

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

**LİTYUM VE BORCA ZENGİN BAZI KİMYASAL BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN XRD İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜRCAN GÜZEL

Balıkesir, Ağustos – 2006

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

LİTYUM VE BORCA ZENGİN BAZI KİMYASAL BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN XRD İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜRCAN GÜZEL

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Halil GÜLER

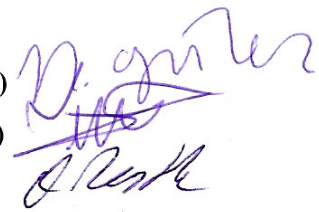
Sınav Tarihi: 20.09.2006

Jüri Üyeleri:

Yrd. Doç. Dr. Halil GÜLER (BAÜ FEF-KİMYA)

Yrd. Doç. Dr. Figen KURTULUŞ (BAÜ FEF-KİMYA)

Yrd. Doç. Dr. Orhan ZEYBEK (BAÜ FEF-FİZİK)



Balıkesir, Ağustos – 2006

ÖZET

LİTYUM VE BORCA ZENGİN BAZI KİMYASAL BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN XRD İLE İNCELENMESİ

GÜRÇAN GÜZEL

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2006

Bu çalışmada, özellikle lityum ve bor elementi içeren bazı bileşiklerin mikrodalga ile sentezlenmesine çalışılmıştır. Elde edilen ürünlerin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle değerlendirilmiştir. IR spektroskopisi ile çekilen spektrumların yorumlanmasıyla da, ürünlerdeki BO_3 , BO_4 gibi fonksiyonel grupların tespitleri yapılmıştır.

LiCl ve H_3BO_3 'ten 1:5 oranında hazırlanan karışımdan mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan deney sonucunda oluşan ürünün, X ışını toz kırınım deseninden $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ (JCPDS (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards) Kart No: 81-1149) bileşiği olduğu anlaşılmıştır. $4\text{LiF} + 7\text{H}_3\text{BO}_3$ ile $\text{LiNO}_3 + 5\text{H}_3\text{BO}_3$ karışımlarının belirtilen mol oranlarında hazırlanan karışımlar mikrodalga uygulandığında oluşan ürünlerde de $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ bileşiğinin varlığı X-ışınları kırınımı yöntemiyle ispatlanmıştır. Lityum boron hidroksit bileşiğinin, $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ kristal yapısının monoklinik olduğu, hücre parametrelerinin ise $a=13.576(3)$ Å, $b=9.077(4)$ Å, $c=5.543(4)$ Å ve $\beta=91.470(1)^\circ$ olduğu ve uzay grubunun ise $P2_1/a$ olduğu 81-1149 numaralı JCPDS kart bilgilerinde belirtilmiştir. Bu çalışmada bu bileşiğin ilk kez mikrodalga yöntemle sentezlenebileceği gösterilmiştir.

Ayrıca $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$ oranlarında mikrodalga yöntem kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda LiCoO_2 'in (JCPDS Kart No: 44-0145) ve Co_3O_4 ' in (JCPDS Kart No: 43-1003) ikili faz olarak birlikte olduğu gözlemlenmiştir. Lityum kobalt oksit bileşiğinin kristal yapısının ise tetragonal sistem olduğu ve kristal parametrelerinin $a=2.823$ Å, $b=13.89$ Å, uzay grubunun ise $R3m$ olduğu 44-0145 numaralı JCPDS kart bilgilerinde belirtilmiştir. LiCoO_2 şarj edilebilir pillerde kullanıldığı gibi bir bor bileşiği olan ve hidrojen deposu olarak kullanılan NaBH_4 bileşiğinden H_2 gazının elde edilmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu bileşik şimdiye kadar uzun süren reaksiyonlar sonucunda elde edilirken, mikrodalga yöntem ile 10 dakika gibi kısa bir sürede elde edilebilmektedir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Bor Kimyası, Lityum Bor Bileşikleri, Mikrodalga Enerji, Mikrodalga Sentez, X-Işınları Kırınımı.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME TYPE OF LITHIUM AND BORON RICH CHEMICAL COMPOUNDS AND ANALYZED THEIRS STRUCTURAL PROPERTIES BY XRD

GÜRCAN GÜZEL

Balıkesir University, Institute of Science,
Department of Chemistry

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

Balıkesir - Turkey, 2006

In this investigation, some type of chemical compounds, which are riched by lithium and boron elements, especially, have been synthesized. The structural properties of the synthesized compounds have been analyzed by X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR). The functional groups of BO_3 , BO_4 have been determined especially by using FTIR spectrophotometric method.

For the microwave experiment of the initial mixture of LiCl and H_3BO_3 which were prepared 1:5 mol ratio, the $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ (as indicated at JCPDS Card No: 81-1149) compound were characterized by the XRD. The same phase $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ have been also obtained and characterized by XRD technique for the microwave exp. for the initial mixtures of $4\text{LiF} + 7\text{H}_3\text{BO}_3$ and $\text{LiNO}_3 + 5\text{H}_3\text{BO}_3$. the crystal structure of the $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ is monoclinic an dunit cell parameters are $a=13.576(3)$ Å, $b=9.077(4)$ Å, $c=5.543(4)$ Å and $\beta=91.470(1)^\circ$ in the JCPDS card of number 81-1149 and space group, $\text{P}2_1/a$. Thus, it has been shown first time that, the synthesized chemical compounds can be analyzed by XRD.

Microwave exp. for the initial mixtures of $(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$ the compounds LiCoO_2 (as indicated at JCPDS Card No: 44-0145) and Co_3O_4 (as indicated at JCPDS Card No: 43-1003) have been characterized by the XRD analysis of the exp. products.

The chemical compound of LiCoO_2 is used for the chargeable batteries. This compound also behave as catalyst for the production of the hydrogen gases from NaBH_4 , which is known as the hydrogen sources. In this study, the lithium cobalt oxide, LiCoO_2 , has been prepared firstly in a short time (ten minutes) by microwave synthesis by using microwave method comparing the conventional preparation techniques. In this study, our results provide that lithium cobalt oxide, LiCoO_2 , can be prepared in ten minutes by XRD. This is very short time comparing to the conventional preparation methods.

KEY WORDS : Boron Compounds, Lithium Boron Compounds, Microwave Energy, Microwave Synthesis, X-Ray Diffraction.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Elementel Bor	1
1.2 Elementel Borun Elde Edilmesi	3
1.3 Bor Bileşikleri	4
1.3.1 Borik Asit (H_3BO_3)	6
1.3.2 Bor Oksit	6
1.3.3 Boraks	7
1.3.4 Sodyum Perborat	9
1.3.5 Refrakter Bor Bileşikleri	9
1.3.5.1 Bor Karbür	9
1.3.5.2 Bor Nitrür	10
1.3.5.3 Borürler	11
1.3.6 Bor-Hidrojen Bileşikleri	12
1.3.6.1 Boranlar (B_xH_y)	12
1.3.6.2 Boranatlar (Metal Bor Hidrürler)	16
1.2 Lityum ve Bileşikleri	21
1.2.1 Lityum ve Fiziksel Özellikleri	21
1.2.2 Lityumun Kimyasal Özellikleri	21
1.2.3 Lityumun Kullanım Alanları	22
1.2.4 Lityumun Reaksiyonları	22
1.2.5 Lityum Bileşikleri	23
1.2.5.1 Lityum Boratlar	24
1.2.5.2 Lityum Kobalt Oksit	27
1.3 Mikrodalga Enerji	27
1.4 X-ışınları	31
1.4.1 X-ışınlarının Genel Özellikleri	32
1.4.2 X-ışınları Tüpleri	32
1.4.3 X-ışınlarının Elde Edilmesi	33
1.4.4 Kırınım	34

1.4.5 X-ışını ile Kalitatif Analiz	36
1.4.5.1 Alfabetik Fihristleme	37
1.4.5.2 Sayısal Fihristleme	37
1.4.6 Difraktometre	39
1.4.7 Fotoğrafik Kayıt	41
1.4.10 Difraktometrenin Avantajları	41
1.4.11 Numune Hazırlanması	42
1.4.12 Toz Kırınım Yönteminin Başlıca Kullanım Alanları	42
1.5 Tezin Amacı	42
2. MATERYAL ve YÖNTEM	43
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	43
2.2 Kullanılan Cihazlar	43
2.3 Yöntem	44
2.3.1 Mikrodalga Enerji Yöntemi	44
3. BULGULAR	45
3.1 Mikrodalga Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler	45
4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1 Mikrodalga Yöntemle Yapılan Deneyler	47
4.1.1 MD 1: $\text{LiCl} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$	47
4.1.2 MD 2: $2\text{LiCl} + 5\text{B}_2\text{O}_3$	47
4.1.3 MD 3: $4\text{LiF} + 7\text{H}_3\text{BO}_3$	47
4.1.4 MD 4: $4\text{LiF} + 7/2 \text{B}_2\text{O}_3$	55
4.1.5 MD 5: $\text{LiNO}_3 + 5\text{H}_3\text{BO}_3$	55
4.1.6 MD 6: $\text{KNO}_3 + 5\text{H}_3\text{BO}_3$	58
4.1.7 MD 7: $\text{KCl} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$	58
4.1.8 MD 8: $\text{NaCl} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$	58
4.1.9 MD 9: $\text{KI} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$	58
4.1.10 MD 10: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$	63
4.1.11 MD 11: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiF}$	67
4.1.12 MD 12: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$	67
4.1.13 MD 13: $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3 \text{LiNO}_3$	70
4.2 Sonuç	74
EKLER	76
EK A: IR Spektrumu Titreşim Frekansları	76
EK B: Referans JCPDS kartları	77
KAYNAKÇA	88

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge Adı</u>	<u>Tanımı Değeri</u>
XRD	X-Işınları Toz Difraksiyonu
IR	İnfrared Spektroskopisi
UV	Ultraviyole Spektroskopisi
JCPDS	The Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MD	Mikrodalga Deney

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa Numarası</u>
Şekil 1.1	B ₂ O ₃ -H ₂ O sistemi faz diyagramı	7
Şekil 1.2	Kristal Bor ve B ₄ C' deki ikosahedral B ₁₂ grubu	9
Şekil 1.3	Bor Nitrür'ün (BN) kristal yapısı	10
Şekil 1.4	Grafit'in ağ örgü yapısı	10
Şekil 1.5	Bazı boranların yapısı	13
Şekil 1.6	Diboran'ın yapısı	14
Şekil 1.7	Diboran'ın simetrik ve asimetrik bölünüşü	15
Şekil 1.8	Alüminyum boranatın yapısı	17
Şekil 1.9	[B ₅ O ₉ H ₂] ⁻ anyon zinciri	25
Şekil 1.10	Li((OH) ₂ B ₅ O ₇) bileşiğinin ağ örgüsü, hidrojen bağları ve Li'nin ağdaki bağlanış şekli.	25
Şekil 1.11	Elektromanyetik Spektrumda Mikrodalga Bölge	29
Şekil 1.12	Elektromanyetik Spektrum	32
Şekil 1.13	X-ışınının bir kristalden kırınması	36
Şekil 1.14	Borik Asit' in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri	40
Şekil 1.15	X-ışını Difraktometresinin geometrisi	42
Şekil 4.1	MD 1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu Kα ₁ λ= 1.54059 °A)	51
Şekil 4.2	MD 1'in IR Spektrumu	54
Şekil 4.3	MD 3'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu Kα ₁ λ= 1.54059 °A)	55
Şekil 4.4	MD 3'ün IR Spektrumu	56

Şekil 4.5	MD 5'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	59
Şekil 4.6	MD 6'nın X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	61
Şekil 4.7	MD 7'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	62
Şekil 4.8	MD 8'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	63
Şekil 4.9	MD 9'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	64
Şekil 4.10	MD 10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	67
Şekil 4.11	MD 10'un IR Spektrumu	68
Şekil 4.12	MD 11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	70
Şekil 4.13	MD 12'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	71
Şekil 4.14	MD 13'ün X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ °A)	74
Şekil 4.15	MD 13'ün IR Spektrumu	75

TABLO LİSTESİ

<u>Tablo Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa Numarası</u>
Tablo 1.1	Bazı Bor Mineralleri	4
Tablo 1.2	Bazı Anorganik Boratlar ve Kullanım Alanları	5
Tablo 1.3	Li((OH) ₂ B ₅ O ₇) bileşiğindeki atomlar arası uzaklık ve açıları	26
Tablo 1.4	Mikrodalga Aktif Element, Doğal Mineral ve Bileşikler	30
Tablo 1.5	Borik Asit'in JCPDS (30-0199) Kart Örneği	39
Tablo 3.1	Mikrodalga Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemler	47
Tablo 4.1	MD 1'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	52
Tablo 4.2	MD 1'in IR Spektrum Verileri	53
Tablo 4.3	MD 5'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	57
Tablo 4.4	MD 10'un X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	66
Tablo 4.5	MD 11'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	69
Tablo 4.6	MD 13'in X-Işınları Toz Difraksiyon Verileri	73

ÖNSÖZ

Yüksek lisansımın her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren, yüksek lisans tezimin hazırlamasında da büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez hocam Yrd. Doç. Dr. Halil GÜLER 'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

2003-K-120-240 kodlu DPT projesine ve 2006-03 kodlu BAÜ Araştırma Fonu Projesine verdiği katkılardan dolayı teşekkür ederim.

X-Işınları toz kırımın çekimlerinin alınmasında yardımcı olan KALESERAMİK A.Ş. laboratuvar çalışanlarına ve Seramik Araştırma Merkezine ayrıca Elif Demir BAYKAL ve Şengül SARIKAYA'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimin yazımı sırasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Murat TAŞTEMÜR'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca beni yalnız bırakmayarak arkadaşlıklarını ve yardımlarını benden esirgemeyen Erdoğan AY ve Orhan YILMAZ'a teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans yapmam için bana destek veren ve çalışmalarımda sabırla maddi ve manevi olarak yardımcı olan Aileme ve Zeynep UÇAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir, 2006

Gürcan GÜZEL

1.Giriş

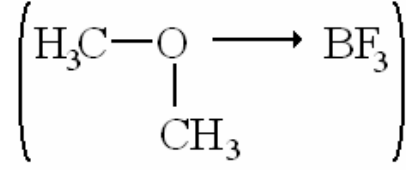
1.1 Elementel Bor

Bor yeryüzünde yüzde fazla minerali bulunan, değişik amaçlarla kullanılan çok sayıda kimyasal bileşiği olan bir elementtir [1].

Periyodik cetvelin IIIA grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Atom numarası beştir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. İlk üç iyonlaşma enerjisi 800.6, 2427.1 ve 3659.7 kJmol^{-1} 'dir ve grup IIIA' nın diğer elementlerinin iyonlaşma enerjilerinden büyüktürler [2-4]. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Bor ismi borun tuzu olan borakstan türetilmiştir [5].

Kristal bor, elmastan sonra elementlerin en sertidir. Özgül ağırlığı 2.34 g/cm^3 tür, erime noktası $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $2550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Elektrik akımını çok az iletir. Amorf bor ise, gri renkli bir toz olup özgül ağırlığı 1.73 g/cm^3 havada ısıtıldığında $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'da tutuşur ve B_2O_3 oluşur. Sıcakta Cl_2 , Br_2 ve S ile birleşerek BCl_3 , BBr_3 ve B_2S_3 verir. $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dan sonra azotla bornitrür verir.

Bor'un kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopu bulunmaktadır. Kütle numaraları 8, 12, 13 olan izotopları kısa ömürlüdür. Kararlı izotopları birbirlerinden ayırmak için bortrifluorür'ün dimetileter'le verdiği bileşiğin fraksiyonlu destilasyonu yapılır [1].

