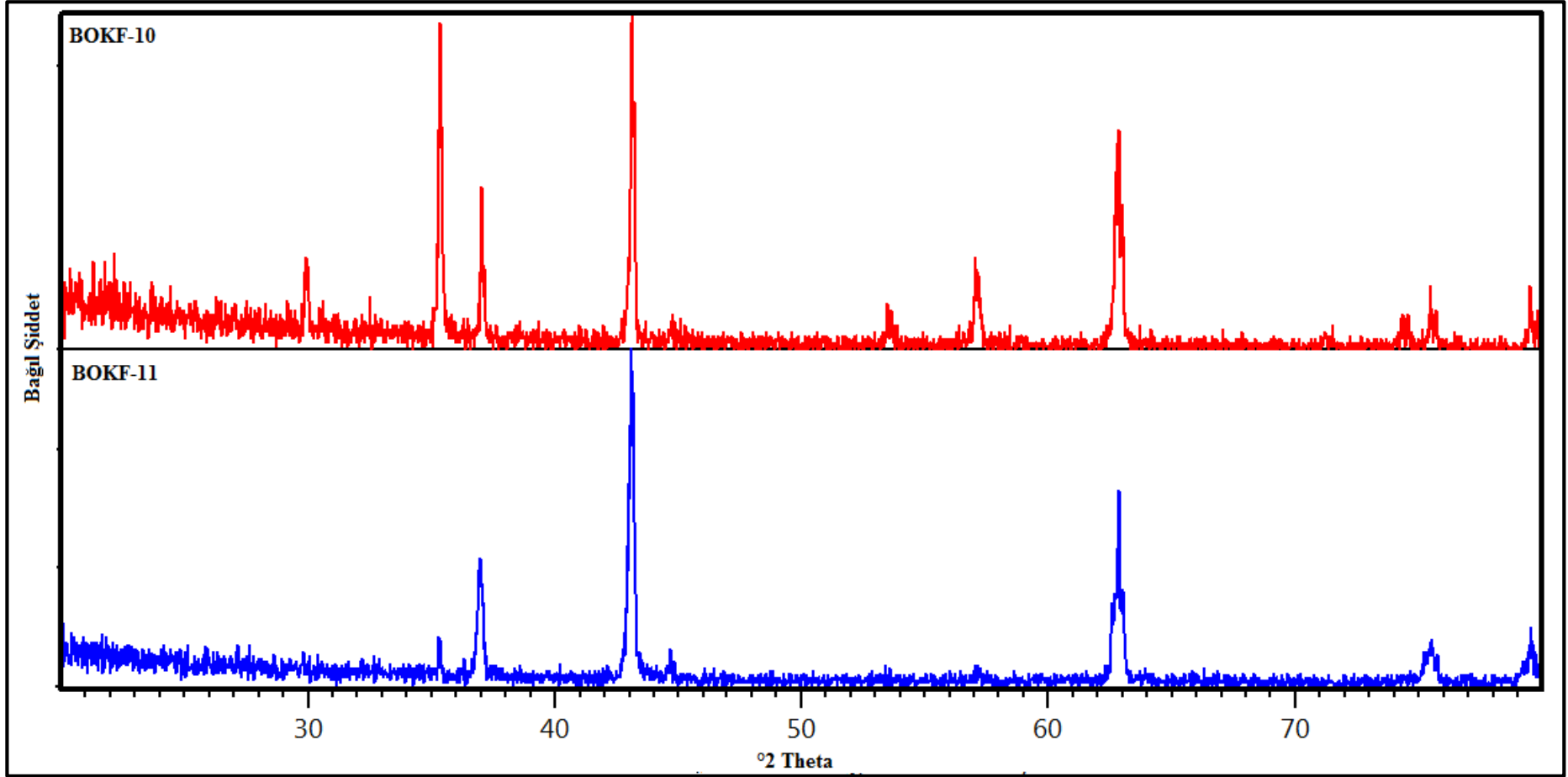
Şekil 3.39: BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.64: BOKF-8 ve BOKF-9 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Fe-O [87] | 871 |
| Co-O [87] | 871 |

BOKF-10 ve BOKF-11 deneylerine ait XRD desenleri Şekil 3.40’ da verilmiştir. Deneylere ait XRD verileri incelendiğinde BOKF-10 deneyinde kübik yapıda hücre parametreleri $a=8,3810 \text{ \AA}$, $b=8,3810 \text{ \AA}$, $c=8,3810 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Fd-3m(227) olan $\text{Li}_{0,63}\text{Fe}_{1,37}\text{O}_2$ (ICSD 07-8713) bileşiğinin oluştuğu, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ’ nun NiO ’ e (ICSD 07-6669) dönüştüğü görülmüştür.

BOKF-11 deneyinde kübik yapıda hücre parametreleri $a=8,3810 \text{ \AA}$, $b=8,3810 \text{ \AA}$, $c=8,3810 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Fd-3m (227) olan $\text{Li}_{0,63}\text{Fe}_{1,37}\text{O}_2$ (ICSD 07-8713) bileşiğinin tek faz olarak oluştuğu görülmüştür. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ’ nun amorf benzeri yapıya dönüştüğü düşünülmektedir. Bu deneylere ait XRD verileri Tablo 3.65’ te yer almaktadır.

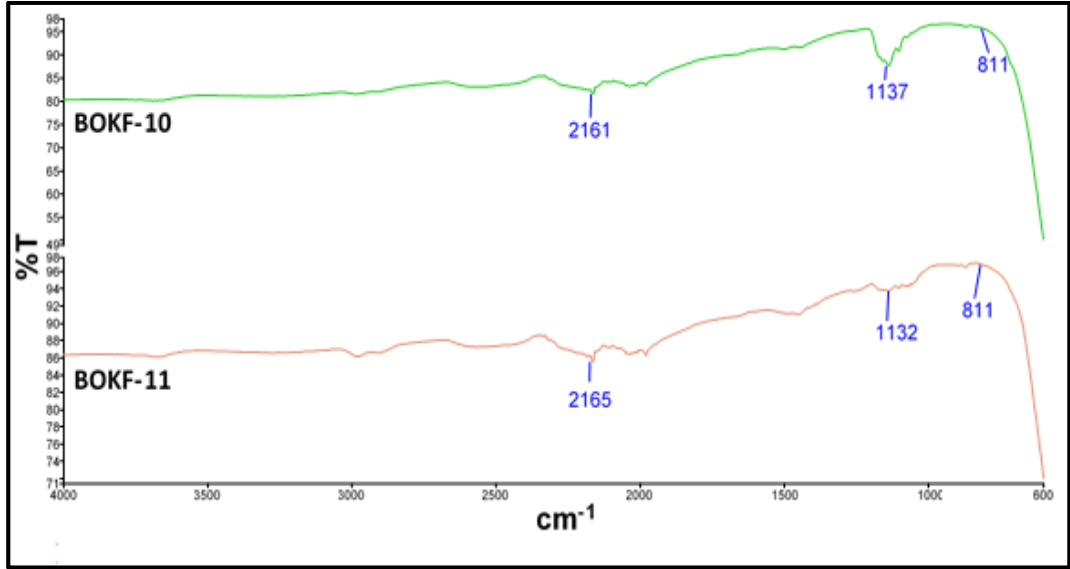


Şekil 3.40: BOKF-10 ve BOKF-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.65: BOKF-10 ve BOKF-11 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-10 | | | | | | BOKF-11 | | | |
|--|--------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|--------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,63} Fe _{1,37} O ₂ (ICSD 07-8713) | | NiO (ICSD 07-6669) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,63} Fe _{1,37} O ₂ (ICSD 07-8713) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 19,47 | 2,9827 | 2,9631 | 0,0-[022] | - | - | 9,01 | 2,5403 | 2,5269 | 16,5-[113] |
| 85,14 | 2,5399 | 2,5269 | 16,5-[113] | - | - | 34,21 | 2,4307 | 2,4193 | 41,5-[222] |
| 29,44 | 2,4268 | 2,4193 | 41,5-[222] | 2,4214 | 64,8-[111] | 100,0 | 2,0986 | 2,0952 | 100,0-[004] |
| 100,0 | 2,0983 | 2,0952 | 100,0-[004] | 2,0970 | 100,0-[002] | 4,73 | 2,0284 | - | - |
| 6,68 | 1,7100 | 1,7107 | 0,0-[224] | - | - | 2,98 | 1,6099 | 1,6129 | 2,4-[115] |
| 16,40 | 1,6125 | 1,6129 | 2,4-[115] | - | - | 23,79 | 1,4826 | 1,4815 | 40,5-[044] |
| 54,07 | 1,4792 | 1,4815 | 40,5-[044] | 1,4828 | 51,5-[022] | 40,45 | 1,4790 | - | - |
| 2,32 | 1,3218 | 1,3251 | 0,0-[026] | - | - | 9,73 | 1,2598 | 1,2634 | 9,1-[226] |
| 3,91 | 1,2747 | 1,2780 | 0,8-[335] | - | - | | | | |
| 8,85 | 1,2593 | 1,2634 | 9,1-[226] | 1,2645 | 19,2-[113] | | | | |
| 15,04 | 1,2053 | 1,2096 | 8,9-[444] | 1,2107 | 14,3-[222] | | | | |

Şekil 3.41’ de ve Tablo 3.66’ da verilmiş olan BOMD-84 ve BOMD-85 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.

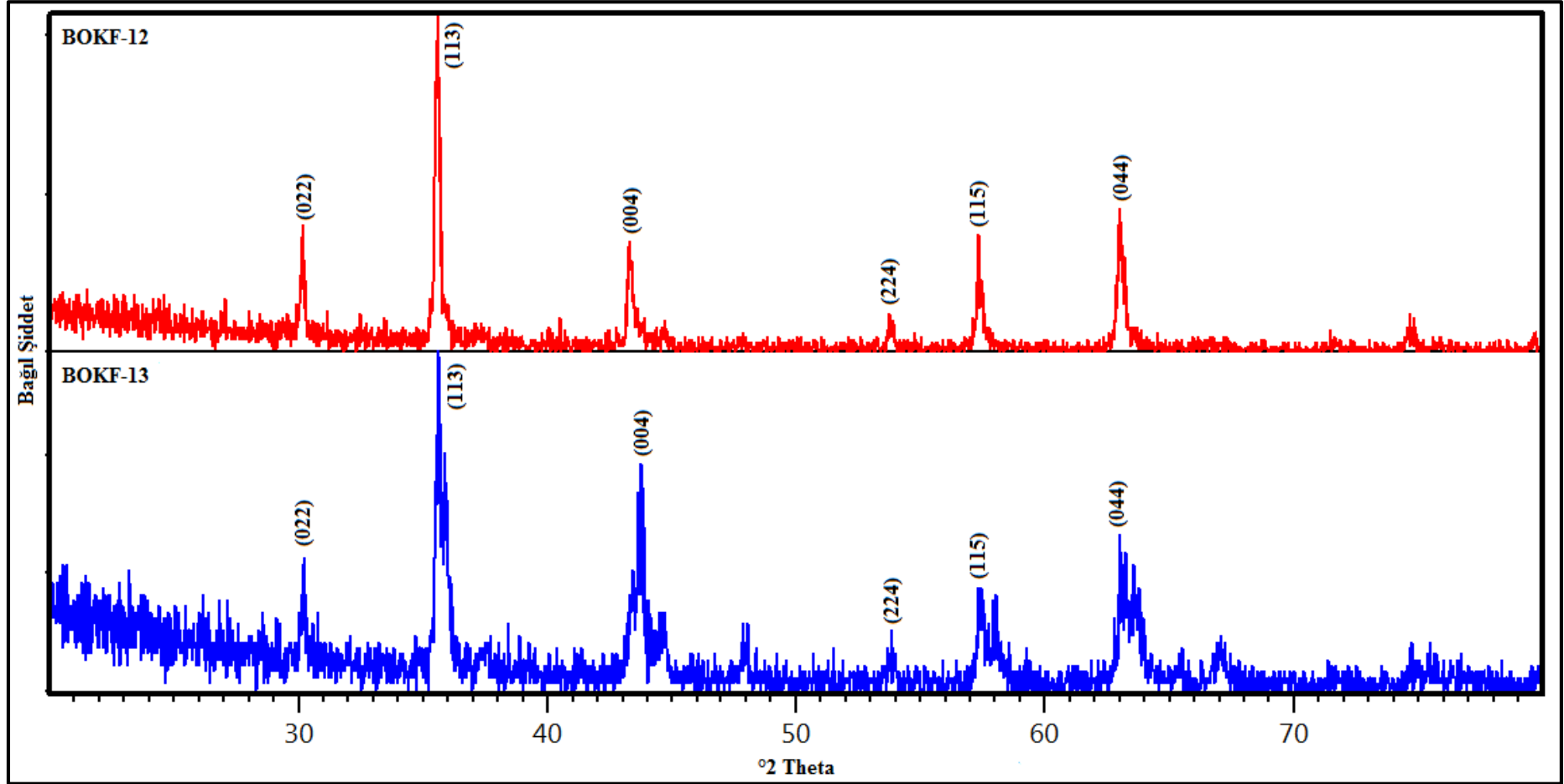


Şekil 3.41: BOKF-10 ve KF-11 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.66: BOKF-10 ve KF-11 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Ni-O [87] | 811 |

BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait XRD desenleri Şekil 3.42’ de verilmiştir. Deneylere ait XRD verileri incelendiğinde BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerinde hedeflenen bileşiğin $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ şeklinde tez faz olarak sentezlendiği belirlenmiştir. ICSD numarası 05-1695 olan $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ bileşiği kübik yapıya sahiptir. Hücre parametreleri $a=8,3320 \text{ \AA}$, $b=8,3320 \text{ \AA}$, $c=8,3320 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $\text{Fd-}3\text{m}(227)$ ’ dir. Bu deneylere ait XRD verileri Tablo 3.68’ de yer almaktadır. BOKF-12, BOKF-13 deneylerine ve $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ (ICSD 05-1695) bileşiğine ait hücre parametreleri Tablo 3.69’ da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.42: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

