



METAL BOR BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

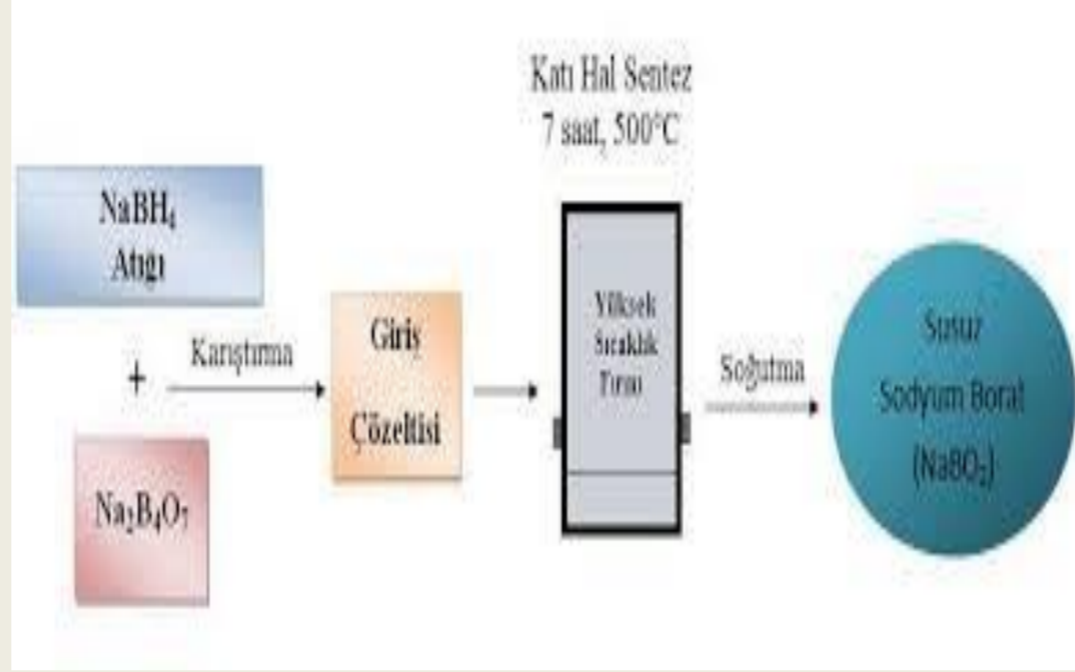
CAHİDE NUR SAVAŞ

DANIŞMAN: Prof. Dr. Figen KURTULUŞ



KATI HAL SENTEZ YÖNTEMİ

Katı-hal reaksiyonları, katı bir fazın bileşiminde yada atomik düzeninde değişimin olduğu kimyasal işlemleri içerir. Katı-hal reaksiyonlarını gerçekleştirmek, sıvı ve gaz fazı reaksiyonlarını gerçekleştirmekten daha zordur. Genellikle ekzotermik reaksiyonlar olup, bu reaksiyonlarda oluşan kristaller, giriş kimyasalları ve ürünler arasındaki Gibbs enerjisinin farklı olmasından dolayı meydana gelir. Katıların etkileşimleri, yapılarında bulunan kristal kusurlarına bağlıdır. Bu reaksiyonlarda, nokta kusurları oldukça önemli rol oynar. Teknolojik açıdan öneme sahip katı-hal reaksiyonları toz giriş kimyasalları arasında meydana gelir.



KATI HAL SENTEZ YÖNTEMİ UYGULAMASI

Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine göre uygun stokiometrik oranlarda toplam 10 gram olacak şekilde tartılır. Tartılan maddeler havada ezilerek öğütülür, öğütülen karışım platin krozeyle alınarak kül fırına yerleştirilir. Her deneye özgü olarak, karışımın sıcaklığı belirlenen artış oranlarında, 400°C ve 450°C'ye çıkarılmış bu sıcaklıklarda 3-5 saat süre ile kalsine edilir. Kalsine edilen karışım, bazı deneylerde 600°C ve 900°C'lik ara sıcaklıklarda 3 ile 10 saat arasındaki sürelerde bekletilir, 650°C ile 1150°C arasındaki son sıcaklıklarda 12 ile 48 saat arasındaki sürelerde ısıtılır. Daha sonra belirli azalış oranlarında oda sıcaklığına soğutulur. Elde edilen ürünler bir havada ezilerek toz haline getirilir, sonra sıcak saf su ile yıkanır ve 60°C' de 4 saat süre ile kurutulur. Ürünler IR ve XRD spektrumlarının alınması için desikatörde muhafaza edilir.

HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ

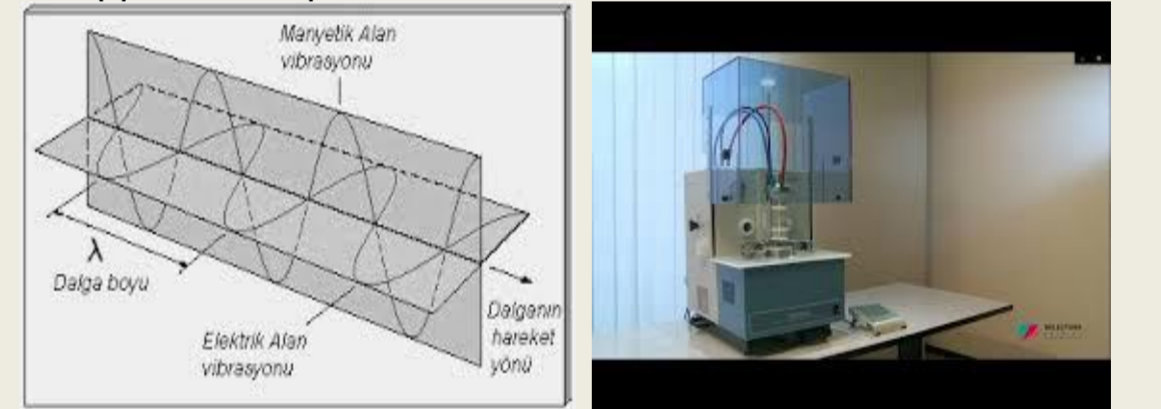
Hidrotermal sentez, kısmen olağan koşullarda çözünmeyen materyalleri çözmek ve yeniden kristallendirmek için, yüksek sıcaklık ve basınç altında sulu çözücüler ve minerallerin kullanılmasıdır. Böylesi kristallenmeyi sağlayan en genel düzenleyici etken materyalin yüksek çözünürlük bölgesinden, düşük çözünürlük bölgesine geçmesine yardım eden sıcaklık eğilimidir. Hidrotermal sentez 1 atm den daha büyük ve oda sıcaklığının üzerinde sulu ortamdaki her bir heterojen reaksiyona uygulanabilir. Mikroporöz maddelerin sentezi ve kristal yapımında, iyonik iletkenler, kompleks oksitler gibi maddelerin sentezinde hidrotermal sentezin çok etkili bir sistem olduğu kanıtlanmıştır.

HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMİ UYGULAMASI

Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine göre uygun stokiometrik oranlarda toplam 2 gram olacak şekilde tartılır. Tartılan maddeler teflon otoklavın içine konup üzerine saf su ilave edilir (doluluk oranı en fazla % 60 olacak şekilde). Hazırlanan otoklavlar ağızları iyice kapatılarak, etüve yerleştirilir. Etüve 160°C ile 230°C arasındaki sıcaklıklarda 3 veya 4 gün süre ile bırakılır. Deney sonucunda oluşan malzemeler önce ezilerek toz haline getirilir, sonra sıcak saf su ile yıkanır ve 60°C' de 4 saat süre ile kurutulur. Ürünler IR ve XRD çekimlerinin alınması için desikatörde muhafaza edilir.

MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ

Son yıllarda daha hızlı, daha basit ve enerji verimli bir sentez yolu olan mikrodalga sentez gittikçe önem kazanmaktadır. Daha önceleri sadece organik reaksiyonlar için kullanılan mikrodalga sentez yöntemi artık bir çok inorganik bileşimin sentezlenmesinde de kullanılmaktadır. Materyallerin sentezi süresince giriş kimyasalları ile mikrodalga etkileşimin doğası oldukça zor anlaşılır ve spekülattir. Bununla beraber mikrodalgaların materyale, enerji transferinin hızlı ısınma ile sonuçlanan hem rezonans hem de relaksasyon (rahatlama, gevşeme) sayesinde meydana



MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ UYGULAMASI

Başlangıç maddeleri, reaksiyon denklemlerine göre uygun stokiometrik oranlarda toplam 5 gram olacak şekilde tartılır. Hazırlanan karışım bir porselen krozeyle aktarılmış ve ev tipi bir mikrodalga fırın içine yerleştirilir. Fırın içerisinde maddeler her bir deneye özgü olarak 180 W ile maximum watt ayarları arasında 2 ile 30 dakika arasında değişen sürelerde mikrodalga ışınlamaya maruz bırakılır. Deney sonucunda oluşan malzemeler önce ezilerek toz haline getirilir, sonra sıcak saf su ile yıkanır ve 60°C' de 4 saat süre ile kurutulur. Ürünler IR ve XRD analizlerinin alınması için desikatörde muhafaza edilir.

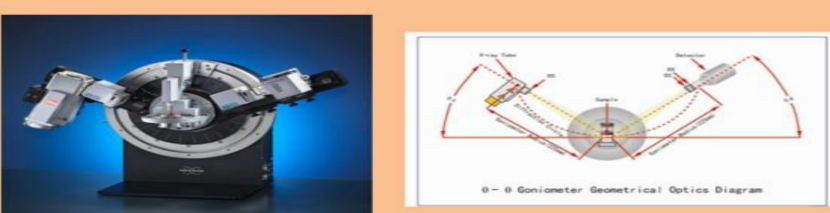
HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI

Bu metotta, sol-jel metodunda kullanılan pahalı alkoksitlerin yerine basit asetat ve nitrat tuzları kullanılır. Materyallerin çoğu nispeten düşük sıcaklıklarda ve istenilen kristal fazda doğrudan üretilebilirler. Hidrotermal yöntem, düşük sıcaklık katı-hal reaksiyonları için oldukça elverişlidir. Özellikle normal yolla elde etmenin zor olduğu çeşitli oksidasyon basamaklarındaki elementler ile önemli geçiş metallerinin bileşikleri kapalı sistemlerde hidrotermal sentezle kolayca elde edilebilirler. Tüm bu avantajlarının yanında hidrotermal senteze artan ilginin diğer nedenleri, yüksek reaktivite, kolay çözgen kontrolü, metastabil fazların oluşumu, az hava ve çevre kirliliği ile düşük enerji sarfiyatıdır.