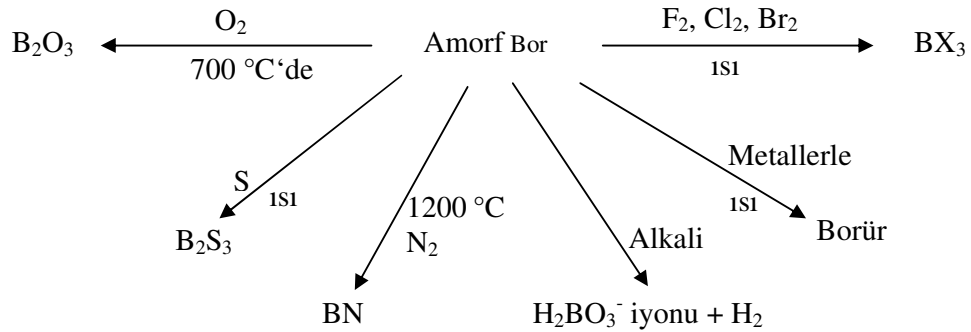


Elementel borun en büyük kullanım alanı metal endüstrisindedir. Metalurjik reaksiyonlarda bir oksijen ve gaz giderici olarak kullanılır. Zira, yüksek sıcaklıklarda oksijen ve azot ile kuvvetli reaksiyon verir. Örneğin, bakır metalurjisinde döküm sırasında erimiş bakır içine karıştırılarak erimiş kütledeki oksijen giderilir. Diğer önemli uygulanma alanları; bazı özel alaşımların yapımında, yarı iletken üretiminde, katalizör olarak, aşındırıcılarda, metal ve seramiklerde mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde, nükleer reaktörlerin inşasında yüksek yoğunluklu betona bir katkı maddesi olarak, uranyum-grafit pillerinde bir kontrol aracı olarak nötronları soğurmak için (bor çeliği veya B₄C şeklinde) şeklinde sayılabilir.

Dünyadaki bor cevherleri yataklarının yaklaşık %53'ünün (1980), Türkiye'de bulunduğu ve dünya üretiminin %42'sinin (1978) Türkiye'de gerçekleştirildiği düşünüldüğünde bor ve bileşikleri teknolojisinin önemi açıktır.

Türkiye bor cevherleri üretiminde, dünyada A.B.D.'den sonra ikinci sırayı almaktadır. Türkiye'deki borat yatakları Dünyadaki en büyük rezervlerdir. Bu rezervler genellikle Türkiye'nin batı bölgesinde yer almaktadır [1].

Borun bazı kimyasal davranışları şu şekilde gösterilebilir.



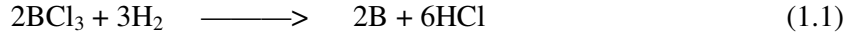
1.2 Elementel Borun Elde Edilmesi

Elementel bor özetle şu şekillerde elde edilebilir.

1- Elementel bor 1808 yılında Gay-Lucssac ve Thenard tarafından B_2O_3 'ün potasyum ile indirgenmesiyle elde edilmiştir.

2- Davy, elektrolizle metalik bor elde etmiştir.

3- Weintraub, 1909'da, iki bakır elektrot arasında oluşturulan bir elektrik arkından BCl_3 'ü geçirirken H_2 ile indirgeyerek, % 99.8 saflıkta bor elde etmiştir, Bu bor toz ve erimiş paletler halindedir.



4- Van Arkel, 1930'da, BBr_3 'ü ısıtılmış volfram teli üzerinde, 1300 °C' da hidrojen akımında ayrıştırarak siyah kristalize saf bor elde etmiştir.

5- Bor kristal halinde, bor hidrür ve bor triklorür karışımının ısıtılmış Wolfram-Tantal alaşımı veya Titan bir tel üzerinden geçirilmesi ile elde edilebilir.

6- Hugh S.Cooper, saf bor'un endüstriyel çaptaki üretimi için iki yöntem kullanmaktadır.

a) Potasyum fluoroborat (KBF_4), erimiş potasyum klorür banyosu içinde elektroliz edilir. Anod, ısıya dayanıklı alaşımdan yapılmış grafit astarlı bir pota, katod, düşük karbonlu demir plaka veya silindirdir. Grafit anod ayrışmayı önlemek için su ile soğutulur. Akım gerilimi 6-12 volt, akım şiddeti 3000 amp. Akım verimi % 75'dir. Anodda klor açığa çıkar. Potasyum klorürden ayrılan potasyum, potasyum tetrafluoborat'ı indirgeyerek elementel bor'a dönüştürür. Katodda bor ayrılır. KF pota-da sürekli olarak artar. Ele geçen bor yıkanıp kurutulduktan sonra kok'u andıran kaba kristalli bir görünümde olur. % 99.41 B, % 0.29 C, % 0.20 Fe içerir.

b) Erimiş haldeki KBF_4 ve B_2O_3 karışımı elektroliz edilir. Anotta oksijen çıkar ve karbonla birleşir. Ele geçen ürün ince kristallidir. 325 mesh (44 mikron) eleğin altına geçebilir. % 99.7 B, % 0.05 C ve % 0.15 Fe içerir [1].

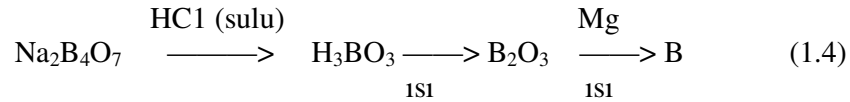


denklemine göre elde edilebilir.

8- Amorf bor, B_2O_3 'ün Mg ile indirgenmesiyle elde edilebilir.



işlem borakstan başlayarak şöyle özetlenebilir:



1.3 Bor Bileşikleri

Ticari ve endüstriyel önem taşıyan bazı bor mineralleri Tablo1.1'de gösterilmektedir.

Tablo 1.1 Bazı Bor Mineralleri

Adı	Formülü	% B_2O_3
Tinkal (ham boraks)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	36.6
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	47.8
Kernit	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	51.0
Üleksit	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{18} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)	43.0
Kolemanit	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	50.9
Moyerhofferit	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	46.7
İnyoit	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$)	37.6
Panderimit	$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	50.0
Kurnakovit	$2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)	37.3
Borasit (Stasfurit)	$6\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ ($2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$)	62.6
Datolit	$\text{CaBSiO}_4 (\text{OH})$	21.8
Sassolit (doğal Borik asit)	$\text{B} (\text{OH})_3$	56.3

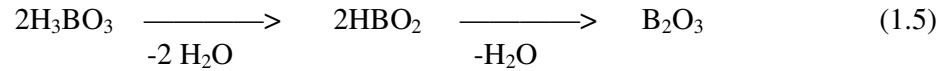
Tablo 1.2 Bazı Anorganik Boratlar ve Kullanım Alanları

$\text{Al}_4\text{B}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alüminyum borat)	Cam ve seramik endüstrileri
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Amonyum pentaborat)	Bor kimyasallarında ara ürün, atom denizaltılarında kontrol işleri, elektrolitik yoğunlaştırıcı, kağıt kaplama
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Amonyum tetraborat)	Üre-formaldehit reçineleri üretimi, yanmaz eşya üretimi
$\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Baryum metaborat)	Yağlı boya, plastik, tekstil ve kağıt endüstrisi
$\text{CoB}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Kobalt tetraborat)	Sentetik reçinelerde katalizör
CuB_2O_4 (Bakır metaborat)	Yağ pigmentleri, böcek ilaçları
$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (disodyum oktaborat)	Kereste ve diğer selülozik maddelerde yanmaya karşı koruyucu, püskürtme ekin gübresi
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Lityum tetraborat)	Araştırmalarda, cam üretiminde, X-ışınları kırınımı analizinde
MgB_2O_4 (Magnezyum metaborat)	Antiseptik, fungusidlerde
$\text{MnB}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Mangan tetraborat)	Adsorban ve matbaa mürekkebi kurutucusu olarak
$\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Potasyum pentaborat)	Paslanmaz çelik ve demir dışı metaller için kaynak ve lehim flaksı
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Potasyum tetraborat)	Lehim ve özel kaynak flaksı, kazein çözücü, diazo tipi çözeltilerde
$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Sodyum metaborat)	Fotoğraf kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil işleme bileşikleri, deterjan temizleyiciler, tarım ilaçları
$\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Sodyum pentaborat)	Tarımda ve yanmayı geciktirici olarak
$\text{ZnB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(Çinko boratlar) Araştırmalarda, yangın geciktirici olarak
HBF_4 , (Fluoborik asit)	Alüminyumun elektrolitik parlatılması, metallerin temizlenmesi
NH_4BF_4 (Amonyum fluoborat)	Al ve Mg kalıp dökümünde flaks, araştırma
LiBF_4 (lityum fluoborat)	Araştırmalar, pil elektrolitleri
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ (Nikelheksaminfluoborat)	Araştırmalar ve katalizör
KBF_4 (Potasyum fluoborat)	İndirgen, flaks, öğütme çarkları, köpürtücü, kimyasal temizleyici
NaBF_4 (Sodyum fluoborat)	İndirgen, flaks, köpürtücü, kimyasal temizleyici
$\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (Çinko fluoborat)	Boya, kaplama çözeltileri, tekstil endüstrisi
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$ (Çinko tatramin fluoborat)	Araştırmalarda ve katalizör

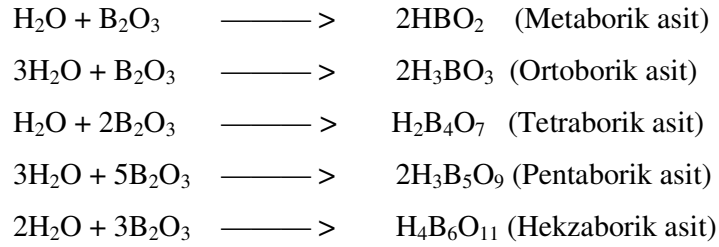
1.3.1 Borik Asit (H_3BO_3)

Doğada ılıcalarda bulunur. Beyaz ve parlak olan yaprakçıklar şeklinde kristalleşir. Sıcak suda çözünürlüğü daha fazladır ve su buharıyla sürüklenebilir. Özgül ağırlığı 1.46 g/cm^3 'dür.

Isıtıldığında su kaybederek, önce metaborik asit sonra bortriksid oluşur.



Bor triksid ve sudan çeşitli borik asitlerin oluşumu reaksiyonları şunlardır :



Borik asit çok zayıf bir asit olup, ayrışma sabitleri;

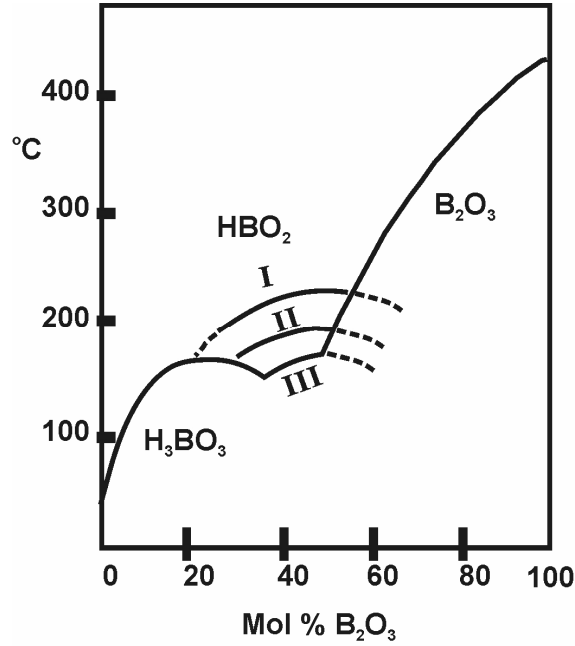
$$K_1: 6.10^{-10}, K_2: 2.10^{-13}, K_3: 2.10^{-14} \text{dür.}$$

Isıya dayanıklı camlar (borosilikat camları), cam elyaf, porselen, emaye, bor bileşikleri üretiminde, metallurjide, boya endüstrisinde, ateşe dayanıklı malzemelerde, dıştan kullanılan ilaçlarda, kozmetiklerde v.b. kullanılmaktadır [1].

1.3.2 Bor Oksit

Borun temel oksidi bor oksittir (B_2O_3 E.N: $450 \text{ }^\circ\text{C}$, KN: $2250 \text{ }^\circ\text{C}$). Kristallenmesi en zor olan maddelerden biridir ve 1937 'ye kadar yalnızca camsı hali bilinirdi. Genellikle borik asidin dikkatlice, dehidrasyonu ile hazırlanır.

Normal kristal yapısı ($d=2.56 \text{ g / cm}^3$) oksijen atomlarının içerisinde katılmış BO_3 gruplarının üç boyutlu ağını içerir, fakat $525 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 35 kbar basınç altında yoğun bir formu vardır ve düzensiz iç bağlantılı tetrahedral BO_4 ' ten yapılıdır. B_2O_3 ' ün ($d=1.83 \text{ g / cm}^3$) camsı halinde muhtemelen 6 üyeli $(\text{BO})_3$ halkasının hakim olduğu sıralı trigonal BO_3 birimlerinin ağını içerir, yapı yüksek sıcaklıklara gittikçe düzensizleşmeye başlar ve $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde polar $-\text{B}=\text{O}$ grupları oluşur [6].



Şekil 1.1: B_2O_3 - H_2O sistemi faz diyagramı

Erimiş B_2O_3 karakteristik olarak borat camlarına renk vermek üzere metal oksitlerin çoğunu çözer. En önemli kullanım alanı, kolay uygulanabilirlikleri ve termal genleşme katsayısının küçüklüğü sebebiyle bor silikat camlarının yaygın olarak kullanıldığı cam endüstrisindedir.

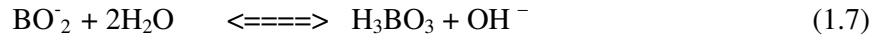
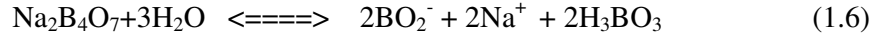
1.3.3 Boraks

Boraks, tetraborik asidin sodyum tuzudur. Renksiz, saydam, sudaki çözeltisi bazik reaksiyon gösteren bir tuzdur [1].

Doğada tinkal minerali olarak bulunan boraks dekahidrat 50 °C' de ısıtıldığında boraks pentahidratı vermektedir. Boraks pentahidrat 160–170 °C' de boraks dihidrata, 190-299 °C' de boraks monohidrata ve 400-500 °C' de ise susuz boraksa dönüşür [7].

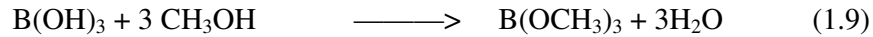
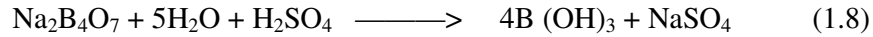
Dünyanın en zengin Tinkal yatakları Eskişehir-Kırka bölgesinde bulunmaktadır.

Derişik bir boraks çözeltisinde serbest borik asit ile metaborat anyonu, seyreltik çözeltide ise bunun da hidrolizi ile oluşan hidroksil anyonu vardır.

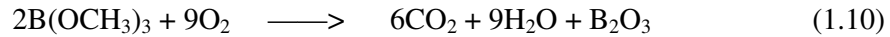


Bu nedenle çözelti sulandırıldığı ölçüde hidroliz daha da ilerleyecek ve çok seyreltik bir boraks çözeltisinde disosiyasyon olmamış borik asit, hidroksil anyonu ve sodyum katyonu bulunacaktır.

Bir kapsül içine biraz boraks, üzerine derişik H₂SO₄, metil ya da etil alkol katılarak amyant üzerinde alttan ısıtılırsa, borik asidin esteri oluşur ve buharlaşarak, yakıldığında yeşil bir alev vererek yanar [1].



Borik asidin trimetil esteri yakılınca borik asit anhidridine dönüşür.



1.3.4 Sodyum Perborat

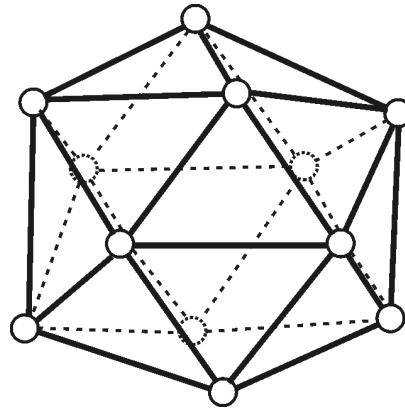
50 °C' ın üstündeki sıcaklıklarda ağartıcı özellik göstermesinden dolayı, özellikle, tekstil endüstrisinde ağartıcı olarak, deterjan ve sabun üretiminde kullanıldığı gibi, elektro kaplama, boyacılık, dişçilik, tutkal üretimi, kozmetik, organik peroksitlerin üretimi, bütadien, etilen gibi monomerlerin polimerizasyon reaktifi olarak da kullanılmaktadır. 1972 yılında avrupadaki tüketimi 450.000 ton olmuştur [1].

1.3.5 Refrakter Bor Bileşikleri

1.3.5.1 Bor Karbür

B₄C, elmas gibi çok sert bir cisim olduğundan, teknikte delici, yontucu, aşındırıcı, zımparalayıcı olarak kullanıldığı gibi, araştırmada, nükleer zırh (nötron soğurucusu), nükleer reaktörlerin kontrol çubuklarında da kullanılmaktadır.