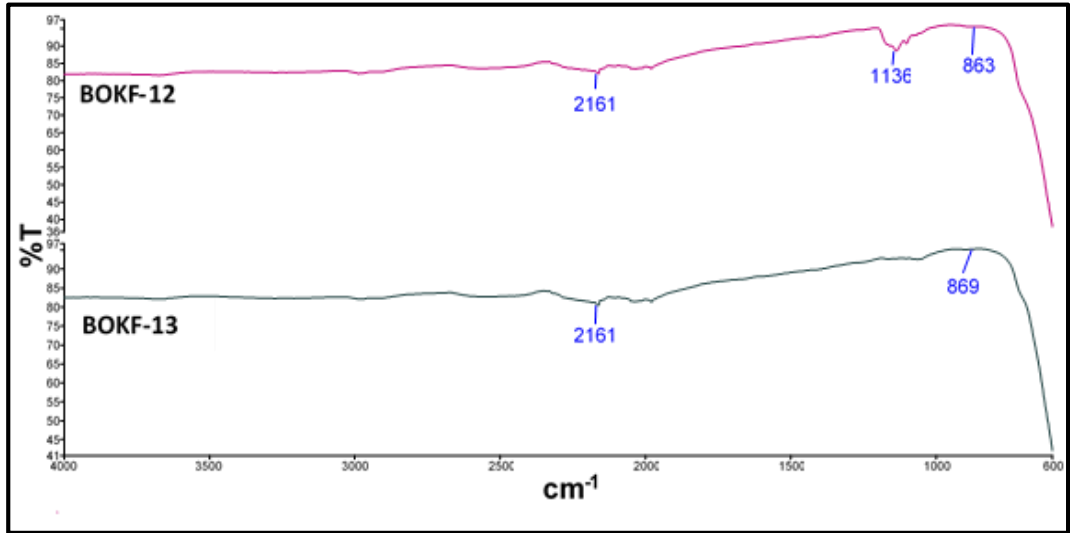
Tablo 3.67: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-12 | | | | BOKF-13 | | | |
|--|--------------|--|-----------------------|--|--------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiMn _{1,5} Fe _{3,5} O ₈ (ICSD 05-1695) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiMn _{1,5} Fe _{3,5} O ₈ (ICSD 05-1695) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 30,46 | 2,9625 | 2,9458 | 29,7-[022] | 34,28 | 2,9590 | 2,9458 | 29,7-[022] |
| 100,0 | 2,5238 | 2,5121 | 100,0-[113] | 100,0 | 2,5200 | 2,5121 | 100,0-[113] |
| 4,39 | 2,4164 | 2,4052 | 4,2-[222] | 7,01 | 2,3967 | 2,4052 | 4,2-[222] |
| 34,61 | 2,0897 | 2,0830 | 24,7-[004] | 50,39 | 2,0695 | 2,0830 | 24,7-[004] |
| 7,86 | 1,7035 | 1,7007 | 9,8-[224] | 11,83 | 1,8963 | 1,9114 | 0,4-[133] |
| 28,47 | 1,6064 | 1,6034 | 25,4-[115] | 10,31 | 1,7025 | 1,7007 | 9,8-[224] |
| 43,02 | 1,4746 | 1,4729 | 46,3-[044] | 8,26 | 1,6429 | - | - |
| 1,75 | 1,4048 | 1,3886 | 0,0-[244] | 24,88 | 1,6043 | 1,6034 | 25,4-[115] |

Tablo 3.68: BOKF-12, BOKF-13 deneylerine ve $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ (ICSD 05-1695) bileşiğine ait hücre parametreleri.

| BOKF-12 deneyine ait hücre parametreleri | | BOKF-13 deneyine ait hücre parametreleri | | $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ (ICSD 05-1695)' e ait hücre parametreleri | |
|--|------------------------|--|------------------------|--|------------------------|
| a=8,3075 Å | $\alpha=90,0000^\circ$ | a=8,2974 Å | $\alpha=90,0000^\circ$ | a=8,3320 Å | $\alpha=90,0000^\circ$ |
| b=8,3075 Å | $\beta=90,0000^\circ$ | $\beta=8,2974$ Å | $\beta=90,0000^\circ$ | b=8,3320 Å | $\beta=90,0000^\circ$ |
| c=8,3075 Å | $\gamma=90,0000^\circ$ | c=8,2974 Å | $\gamma=90,0000^\circ$ | c=8,3320 Å | $\gamma=90,0000^\circ$ |

Şekil 3.43' te ve Tablo 3.69' da verilmiş olan BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.43: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

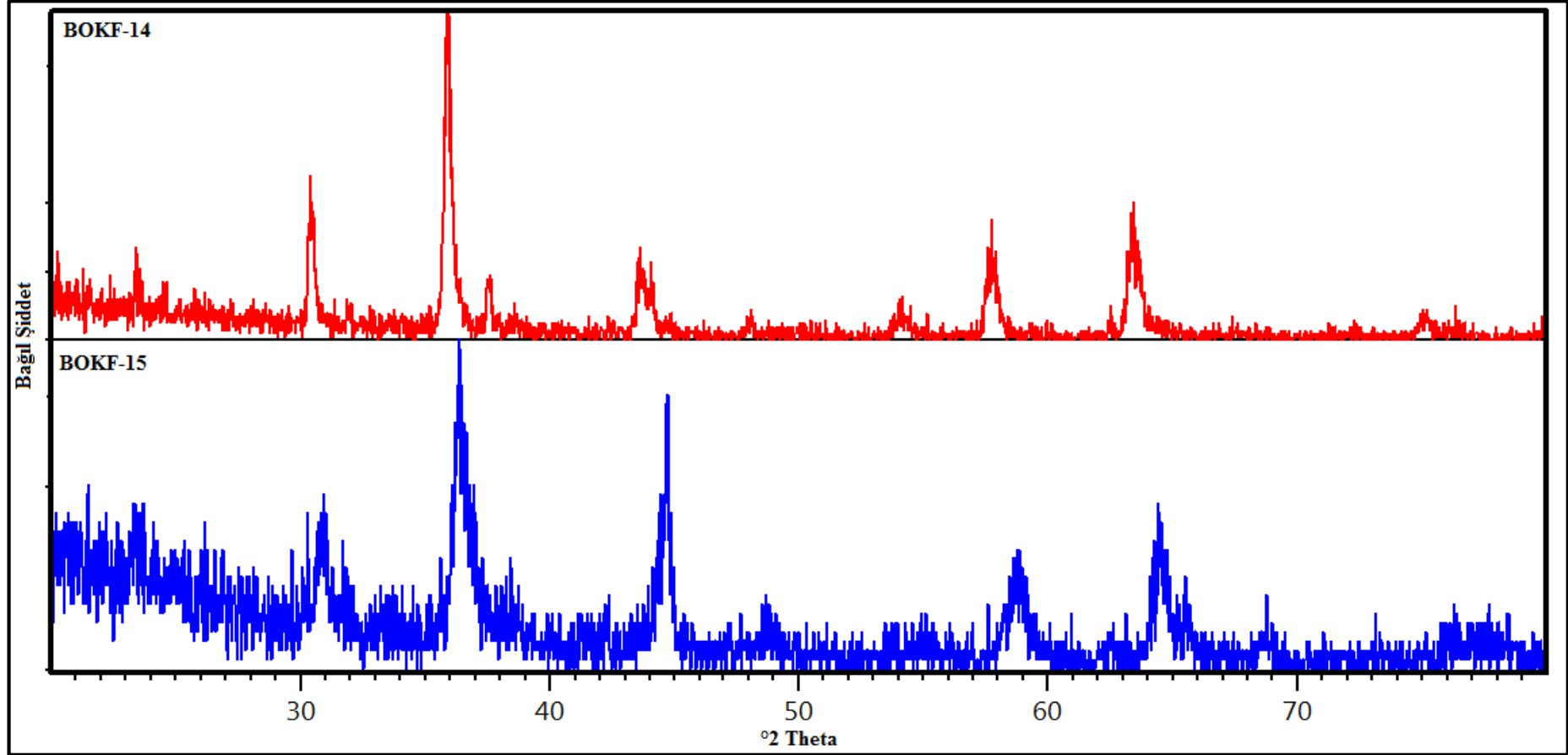
Tablo 3.69: BOKF-12 ve BOKF-13 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm^{-1}) |
|-------------|-------------------------------------|
| Fe-O [87] | 875, 865 |
| Mn-O [87] | 802, 829 |

Tablo 3.70: LiNO₃ / M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Cr⁺³ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|---|----------------------|
| BOKF-14 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Cr ₂ O ₃ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Yeşil- siyah renkli ürün | LiCoCrO ₃ |
| BOKF-15 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Cr(NO ₃) ₃ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri- siyah renkli ürün | LiCoCrO ₃ |
| BOKF-16 | LiNO ₃ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Cr ₂ O ₃ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Koyu yeşil renkli ürün | LiNiCrO ₃ |
| BOKF-17 | LiNO ₃ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + Cr(NO ₃) ₃ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Asker yeşili renkli ürün | LiNiCrO ₃ |
| BOKF-18 | LiNO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + Cr ₂ O ₃ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Siyah renkli ürün | LiMnCrO ₃ |
| BOKF-19 | LiNO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + Cr(NO ₃) ₃ | 1:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri- siyah renkli ürün | LiMnCrO ₃ |

Tablo 3.70' de verilen Li(NO₃) / M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Cr⁺³ sisteminde yapılan deneylerde mol oranları 1:1:1 olarak sabit tutulmuştur. BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerine ait XRD desenleri Şekil 3.44' te verilmiştir. Deneylere ait XRD verileri incelendiğinde, BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerinde kübik yapıda hücre parametreleri a=8,3350 Å, b=8,3350 Å, c=8,3350 Å ve uzay grubu Fd-3m (227) olan CoCr₂O₄ (ICSD 06-1612) bileşiğinin tek faz olarak sentezlendiği, başlangıç maddesi olan LiNO₃' ün amorf faz oluşturarak ortamda kaldığı belirlenmiştir. BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.71' de yer almaktadır.

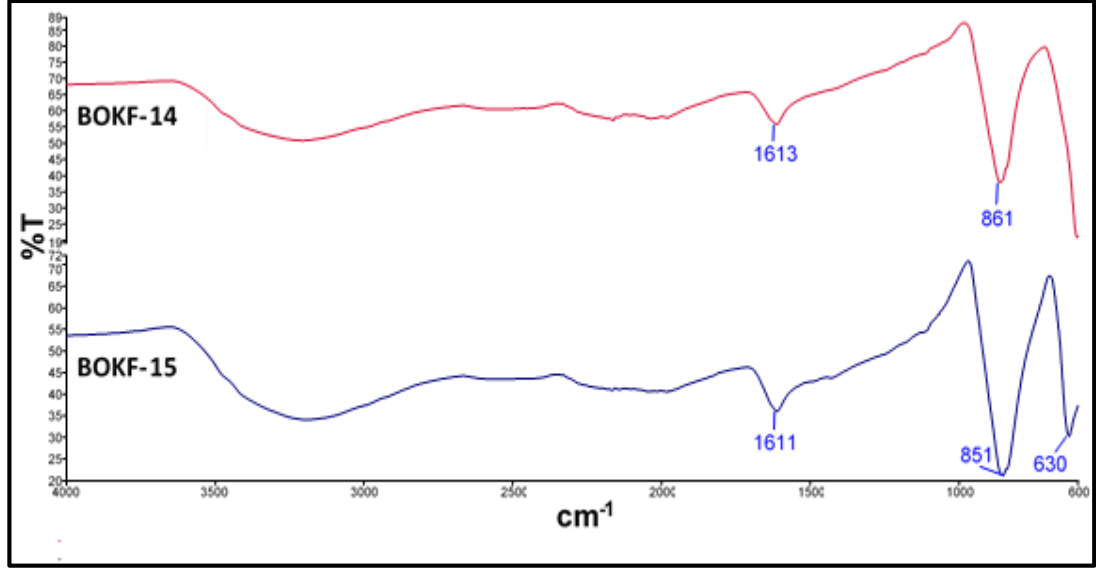


Şekil 3.44: BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.71: BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-14 | | | | BOKF-15 | | | |
|--|--------------|---|-----------------------|--|--------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | CoCr ₂ O ₄ (ICSD 06-1612) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | CoCr ₂ O ₄ (ICSD 06-1612) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 34,76 | 2,9375 | 2,9468 | 31,7-[022] | 32,45 | 2,8903 | 2,9468 | 31,7-[022] |
| 100,0 | 2,4997 | 2,5121 | 100,0-[113] | 100,0 | 2,4716 | 2,5121 | 100,0-[113] |
| 15,01 | 2,3952 | 2,4061 | 7,0-[222] | 27,13 | 2,3423 | 2,4061 | 7,0-[222] |
| 18,64 | 2,0732 | 2,0837 | 21,0-[004] | 77,01 | 2,0277 | 2,0837 | 21,0-[004] |
| 4,33 | 1,8920 | 1,9121 | 0,1-[133] | 5,77 | 1,8655 | 1,9121 | 0,1-[133] |
| 7,48 | 1,6941 | 1,7013 | 9,6-[224] | 4,84 | 1,7021 | 1,7013 | 9,6-[224] |
| 7,37 | 1,6627 | - | - | 6,94 | 1,6165 | - | - |
| 24,29 | 1,5957 | 1,6040 | 28,8-[115] | 30,70 | 1,5673 | 1,6040 | 28,8-[115] |
| 4,31 | 1,4863 | 1,4734 | 41,6-[044] | 40,32 | 1,4434 | 1,4734 | 41,6-[044] |
| 31,76 | 1,4671 | - | - | 12,64 | 1,4227 | - | - |
| 4,76 | 1,2641 | 1,2565 | 3,5-[226] | 11,33 | 1,2052 | 1,2565 | 3,5-[226] |

Şekil 3.45' te ve Tablo 3.72' de verilmiş olan BOKF-14 ve BOKF-15 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklediği görülmektedir.