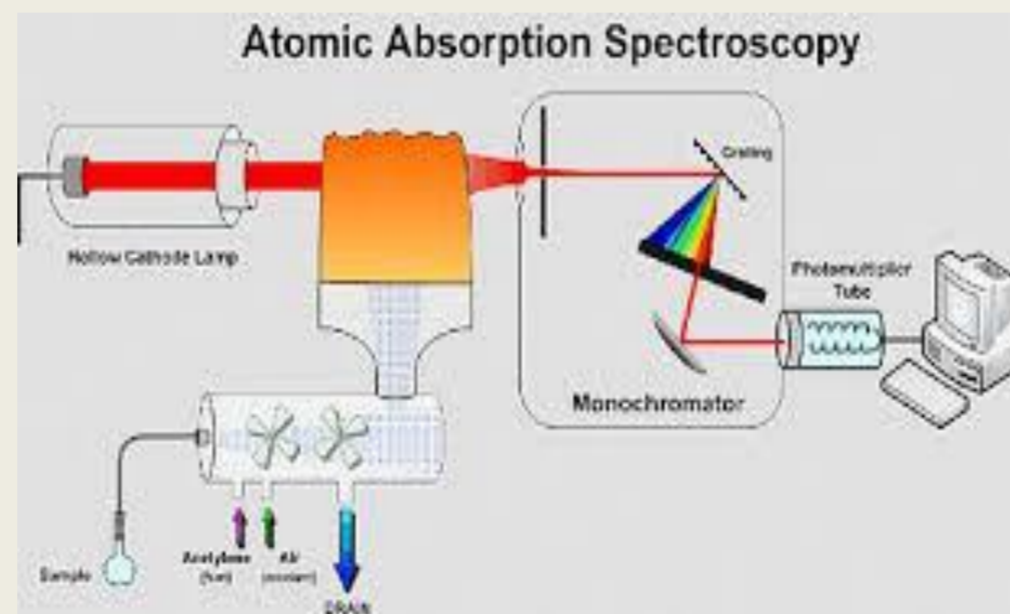
X- IŞINLARI DİFRAKSİYONUNU İLE KRİSTAL YAPI TAYİNİ

Herhangi bir kimyasal reaksiyon sonucunda elde edilmiş bir bileşimin kristal yapısının çözümlemesi üç basamakta yapılır: İlk olarak maddenin X-ışını analizindeki d değerlerine ve şiddetlerine bakılarak, kristal yapının yedi ana kristal yapıdan hangisine ait olduğu hakkında bir varsayım yapılır. Daha sonra d değerlerinin ışığında, seçilen bir kristal sistemi için uygun Miller düzlemleri belirlenir. Belirlenen her bir miller düzlemi için $\sin 2\theta$ değeri hesaplanır. Eğer seçilen kristal sistemi, gerçekten bilinmeyen kristal yapıya ait ise, o zaman hesaplanan $\sin 2\theta$ ile deneysel olarak ölçülen d değerlerinden elde edilmiş $\sin 2\theta$ değeri birbiri ile uyum içerisinde olur. Bu yapılan işleme indeksleme adı verilir. İndeksleme işlemi sonucunda birim hücrenin boyutları ve açıları belirlenmiş olur. Bilinmeyen kristal yapının yoğunluğu çeşitli yöntemler ile hesaplanır. Bundan yararlanılarak, numunenin bileşimi ve birim hücredeki atomların sayısı hesaplanır. En son olarak atomların birim hücre içindeki pozisyonları difraksiyon çizgilerinin bağlı şiddetlerinden yola çıkılarak belirlenir. Böylece bilinmeyen bir kristal yapı çözümlenmiş olur

X-ışınları Difraktometresi (XRD)



ATOMİK ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ İLE METAL İYONLARININ ANALİZİ



Katı hal sentez yöntemi, hidrotermal yöntem ve mikrodalga sentez yöntemlerinin uygulanması sonucu elde edilen ürünlerden 0,0250 gram tam tartım alınır ve 1:1 H₂O-HNO₃ karışımında ısıtılarak çözülür. Balon joje içerisinde 100 ml.' ve saf su ile seyreltilir. Daha sonra bu çözeltiden uygun seyreltme işlemleri yapılır, hazırlanan standart çözeltilerden yararlanılarak AAS' de metal iyonlarının analizi gerçekleştirilir.

MİKRODALGA ENERJİ İLE MADDELERİN ETKİLEŞİMİ

Genellikle maddeler mikrodalga etkileşimlerine göre üç gruba ayrılırlar; Mikrodalgaları elde etmekte kullanılan, metallere ve pirinç gibi alaşımları içeren mikrodalga yansıtıcılar, Genellikle reaksiyon kabı ve yemek kabı yapmakta kullanılan, eritilmiş kuartzlar, geçiş metali içermeyen seramikler ve teflonları içeren mikrodalga ileticiler, Mikrodalga sentezler için maddelerin önemli bir kısmını oluşturan mikrodalga soğurucularıdır. Onlar mikrodalga enerjisi alır ve çok hızlı bir şekilde ısıya dönüştürürler.



ÇALIŞMANIN AMACI

Borlu, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerinin yüksek teknolojiye uygulamaları, enerji kaynağı olarak kullanımı ve her türlü endüstri kolunda uygulanabilirliği, araştırmacıların bu konulara daha büyük bir önem vermelerine yol açmıştır. Bu kadar üstün özelliklere sahip bor, fosfat ve borfosfat içeren malzemelerin sentez çalışmaları ve endüstriyel uygulamaları, bor kaynakları açısından zengin olan ülkemizin ekonomisine ileriki yıllarda büyük katkılar sağlayacaktır. Bu çalışmada, endüstriyel ve teknolojik önemi olan, ekonomik değeri yüksek, yeni tip borlu, fosfatlı ve borfosfatlı bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için geleneksel katı hal sentez metodu, hidrotermal ve son yıllarda çok fazla kullanılan mikrodalga enerji yardımcı yöntemlerden yararlanılmıştır.