Karbon dirençli bir elektrik fırınında, 2600 °C' da, B₂O₃'ün kok (petrol koku) ile ısıtılarak oluşturulan reaksiyonundan siyah kristaller şeklinde elde edilir. % 99 saflıktadır [1].

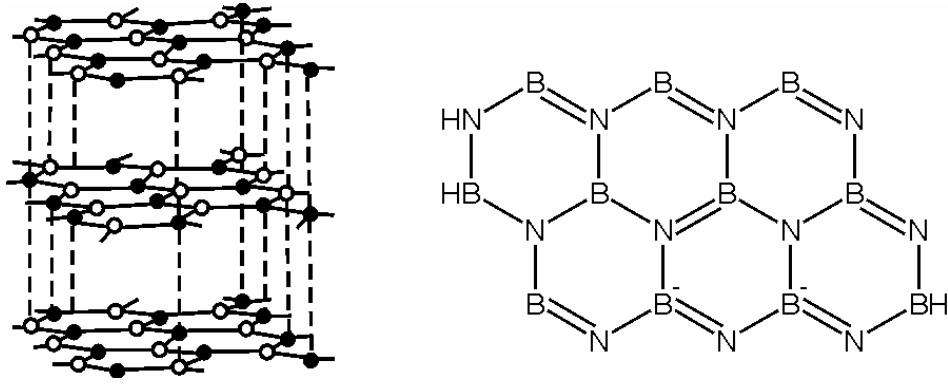


Şekil 1.2 Kristal Bor ve B₄C' deki ikosahedral B₁₂ grubu

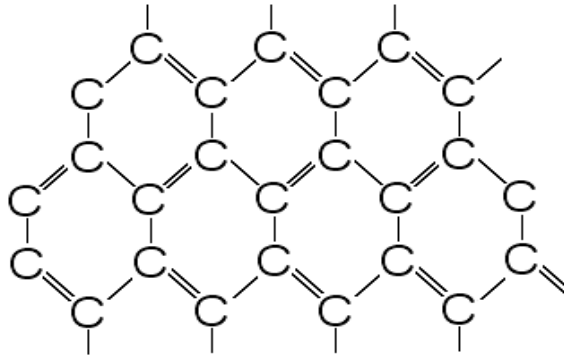
1.3.5.2 Bor Nitrür

Birbirine bağlanmış bir bor ve bir azot atomu, iki karbon atomununki kadar sayıda elektrona sahiptir. Dolayısı ile C bileşiklerinin B-N analogu olan çok sayıda bileşik vardır. Bornitrit $(BN)_x$ grafitin yapısına çok benzer bir yapıdadır (Şekil 1.3, Şekil 1.4).

Borazon, BN, iki türlü katı şekil gösterir. Birisi, hekzagonal sistemde grafit tabakaları gibidir, kaydırıcı olarak kullanılır, ikinci şekli ise elmasın daha sert olup kübik kristaller şeklindedir. Refrakterlerde, yüksek sıcaklık kaydırıcısı, dielektrik, kimyasal donatım parçaları, aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve borazon bilinen en sert bileşiklerdir.



Şekil 1.3 Bor Nitrür'ün (BN) kristal yapısı



Şekil 1.4 Grafit'in ağ örgü yapısı

Yapı olarak grafitte benzemekle birlikte, bor nitrürün fiziksel özellikleri çok farklıdır. BN, beyaz, çok iyi bir yalıtkan olup, diyamanyetik özelliği grafitinkinden çok fazla küçüktür [1].

BN, çok kararlı olmasına rağmen, kızıl derecede su buharıyla bozunur.

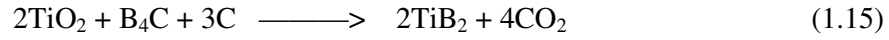


Flor ve HF ile, düşük sıcaklıklarda,



1.3.5.3 Borürler

Metal oksidin, yüksek sıcaklıkta (2000 °C), vakumda, B₄C ve C ile indirgenmesiyle elde edilirler.



Diğer bir yöntem de erimiş boratların elektrolizidir.

Borürler yüksek erime noktalı, sert, iyi iletken ve refrakterdirler ancak, Na₂O₂ gibi bazı oksidanlar sıcakta parçalanırlar.

TiB₂ (titan diborür) ve ZrB₂ (zirkon diborür)'ün erime noktaları 3000 °C'ın üzerinde olduğundan, süper refrakter maddelerdir. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı, özel amaçlarla, uçak ve roket refrakteri olarak kullanılırlar [1].

Kiessling'e göre metal borürler şu düzenlerde olabilirler:

- a) İzole bor atomları (M_2B)
- b) Zig-zag zincirler (MB)
- c) Çift zincirler (M_3B_4)
- d) Hekzagonal tabakalar (MB_2)
- e) Üç boyutlu şebekeler (MB_6)

1.3.6 Bor-Hidrojen Bileşikleri

1.3.6.1 Boranlar (B_xH_y)

Metalik magnezyum ve bortriksidin ısıtılmasıyla oluşan magnezyum borür, asitlerle reaksiyona sokulunca çoğunluğu hidrojen olan bir gaz ele geçer. Bu gaz uçucu bor hidrürleri içermektedir. En basit bor hidrürün yapısının (BH_3) olması umulursa da bu bileşik kararlı bir yapıda olmadığından en basit bor hidrür (B_2H_6) yapısındadır. Bor bileşiklerinin yapısı iki sınıfta incelenir. (B_nH_{n+4}) yapısında olan ve nispeten kararlı olan bileşikler (B_2H_6 , B_4H_8 , B_6H_{10} gibi) ve (B_nH_{n+6}) yapısına uyan dayanıksız yapıli bileşikler (B_4H_{10} , B_5H_{11} gibi).

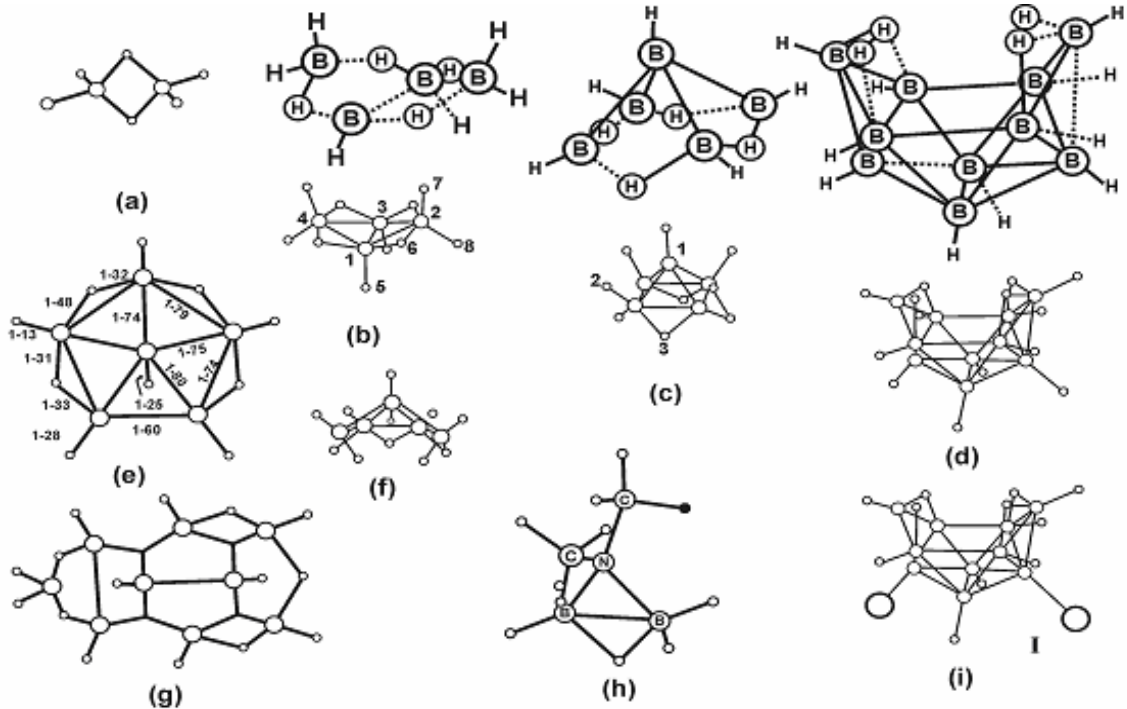
Günümüzde tanımlanmış ve izole edilmiş, 18 adet boran bulunmaktadır. Boranlar içerdikleri bor atomu sayısına göre adlandırılırlar. Örneğin: B_2H_6 diboran, B_4H_8 tetraboran, B_5H_{11} pentaboran, $B_{10}H_{14}$ dekaboran gibi.

Boranlar kolay yanan ve zehirli bileşiklerdir. Ortamda tehlike yaratmadan bulunabilecekleri sınır konsantrasyon 0.1 ppm'dir. Ancak, 2-4 ppm'den az miktarlarda iken kokularının fark edilmesi olanaksız olduğundan varlıklarının kontrolü önem kazanmaktadır. Eğer hacmen % 0.5'i aşan derişimlerde bulunurlarsa, havada ve oksijenli ortamda tutuşturucu bir kaynağa gerek olmadan, kendiliğinden patlamalara neden olabilirler.

Bu hidrürlerin en önemlileri diboran, pentaboran ve dekaborandır. Bazı fiziksel özellikleri aşağıda gösterilmektedir.

<u>Hidrür</u>	<u>EN. (°C)</u>	<u>KN (°C)</u>
B ₂ H ₆ (Kenksiz, ısıya dayanıksız)	-165.5	-92.5
B ₅ H ₉ (Renksiz, ısıya dayanıklı)	- 46.8	58.4
B ₁₀ H ₁₄ (Beyaz rombik kristaller, 250 °C' a dayanıklı)	98.8	213

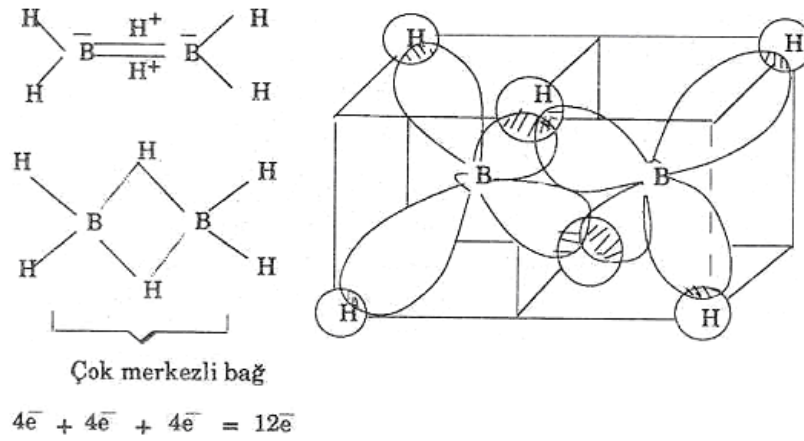
Diboran'da, tipik bir örnek olarak, bir normal Lewis yapısının gerektireceği 8 kovalent bağı oluşturacak yeterli elektron çifti bulunmamaktadır. Diğer bor hidrürleri gibi, bu hidrür de elektron eksikliği olan bir bileşiktir. Moleküllerdeki atomların düzenleri bilinmediğinden, bor hidrürleri tek-elektron bağları ya da kısmen bağ yapmamış yapılarla açıklamak olanaksızdır. Bazı boranların yapısı Şekil 1.5'de gösterilmektedir.



a) B₂H₆ b) B₄H₁₀ c) B₅H₉ d) B₄H₁₄ e) B₆H₁₀ f) B₅H₁₁ g) B₉H₁₅ h) (CH)₃ N₂B₂H₅
i) B₁₀H₁₂I₂

Şekil 1.5 Bazı boranların yapısı

Diboran'ın yapısı, iki köprü hidrojeni katılmış olmasına rağmen, etilenin yapısını andırır. B_4H_{10} , bir katlanmış oktagonudur, B_5H_9 ise bir tenteye benzer. $B_{10}H_{14}$ teki bor atomları 12 köşesinden ikisi yok olmuş olan bir ikozahedronun bir bölümünü oluştururlar. Bu moleküllerin periferleri üzerindeki (B-H) tek bağlarının bilinen kovalent bağlar olarak dikkate alınabilirse de bir hidrojen atomu aynı anda iki bor atomuna bağlı olduğundan, hidrojen köprüleri farklı bir yapı oluşturur. Burada bir tek elektron çifti 3 atomu bir arada tutmaktadır. Diğer bir deyişle, diboran yapısında 8 tane (B-H) bağı içermektedir.



Şekil 1.6: Diboran'ın yapısı

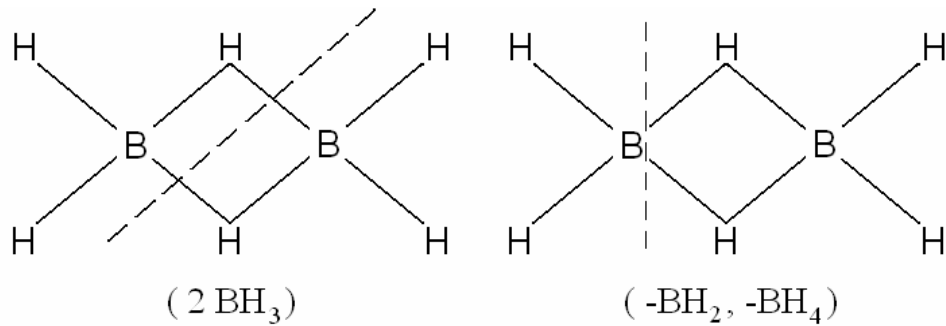
Molekülde 12 elektron ve 6 elektron çifti vardır. Bor atomlarının her biri üçer elektron çifti, hidrojen atomlarının her biri ise birer elektron çifti içermektedir. Öyleyse her bir (BH_2^-) birimi ikişer elektron çiftinden toplam dört elektron çifti, 2 (BH_2) için de 4 adet (B-H) bağı oluşturacak şekilde bulunmaktadır, yani $8e^-$. Geri kalan iki elektron çifti ise (B-H-B) bağlarını oluşturmaktadır. Ancak, burada elektronca fakir bileşikler adı verilen bileşiklerde görülen bir durum vardır ve elektron çiftleri sayısı için yeterli elektron olmadığından, bir elektron çifti (iki elektron) üç atom üzerine yayılmak durumundadır. Böylece, üç atomlu (B-H-B) köprü bağı içinde olduğu gibi, bir bağ içinde bir elektron çifti üç atoma bağlanırsa çok (üç) merkezli bağ adını almaktadır. Diboran molekülünde bir kenarları ortak olan bozulmuş iki tetraeder şekli ortaya çıkmaktadır. Bor (sp^2), Hidrojenin s orbitali ile (sp^3) tipinde hibridleşerek, iki tetraedrik bor atomu hidrojen köprüleri ile birbirlerine bağlanmaktadır. Ancak bu çok merkezli bağlar bilinen kovalent bağlardan önemli

derecede daha zayıf olmaktadır. Böyle bağlara $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ da örnek olabilir. Trimetil alüminyumun dimerinde de 6 metil grubundan ikisi köprü metilleridir.

B_5H_9 'da dört Hidrojen köprüsü vardır. Ayrıca piramidin tepesindeki bor atomunun diğer bor atomlarına bağlanabilmesi için yalnızca üç elektron çiftinin bulunmasına karşın, tepedeki bor atomuna eşit uzaklıktaki 4 bor ile 4 bağ oluşturulur. Yani, burada 5 bor atomunu birbirine bağlayan 8 elektronlu bir "5 merkezli bağ" vardır.

Benzer şekilde, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 'deki 10 bor atomu, bir kesik ikozahedronun yüzeyinde hemen tümüyle homojen olarak dağılmış yalnızca 16 değerlik elektronu tarafından bir arada tutulmaktadır. $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 'deki ikozahedral kısım ile yalnızca kristalin elementel borda değil, bor karbür (B_{12}C_3), bor suboksit (B_{12}BO_2) ve $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ tuzu gibi çok sayıda bor bileşiminde bulunan ikozahedron arasındaki benzerlik de kaydedilmelidir. Ayrıca, intermetalik MoAl_{12} ve WAl_{12} bileşiklerinde de alüminyum atomlarının benzer ikozahedrası da bulunmaktadır. $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ yapısına dikkatlice bakıldığında dört bor atomunun yandan kesilmesiyle B_4H_{10} 'daki gibi yönelmiş borlara sahip bir dört borlu kısım olduğu görülebilir. Aynı şekilde, altı bor atomunun tabandan kesiti de B_6H_{10} 'a çok benzeyen bir kısım oluşturur.