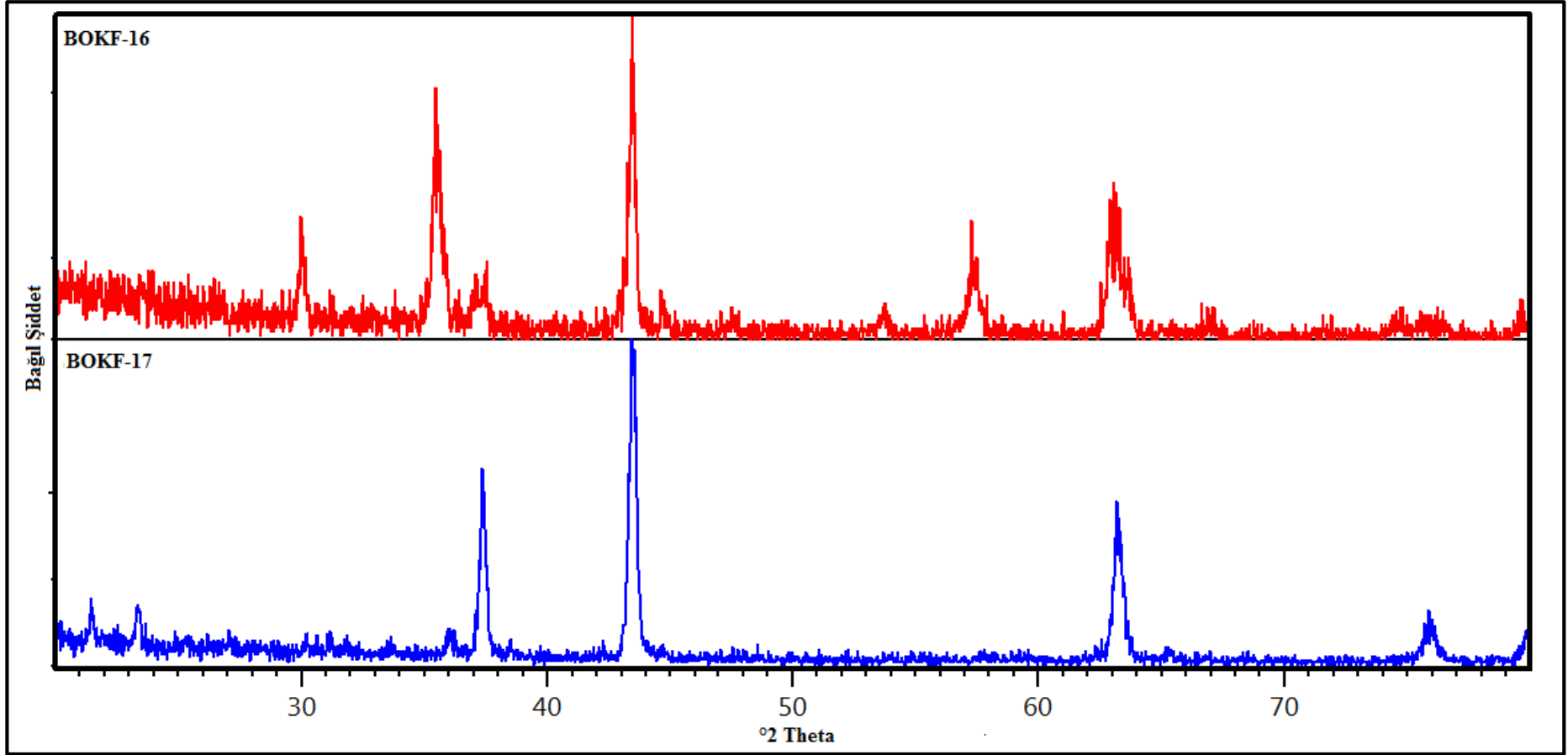
Şekil 3.45: KF-14 ve KF-15 deneylerine ait IR spekturum pikleri.

Tablo 3.72: KF-14 ve KF-15 deneylerine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Co-O [87] | 851 |

BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait XRD desenleri Şekil 3.46’ da verilmiştir. Deneylere ait XRD verileri incelendiğinde KF-16 deneyinde hekzagonal yapıda hücre parametreleri $a=2,9400 \text{ \AA}$, $b=2,9400 \text{ \AA}$, $c=14,3800 \text{ \AA}$ ve uzay grubu R-3m (166) olan $\text{Li}_{0,301}\text{Ni}_{1,699}\text{O}_2$ (ICSD 04-4266) bileşiğinin sentezlendiği, Cr_2O_3 ’ ün indirgenerek CrO ’ e dönüştüğü belirlenmiştir.

BOKF-17 deneyinde ise kübik yapıda hücre parametreleri $a=4,1640 \text{ \AA}$, $b=4,1640 \text{ \AA}$, $c=4,1640 \text{ \AA}$ ve uzay grubu Fm-3m(225) olan $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$ (ICSD 04-4267) bileşiğinin sentezlendiği, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ’ ün indirgenerek CrO ’ e dönüştüğü belirlenmiştir. BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.73’ te yer almaktadır.

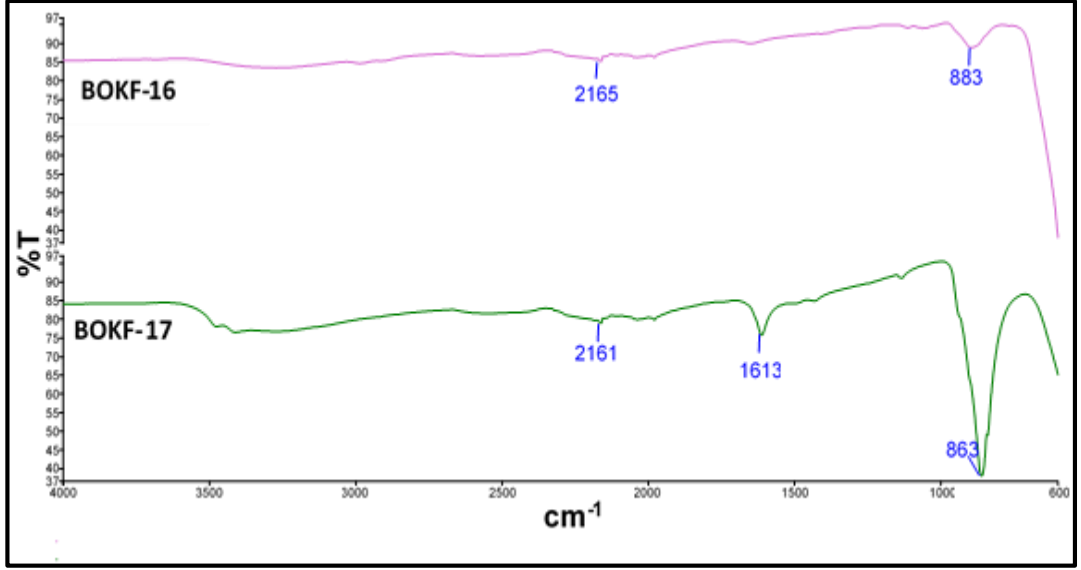


Şekil 3.46: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.73: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-16 | | | | BOKF-17 | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|--|---------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,301} Ni _{1,699} O ₂ (ICSD 04-4266) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li _{0,301} Ni _{1,699} O ₂ (ICSD 04-4266) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 25,45 | 2,9738 | - | - | 9,51 | 4,1349 | - | - |
| 78,20 | 2,5329 | 2,5071 | 0,0-[101] | 12,87 | 3,8022 | - | - |
| 11,94 | 2,4115 | 2,4000 | 40,0-[012] | 5,76 | 2,4909 | - | - |
| 100,0 | 2,0822 | 2,0777 | 100,0-[104] | 53,41 | 2,4048 | 2,4040 | 56,9-[111] |
| 4,89 | 1,7047 | - | - | 100,0 | 2,0821 | 2,0820 | 100,0-[002] |
| 23,56 | 1,6065 | 1,5987 | 0,1-[107] | 46,78 | 1,4712 | 1,4722 | 51,1-[022] |
| 36,22 | 1,4757 | 1,4700 | 25,6-[110] | 2,88 | 1,4278 | - | - |
| 3,55 | 1,3981 | 1,4054 | 0,0-[113] | 9,05 | 1,2522 | 1,2554 | 17,1-[113] |

Şekil 3.47' de ve Tablo 3.74' te verilmiş olan BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.

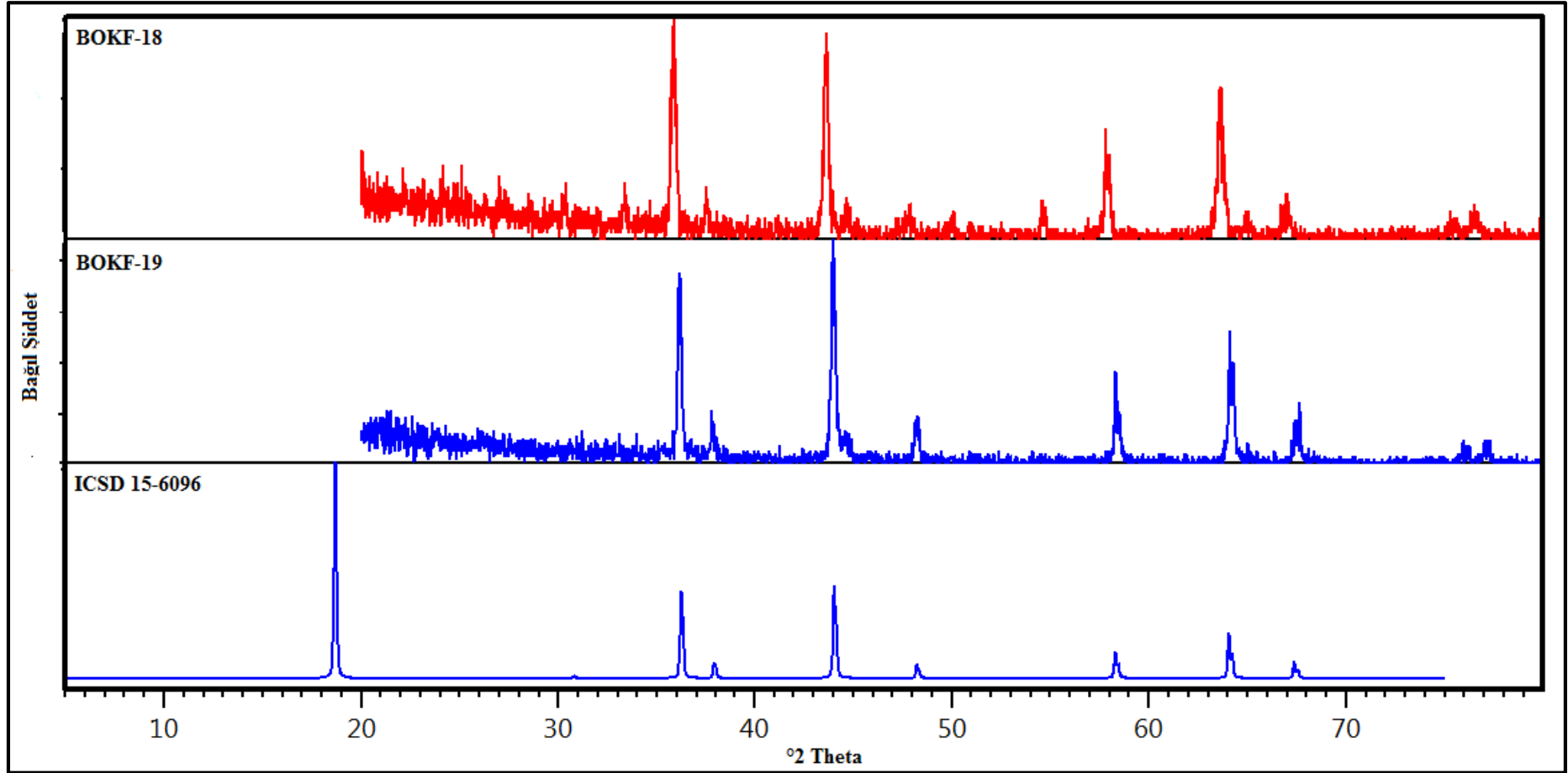


Şekil 3.47: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait IR spekturum pikleri.

Tablo 3.74: BOKF-16 ve BOKF-17 deneylerine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Ni-O [87] | 863, 878 |

BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait XRD desenleri Şekil 3.48’ de verilmiştir. Deneylere ait XRD verileri incelendiğinde, hedeflenen bileşiğin $\text{LiMn}_{1,825}\text{Cr}_{0,175}\text{O}_4$ şeklinde tez faz olarak sentezlendiği görülmektedir. ICSD numarası 15-6096 olan $\text{LiMn}_{1,825}\text{Cr}_{0,175}\text{O}_4$ bileşiği kübik yapıya sahiptir. Hücre parametreleri $a=8,2150 \text{ \AA}$, $b=8,2150 \text{ \AA}$, $c=8,2150 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $\text{Fd-}3\text{m}(227)$ ’ dir. BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait XRD verileri Tablo 3.75’ te yer almaktadır.