Diboran, B_2H_6 , hoş olmayan kokulu bir gazdır. Trimetil amin ile $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BH}_3$, metilsiyaniür ile $\text{CH}_3\text{CN}-\text{BH}_3$ ve diğer hidrürler ile borhidrür iyonu (BH_4^-) oluşturur. Nemli havada tutuşabilir ve hemen borik asit ve hidrojene hidrolizlenir. Diboran molekülü, reaksiyonlarda simetrik ya da asimetrik şekilde bölünmektedir (Şekil 1.7).

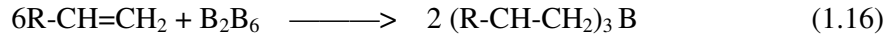


Şekil 1.7: Diboran'ın simetrik ve asimetrik bölünüşü

Isıl dayanıklılığı olan B_5H_9 ve $B_{10}H_{14}$, diborandan 120-240 °C arasında hidrojen gazı ayrışması ile oluşur.

Diboran, yüksek boranlar, amin boranlar, borkarbürler, borhidrürler üretiminde başlangıç maddesi olarak, silisyum ve germanyum yarı iletkenlerinde katkı maddesi olarak jet-roket yakıtı olarak, polimerizasyon katalizörü olarak, metal ve seramiklerin üzerinde ince ve sert metal borür sınırların yapımında, bazı ilaçların üretiminde kullanıldığı gibi, aynı zamanda güçlü ve seçimli bir indirgen olduğundan, asitlerin, nitrillerin, aldehydlerin, ketonların, laktonların, epoksitlerin indirgenmesinde ve sentez reaksiyonlarında hidroborasyon reaktifi olarak da kullanılır.

B_2H_6 , eterli çözeltide ve oda sıcaklığında, olefinlerin (C-C) çifte bağına katılarak trialkil boranlar oluşturur [1].



1.3.6.2 Boranatlar (Metal Bor Hidrürler)

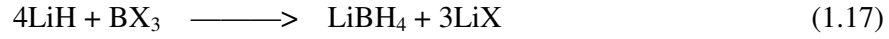
Bor hidrürler içinde en dengeli olanları alkali metal bor hidrürleridir. Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) kuru havada 300 °C' da, vakumda 400 °C' da kararlıdır.

Bu sıcaklığın üzerinde Na ve K bor hidrürler süblimleşir. Titanyum, galyum, bakır ve gümüş bor hidrürler oda sıcaklığı ve biraz üzerinde bozunmaktadırlar. Çok değerli metallerin bor hidrürlerinin kaynama sıcaklıkları çok düşüktür. Örneğin alüminyum bor hidrürün kaynama sıcaklığı normal şartlarda 44.5 °C'dır ve havada patlayarak hidroliz olur. Kimyasal ve fiziksel özellikleri molekül yapılarına bağlıdır. Çözeltilerinde tetrahedral $[BH_4]^-$ iyonu bulunur. Alkali metal bor hidrürleri, lityum dışında yüzey merkezli kübik kristal yapıdadır ve tümü kuru havada kararlıdır. Sodyum ve potasyum bor hidrürler alkali sulu çözeltilerden kristallendirilebilirler [1].

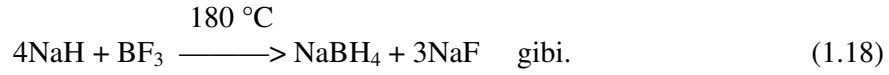
Li, Na, K borhidrürlerin K.N. ve bozunma sıcaklıkları aşağıda verilmektedir.

<u>Bileşik</u>	<u>K.N. (°C)</u>	<u>Bozunma sıcaklığı (°C)</u>
LiBH ₄	268	380
NaBH ₄	505	315
KBH ₄	585	584

Metal borhidrürler, alkali metal hidrürünün aşırısının uygun bir trihalojenür üzerine etkisiyle hazırlanırlar. Örneğin, LiBH₄ beyaz renklidir.



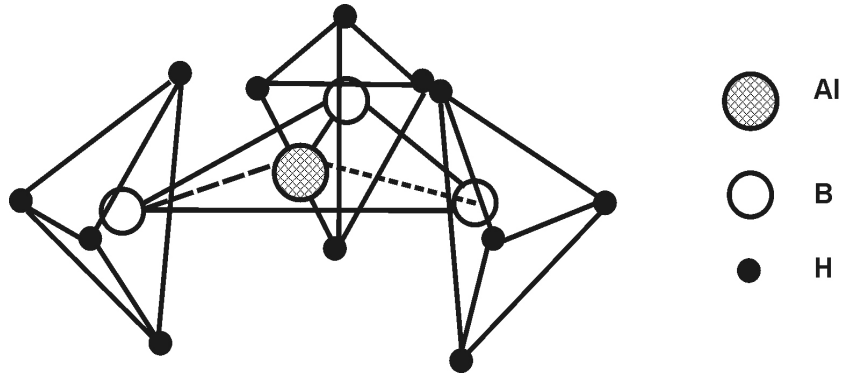
reaksiyonuyla elde edilir. Ya da,



Alüminyum borhidrür (boranat) ise, metal alkilin B₂H₆ ile reaksiyonundan ele geçer :



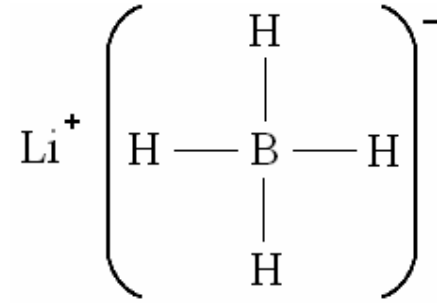
Alüminyum boranatın yapı formülü Şekil 1.8'deki gibidir.



Şekil 1.8: Alüminyum boranatın yapısı

LiAlH₄ ile NaBH₄ arasındaki açık farklılıklar şunlardır:

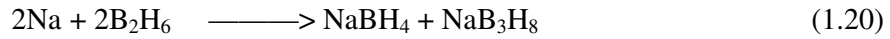
LiAlH₄, suda ya da alkolde tipik bir iyonik hidrür gibi davranarak hızla hidrojen çıkarır. NaBH₄ ise daha az kararsız bir maddedir ve hidroksilik çözücülerde de kullanılabilir. Ayrıca sudan ya da alkolden yeniden kristallendirilebilir. Zira, bor iyonunun çok daha küçük olan boyutu bağlı hidrür iyonları üzerinde daha sıkı bir tutunmayı sağlar. Hidrojenler, böyle kompleks hidrürlerde, 3 değerli metale kovalent olarak bağlanırlar [1].



Sodyum bor hidrürün üretimi için diğer yöntemler şöyle özetlenebilir:

1) Bor-Hidrojen bileşiklerinden

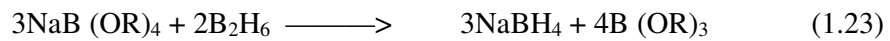
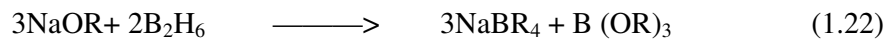
a- Diboran ve sodyum amalgam dietil eter içinde 24 saat reaksiyona sokulur.



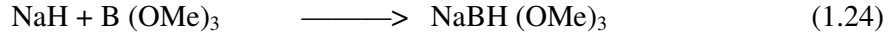
b- Diboran ve sulu NaOH çözeltisinden



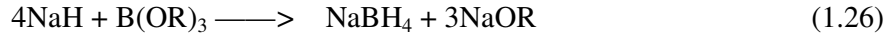
c- Diboranın sodyum alkoksit ve tetrametoksiborata reaksiyonundan,



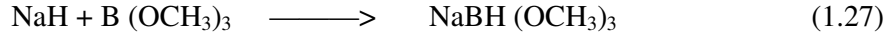
d- Diboran ile sodyum trimetoksihidroborat'ın reaksiyonundan,



e- Metil yada etilboratların, otoklavda ve yüksek sıcaklıkta çözücüsüz NaH ile reaksiyonundan,

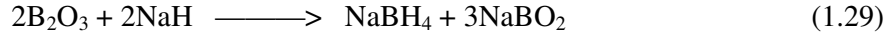


f- Düşük sıcaklıklarda, dietilen glikol dimetil eterin veya tetra hidrofuranın çözücü olarak katılmasıyla, sodyum trimetoksihidroboratın hızla ayrışmasıyla,



2) Boroksit ve diğer bor bileşiklerinden;

a-



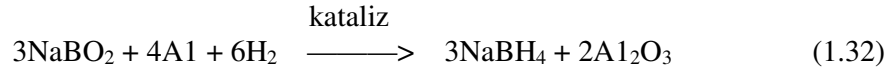
b- Sodyum metaborata alkali hidrürlerin indirgen etkisi ile



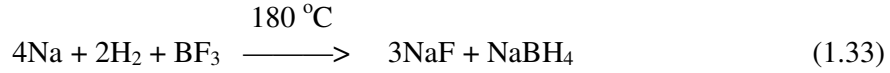
c- Boraksın (borosilikat da olabilir) 100 °C'ın üzerindeki sıcaklıkta sodyum, hidrojen ve kuvars (Max 100 °C) ile etkileştirilmesi ile ele geçen karışımdan NaBH₄, sıvı amonyakla çekilmektedir.



d- 100 atm basınçta hidrojen ile birlikte alüminyum yada silisin indirgemesi ile,



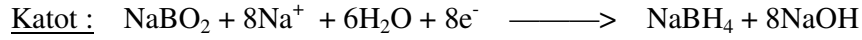
e- Metalik sodyumun, hidrojen ve BF_3 içine atomize şekilde püskürtülmesi ile,



3) Elektrolitik yöntemle,

Sodyum metaboratın sulu çözeltisi anot-katot bölmeleri bir membranla ayrılmış olan bir elektroliz düzeneğinde elektrolizlenir. NaBH_4 katotta oluşur.

Reaksiyonlar:



NaBH_4 , seçimli indirgeme aracıdır. Alkol saflaştırılmasında aldehit ve ketonların indirgenmesinde, boyalarda, polimerizasyon katalizörü olarak, kağıt hamurunun ağartılmasında, tekstil sanayisinde, sodyum hidrosülfid üretiminde ve atıklardaki ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, metallerin her tür yüzeye (plastik dahil) elektrolitik yöntem kullanmaksızın kaplanmasında, kozmetikte (saç şekillendirme çözeltileri) de kullanılmaktadır.

LiBH_4 , uzay roketleri için yüksek enerjili bir yakıttır. Katalizör, hidrojen kaynağı, indirgen olarak da kullanılır [1].

1.2 Lityum ve Bileşikleri

1.2.1 Lityum ve Fiziksel Özellikleri

Yoğunluğu	: 0.535 g/ml
Erime noktası	: 180.54 °C (453.69K)
Kaynama noktası	: 1342 °C (1615K)
Molar hacmi	: 13.02 ml/mol
Isı iletkenliği(300K)	: 0.85 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Özgül ısı	: 3.582 J g ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaşma Entalpisi	: 147 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma Entalpisi	: 159 kJ mol ⁻¹ [8]

1.2.2 Lityumun Kimyasal Özellikleri

Elektronik konfigürasyonu	: [He].2s ¹
Kabuk yapısı	: 2.1
Elektron ilgisi	: 59.6 kJmol ⁻¹
Elektronegatiflik	: 0.98 (Pauling birimine göre) 0.89 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
Atomik Yarıçapı	: 145 pm (167 pm hesaplama ile)

İyonlaşma enerjileri

I. İyonlaşma Enerjisi	: 520.2 kJ/mol
II. İyonlaşma Enerjisi	: 7298.1 kJ/mol
III. İyonlaşma Enerjisi	: 11815 kJ/mol
Oksidasyon sayısı	: 1
İndirgenme Potansiyeli	: E ₀ = -3.040 volt [9]

1.2.3 Lityumun Kullanım Alanları

- a) Yağlayıcı ve alaşım sertleştirici maddelerin bileşiminde,
- b) Alaşimleri organik bileşiklerin sentezinde ve nükleer uygulamalarda,
- c) Lityum hidroksit deniz araçlarında ve denizaltılarında havadaki karbondioksiti absorbe etmek amacı ile,
- d) Alüminyum, bakır, mangan ve kadmiyum ile olan alaşimleri hava taşıtlarında,
- e) Seramik ve cam yapımında,
- f) Pil üretiminde,
- g) Bazı lityum bileşikleri beyin ve psikolojik hastalıkların tedavisinde,
- h) Tritium eldesinde,
- i) Lityum tuzları desikant olarak kullanılmaktadır [10].

1.2.4 Lityumun Reaksiyonları

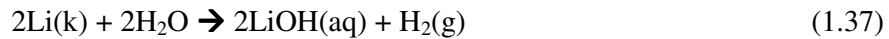
i. Hava ile Reaksiyonu

Lityum metali bıçak ile kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Yüzeyi parlaktır. Fakat havadaki oksijen ve nem ile teması sonucunda matlaşır. Havada yandığı zaman lityum oksit bazen de lityum peroksit bileşimini oluşturur.



ii. Su ile Reaksiyonu

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

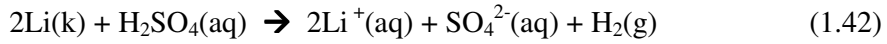


iii. Halojenler ile Reaksiyonu



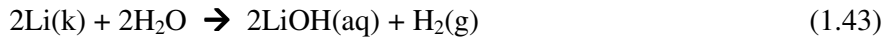
iv. Asit ile Reaksiyonu

Seyreltik sülfürik asit ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Li(I) çözeltisini oluşturur.



v. Baz ile Reaksiyonu

Lityum metalinin su ile yavaş reaksiyonunun sonucunda renksiz lityum hidroksit çözeltisi ve hidrojen gazı oluşturur. Bu çözelti çözünmüş hidroksit nedeni ile baziktir. Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Reaksiyon devam ederken hidroksit derişimi artar [11].



1.2.5 Lityum Bileşikleri

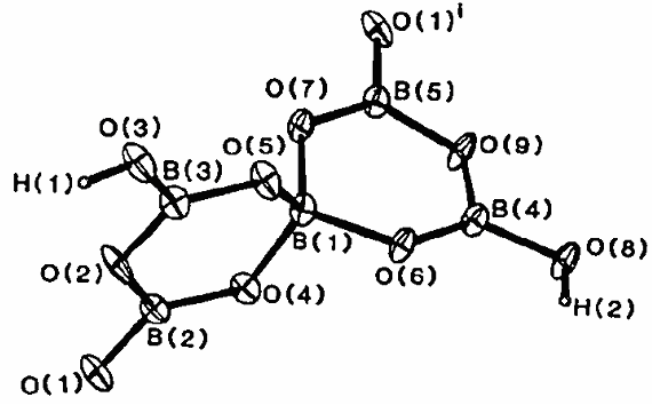
Anorganik kökenli boratlı bileşiklerin, doğrusal olmayan optik malzemelerin üretiminde kullanılması sebebiyle, araştırmacıların bu tip malzemelerin üzerindeki çalışmaların yoğunlaştırmalarına neden olmuştur. $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$ [12], $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$ [13], $\text{Li}_4\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{17}$, Li_2AlBO_4 , $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ [14], BaB_2O_4 [15], LiB_3O_5 [16], CsB_3O_5 [17], $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [18] ve $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [19] bileşiklerinin, doğrusal olmayan optik malzemelerin üretiminde kullanıldıkları literatürde bildirilmektedir [14].

1.2.5.1 Lityum Boratlar

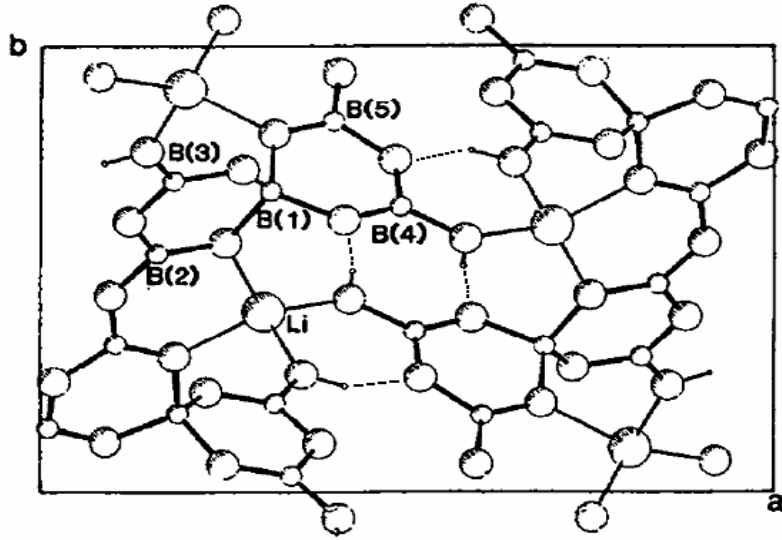
Ultraviyole (UV) ışın kaynakları, yüksek yoğunluklu optik disk yapımı, elektronik, malzeme hazırlama ve medikal işlemlerde fazla miktarda talep edilmektedir. Pek çok uygulamada lazer ışınlarının doğrudan üretimi için uygun frekans ve güç özelliklerine sahip kaynak bulunmamaktadır. İstenilen güç ve frekans, lazer demetinin doğrusal olmayan optik kristalden geçirilmesi ile elde edilmektedir. Boratlar, kendilerine özgü kristal ve elektronik yapıları, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, mükemmel şeffaflık ve doğrusal olmayan özellikleri, iyi mekanik ve kimyasal parametrelere sahip olmaları nedeniyle yeni doğrusal olmayan optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında çarpıcı bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenlerle, son zamanlarda yapılan araştırmalar, boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde odaklanmıştır.

En çok bilinen lityum borat bileşiği olan LiB_3O_5 (LBO), 1989'daki ilk keşfinden günümüze dek doğrusal olmayan optik uygulamalarda kullanılan en önemli kristal haline gelmiştir. Yüksek bozulma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle LBO, kaynak, radar, lazer silahları yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [20].

$\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ kristal yapısının monoklinik olduğu, hücre parametrelerinin ise $a=13.576(3)$ Å, $b=9.077(4)$ Å, $c=5.543(4)$ Å ve $\beta=91.470(1)^\circ$ olduğu ve uzay grubunun ise $P2_1/a$ olduğu 81–1149 numaralı JCPDS kart bilgilerinde belirtilmiştir. $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ yapısında oksijen atomlarından bağlanmış $[\text{B}_5\text{O}_9\text{H}_2]^-$ anyon zincirleri içerir ve her bir anyonik zincirde, her biri düzlem üçgen olan iki BO_3 grubunun birleşmesiyle meydana gelen iki B_3O_3 halkası ve bunları birbirine bağlayan ortak bir tetragonal BO_4 grubu bulunur. Li atomu ise komşu dört oksijen atomuyla neredeyse tetragonal bir konfigürasyonda bulunur (Şekil 1.9). Kristal yapıda pentaborat iyonları, hidrojen bağları ve Li atomlarının B-O polianyonlarıyla bağlanmasıyla iki boyutlu bir ağ oluşturduğu görülmektedir (Şekil 1.10) [30].



Şekil 1.9: $[B_5O_9H_2]^-$ anyon zinciri



Şekil 1.10: $Li((OH)_2B_5O_7)$ bileşiğinin ağ örgüsü, hidrojen bağları ve Li'nin ağdaki bağlanmış şekli.

İlk olarak pentaborat iyonları Zachariasen tarafından 1937'de bulunan $KB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O$ bileşiğinde belirlenmiştir.

$Li((OH)_2B_5O_7)$ bileşiğindeki atomlar arası uzaklık ve açıları Tablo 3'de gösterilmiştir. Ortalama B-O uzaklığı düzlem üçgen yapıda 1.364 \AA ve tetrahedral yapıda ise 1.477 \AA 'dır. Bu uzunluklar çeşitli araştırmacılar tarafından bulunan değerler ile iyi bir uyum içindedir. Tetrahedral ve düzlem üçgen yapısındaki O-B-O bağ açısının ortalama değerleri idealleri ile iyi birer uyum sağlar.

Tablo 1.3 Li((OH)₂B₅O₇) bileşiğindeki atomlar arası uzaklık ve açıları

Düzlem üçgen içindeki bor atomu için				
Atomlar	Uzaklık (Å)	Atomlar	Açılar	
B(2)-O(1)	1.362(2)	O(1)-B(2)-O(2)	115.3(1)	
B(2)-O(2)	1.372(2)	O(1)-B(2)-O(4)	123.4(1)	
B(2)-O(4)	1.361(2)	O(2)-B(2)-O(4)	121.3(1)	
B(3)-O(2)	1.373(2)	O(2)-B(3)-O(3)	118.9(1)	
B(3)-O(3)	1.364(2)	O(2)-B(3)-O(5)	122.3(2)	
B(3)-O(5)	1.346(2)	O(3)-B(3)-O(5)	118.8(2)	
B(4)-O(6)	1.351(2)	O(6)-B(4)-O(8)	123.4(1)	
B(4)-O(8)	1.374(2)	O(6)-B(4)-O(9)	120.5(1)	
B(4)-O(9)	1.376(2)	O(8)-B(4)-O(9)	116.1(1)	
B(5)-O(7)	1.347(2)	O(7)-B(5)-O(9)	120.7(1)	
B(5)-O(9)	1.382(2)	O(7)-B(5)-O(1 ⁱ)	125.3(1)	
B(5)-O(1 ⁱ)	1.357(2)	O(9)-B(5)-O(1 ⁱ)	114.0(1)	
Tetragonal düzlem içindeki bor atomu için				
Atomlar	Uzaklık (Å)	Atomlar	Açılar	
B(1)-O(4)	1.489(2)	O(4)-B(1)-O(5)	112.4(1)	
B(1)-O(5)	1.445(2)	O(4)-B(1)-O(6)	108.0(1)	
B(1)-O(6)	1.481(2)	O(4)-B(1)-O(7)	107.8(1)	
B(1)-O(7)	1.492(2)	O(5)-B(1)-O(6)	108.4(1)	
		O(5)-B(1)-O(7)	108.9(1)	
		O(6)-B(1)-O(7)	111.3(1)	
Hidrojen Bağları				
O-H...X	O-H Arası Uzaklıklar	O...X Arası Uzaklıklar	H...X Arası Uzaklıklar	O-H...X Arası Açılar
O(3)-H(1)...O(9 ⁱⁱ)	0.85(4)	2.611(2)	1.86(3)	148(3)
O(8)-H(2)...O(6 ⁱⁱⁱ)	0.92(4)	2.732(2)	1.82(3)	172(4)
Tetrahedral yapıdaki lityum atomu için				
Atomlara olan uzaklıkları ve atomlarla yaptıkları açılar				
Li	O(3 ^{iv})	O(4)	O(7 ^v)	O(8 ^{vi})
O(3 ^{iv})	<u>1.917(2)</u>	102.1(1)	101.8(2)	101.2(1)
O(4)	3.039(3)	<u>1.991(3)</u>	103.0(1)	124.4(2)
O(7 ^v)	3.045(3)	3.128(2)	<u>2.005(2)</u>	120.4(2)
O(8 ^{vi})	3.057(3)	3.564(2)	3.509(4)	<u>2.039(3)</u>

Ayrıca bileşikteki dört Li-O bağı uzunluğunun 1.917 ile 2.039 Å arasında oluşu ve O-Li-O bağı açılarıyla (101.2° -124.4°) lityumun bozulmuş tetragonal yapıda olduğu önerilebilir [30].

1.2.5.2 Lityum Kobalt Oksit

Stokiyometrik olarak LiCoO_2 'nin iki belirgin fazı vardır ve bu iki faz sentezlenmeleri için gerek duyulan sıcaklıklara göre indekslenir. Bunlardan yüksek sıcaklık LiCoO_2 (YS- LiCoO_2) rombohedral (uzay grubu R3-m) iken düşük sıcaklık LiCoO_2 (DS- LiCoO_2) kübik yapıya (uzay grubu Fd3m) sahiptir. Rombohedral ve kübik yapılar eşit oksijen alt örgülerine sahiptir ve bu yapılar katyonların uzaysal düzenlenmesi sayesinde ayırt edilir. YS- LiCoO_2 yapısında Li ve Co atomları sırayla sıkı paketlenmiş oksijen yüzeyleri arasındaki oktahedral bölgenin katmanları arasına yerleşmiştir.

Ayrıca LiCoO_2 şarj edilebilir pillerde kullanıldığı gibi bir bor bileşiği olan ve hidrojen deposu olarak kullanılan NaBH_4 bileşiğinden H_2 gazının elde edilmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır [21, 22].

1.3 Mikrodalga Enerji

Katı-hal kimyasında, bileşiklerin sentezlenmesi için değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan bazılarını sayarsak, çözelti reaksiyonları, katı-katı, katı-gaz ve hidrotermal yöntemler ilk akla gelenlerdir. Son dönemlerde mikrodalga elektromanyetik enerji kullanılarak da birçok kimyasal bileşik sentezlenebilmektedir. Bu olayı şu şekilde kısaca açıklayabiliriz. Bileşiklerdeki atom ve kristal örgü hareketlerinin doğal frekanslarının, yollanan elektromanyetik mikrodalga frekansla etkileşmesi sonucu, maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu enerji artışıyla katı-katı kimyasal tepkimeler gerçekleşebilmektedir [23].

Mikrodalgalar, malzeme içinde iyonik türlerin göçü ve dipolar rotasyonu ile moleküler harekete sebep olurlar.

Malzemenin mikrodalga soğurması dissipasyon (harcama, tüketme) faktörüne büyük oranda bağlıdır. Bu faktör, dielektrik kaybının malzemenin dielektrik sabitine

oranı olarak ifade edilir. Dielektrik sabiti, malzeme içinden mikrodalga enerjinin geçmesi esnasında bu enerjiyi tüketme yeteneğini yansıtır.

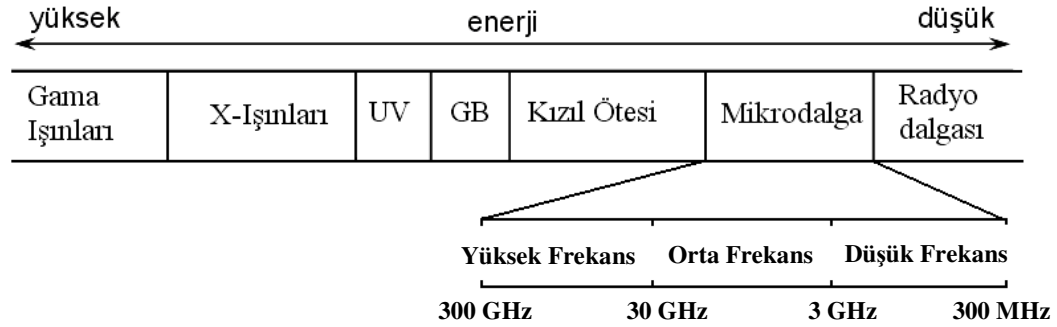
Mikrodalga enerjinin soğurulmasında iyonik iletim ve dipolar rotasyon gibi başlıca iki önemli mekanizma etkili olmaktadır. Maddelerin mikrodalga enerjiyle etkileşmesi sonucu maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu iç enerji sayesinde katı-katı kimyasal reaksiyonları gerçekleştirmektedir.

Mikrodalga enerjisi 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığını kapsayan bir elektromanyetik enerjidir. Mikrodalga frekansları üç ayrı bölgeye ayrılmaktadır. Bunlar sırasıyla;

Düşük Frekans (300 MHz –3GHz)

Orta Frekans (3GHz - 30 GHz)

Yüksek Frekans (30GHz - 300 GHz) bölgeleridir.



Şekil 1.11 Elektromanyetik Spektrumda Mikrodalga Bölge

Günümüzde en çok kullanılan mikrodalga frekansı 2450 MHz (2.45 GHz)'dir. Yaklaşık 50 yıl önce Percy L. Spencer tarafında geliştirilmiş olan ev tipi mikrodalga fırınlar çoğunlukla bu frekansta çalışmaktadır. Literatürde 28, 30, 60 ve 83 GHz frekanslı mikrodalgayla gerçekleştirilen bazı uygulamalara da rastlanmaktadır.

Malzemeler mikrodalga enerji ile etkileşmelerine göre üçe ayrılırlar.

i-) Mikrodalga yansıtıcılar: Metal ve alaşımlar.

ii-) Mikrodalgayla etkileşmeyenler: Kuvars cam, bazı camlar, seramikler (geçiş metali elementi içermeyen) ve teflon gibi (teflon, yemek ve kimyasal tepkimelerde kap olarak tercih edilmektedir).

iii-) Mikrodalga enerji soğurucular: Etkileşme sonucu ani ısı yükselmesi gerçekleşir.

Anorganik materyallerin çoğunun normal sıcaklıklarda mikrodalgayla oldukça iyi bir şekilde etkileşme gösterdiği bilinmektedir. Tablo 1.4 'te bazı mineral ve anorganik bileşikler sıralanmıştır. Ev tipi mikrodalga fırınında mikrodalga yayınlanırken malzemelerin maruz kaldıkları zaman ile, ulaştıkları sıcaklıklar Tablo 1.4' te verilmiştir.

Tablo 1.4' ün içermediği HgS, MoS₂, As, ZnS ve diğerleri gibi bazı kalgonitler mikrodalgayla etkileşir, fakat Tablo 1.3' te verilen maddeler gibi çok hızlı ısınmazlar. Çok hızlı ısınan, oksijen ve hidrür içeren geçiş metalleri de Tablo 1.4' te verilmemiştir. Karbonun çoğu formu toz halinde mikrodalgayla etkileşir. Özellikle toz amorf karbon 1 kw güçte uygulanan mikrodalga işleminde, 1 dakikada, sıcaklığını çok hızlı bir şekilde 1550 °K' e yükselmesini sağlayarak, mikrodalga enerjisiyle güçlü bir etkileşim gösterdiği gözlenmiştir [24].

Tablo 1.4 Mikrodalga Aktif Element, Doğal Mineral ve Bileşikler

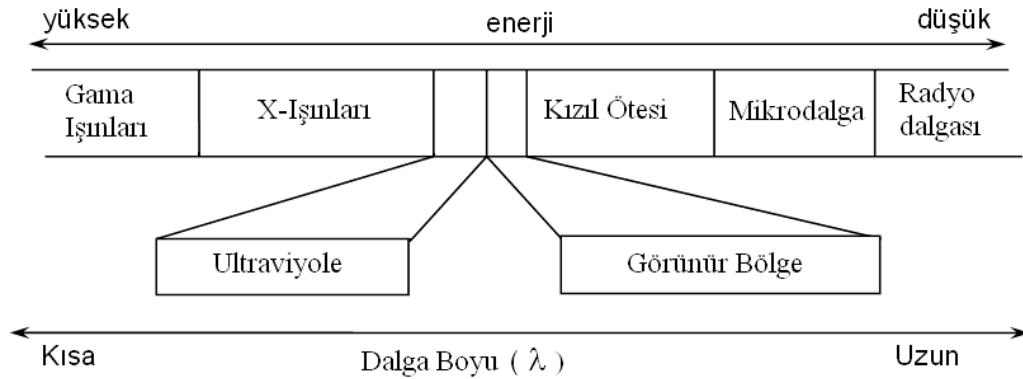
Element / Mineral / Bileşik	Mikrodalgaya Maruz Kalma Süresi (dak.)	Sıcaklık (T, °K)
Al	6	850
C(amorf, <1µm)	1	1556
C(grafit, 200mesh)	6	1053
C(grafit, < 1µm)	1,75	1346
Co	3	970
Fe	7	1041
Mo	4	933
V	1	830
W	6,25	963
Zn	3	854
TiB ₂	7	1116
Co ₂ O ₃	3	1563
CuO	6,25	1285
Fe ₃ O ₄	2,75	1531
MnO ₂	6	1560
NiO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

1.4 X-ışınları

X-ışını 8 Kasım 1895 günü Almanya'da Würzburg Üniversitesi Fizik Profesörü Wilhem Conrad Röntgen tarafından bulunmuştur. Röntgen, X-ışınlarının kristaller içindeki atomlar tarafından yansıtılabilecek dalga boyunda olduğunu düşündü ve bu amaçla yapmış olduğu deneylerle kristallografi biliminin ilerlemesinde ilk büyük adımları atmış oldu.

X-ışınları yeter derecede yüksek hızlarda ki elektronların bir maddeye çarpmasıyla meydana gelir.

Yüksek hızlarda metal hedefe (büyük kinetik enerjiyle) çarpan elektronlar enerjilerinin bir kısmını veya tamamını çarptığı atomda bırakırlar. Düşük enerji düzeyinden kopan elektronlar, hızla üst yörüngedeki elektronlarca tamamlanır. Bu durumda elektronlar yüksek enerji düzeyinden alçak enerji düzeylerine geçerken çok küçük dalga boylu (yüksek frekanslı) elektromanyetik dalgaların salınmasına neden olurlar. Salınan bu dalgalara *X-ışınları* denir. X-ışınlarının dalga boyları çok küçük olup yaklaşık $0.1 \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$ arasındadır. Dolayısıyla enerjileri çok büyüktür.