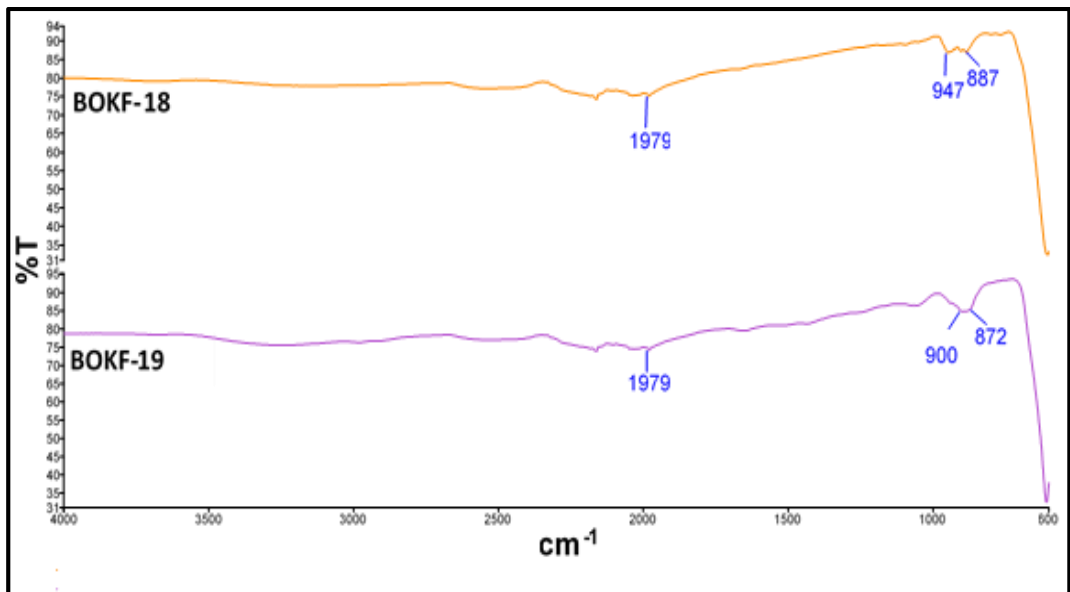


Şekil 3.48: BOKF-18, BOKF-19 deneylerine ve $\text{LiMn}_{1.825}\text{Cr}_{0.175}\text{O}_4$ (ICSD 15-6096) bileşiğine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.75: BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-18 | | | | BOKF-19 | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|--|---------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiMn _{1,825} Cr _{0,175} O ₄ (ICSD 15-6096) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiMn _{1,825} Cr _{0,175} O ₄ (ICSD 15-6096) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 2,5078 | 99,32 | 2,4769 | 46,6-[113] | 87,46 | 2,4841 | 2,4769 | 46,6-[113] |
| 2,3982 | 16,31 | 2,3714 | 8,8-[222] | 16,48 | 2,3785 | 2,3714 | 8,8-[222] |
| 2,0739 | 100,0 | 2,0537 | 51,8-[004] | 100,0 | 2,0565 | 2,0537 | 51,8-[004] |
| 1,9011 | 8,23 | 1,8846 | 8,1-[133] | 17,77 | 1,8861 | 1,8846 | 8,1-[133] |
| 34,37 | 1,5926 | 1,5892 | 19,0-[115] | 22,40 | 1,5803 | 1,5892 | 19,0-[115] |
| 66,75 | 1,4624 | 1,4598 | 33,1-[044] | 40,05 | 1,4505 | 1,4598 | 33,1-[044] |
| 14,12 | 1,3965 | 1,3958 | 10,8-[135] | 13,35 | 1,3864 | 1,3958 | 10,8-[135] |

Şekil 3.49' da ve Tablo 3.76' da verilmiş olan BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.49: BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

Tablo 3.76: BOKF-18 ve BOKF-19 deneylerine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Cr-O [87] | 884 |

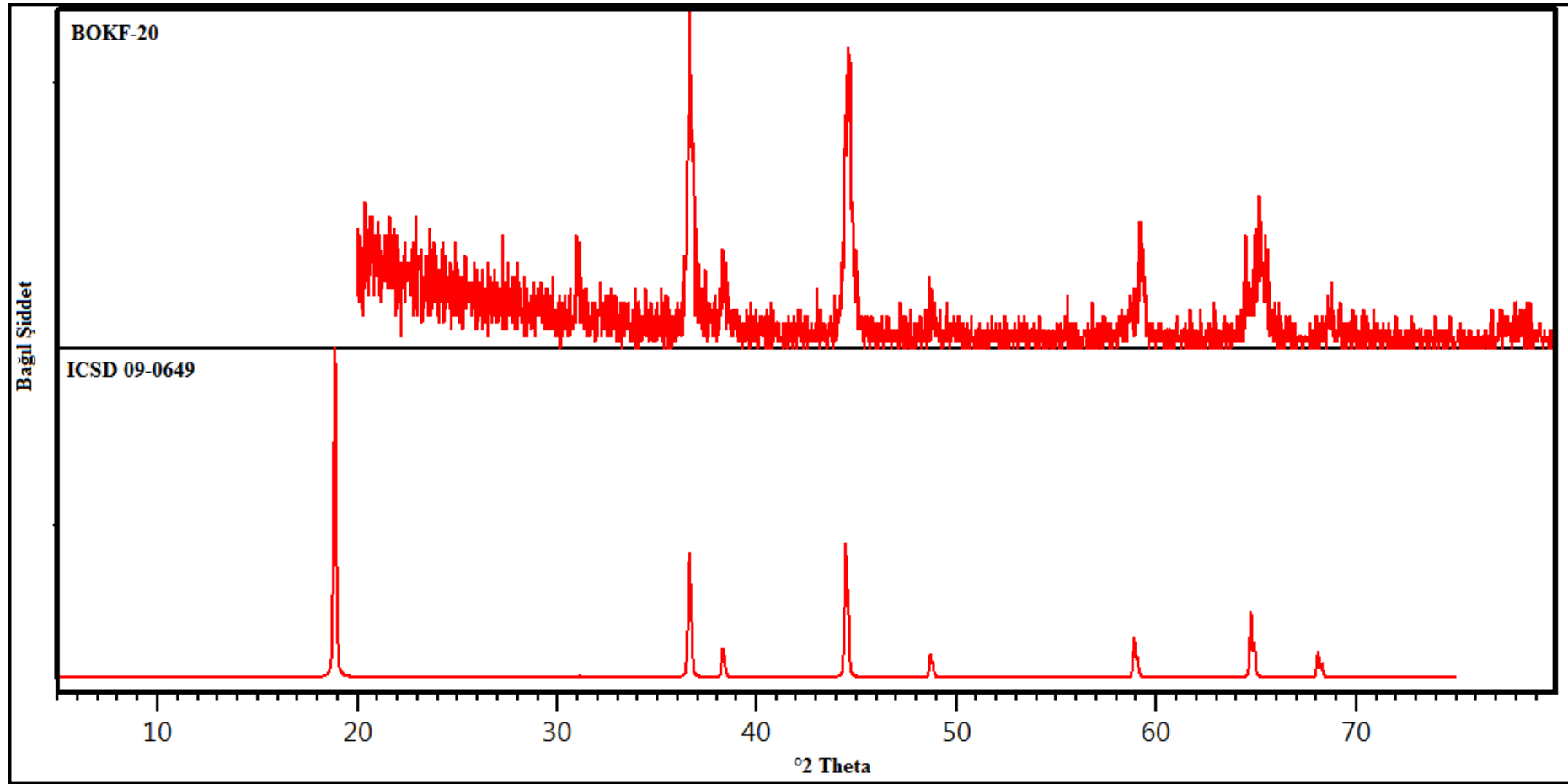
3.2.3 LiNO₃ /M⁺² (Co⁺², Ni⁺²) / Mn⁺⁴ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.77: LiNO₃ /M⁺² (Co⁺², Ni⁺²) / Mn⁺⁴ sisteminde yapılan deneyler.

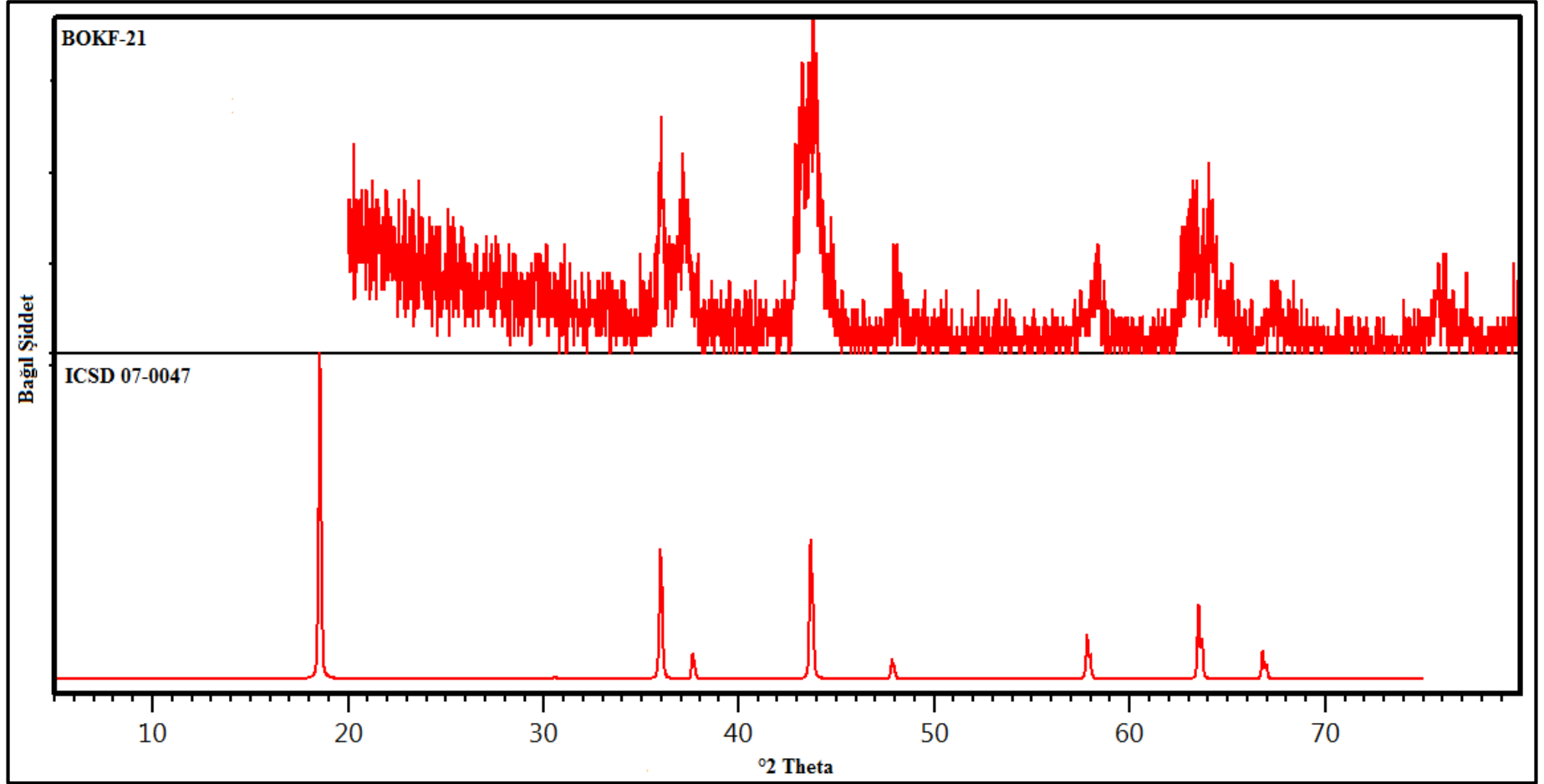
| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|---|--------------|---|------------------------------------|
| BOKF-20 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + MnO ₂ | 2:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri- siyah renkli ürün | Li ₂ CoMnO ₄ |
| BOKF-21 | LiNO ₃ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + MnO ₂ | 2:1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Koyu kahverengi renkli ürün | Li ₂ NiMnO ₄ |

Tablo 3.77' de verilen Li(NO₃) /M⁺² (Co⁺², Ni⁺²) / Mn⁺⁴ sisteminde yapılan deneylerde başlangıç maddeleri 2:1:1 olarak sabit tutulmuştur. Şekil 3.50' de BOKF-20 deneyine ve Li₂CoMn₃O₈ (ICSD 09-0649) bileşiğine ait X-ışınları kırınım difraktometresi desenleri verilmiştir. BOKF-20 nolu deney sonucunda hedeflenen bileşiğin Li₂CoMn₃O₈ olarak sentezlendiği görülmektedir. Oluşan Li₂CoMn₃O₈ (ICSD 09-0649) bileşiği kübik yapıya sahiptir. Hücre parametreleri a=8,1380 Å, b=8,1380 Å, c=8,1380 Å ve uzay grubu Fd-3m (227)'dir.

Şekil 3.51' de BOKF-21 deneyine ve LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ (ICSD 07-0047) bileşiğinin ait x-ışınları kırınım difraktometresi desenleri verilmiştir. BOKF-21 nolu deney sonucunda kristallenme çok iyi olmamakla birlikte hedeflenen bileşik spinel-LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ şeklinde sentezlenmiştir. LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄ (ICSD 07-0047) bileşiği kübik yapıda, hücre parametreleri a=8,2770 Å, b=8,2770 Å, c=8,2770 Å ve uzay grubu Fd-3m (227)'dir. Deneylere ait XRD verileri Tablo 3. 78' de yer almaktadır.