Şekil 1.12 Elektromanyetik Spektrum

1.4.1 X-ışınlarının Genel Özellikleri

- i. Fotoğraf filmini etkiler.
- ii. ZnS, CdS, NaI gibi maddeler X-ışınlarının etkisiyle floresans özellik gösterir.
- iii. Bu özelliklerden yararlanarak sintilatör tipi algılayıcılar yapılabilir.
- iv. X-ışınları gazları iyonize eder.
- v. X-ışınları kırılma indisi yaklaşık 1'dir. Bu nedenle X-ışınları mercekle sistemlerinde görüntü vermez.
- vi. X-ışınları uygun şartlarda kristal yapıda ki malzemelerde kırınıma uğrar.
- vii. X-ışınları madde içine nüfuz edebilir.
- viii. X-ışınları elektrik ve manyetik alandan etkilenmezler.
- ix. Gözle görülmezler.
- x. Hızları ışık hızındadır.
- xi. Normal ışıktan farklı olarak maddenin yalnız yüzeyinden değil şiddetine bağlı olarak çok daha derine geçerler ve kırınıma uğrarlar [24].

1.4.2 X-ışınları Tüpleri

Herhangi bir X-ışını tüpü aşağıdakileri içermelidir.

- i. Elektron oluşturabilecek bir kaynak.
- ii. Çok hızlandırıcı bir voltaj.
- iii. Metal bir hedef.
- iv. Elektroların kinetik enerjisi hedefte ısıya çevrildiğinden hedef metalin erimemesi için bir soğutma sistemi vardır.

X-ışını tüpleri iki elektrot ihtiva eder.

- i. Anot (hedef metal)
- ii. Katot (elektron kaynağı)

Elektronların meydana gelme tarzına göre X-ışını tüpleri iki gruba ayrılır.

i. Flaman Tüpleri

Günümüzde en fazla kullanılan tüptür. Katot ve anodu birbirinden izole eden, vakum uygulanmış bir cam tüptür. Katot tungsten flaman yapılı olup anot ise su ile soğutulan bakır bloktan oluşmaktadır. Flaman ile hedef madde arasındaki 20 ile 50 Kw arasındaki voltaj farkı elektronların flamandan hedef maddeye doğru hızlanmalarına neden olur. Flaman etrafındaki metalik kutuda flamanla aynı yüksek negatif voltaj bulunur. Bu kutu elektronları iter ve elektronların hedef metal üzerine odaklanmasına yardım eder. Hedef metalden her yönde yayılan X-ışınları tüpü 2 veya daha fazla pencereden terk ederler. Bu pencerelerin vakuma dayanıklı ve X-ışınlarını geçirgen olması lazımdır. Pencereler berilyum, alüminyum veya mika'dan yapılır [25].

ii. Gaz Tüpleri

Bu tüpler Röntgen' in deneyinden yararlanılarak yapılmışlardır. Bugün için kullanımları çok azdır [25].

1.4.3 X-ışınlarının Elde Edilmesi

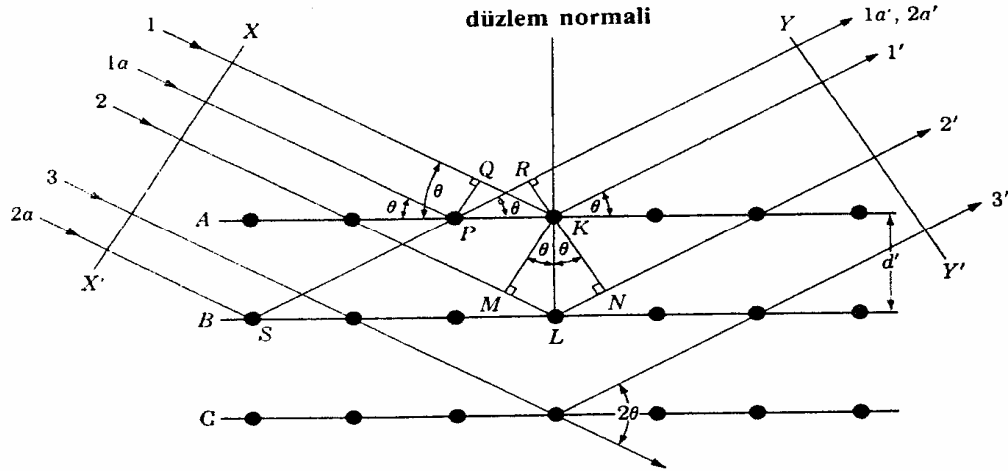
X-ışını kaynakları sonradan gazı boşaltılarak kapatılan cam balon içine yerleştirilmiş güç ergiyebilir elemanlardan yapılmış büyük kütleli parçadan (antikatot) ibarettir. Bu kaynakların elektronlarına uygulanan potansiyel fark yaklaşık olarak $2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ volt arasındadır. Uygulanan bu potansiyel farktan dolayı antikatot üzerine hızlı elektronlardan meydana gelmiş bir demet yönelir. Katottan çıkan elektronların çoğu kinetik enerjilerini elektrostatik alan içinde kazandıkları için tüpün boş olması gerekir. Flaman ile hedef madde arasındaki 20-50 kV' luk gerilim farkı sonucu elektronlar hedef maddeye doğru yönelirler. Hedef maddeye doğru hızlanarak hareket eden elektronlar bir çarpma sonucu dururlar. Bu çarpma sırasında hedef metalin atomlarındaki iç kabuk elektronları dışarı atılır. Dış seviyelerdeki

elektronların boşalmış olan bu iç seviyelere düşmeleri sonucunda X-ışınları oluşur. Genellikle hedef maddeye çarpan elektronların enerjilerinin % 98 - % 99'u ısıya çevrilir [25].

1.4.4 Kırınım

Kırınım, çok sayıda atomun katıldığı saçılma olayıdır. Kırınım iki veya daha fazla dalga arasındaki faz bağlantısından ileri gelir. Bir kristalin X-ışınlarından nasıl etkilendiği incelenecek olursa; Şekil 1.13' de atomların A, B, C, D, gibi şekil düzlemlerine aralarındaki mesafe eşit 'd' olan paralel düzlemler takımının üzerine sıralanmış bir kristalin kesiti görülüyor. Mükemmel olarak paralel, monokromatik ve dalga boyu λ olan X-ışınlarının θ açısıyla geldiği düşünülür. Kırınıma uğramış demet birbirini güçlendirmiş çok sayıda saçılan ışıklardan meydana gelmiştir. Şekil 1.13 'deki 1 ve 1a ışınlarını göz önüne alalım. Bunlar A düzlemindeki K ve P atomlarına çarparak bütün doğrultulara saçılırlar. Fakat yalnız 1' ve 1a' doğrultularında saçılan ışınlar aynı fazdadır ve birbirlerini güçlendirirler. Çünkü 1' ve 1a' 'nın aldıkları yol;

$$QK - PR = PK \cdot \cos \theta - PK \cdot \cos \theta = 0 \text{ dir.} \quad (1.44)$$



Şekil 1.13 X-ışınının bir kristalden kırınması

1 ve 2 ışınları ise K ve L atomları tarafından saçılacaktır. Burada da 1K1' ve 2L2' ışınlarının aldıkları yol farkı,

$$ML+NL = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (1.45)$$

Eğer yol farkı dalga boyunun tam katına eşit yani $n\lambda = 2d \sin \theta$ şartı sağlanıyorsa 1' ve 2' saçılmış ışınları tamamen aynı fazdadır.

Bu düşünce aynı zamanda S ve P' nin saçtığı üst üste bulunan ışınlar için de doğrudur.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.46)$$

1' ve 2' saçılmış ışınları aynı fazda olacaktır. (1.46) bağlantısı bu şekilde formüle eden W. L. Bragg'dır ve bu nedenle *Bragg kanunu* olarak bilinir.

Bu kanun kırınım olabilmesi için gerekli şartları tanımlar. İfadedeki n yansımanın derecesidir. $\sin \theta$ 'nin 1'den büyük olmaması şartıyla herhangi bir tam değeri alabilir. Böylece λ ve d ' sabit değerleri için $n=1,2,3,\dots$, değerlerine karşılık gelen $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$, gibi çeşitli açılar için kırınım olabilir.

Birinci dereceden yansımada ($n=1$) şekil 1.13'deki 1' ve 2' saçılmış ışınlar birbirlerinden 1λ mesafesi kadar farklıdır ve aynı fazdadır. Bu $n=2$ ve $n=3$ için de böyledir. Bu nedenle kristalin bütün düzlemlerindeki atomlar tarafından difrakte olan X-ışınları aynı fazdadır. Birbirini kuvvetlendirici rol oynar.

Burada iki önemli geometrik özellik vardır.

i. Gelen ışın, yansıtıcı düzlemin normali, difrakte olan ışın aynı düzlem içindedirler.

ii. Kırınmış olan ışın ile direkt giden ışın arasındaki açı her zaman 2θ 'dır. Buna *kırınım açısı* denir ve uygulamada bu açı ölçülür.

Bragg eşitliği iki yönlü kullanılır.

i. Bilinen dalga boyunda X-ışını bilinmeyen bir kristalden kırıldığı zaman θ açıları ölçülür ve bilinmeyen kristal çeşitli düzlemleri arasında ki 'd' uzaklıkları hesaplanarak bulunur. Bu değerden giderek bilinmeyen kristalin cinsi saptanabilir. θ açılarının ölçülmesinde

a- Toz fotoğrafları

b- Difraktometreler kullanılır.

ii. 'd' uzaklığı bilinen bir kristalden kırılan ve dalga boyu bilinmeyen radyasyonun dalga boyu θ açıları ölçülmek suretiyle bulunur. Her elementin karakteristik radyasyonunun dalga boyu belli olduğu için buradan element tayini yapılabilir. X-ışını spektrometreleri bu amaçla kullanılan cihazlardır. Mineral tayininde büyük ölçüde kullanılan yöntem X-ışınları kırınımı yöntemidir [25].

1.4.5 X-ışını ile Kalitatif Analiz

Bütün toz kristalleri karakteristik kırınım desenleri verirler. Toz kırınım ile kalitatif analizin temeli budur. Analiz, bilinmeyen desenin standart veri kataloglarındaki kartlarla kıyaslanmasıyla tanımlanır. Kıyaslanmanın daha basit, daha kısa zamanda ve daha kolay olması için değişik düzenler geliştirilmiştir. Kataloglarda ise en güvenilir ve en geniş (American Society For Testing Metarials) ASTM' nin katalogudur.

Elimizde birçok maddenin kırınım deseni mevcut ise standart çekimlerle karşılaştırmak suretiyle tespitler yapılır. 1936 yılında Hanawalt 'd' şiddet değerlerine göre 1000' e yakın maddenin çekim sonuçlarını aldı. Bu çalışma American Society For Testing Metarials (ASTM) tarafından geliştirildi. ASTM ilk defa 1941 yılında 3x5 inç ebadındaki kartlarda 1300' e yakın maddenin kırınım datasını yayınladı. 1955' de yayınlanan son kısmı ile mevcut kart sayısı 5900' e erişti. Günümüzde ise kart sayısı, anorganik, organik, mineraller ve metal-alaşım türü bileşikler için, toplamda yarım milyona yakın XRD çekim bilgilerini içeren çok büyük bir veri tabanının oluşmasına katkı sağlanılmıştır.

Hanawalt bir maddeyi şiddeti yüksek üç çizgiye karşılık gelen 'd' değerleri (d_1 , d_2 , d_3) ile karakterize etti. Numune tayininde d_1 , d_2 , d_3 değerleri ve bunlara karşılık gelen kırınım şiddetleri belirtilmektedir. Tablo 1.5' te örnek olarak borik asit'in 30-0199 no'lu JSPDS kart bilgisi ve Şekil 1.14'de ise borik asit'in toz kırınım deseni verilmektedir.

Doğrudan doğruya karta geçmek imkânsızdır. Bunun yerine kartların numaralarını ve formüllerini gösteren fihristler kullanılır. Bu fihristler iki şekilde düzenlenmiştir [25].

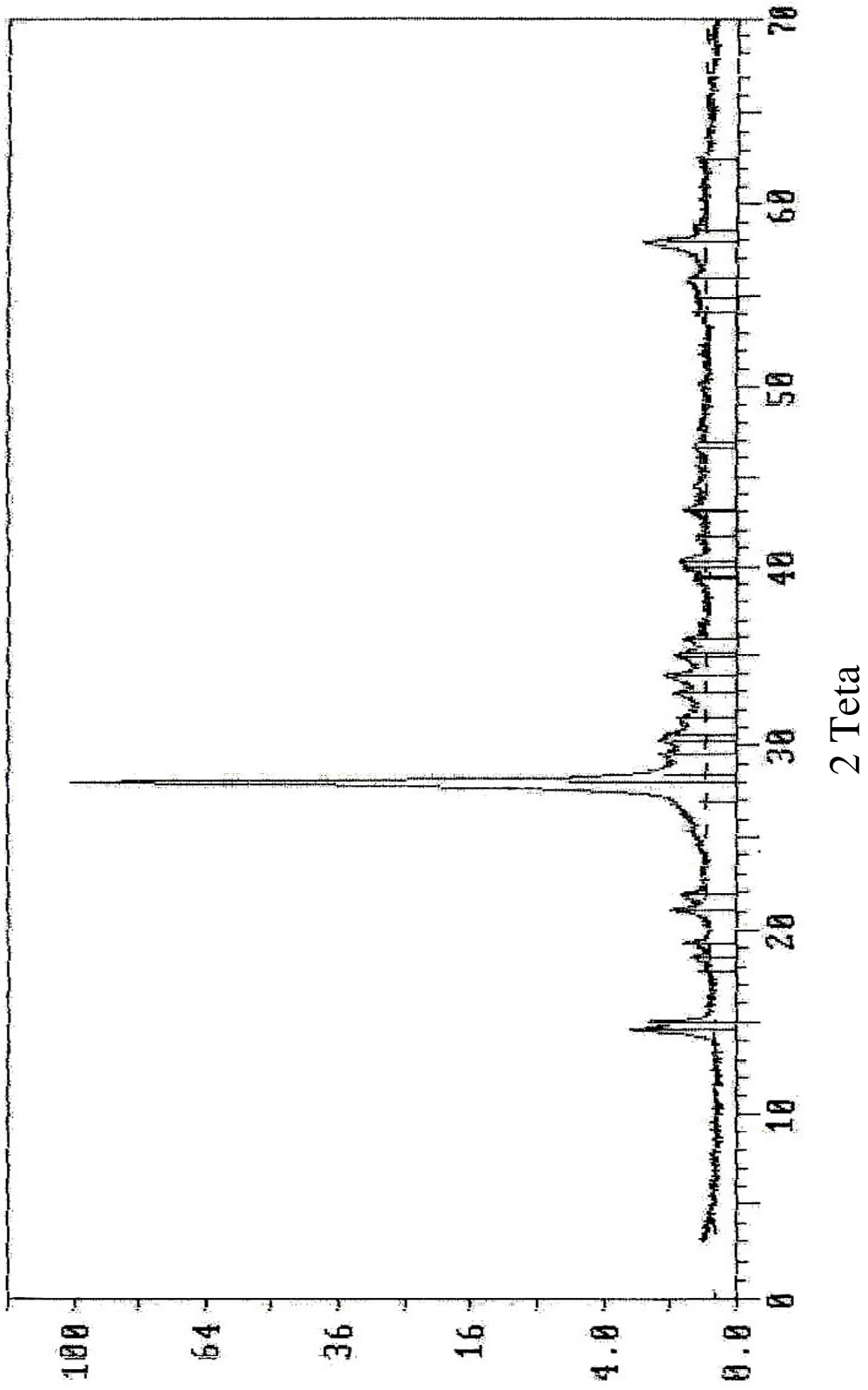
1.4.5.1 Alfabetik Fihristleme

Bu kısımda her bir madde alfabetik olarak sıralanmıştır. İsmi yanında formül verilmiş olup, en şiddetli üç çizgiye karşılık gelen 'd' değerleri ve şiddetleri ile ASTM kart numarası aynı satırda belirtilmiştir [25].

1.4.5.2 Sayısal Fihristleme

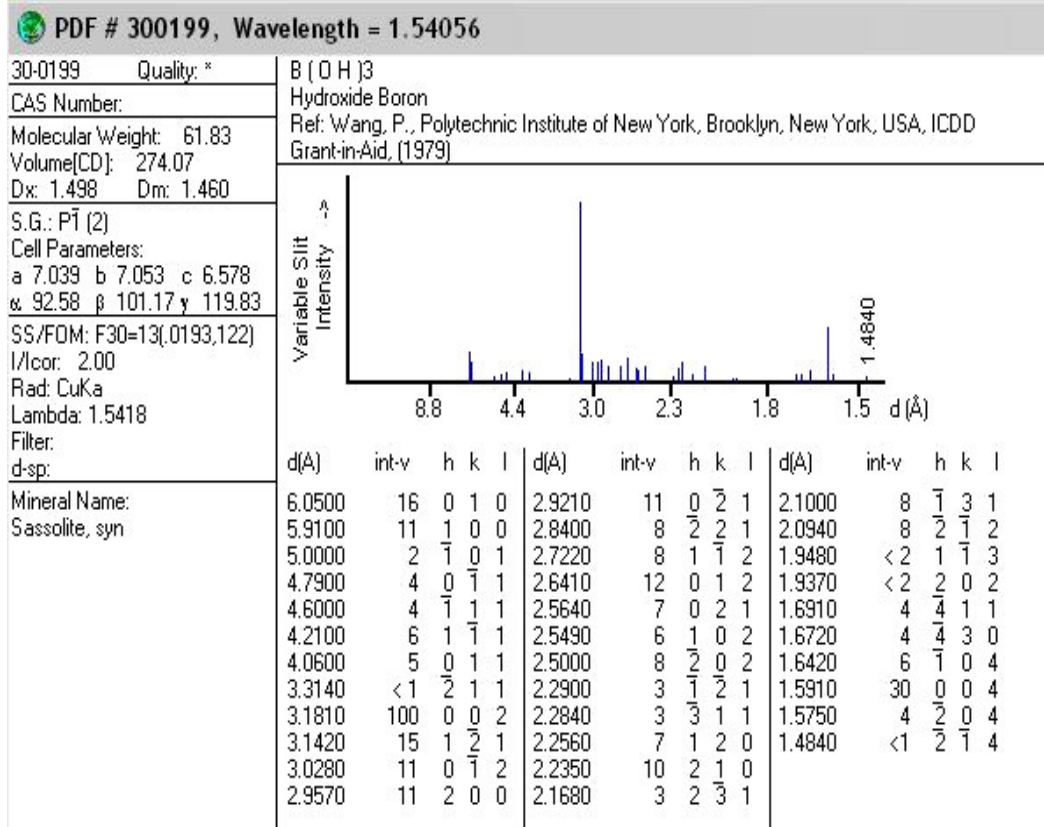
Bu kısımda ise her madenin en şiddetli üç çizgisine karşılık gelen 'd' değerleri, şiddetleri, kimyasal formülü, ismi ve ASTM kart numarası verilmiştir.

Birden fazla madde içeren bir numunenin tetkiki oldukça zordur. Numune hakkında bilgimiz yoksa doğrudan doğruya sayısal fihrist kısmından faydalanmak gereklidir. Numuneyi içeren maddelerden biri biliniyorsa alfabetik fihristler kullanılarak karışıklık kısmen giderilebilir [25].



Şekil 1.14 Borik Asit' in X-Işınları Toz Kırınım Desenleri

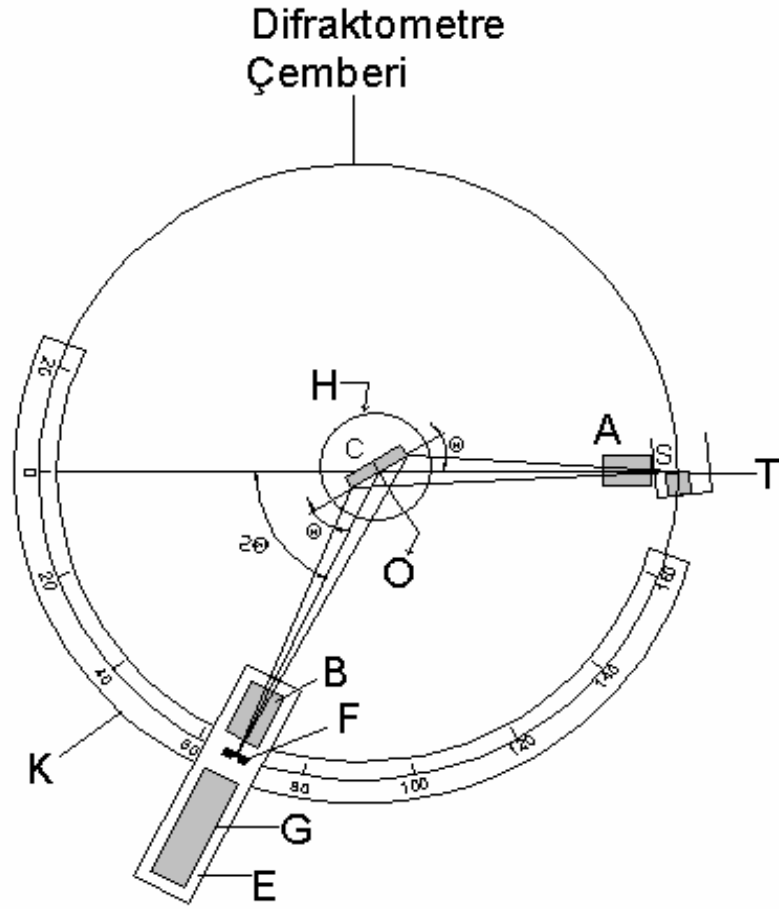
Tablo 1.5 Borik Asit'in JCPDS (30-0199) Kart Örneği



1.4.6 Difraktometre

Difraktometrenin geometrisi Şekil 1.15' de gösterilmiştir. İnce tabaka haline getirilmiş olan öğütülmüş numune yarıçapı r olan bir dairenin merkezine yerleştirilir. X-ışınları kaynağı (daire düzlemine dik olan dar bir slitle tespit edilmiştir) ve alıcı slit, R daire çemberi üzerinde bulunurlar. R'nin hemen arkasında Geiger veya oransal sayaçlar yerleştirilmiştir. Sıfır durumunda θ açısı sıfırdır ve alıcı slit ile direkt ışın aynı çizgi üzerinde bulunurlar. Numune ve sayaç daire eksenini etrafında elle veya motorla döndürülürler.

Numunenin açısal hızı sayacınının yarısı olacak şekilde bir düzen sağlayan dişliler vardır. Böylece herhangi bir pozisyonda Bragg eşitliğini sağlayan 'd' değerine sahip kristal düzlemleri numune yüzüne paralel olarak yüzeye paralel atomal düzlem bulunur.



Şekil 1.15 X-ışını Difraktometresinin geometrisi

Difraktometrelerde jeneratörün voltaj çıkışı kararlı halde tutulması çok önemlidir. X-ışınları kaynağı, gonyometre eksenine, paralel çizgisel bir odakta hazır bulunmalıdır. Başlangıç açısı genelde 6 derece kadardır. Yarık genelde 1 derece, alıcı yarık ise 0.1 derecedir. Daha büyük açıklıklar da kullanılabilir.

Normal işlem küçükten büyük açılara doğru sürekli olarak Bragg açılarını taramaktır. Şiddetler bir kağıt kaydedici (rate-meter) ve devreler yardımı ile, gonyometre farklı kafes düzlemleri için Bragg açılarını taradıkça çizilir. Kaydedici doğrusal veya logaritmik olarak izlenebilir [25].

1.4.7 Fotoğrafik Kayıt

Toz kırınım desenlerinin kaydedilmesinde, özellikle numune miktarı az olduğunda başvuru ve halen kullanılan klasik yöntem fotoğrafik kayıttır. Bu amaçla kullanılan en yaygın cihaz, Debye-Scherrer toz kamerasıdır. Burada bir X-ışınları tüpünden gelen ışın demeti hemen hemen monokromatik bir demet elde etmek üzere (genellikle bakır veya molibden K_{α} çizgisi) filtrelendir ve dar bir tüpten geçirilerek paralel hale getirilir (belli bir yönde paralel olanlar numuneye ulaşırlar). Daha sonra kırınım uğramamış ışınlar, dar bir çıkış tüpünden geçerek doğrudan kameranın dışına ulaşırlar. Kameranın kendisi silindirik olup, iç çeperi etrafına bir film şeridini yerleştirecek şekilde tasarlanmıştır. Silindirin iç çapı çoğunlukla 5.73 veya 11.46 cm olup, seçilen çapa göre filmin her bir milimetresi sırasıyla 1.0 veya 0.5 derecelik θ açısına karşılık gelmektedir. Numune ayarlanabilir bir sistemle ışın demetinin merkezine yerleştirilir [25].

1.4.8 Difraktometrenin Avantajları

Açısal ayırım gücü (çözünürlük) kameralara göre daha iyidir. Küçük açı sınırı daha düşüktür. Uygun slit sistemi ile büyük 'd' değerleri düzlemlerden gelen yansımalar kaydedilebilir. Soğurması büyük olan numunelerden kaymış veya çiftleşmiş yansımalar elde edilmez.

Difraktometreler daha kullanışlıdır. Örneğin X-ışını deseninin bir kısmı gerekirse bu kısa bir sürede alınabilir. Ayrıca düşük duyarlılık için yüksek hız veya daha fazla duyarlılık için yavaş hız ile XRD çekimi gerçekleştirilebilir.

Difraktometrede elde edilen grafikten yansıma şiddetleri doğrudan doğruya görülebilir. İleri geri tarama sureti ile seçilen bir yansımanın zamanla, sıcaklıkla veya başka bir değişkenle değişimi incelenebilir. Difraktometreler yansıma profillerini doğrudan doğruya çizer. Şiddet ölçümleri için başka bir araca gerek yoktur [25].

1.4.9 Numune Hazırlanması

En kolay olarak numune bir cam lamel üzerinde çok az miktarda toz numunenin yayılması şeklinde hazırlanır. Bu da asetonla karıştırılmış olan numunenin cam üzerine damlatılması ile temin edilir. Aseton çabucak uçacağı için geriye ince tabaka halinde toz numune kalır.

Laboratuvarlarda en fazla kullanılan şekil dikdörtgen şeklinde boşluk metal plaklardır. Bu boşluğun bir tarafı seloteyp ile veya cam lamel ile bağlanıp numune buraya yayılır ve üst yüzey düzleştirilir [25].

1.4.10 Toz Kırınım Yönteminin Başlıca Kullanım Alanları

- i. Bilinmeyen bir kristalin maddenin saptanması;
- ii. Bir karışım içindeki bileşenlerin miktarlarının kestirimi;
- iii. Katı çözeltilerin kimyasal bileşenlerinin tayini;
- iv. Yüksek sıcaklık dönüşümlerinin gözlenmesi;
- v. Kristal yapı tayini [25].

1.5 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında bazı lityum boratlı bileşikler ile katalizör özelliği bulunan LiCoO_2 bileşiğini mikrodalga enerji kullanarak katı-hal kimyasal reaksiyonlarıyla sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Ülkemizin bor kaynaklarınca zengin olması nedeniyle teknolojik ve endüstriyel önemi olan bor bileşiklerinin ekonomik yollardan sentezlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Bu çalışmada mikrodalga sentez yöntemi, özellikle ekonomik ve kısa süreli bir sentez yöntemi olması nedeniyle tercih edilmiştir.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

B_2O_3 , H_3BO_3 , LiF, LiCl, KCl, KI, NaCl, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Co_3O_4 , $LiNO_3$.
(Kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck ve Riedel firmalarından temin edilmiştir).

2.2 Kullanılan Cihazlar

Kimyasal sentezler, Arçelik MD560 model, 2.45 GHz frekansında çalışan mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. X-ışını toz kırınım çekimleri, CuK_{α} , $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, 40 mA, 50 kV radyasyonunda Panalytical X Pert-Pro marka X-ışını toz difraktometreleri ile elde edilmiştir. IR spektrumları Perkin Elmer BX 2 FTIR spektrofometresiyle $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilmiştir. Peletler 100 mg KBr, 2 mg örnek alınarak hazırlanmıştır.



Şekil 1.16 Kullanılan X-ışını Toz Difraktometresi

2.3Yöntem

2.3.1 Mikrodalga Enerji Yöntemi

Reaksiyon denklemine göre maddeler mol oranlarına göre tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilmek suretiyle öğütülerek homojen olarak karışması sağlanmıştır. Yaklaşık 2.0000 gram tam tartım alınarak krozeeye konulmuştur. Karışım, değişik güçlerde 10 veya 15 dakika süreyle ev tipi mikrodalga fırında bekletilmiştir. Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan malzemeler havanda homojen olarak öğütülerek, IR Spektrumlarının ve X-ışını toz kırınım desenlerinin alınması için desikatöre konulmuştur. Mikrodalga enerji yöntemiyle yapılan deneylerin tümünde aynı işlemler yapılmıştır.

Bor içerikli bileşiklerin sentezlenmesinde, örneğin, bor-fosfat, metal-bor-fosfatlı bileşikler ve bazı bor içerikli bileşiklerin sentezinde, mikrodalga enerji yöntemi başarılı sonuçlar vermektedir. Reaksiyon süresinin kısalığı da yöntemi önemli kılmaktadır [26-29].



Şekil 1.17 Sentezler için kullanılan ev tipi mikrodalga fırın

3. BULGULAR

3.1 Mikrodalga Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler

Tablo 3.1 Mikrodalga Yöntem Kullanılarak Yapılan Deneyler ve Gözlemler

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD 1	$\text{LiCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	10 dakikalık mikrodalga reaksiyonu sırasında 2. dakikada krozenin kenarında reaksiyon başladı. Daha sonra kaynama ve gaz çıkışı gözlemlendi. Reaksiyon sonunda beyaz renkli ürün oluştu.
MD 2	$\text{LiCl} + \text{B}_2\text{O}_3$	2:5	Herhangi bir değişme gözlenmedi.
MD 3	$\text{LiF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	4:7	10 dakikalık mikrodalga reaksiyonu sırasında 4. dakikada krozenin kenarında reaksiyon başladı. Beyaz ürün oluştu.
MD 4	$\text{LiF} + \text{B}_2\text{O}_3$	4:3,5	Herhangi bir değişme gözlenmedi.
MD 5	$\text{LiNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	1. dakikada kaynama, ikinci dakikada aşırı köpürme ve keskin koku çıkışı (NO_2 gazı), 4. dakikada kaynama durdu ve beyaz renkli ürün oluştu.
MD 6	$\text{KNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	Herhangi bir değişme gözlenmedi.
MD 7	$\text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$	1:5	Herhangi bir değişme gözlenmedi.

Tablo 3.1 in devamı

Deneyin Kodu	Reaksiyonda Kullanılan Bileşikler	Mol Oranları	Gözlemler
MD 8	NaCl + H ₃ BO ₃	1:5	Herhangi bir değişme gözlenmedi.
MD 9	KI + H ₃ BO ₃	1:5	Herhangi bir değişme gözlenmedi.
MD 10	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + LiNO ₃	1:1	Bu iki deneyde de başlangıçta turuncu olan karışım 10 dakikalık düşük seviye mikrodalga enerjiye maruz bırakıldığında ilk dakikada kaynama ve kahverengi renkli gaz çıkışı (NO ₂ gazı), ikinci dakikada akkorlaşma gözlemlendi. Reaksiyon sonucunda ise siyah ürün elde edildi.
MD 11	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + LiF	1:1	
MD 12	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O + LiCl	1:1	Nem çeken mor karışım ilk dakika içinde kaynamaya başladı. Bu sırada kahverengi renkli bir gaz çıkışı (NO ₂ gazı) ile birlikte akkorlaşma gözlemlendi. Sonuçta siyah renkte bir madde oluşumu gözlemlendi.
MD 13	Co ₃ O ₄ + LiNO ₃	1:3	10 dakikalık düşük seviye mikrodalga enerjiyle reaksiyonunda ilk dakikadan son dakikaya kadar akkorlaşma devam etti. Siyah renkli bir ürün oluştu.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Mikrodalga Yöntemle Yapılan Deneyler

4.1.1 MD 1: $\text{LiCl} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$:

LiCl ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanarak yapılan deney sonucunda, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı desenlerinden (Şekil 4.1) bulunan Tablo 4.1'deki 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında H_3BO_3 (JCPDS Kart No: 30-0199) ve $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ (JCPDS Kart No: 81-1149) bileşiklerine ait fazlara rastlanmıştır. (Referans: EK B). Ayrıca ürünün IR spektrumu ve verileri Şekil 4.2 ve Tablo 4.2 ile verilmiştir.