Şekil 3.50: BOKF-20 deneyine ve $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ (ICSD 09-0649) bileşiğine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

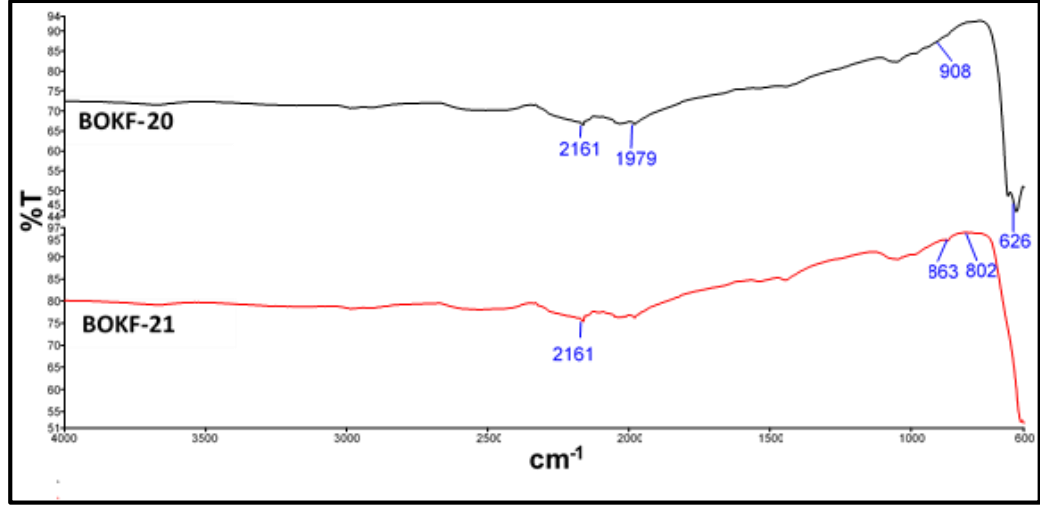


Şekil 3.51: BOKF-21 deneyine ve $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (ICSD 07-0047) bileşiğine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.78: BOKF-21 deneyine ve BOKF-21 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-20 | | | | BOKF-21 | | | |
|--|--------------|---|-----------------------|--|--------------|---|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Li ₂ CoMn ₃ O ₈ (ICSD 09-0649) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | LiMn _{1,5} Ni _{0,5} O ₄ (ICSD 07-0047) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 12,58 | 2,8718 | 2,8772 | 0,5-[022] | 67,82 | 2,4939 | 2,4956 | 46,4-[113] |
| 99,88 | 2,4525 | 2,4537 | 44,1-[113] | 47,08 | 2,4203 | 2,3893 | 9,5-[222] |
| 16,74 | 2,3442 | 2,3492 | 10,5-[222] | 77,46 | 2,0964 | - | - |
| 100,0 | 2,0303 | 2,0345 | 49,7-[004] | 100,0 | 2,0651 | 2,0692 | 52,5-[004] |
| 12,89 | 1,8663 | 1,8669 | 9,2-[133] | 21,88 | 1,8891 | 1,8988 | 8,2-[133] |
| 5,24 | 1,6518 | 1,6611 | 0,1-[224] | 24,70 | 1,5815 | 1,5929 | 17,9-[115] |
| 33,50 | 1,5589 | 1,5661 | 15,4-[115] | 52,71 | 1,4703 | 1,4631 | 30,0-[044] |
| 30,43 | 1,4300 | 1,4386 | 26,3-[044] | 52,21 | 1,4516 | - | - |
| 12,08 | 1,3653 | 1,3755 | 10,9-[135] | 19,03 | 1,3883 | 1,3990 | 11,6-[135] |
| 7,54 | 1,3381 | 1,3563 | 0,0-[244] | 18,78 | 1,2540 | 1,2622 | 4,1-[335] |

Şekil 3.52’ de ve Tablo 3.79’ da verilmiş olan BOKF-20 ve BOKF-21 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.52: BOKF-20 ve BOKF-21 deneylerine ait IR spekturum pikleri.

Tablo 3.79: BOKF-20 ve BOKF-21 deneylerine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|-------------|------------------------------------|
| Co-O [87] | 861 |
| Mn-O [87] | 802, 829 |
| Ni-O [87] | 835 |

3.2.4 M⁺², M⁺³ (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺², Fe⁺³, Cr⁺³) / Mo⁺⁶ Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

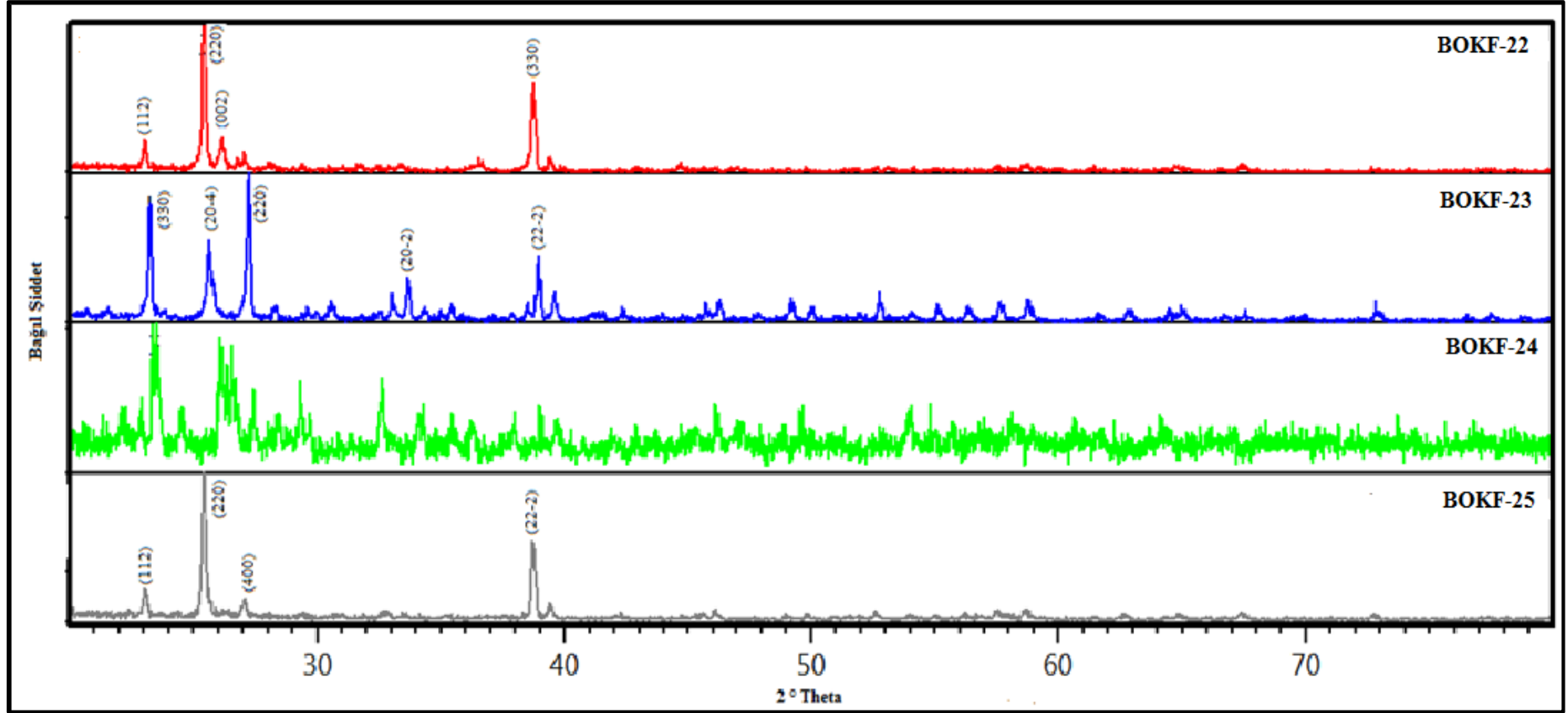
Tablo 3.80: M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Mo⁺⁶ sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|--|--------------------|
| BOKF-22 | Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + MoO ₃ | 1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Koyu yeşil renkli ürün | CoMoO ₄ |
| BOKF-23 | Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + MoO ₃ | 1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Açık yeşil renkli ürün | NiMoO ₄ |
| BOKF-24 | Cu(NO ₃) ₂ .H ₂ O + MoO ₃ | 1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Hardal renkli ürün | CuMoO ₄ |
| BOKF-25 | Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + MoO ₃ | 1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Krem renkli ürün | MnMoO ₄ |

Tablo 3.80' de verilen M^{+2} (Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2}) / Mo^{+6} sisteminde yapılan deneylerde mol oranları 1:1'de sabit tutulmuştur. BOKF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait X-ışınları kırınım difraktometresi desenleri Şekil 3.53' te verilmiştir. BOKF-22, BOKF-23 ve BOKF-25 deneylerine ait sonuçlar incelendiğinde hedeflenen ürünlerin sentezlendiği görülmektedir.

BOKF-22'de monoklinik yapıda hücre parametreleri $a=9,660 \text{ \AA}$, $b=8,8540 \text{ \AA}$, $c=7,7550 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $C12/m1(12)$ olan $CoMoO_4$ (ICSD 02-3808) bileşiği; BOKF-23'de monoklinik yapıda hücre parametreleri $a=9,5660 \text{ \AA}$, $b=8,7340 \text{ \AA}$, $c=7,6490 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $C12/m1(12)$ olan $NiMoO_4$ (ICSD 08-1059) bileşiği; BOKF-25'de monoklinik yapıda hücre parametreleri $a=10,4910 \text{ \AA}$, $b=9,5300 \text{ \AA}$, $c=7,1570 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $C12/m1(12)$ olan $MnMoO_4$ (ICSD 07-8328) bileşiği sentezlenmiştir.

BOKF-24 nolu deneyde kristallenme çok iyi olmamakla birlikte hedeflenen ürünün $Cu_{1,49}Mo_8O_{24}$ şeklinde oluşmaya başladığı görülmektedir. $Cu_{1,49}Mo_8O_{24}$ (ICSD 07-4893) monoklinik yapıda olup, hücre parametreleri $a=16,6880 \text{ \AA}$, $b=9,3220 \text{ \AA}$, $c=5,4310 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $C12/c1(15)$ ' dir. Bu gruptaki deneylere ait XRD verileri sırasıyla Tablo 3.81 ve Tablo 3.82' de yer almaktadır. BOKF-22, BOKF-23 ve BOKF-25 nolu deneylere ve sentezlenen ürünlere ait hücre parametreleri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.83' te verilmiştir.



Şekil 3.53: BOF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.81: BOKF-22 ve BOKF-23 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-22 | | | | BOKF-23 | | | |
|--|---------------|-----------------------------------|-----------------------|--|---------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | CoMoO ₄ (ICSD 02-3808) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | NiMoO ₄ (ICSD 08-1059) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 8,17 | 3,5284 | 3,5472 | 18,8-[002] | 33,32 | 3,5315 | 3,5173 | 16,9-[20-2] |
| 100,0 | 3,1468 | 3,1283 | 100,0-[220] | 100,0 | 3,1089 | 3,0861 | 100,0-[220] |
| 6,75 | 2,7590 | 2,7653 | 24,3-[112] | 28,96 | 2,7372 | 2,7393 | 25,4-[22-2] |
| 2,18 | 2,3403 | 2,3431 | 5,5-[202] | 8,47 | 2,3334 | 2,3276 | 6,2-[40-2] |
| 36,66 | 2,0937 | 2,0855 | 47,3-[330] | 13,20 | 2,1939 | 2,1809 | 8,4-[400] |
| 4,69 | 1,9190 | 1,9034 | 0,0-[401] | 43,65 | 2,0675 | 2,0574 | 47,7-[330] |
| 3,29 | 1,7416 | 1,7486 | 1,1-[421] | 19,83 | 1,9218 | 1,9121 | 29,3-[20-4] |
| 2,97 | 1,5104 | 1,5179 | 0,1-[350] | 8,47 | 1,7202 | 1,7222 | 1,6-[421] |
| 1,89 | 1,2535 | 1,2513 | 5,1-[550] | 4,80 | 1,6297 | 1,6313 | 12,6-[42-4] |

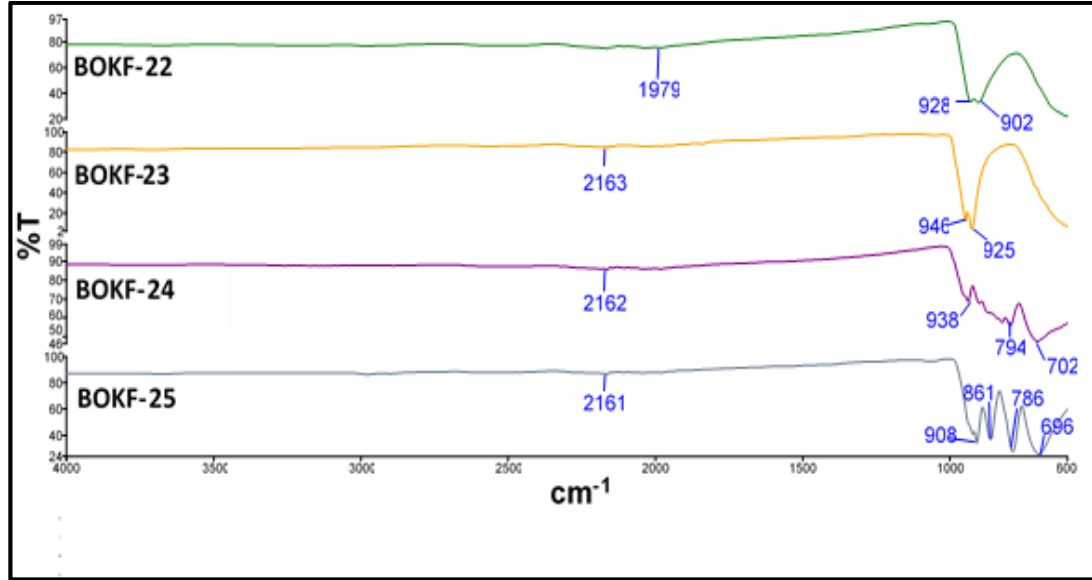
Tablo 3.82: BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-24 | | | | BOKF-25 | | | |
|--|---------------|---|-----------------------|--|---------------|-----------------------------------|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Cu _{1,49} Mo ₈ O ₂₄ (ICSD 07-4893) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | MnMoO ₄ (ICSD 07-8328) | |
| I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel d[Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 100,0 | 3,7883 | - | - | 18,13 | 3,9637 | 3,9150 | 7,7-[02-1] |
| 99,49 | 3,4123 | 3,3998 | 100,0-[22-1] | 100,0 | 3,4994 | 3,4604 | 100,0-[220] |
| 37,38 | 3,2501 | 3,2185 | 34,6-[311] | 25,11 | 3,3732 | 3,3626 | 2,1-[22-1] |
| 16,31 | 3,0320 | 3,0564 | 13,1-[221] | 19,06 | 2,8893 | 2,8636 | 11,8-[112] |
| 52,23 | 2,7458 | 2,7124 | 0,2-[600] | 24,08 | 2,7327 | 2,7139 | 12,8-[22-2] |
| 27,32 | 2,6226 | 2,6482 | 3,3-[002] | 11,39 | 2,5365 | 2,5169 | 9,4-[400] |
| 26,49 | 1,6979 | 1,6999 | 7,7-[44-2] | 5,06 | 2,3182 | 2,3070 | 7,9-[330] |
| | | | | 4,06 | 2,2498 | 2,2313 | 7,6-[222] |
| | | | | 7,62 | 2,0003 | 1,9877 | 5,1-[241] |

Tablo 3.83: BOKF-22, BOKF-23, BOFK-25 ve CoMoO₄ (ICSD 02-3808), NiMoO₄ (ICSD 08-1059), MnMoO₄ (ICSD 07-8328) bileşiklerine ait hücre parametreleri.

| Hücre Parametreleri Bileşikler | a | b | c | α | β | γ |
|---|-----------|----------|----------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| BOKF-22 | 9,6985 Å | 8,8491 Å | 7,6510 Å | 90,0000° | 114,0728° | 90,0000° |
| CoMoO ₄ (ICSD 02-3808) | 9,5660 Å | 8,7340 Å | 7,6490 Å | 90,0000° | 113,8200° | 90,0000° |
| BOKF-23 | 9,5738 Å | 8,7416 Å | 7,6529 Å | 90,0000° | 114,2353° | 90,0000° |
| NiMoO ₄ (ICSD 08-1059) | 9,5660 Å | 8,7340 Å | 7,6490 Å | 90,0000° | 114,2200° | 90,0000° |
| BOKF-25 | 10,4729 Å | 9,5165 Å | 7,1400 Å | 90,0000° | 106,1543° | 90,0000° |
| MnMoO ₄ (ICSD 07-8328) | 10,4910 Å | 9,5300 Å | 7,1570 Å | 90,0000° | 106,3330° | 90,0000° |

Şekil 3.54' te ve Tablo 3.84' te verilmiş olan BOKF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.54: BOKF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait IR spektrum pikleri.

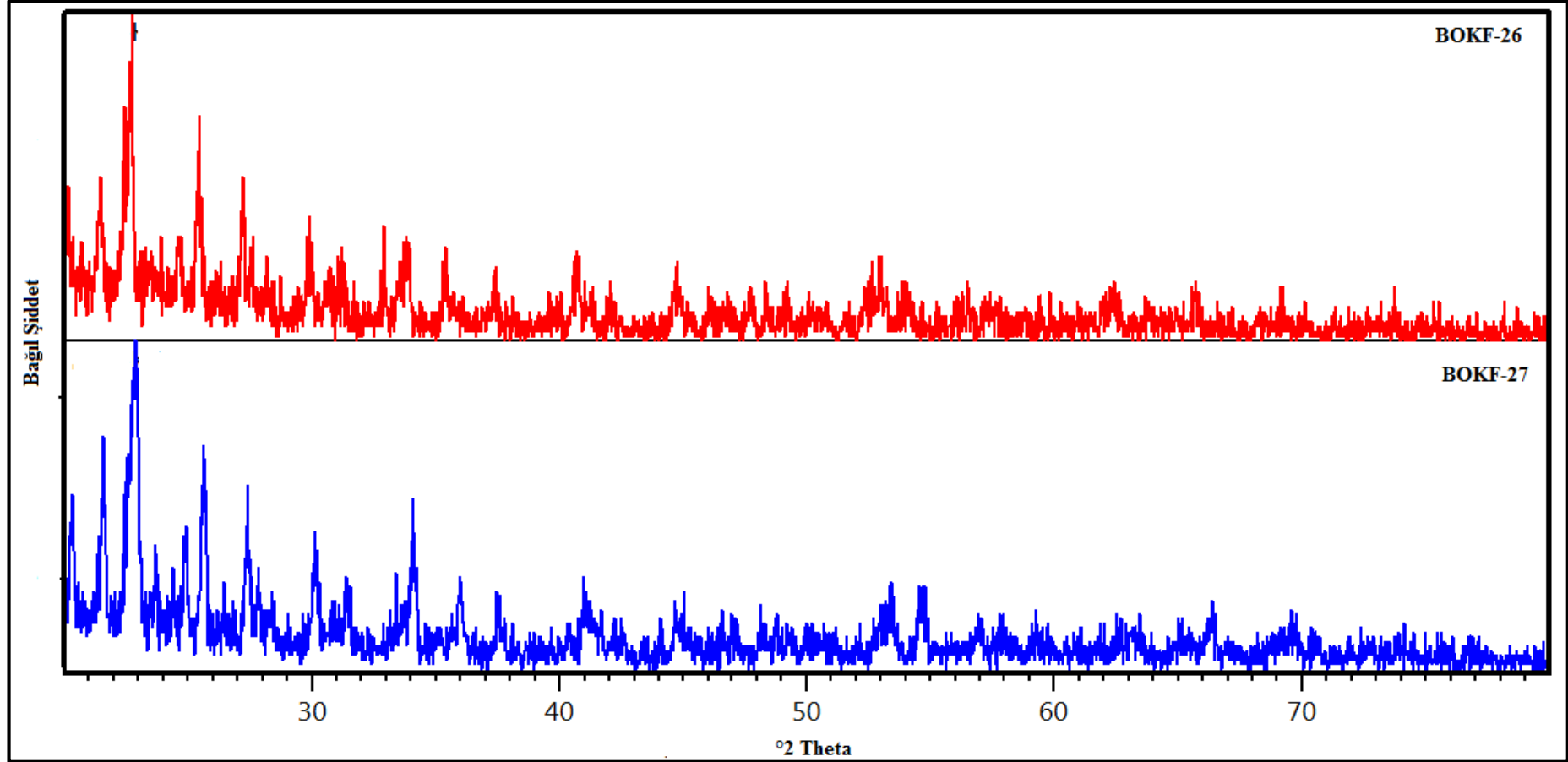
Tablo 3.84: BOKF-22, BOKF-23, BOKF-24 ve BOKF-25 deneylerine ait IR spektrum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| Co-O [87] | 861 |
| Mn-O [87] | 802, 829 |
| Ni-O [87] | 835 |
| Cu-O [87] | 696 |
| [MoO ₄] ⁻² [87] | 902, 946, 908 |

Tablo 3.85: M^{+3} (Fe^{+3} , Cr^{+3}) / Mo^{+6} sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|----------------------------------|--------------|--|-----------------|
| BOKF-26 | $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + MoO_3$ | 1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Kahverengi ürün | $FeMoO_4$ |
| BOKF-27 | $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + MoO_3$ | 1:1 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Kahverengi ürün | $CrMoO_4$ |

Tablo 3.85’ te verilen M^{+3} (Fe^{+3} , Cr^{+3}) / Mo^{+6} sisteminde yapılan deneylerde mol oranları 1:1’de sabit tutulmuştur. BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait X-ışınları kırınım difraktometresi desenleri Şekil 3.52’ de verilmiştir. BOKF-26 deneyi incelendiğinde ortorombik yapıda hücre parametreleri $a=12,8690 \text{ \AA}$, $b=9,2460 \text{ \AA}$, $c=9,3340 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $Pbcn(60)$ olan $Fe_2Mo_3O_{12}$ (ICSD 08-0449) bileşiği; KF-27’de ortorombik yapıda hücre parametreleri $a=12,7280 \text{ \AA}$, $b=9,1730 \text{ \AA}$, $c=9,2570 \text{ \AA}$ ve uzay grubu $Pbcn(60)$ olan $Cr_2Mo_3O_{12}$ (ICSD 41-8845) bileşiği sentezlenmiştir. Bu deneylere ait XRD verileri Tablo 3.86’ da yer almaktadır.

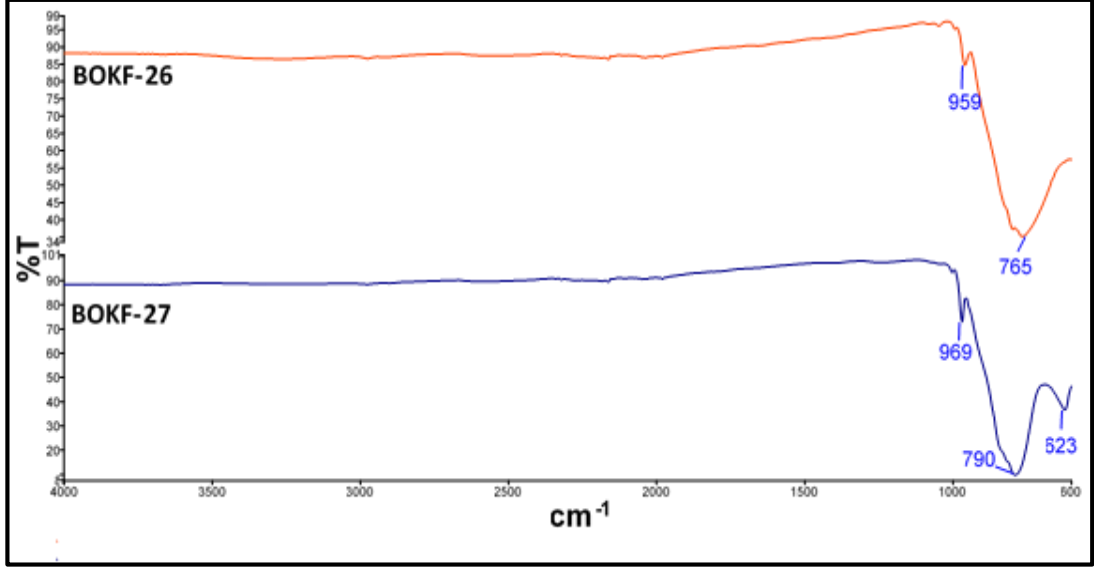


Şekil 3.55: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım desenleri.

Tablo 3.86: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait X-ışınları toz kırınım verileri.

| BOKF-26 | | | | BOKF-27 | | | |
|--|--------------|--|-----------------------|--|--------------|--|-----------------------|
| Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Fe ₂ Mo ₃ O ₁₂ (ICSD 08-0449) | | Deneysel ürüne ait X-ışınları toz kırınım verileri | | Cr ₂ Mo ₃ O ₁₂ (ICSD 41-8845) | |
| I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl | I/I ₀ | Deneysel [Å] | d [Å] | I/I ₀ -hkl |
| 41,10 | 4,1416 | 4,1427 | 50,3-[021] | 60,08 | 4,1141 | 4,1097 | 53,0-[021] |
| 100,0 | 3,9083 | 3,8912 | 100,0-[310] | 100,0 | 3,8737 | 3,8507 | 100,0-[310] |
| 49,60 | 3,4988 | 3,4972 | 59,7-[212] | 35,15 | 3,5775 | 3,5553 | 28,5-[311] |
| 44,89 | 3,2793 | 2,2844 | 40,7-[022] | 61,30 | 3,4680 | 3,4657 | 60,3-[212] |
| 22,24 | 2,9858 | 2,9886 | 10,8-[312] | 44,79 | 3,2563 | 3,2578 | 37,4-[022] |
| 14,69 | 2,6694 | 2,6639 | 28,8-[231] | 32,68 | 2,9651 | 2,9602 | 10,8-[312] |
| 12,44 | 2,5312 | 2,5308 | 2,9-[123] | 46,99 | 2,6277 | 2,6221 | 10,4-[402] |
| 17,34 | 2,2183 | 2,2283 | 13,4-[114] | 19,85 | 2,4984 | 2,4805 | 0,0-[330] |
| 19,19 | 2,0270 | 2,0450 | 10,4-[142] | 15,17 | 2,1927 | 2,1920 | 5,7-[323] |
| 6,13 | 1,7290 | 1,7299 | 8,0-[631] | 9,68 | 2,0201 | 2,0285 | 10,4-[142] |
| 10,33 | 1,4890 | 1,4827 | 1,1-[551] | 19,57 | 1,7157 | 1,7128 | 7,6-[631] |
| | | | | 20,91 | 1,6784 | 1,6756 | 1,8-[541] |
| | | | | 10,52 | 1,4098 | 1,4081 | 0,0-[741] |

Şekil 3.56' da ve Tablo 3.87' de verilmiş olan BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerinin sentezlenen ürünlerine ait IR spektrumları ve verileri, literatür değerleri ile karşılaştırıldığında X-ışınları toz kırınım difraktometresi (XRD) desenlerinden elde edilen sonuçların desteklendiği görülmektedir.



Şekil 3.56: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait IR spekturum pikleri.

Tablo 3.87: BOKF-26 ve BOKF-27 deneylerine ait IR spekturum verileri.

| Titreşimler | Dalga Sayıları (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------------|
| [MoO ₄] ²⁻ [87] | 969, 960 |

3.2.5 LiNO₃ / M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Pb⁺² Sisteminde Yapılan Deneyler ve Sonuçları

Tablo 3.88: LiNO₃ / M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Pb⁺² sisteminde yapılan deneyler.

| Deneyin Kodu | Başlangıç Maddeleri | Mol Oranları | Uygulanan İşlemler/Gözlemler | Hedeflenen Ürün |
|--------------|--|--------------|---|------------------------------------|
| BOKF-28 | LiNO ₃ + Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + PbO | 2:1:2 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Gri-yeşil renkli ürün | Li ₂ CoPbO ₄ |

Tablo 3.88 (devam).

| | | | | |
|---------|--|-------|--|------------------------------------|
| BOKF-29 | LiNO ₃ + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + PbO | 2:1:2 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Kum renkli ürün | Li ₂ NiPbO ₄ |
| BOKF-30 | LiNO ₃ + Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O + PbO | 2:1:2 | 400 °C 1 saat/ 800 °C 1 saat / Kiremit renkli ürün | Li ₂ MnPbO ₄ |

Tablo 3.88’ de verilen LiNO₃ / M⁺² (Co⁺², Ni⁺², Mn⁺²) / Pb⁺² sisteminde yapılan deneylerde mol oranları 2:1:2’ de sabit tutulmuştur. BOKF-28, BOKF-29 ve BOKF-30 deneylerine ait sonuçlar incelenmiş olup hedeflenen bileşikler sentezlenmemiştir. Deneylerin hepsinde başlangıç maddelerinden olan PbO tepkimeye girmeyerek ortamda kalmıştır.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında mikrodalga enerji yöntemi ve yüksek sıcaklık kül fırını yöntemi kullanılarak lityum iyon bataryaların katot malzemeleri sentezlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen deney sonuçlarının yorumlamaları X-Işını Kırınım difratometresi (XRD) ve Fourier Geçişli kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile yapılmıştır.

Mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak yapılan deney sonuçları incelenmiş olup, bu sistemdeki deneylere ait sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

$\text{LiNO}_3 / \text{P}^{+5}$ sistemindeki deneylerde, Li_3PO_4 (ICSD 02-0208) tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{V} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{1,85}\text{Na}_{0,15}\text{V}_2\text{O}_6$ (ICSD 02-5559) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir. LiH_2PO_4 (ICSD 25-0176) ve Li_3PO_4 (ICSD 02-0208) bileşiği oluşurken başlangıç maddeleri indirgenerek V_2O_3 ve VO_2 olarak ortamda kalmıştır.

$\text{LiNO}_3 / \text{Cr}^{+3} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Cr}_{0,11}\text{O}_{5,16}\text{V}_2$ (ICSD 08-6180)- Li_2O_3 (ICDD 35-0925) bileşikleri çift faz olarak sentezlenirken; LiH_2PO_4 (ICSD 10-0200) bileşiği oluşurken başlangıç maddeleri indirgenerek CrO_2 ve V_2O_3 olarak ortamda kalmıştır.

$\text{LiNO}_3 / \text{Fe}^{+3} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde FePO_4 (ICSD 09-8064) ve Fe_3PO_4 (ICSD 03-6207) tek faz olarak sentezlenirken; Li_2VPO_6 (ICSD 07-3868)- FePO_4 (ICSD 04-0864) bileşikleri çift faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Mn}^{+2} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde LiMnPO_4 (ICSD 03-8208)- LiVO_3 (ICSD 00-2899) bileşikleri çift faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Mn}^{+4} / \text{V}^{+5} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Mn}(\text{V}_2\text{O}_6)$ (ICDD 72-1837) tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Mo}^{+6} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}(\text{Mo}_2\text{P}_2\text{O}_{11})$ (ICSD 08-2205) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Co}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde LiCoO_2 (ICSD 16-4802)- $\text{Fe}_{2,937}\text{O}_4$ (ICSD 08-2444) ve LiFeO_2 (ICSD 09-1260)- $\text{Co}_{2,77}\text{O}_4$ (ICSD 17-3815) bileşikleri çift faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Ni}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{0,301}\text{Ni}_{1,699}\text{O}_2$ (ICSD 04-4266) bileşiği tek faz olarak sentezlenirken; $\text{Li}_{0,301}\text{Ni}_{1,699}\text{O}_2$ (ICSD 04-4266) bileşiğinin yanında başlangıç maddesi Fe_2O_3 ortamda kalmıştır.

$\text{LiNO}_3 / \text{Mn}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{0,56}\text{Fe}_{1,41}\text{Mn}_{0,99}\text{O}_4$ (ICSD 09-3827) bileşiği tek faz olarak sentezlenirken; $\text{Li}_{0,429}\text{Fe}_{1,143}\text{Mn}_{1,429}\text{O}_4$ (ICSD 15-5278) bileşiğinin yanında başlangıç maddesi indirgenerek Mn_2O_3 olarak ortamda kalmıştır.

$\text{LiNO}_3 / \text{Ni}^{+2} / \text{Cr}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$ (ICSD 04-4267) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Mn}^{+2} / \text{Cr}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{LiCr}_{0,3614}\text{Mn}_{1,6386}\text{O}_4$ (ICSD 08-8651) bileşiği tek faz olarak sentezlenirken; $\text{Li}_{0,956}\text{Mn}_{2,044}\text{O}_4$ (ICSD 09-0131) bileşiğinin yanında başlangıç maddesi Cr_2O_3 ortamda kalmıştır.

$\text{LiNO}_3 / \text{Co}^{+2} / \text{Mn}^{+4}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (ICSD 41-2043)- LiCoO_2 (ICSD 16-4802) bileşiği çift faz olarak sentezlenmiştir. Ayrıca $\text{Li}_{0,78}\text{Mn}_{0,85}\text{O}_2$ (ICSD 17-3134) bileşiği oluşurken başlangıç maddesi indirgenerek NiO olarak ortamda kalmıştır.

M^{+2} , $\text{Mn}^{+2} / \text{Mo}^{+6}$ sisteminde yapılan deneylerde MnMoO_4 (ICSD 07-8328) bileşiği tek faz olarak elde edilmiştir.

Yüksek sıcaklık kül fırını yöntemi kullanılarak yapılan deneylere ait veriler incelenmiş olup, bu sistemdeki deneylere ait sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

$\text{LiNO}_3 / \text{V}^{+5} / \text{Fe}^{+3} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD 06-9347) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{V}^{+5} / \text{Cr}^{+3} / \text{P}^{+5}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Cr}_{0,11}\text{V}_2\text{O}_{5,16}$ (ICSD 08-6180)- $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICSD 09-6963) bileşikleri çift faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Co}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{0,3}\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (ICSD 40-1119) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Ni}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{0,63}\text{Fe}_{1,37}\text{O}_2$ (ICSD 07-8713) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Mn}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{3,5}\text{O}_8$ (ICSD 05-1695) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Co}^{+2} / \text{Cr}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde CoCr_2O_4 (ICSD 06-1612) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Ni}^{+2} / \text{Cr}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_{0,301}\text{Ni}_{1,699}\text{O}_2$ (ICSD 04-4266) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Mn}^{+2} / \text{Cr}^{+3}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{LiMn}_{1,825}\text{Cr}_{0,175}\text{O}_4$ (ICSD 15-6096) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Co}^{+2} / \text{Mn}^{+4}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ (ICSD 09-0649) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{LiNO}_3 / \text{Ni}^{+2} / \text{Mn}^{+4}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (ICSD 07-0047) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{Co}^{+2} / \text{Mo}^{+6}$ sisteminde yapılan deneylerde hücre parametreleri $a=9,6985$, $b=8,8441$, $c=7,6510$ ve $\alpha=90,0000^\circ$, $\beta=114,0728^\circ$, $\gamma=90,0000^\circ$ olan CoMoO_4 (ICSD 02-3808) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{Ni}^{+2} / \text{Mo}^{+6}$ sisteminde yapılan deneylerde $a=9,5738$, $b=8,7416$, $c=7,6529$ ve $\alpha=90,0000^\circ$, $\beta=114,2353^\circ$, $\gamma=90,0000^\circ$ NiMoO_4 (ICSD 08-1059) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{Cu}^{+2} / \text{Mo}^{+6}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Cu}_{1,49}\text{Mo}_8\text{O}_{24}$ (ICSD 07-4893) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{Mn}^{+2} / \text{Mo}^{+6}$ sisteminde yapılan deneylerde $a=10,4729$, $b=9,5165$, $c=7,1400$ ve $\alpha=90,0000^\circ$, $\beta=106,1543^\circ$, $\gamma=90,0000^\circ$ MnMoO_4 (ICSD 07-8328) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{Fe}^{+3} / \text{Mo}^{+6}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (ICSD 08-0449) bileşiği tek faz olarak sentezlenmiştir.

$\text{Cr}^{+3} / \text{Mo}^{+6}$ sisteminde yapılan deneylerde $\text{Cr}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (ICSD 41-8845) bileşikleri tek faz olarak sentezlenmiştir.

Mikrodalga enerji sentez yöntemi ile yapılan deneylerde 11 deney sonunda tek faz sentezlenirken; 6 deney sonunda çift faz sentezlenmiştir. Yüksek sıcaklık kül fırını yöntemi kullanılarak yapılan deneylerde 15 deney sonunda tek faz sentezlenirken; 1 deney sonunda çift faz sentezlenmiştir.

Mikrodalga enerji sentez yöntemi ve yüksek sıcaklık kül fırını yöntemi kullanılarak yapılan diğer deneylere ait sonuçlar incelenmiş olup, hedeflenen ürünlerin sentezlenemediği görülmektedir. İnceleme sonucunda bazı deneylerde mikrodalga ve kül fırınındaki yetersiz etkileşimden dolayı başlangıç maddelerinin tepkimeye girmeyerek ortamda kaldıkları belirlenmiştir. Bazı deneylerde ise kararlı bir kristal yapıya sahip olmayan amorf benzeri yapılar meydana gelmiş olup, X-ışınları kırınım difraktometresi (XRD) desenlerindeki kristallenme iyi olmadığından karakterizasyonları yapılamamıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Rehder, D., “Structure and function of vanadium compounds in living organisms”, *BioMetals*, 5,3-12, (1992).
- [2] Mukherjee, B.,Patra, B.,Mahapatra, S.,Banerjee, P., Tiwari, A. ve Chatterjee, M., “Vanadium-an element of atypical biological significance”, *Toxicol. Lett.*,150,135-143, (2004).
- [3] Cintas, P., “The Road to Chemical Names and Eponyms: Discovery Priority, and Credit”, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 43,5888-5894, (2004).
- [4] Çevik, S., “VANADYUM”, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 14, 9-18, (2014).
- [5] Phillips, J. R., Vanadium(V)”, *Salem Press Encyclopedia of Science*, 3, (2016).
- [6] Türhan, İ., “Vanadyum Oksit ve Katkılı Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2008).
- [7] Zhang, K., Baumgart, H., Elmustafa, A. A. ve Mamun M. A., “Evaluation of the nanomechanical properties of vanadium and native”, *Appl. Surf. Sci.*, 359, 30–35, (2015).
- [8] Ulutaş, G. H., “Çeşitli Numunelerde Vanadyum Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, (2007).
- [9] Çelik, G., “Bazı Çift Metal Atomları İçeren Vanadat, Borat ve Fosfat Tipli Bileşiklerin Sentezleri ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2010).

- [10] Golan, G., Axelevitch, A., Sigalov, B. ve Gorenstein, B., “Metal-insulator phase transition in vanadium oxides films”, *Microelectr. J.*, 34, 255–258, (2003).
- [11] Chang, Y.J., Koo, C. H., Yang, J. S., Kim, Y. S., Kim, D.H., Lee, J.S., Kim, H.-T. ve Chae, B. G., “Phase coexistence in the metal–insulator transition of a VO₂ thin film”, *Thin Solid Films*, 486, 46-49, (2005).
- [12] Çapar, O., “Nano Ölçekli Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Yapısal ve Elektriksek Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Eskişehir, (2010).
- [13] Wu, H., Qin, M., Li, X., Cao, Z., Jia, B., Zhang, Z., Zhang, D., Qu, X. ve Volinsky, A. A., “One step synthesis of vanadium pentoxide sheets as cathodes for lithium ion batteries”, *Electrochim. Acta*, 206, 301–306, (2016).
- [14] Mahadi, N. B., Park, J. S., Park, J. H., Chung, K. Y., Yi, S. Y., Sun, Y. K. ve Myung, S. T., “Vanadium dioxide-Reduced graphene oxide composite as cathode materials for rechargeable Li and Na batteries”, *J. Power Sources*, 326, 522-532, (2016).
- [15] Hua, K., Li, X., Fang, D., Bao, R., Yi, J., Luo, Z. ve Fu, Z., “Vanadium trioxide nanowire arrays as a cathode material for lithium-ion battery”, *Ceram. Int.*, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.178, (2018).
- [16] Kelley, K. D., Scott, C. T., Polyak, D. E. ve Kimball, B. E., “Vanadium”, *Critical Mineral Resources of the United States—Economic*, Virginia, (2017).
- [17] Szymanski, N. J., Liu, Z.T.Y., Alderson, T., Podraza, N. J., Sarin, P. ve Khare, S. V., “Electronic and optical properties of vanadium oxides from first principles”, *Comp. Mater. Sci.*, 146, 310–318, (2018).
- [18] Fang, B., Li, Y., Tong, G., Wang, X., Yan, M., Liang, Q., Wang, F., Qin, Y., Ding, J., Chen, S., Chen, J., Zheng, H. ve Yuan, W., “Optical properties of

- vanadium dioxide thin film in nanoparticle structure”, *Opt. Mater.*, 47, 225–230, (2015).
- [19] H., Feng, W. ve Lin, Y., “Facile synthesis of vanadium oxide microspheres for lithium-ion battery cathodes”, *Solid State Sci.*, 55, 36-41, (2016).
- [20] Berker, E., “Fosfat Kimyası, Kullanılış Alanları ve Süperfosfat”, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 4, 59-62, (1972).
- [21] Fosfat [online], (14 Ocak 2018), <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/fosfat>.
- [22] Demirözü, Şenol, S., “Synthesis and Structural Characterization of Various Inorganic Phosphates, Borates and borophosphates”, Yüksek Lisans Tezi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, (2010).
- [23] Tekin, B. ve Güler, H., “ $\text{NH}_4\text{FeP}_2\text{O}_7$, NaCaPO_4 ve WP_2O_7 bileşiklerinin mikrodalga enerji yardımıyla sentezlenmesi ve karakterizasyonu”, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 9(1), 68-76, (2007).
- [24] Özen, Kahveci, G., “Preparation and Characterization of New Rare Earth Phosphates and Borophosphates”, Yüksek Lisans Tezi, Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, (2005).
- [25] Murugavel, R., Choudhury, A., Walawalkar, M. G., Pothiraja, R. ve Rao, C. N. R., “Metal Complexes of Organophosphate Esters and Open-Framework Metal Phosphates: Synthesis, Structure, Transformations, and Applications”, *Chem. Rev.*, 108, 3549–3655, (2008).
- [26] Ait Salah, A., Jozwiak, P., Zaghbi, K., Garbarczyk, J., Gendron, F., Mauger, A. ve Julien, C. M., “FTIR features of lithium-iron phosphates as electrode materials for rechargeable lithium batteries”, *Spectrochim. Acta A*, 65, 1007–1013, (2006).
- [27] Hunault, M. Robert , J. L., Newville, M., Galois, L. ve Calas, G., “Spectroscopic properties of five-coordinated Co^{2+} in phosphates.

Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 117, 406–412, (2014).

- [28] Hamchaoui, F., Alonzo, V., Yazigi, D. V., Rebbah, H. ve Fur, E. L., “Six novel transition-metal phosphite compounds, with structure related to yavapaiite: Crystal structures and magnetic and thermal properties of $A_1[MI_{II}(HPO_3)_2]$ (A=K, NH_4 , Rb and M=V, Fe)”, *J. Solid State Chem.*, 198, 295–302, (2013).
- [29] Q, Kuang., Y, Zahao. Ve Z, Liang., “Synthesis and Electrochemical Properties of Na-Doped $Li_3V_2(PO_4)_3$ Cathode Materials for Li-ion Battery””, *J. Power Sources*, 196, 10169-10175, (2011).
- [30] Cheng, Y., Ni, X., Feng, K., Zhang, H., Li, X. ve Zhang, H., “Phase-change enabled 2D $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ submicron sheets for advanced lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, 326, 203-210, (2016).
- [31] Çuhadar, Ö., “Polianyon Bazı Lityum, Mangan, Borat ve Lityum Demir Fosfat Katot Aktif Maddelerinin Sentezi, Fiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, (2013).
- [32] Yang, Y., Xu, W., Guo, R. Liu, L., Wang, S., Xie, D. ve Wan, Y., “Synthesis and electrochemical properties of Zn-doped, carbon coated lithium vanadium phosphate cathode materials for lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, 269, 15-23, (2014).
- [33] Oxides [online], (15 Mart 2017),
<https://www.wou.edu/las/physci/ch412/oxides.html>.
- [34] Kimyasal Bileşiklerin Formülleri, Yazılması ve Adlandırılması [online], (6 Aralık 2017), <http://www.siirt.edu.tr/dosya/personel/2016118114231129.pdf>.
- [35] Tuzlar ve Oksitler, “*Kimya Teknolojisi*”, Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, (2011).

- [36] Oksitler ve Hidroksitler [online], (18 Şubat 2018), https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/59101/mod_resource/content/1/Oksit%20Hidroksit-ed.pdf
- [37] Matar, S., Campet, G. ve Subramanian, M. “Electronic properties of oxides: Chemical and theoretical approaches”, *Prog. Solid State Ch.* 39, 70-95, (2011).
- [38] Sinder, M., Burshtein, Z. ve Pelleg, J. “Reaction fronts formation during oxygen chemical diffusion in oxides”, *Solid State Ionics*, 274, 123-127, (2015).
- [39] Kösem, G., “Farklı Oksit Polimer Kompozitlerin Yapısal ve dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, (2016).
- [40] McFarland, E. W. ve Metiu, H., “Catalysis by Doped Oxides”, *Chem. Rev.*, 113, 4391-4427, (2013).
- [41] Akbari, A., Amini, M., Tarassoli, A., Sis, B. E., Ghasemian, N. ve Jabbari, E., “Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions”, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 14, 19-48, (2018).
- [42] Kim, H. K., Aravindan, V., Mhamane, D., Yoon, S. B., Park, S. H., Samani, M. N., Han, J. T., Park, H. S., Roh, K. C. ve Kim, K. B., “Bulk metal-derived metal oxide nanoparticles on oxidized carbon surface “, doi:10.1016/j.jallcom.2018.04.125, (2018).
- [43] Palmieri, A., Spinner, N., Zhao, S. ve Mustain, W. E., “Explaining the role and mechanism of carbon matrices in enhancing reaction reversibility of metal oxide anodes for high performance Li ion batteries”, *Carbon*, 130, 515-524, (2018).

- [44] Xiang, J., Yu, X. Y. ve Paik, U., “General synthesis of vanadium-based mixed metal oxides hollow nanofibers for high performance lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, 329, 190-196, (2016).
- [45] Xu, X., Gao, J., Huang, G., Qiu, H., Wang, Z., Wu, J., Pan, Z. ve Xing, F., “Fabrication of CoWO₄@NiWO₄ nanocomposites with good supercapacitive performances”, *Electrochim. Acta*, 174, 837-845, (2015).
- [46] Hu, C. C., Chang, K. H., Lin, M. C. ve Wu, Y. T., “Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors”, *Nano Lett.*, 6, 2690-2695, (2006).
- [47] Wang, G., Zhang, L. ve Zhang, J., “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors”, *Chem. Sov. Rec.*, 41, 797-828, (2012).
- [48] Wan, H., Jiang, J., Ji, X., Miao, L., Zhang, L., Xu, K., Chen, H. ve Ruan, Y., “Rapid microwave-assisted synthesis NiMoO₄.H₂O nanoclusters for supercapacitors”, *Mater. Lett.*, 108, 164-167, (2013).
- [49] Ajay, A., Paravannoor, A., Joseph, J., V, A., SS, A., Nair, S. V. ve Balakrishnan, A., “2 D amorphous frameworks of NiMoO₄ for supercapacitors: defining the role of surface and bulk controlled diffusion processes”, *Apl. Surf.-Sci.*, 326, 39-47, (2015).
- [50] Polat, B. D. ve Keleş, Ö., “Lityum İyon Pil Teknolojisi”, *Metalurji Dergisi*, (2012).
- [51] F. Fu, Y. Yao, H. Wang, G.-L. Xu, K. Amine, S.-G. Sun ve M. Shao, «Structure dependent electrochemical performance of Li-rich layered oxides in lithium-ion batteries”, *Nano Energy*, 35, 370-378, (2017).
- [52] Menéndez, J., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. ve Bermúdez, J., “Microwave heating processes involving carbon materials”, *Fuel Proces. Technol.*, 91, 1-8, (2010).

- [53] Elektromanyetik Spektrum [online], (5 ocak 2018), http://gozlemevi.omu.edu.tr/depo/elektromanyetik_spektrum.pdf.
- [54] More One Spectra and Their Representations [online], (19 Mart 2018), https://imagine.gsfc.nasa.gov/features/yba/M31_velocity/spectrum/spectra_more.html.
- [55] Toraman, Ö. Y., ve Depçi, T., “Kömürde Mikrodalga İle Önışlem Uygulamaları”, *Madencilik*, 46, 43-53, (2007).
- [56] Kuşlu, S. ve Bayramoğlu M., “Mikrodalgalar ile Materyaller Arasındaki Termal Olan ve Olmayan Etkileşimlerin İncelenmesi ve Mikrodalga Kimyası”, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8, 395-405, (2002).
- [57] Demir, M., “Synthesis and Characterization of Transition Metals Doped Hexaferrites as Microwave Absorbers”, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, (2010).
- [58] Yakut, Ö., Mikrodalga Sentez Yöntemi İle Vanadyumun Pirazin-2 Karboksilik Asitle Oluşturduğu Bileşimin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, (2012).
- [59] Jermolovicius, L. A., Pouzada, E. V. S., Nascimento, R. B., Castro, E. R., Senise, J. T., Mente, B. B., Martins, M. C., Yamaguchi, S. ve Sanchez, V., “Greening the green ethylene with microwaves”, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 127, 238-248, (2018).
- [60] Karabacak, Ö., A., Özcan sinir, G. ve Suna, S., “Mikrodalga ve Mikrodalga Destekli Kurutmanın Çeşitli Meyve ve Sebzelerin Kalite Parametreleri Üzerine Etkisi”, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29, 125-135, (2015).

- [61] Znamenáčková, I., Dolinka, S., Kovacova, M., Lovas, M., ĀEablĀk, V. ve ĀEablĀkovĀj, L., “Innovative Method of Materials Treatment by Microwave Energy”, *Procedia Earth and Planetary Sci.*, 15, 855-860, (2015).
- [62] Das, S., Mokhopadhyay, A. K., Datta, S. ve Basu, D., “Prospects of microwave processing: An overview”, *Bul. Mater. Sci.*, 32, 1-13, (2009).
- [63] Rosa, R., Trombi, L., Veronesi, P. ve Leonelli, C., “Microwave Energy Application to Combustion Synthesis: A Comprehensive Review of Recent Advancements and Most Promising Perspectives”, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 26, 221-233, (2017).
- [64] Balagué, A. P., Ojea, M. J. H., Gairaud, M. L., Teat, S. J., Costa, J. S., Aromí, G. ve Sañudo, E. C., “Microwave assisted synthesis in coordination chemistry”, *Polyhedron*, 52, 781-787, (2013).
- [65] Bhat, M. H., Chakravarthy, B. P., Ramakrishnan, P. A., Levasseur, A. ve Rao, K. J., “Microwave synthesis of electrode materials for lithium batteries”, *Bull. Mater. Sci.*, 23, 461-466, (2000).
- [66] Topal, T., “Mikrodalga enerjisi İle Yeni Ftalosiyanimlerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Gebze, (2008).
- [67] Oghbaei, M. ve Mirzaee, O., “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications”, *Journal of Alloys and Compounds*, 494, 175-189, (2010).
- [68] Clark, D. E., Folz, D. C. ve West, J. K., “Processing materials with microwave energy”, *Mater. Sci. Eng. A*, 287, 153-158, (2000).
- [69] Rodriguez, A. M., Prieto, P., Hoz, A. I., Ortiz, Y. D., Martin, D. R. ve Garcia, J. I., “Influence of Polarity and Activation Energy in Microwave-Assisted Organic Synthesis (MAOS)”, *Chemistry Open*, 4, 308-317, (2015).

- [70] Kuşoğlu, İ. M., “Demir Esaslı Metal Tozlarından Geleneksel ve Mikrodalga Sinterleme Yöntemleri İle Malzeme Üretimi ve Özelliklerinin Karşılaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi Anabilim Dalı, İzmir, (2011).
- [71] M, S. L., Srinath, M. S. ve Amarendra, H. J., “Melting of 60Sn40Pb alloy using microwave energy and its characterization”, *Materials Today: Proceedings*, 4, 471-476, (2017).
- [72] Anwar, J., Shafique, U., Zaman, W. U., Rehman, R., Salman, M., Dar, A., Anzano, J. M., Ashraf, U. ve Ashraf, S., ”Microwave chemistry: Effect of ions on dielectric heating in microwave ovens”, *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 100-104, (2015).
- [73] Hanay, N.B., *Treatise Solid State Chemistry (Reactivity of Solids)*, Plenum Pres, New York, 4, (1976).
- [74] Solid State Synthetic Methods [online], (16 Aralık 2017)
<http://www.chemistry.ohio-state.edu/~woodward/ch754/synth.htm>.
- [75] Blair, R. G. ve Kaner, R. B., “Solid-State Metathesis Materials Synthesis”, 5(13).
- [76] Smart, L. E. ve Moore, E. A., “Solid State Chemistry”, T&F Group, CRC Press., (2005).
- [77] Çelik Gül, G., Süper Sert Boroksit Bileşiminin ve Lümininsans Özellik Gözsteren Bazı Nadir Toprak Elementleri Katkılı Metal Borofosfatların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2015).
- [78] Smart, L. E. ve Moore, E. A., “Solid State Chemistry”, (2005).
- [79] Nikl, M., “Scintillation detectors for x-rays”, *Meas. Sci. Technol*, 17, 37-54, (2006).

- [80] Çetin, M., Yıldırım, H. ve Gülsün, Z., “Çağdaş Fiziğin Kavramları”, *Üniversite Kitabevi*, Diyarbakır, (1988).
- [81] Durlu, T. N., “Katıhal Fiziğine Giriş”, *Ankara: Bilim Yayıncılık*, Ankara, (1996).
- [82] Gitipour, S., Bowers, M.T., ve Bodocsi, A., “The Use of Modified Bentonite For Removal of Aromatic Organics from Contaminated”, *Soil. J. Coll. Interface Sci.*, 196-198, (1997).
- [83] Whittig, L.D., ve Allardice, W.R., “X-ray Diffraction Techniques, American Society of Agronomy-Soil Sciences Society of America, Methods of America, Methods of Soil Analysis, Part I, *Physical and Mineralogical Methods Agronomy Monographs*, 9, 331-333, (1986).
- [84] Shamsuldden, Z. R., X-ray Analysis and Microstructural ,Charectrization of as-Cast (Inwardly Solidified) al-cu Alloys, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, (2017).
- [85] Cullity, B.D., “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London, 1-8, (1967).
- [86] Weisemöller, T., “X-ray analysis of praseodymia”, Osnabrück: dem Fachbereich Physik der Universität at Osnabrück zur Erlangung des Grades eines, (2009).
- [87] Nakamoto, K. (Ed.), *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*, Canada: A Wiley-Interscience Publication, (1997).