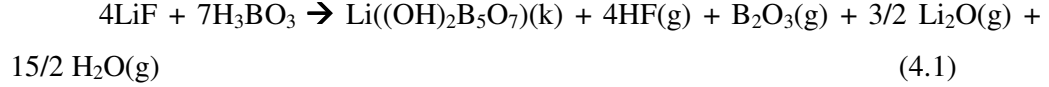
4.1.2 MD 2: $2\text{LiCl} + 5\text{B}_2\text{O}_3$:

LiCl ve B_2O_3 'ün 2:5 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga enerjiye maruz bırakılan karışımda mikrodalga enerjiyle herhangi bir etkileşimin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

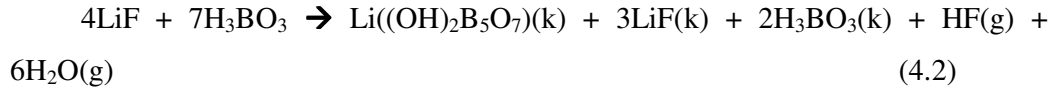
4.1.3 MD 3: $4\text{LiF} + 7\text{H}_3\text{BO}_3$:

LiF ve H_3BO_3 'ün 4:7 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanarak yapılan deney sonucunda, elde edilen ürününün Şekil 4.3'teki X-ışınları kırınımı desenlerine bakıldığında, MD 1'de elde edilen $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ (JCPDS Kart No: 81-1149) bileşiğine rastlanmıştır. Ayrıca reaksiyona giren LiF (JCPDS Kart No :89-3610) ve H_3BO_3 'in (JCPDS Kart No :30-0620) piklerine de rastlanmıştır. (Referans: EK B)

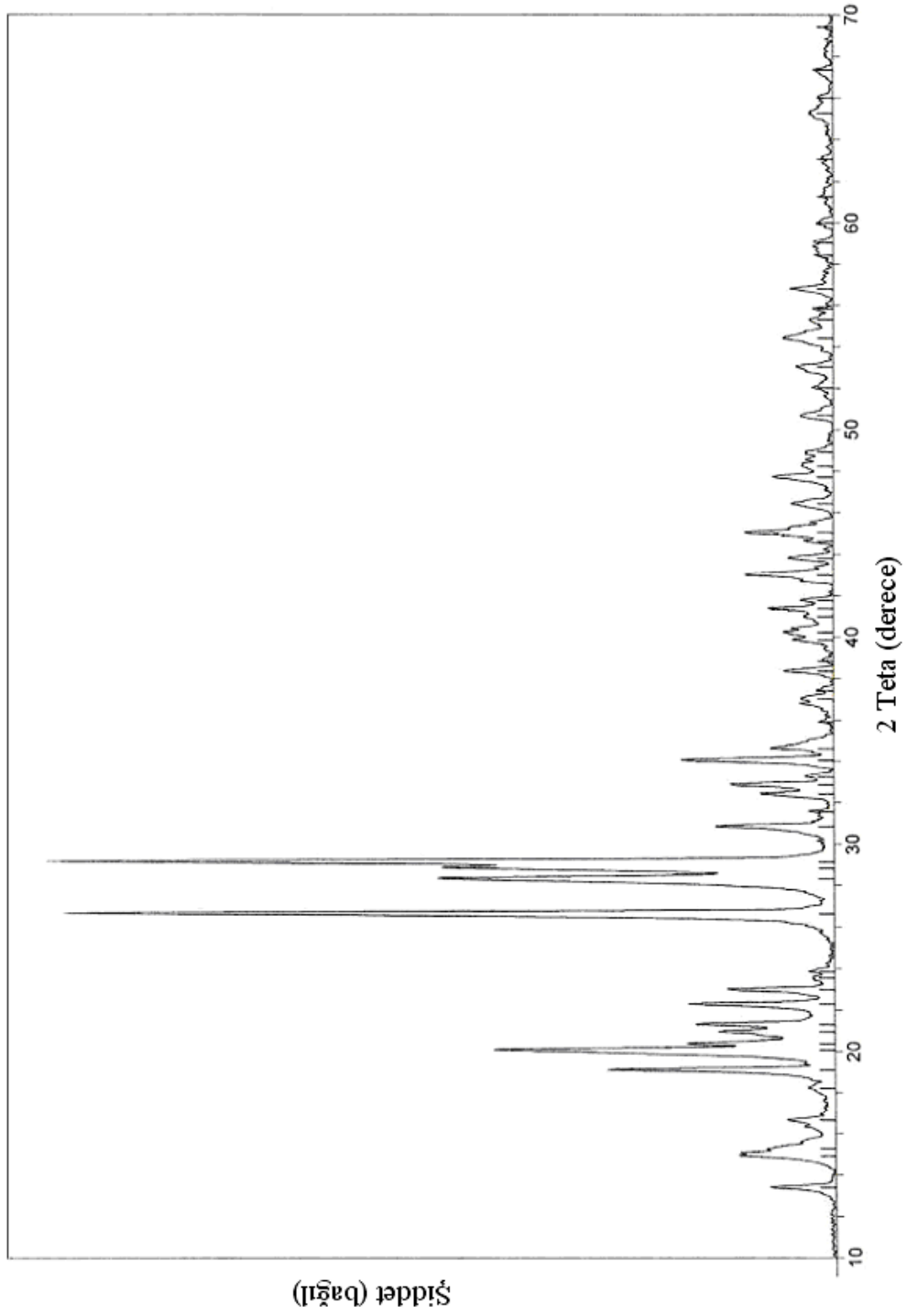
Li((OH)₂B₅O₇) bileşiğinin sentezi için mikrodalga enerjisi soğurarak gerçekleşen katı-hal kimyasal reaksiyonunda aşağıdaki kimyasal eşitlikler önerilmiştir. İlk eşitlikte eğer istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşılabilmiş olsaydı Li((OH)₂B₅O₇)'nin tek faz olarak elde edilebileceği kimyasal eşitliğini şu şekilde yazabilirdik;



Fakat XRD sonuçlarından Li((OH)₂B₅O₇) bileşiğinin yanında reaksiyon sonrası bir miktar LiF ve H₃BO₃ 'ün kaldığı görüldüğüne göre kimyasal reaksiyonumuzu aşağıdaki şekilde önerebiliriz;



Mikrodalga deneyinde kroze içinde akkorlaşma ve kızarma görülmediğinden reaksiyon sıcaklığının 500°C'lerin altında kaldığı düşünülürse başlangıç ürünlerinin neden ortamda kaldığını daha iyi açıklayabiliriz.



Şekil 4.1 MD 1'in X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda= 1.54059 \text{ \AA}$)

Tablo 4.1 MD 1'in X-Işınları Toz Kırınım Verileri

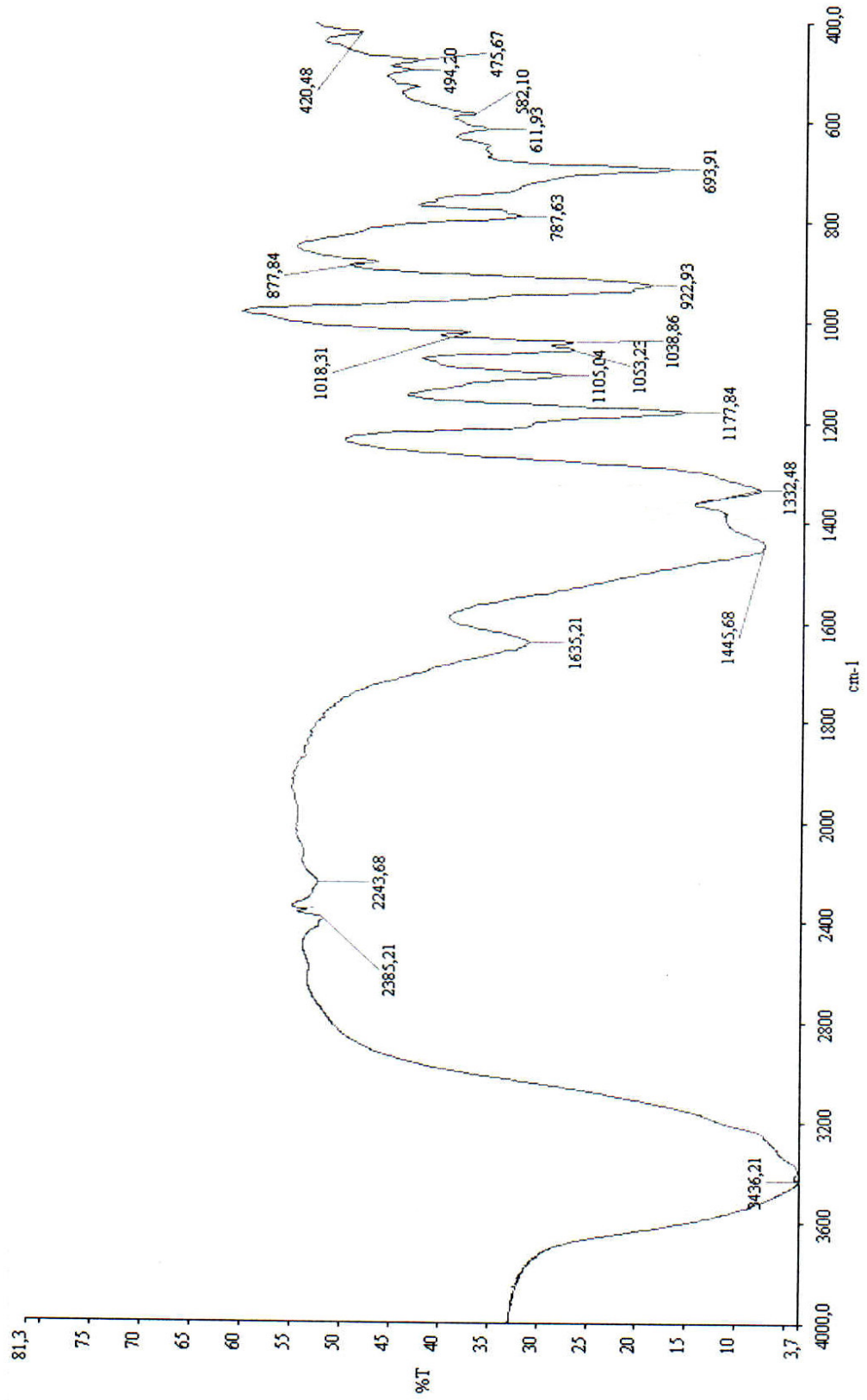
2 θ (Deneysel)	α_1 , (d) (Å) (Deneysel)	I / I ₀ (Deneysel)	d (Å) H ₃ BO ₃ (JCPDS Kart No: 30-199)	d (Å) Li((OH) ₂ B ₅ O ₇) (JCPDS Kart No: 81-1149)
13.399	6.60	8		6.78
14.940	5.92	12	5.91	
15.299	5.78	8		
16.678	5.31	5		5.43
18.220	4.86	2	4.79	4.72
19.119	4.64	27	4.60	4.53
20.080	4.42	38		4.49
20.379	4.35	13		4.30
20.960	4.24	12	4.21	4.24
21.321	4.16	15		4.05
22.299	3.98	16	4.06	3.92
23.019	3.86	12		3.84
23.561	3.77	3		3.77
23.860	3.73	3		
26.659	3.34	98	3.31	3.38
28.340	3.15	50	3.18	3.20
28.841	3.09	48	3.14	3.13
29.159	3.06	100	3.02	3.09
30.840	2.90	14	2.92	2.92
31.582	2.83	3	2.84	2.86
32.419	2.76	9		2.78
32.879	2.72	13	2.72	2.75
33.262	2.69	3		2.71
34.060	2.63	19	2.64	2.65

Tablo 4.1'in devamı

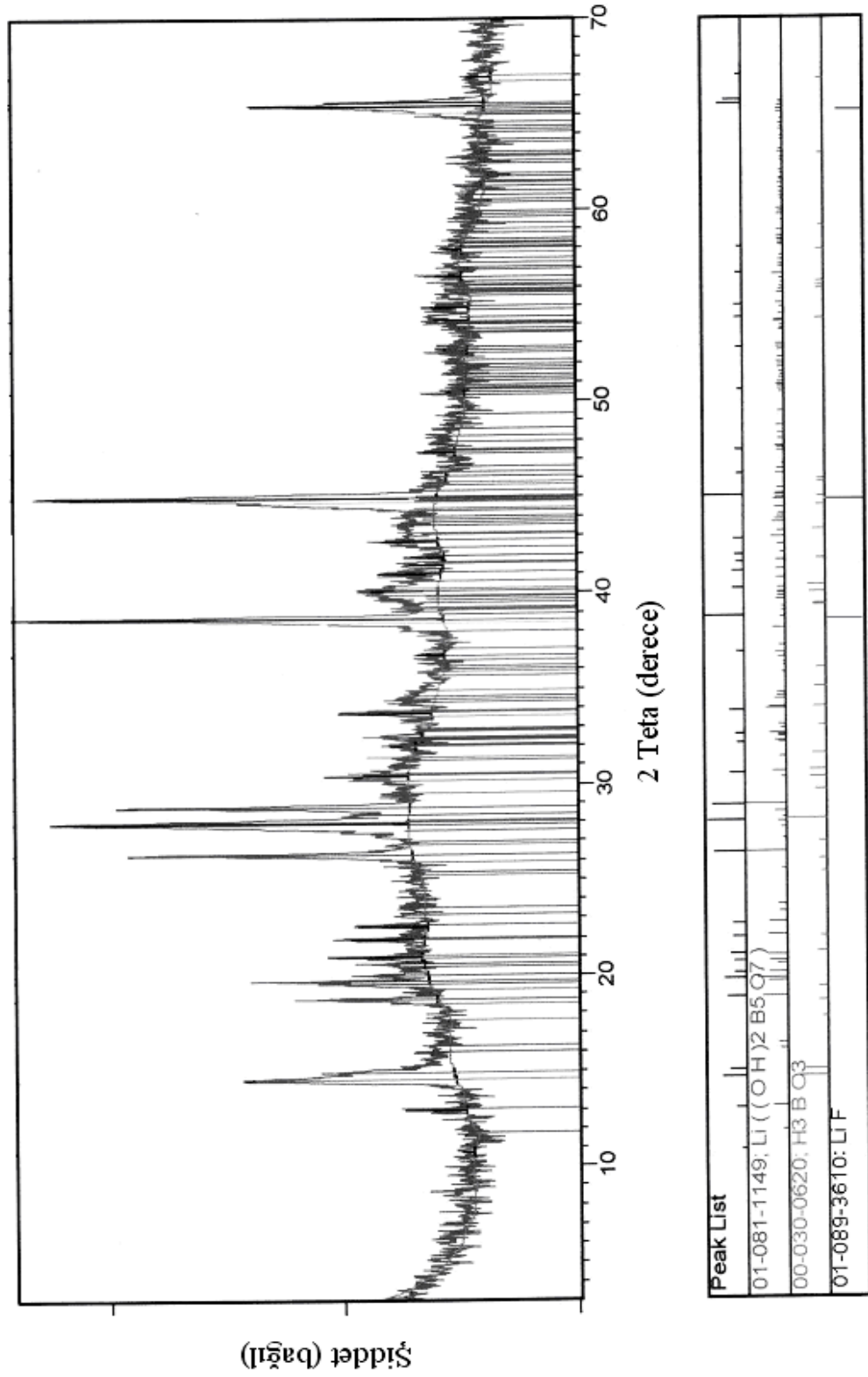
2 θ (Deneysel)	$\alpha 1, (d) (\text{\AA})$ (Deneysel)	I / I ₀ (Deneysel)	d (Å) H ₃ BO ₃ (JCPDS Kart No: 30-199)	d (Å) Li((OH) ₂ B ₅ O ₇) (JCPDS Kart No: 81-1149)
34.621	2.58	8	2.56	2.64
35.907	2.50	1	2.50	2.51
37.039	2.43	4		2.45
37.438	2.40	2		2.42
38.360	2.35	6		2.36
38.863	2.33	1	2.29	2.33
39.880	2.26	5	2.28	2.27
40.240	2.24	6	2.25	2.26
41.019	2.20	4	2.23	2.21
41.400	2.18	8	2.16	2.19
41.800	2.15	4	2.10	2.13
43.020	2.10	11	2.09	2.11
43.801	2.07	5		2.07
44.659	2.03	3		2.02
45.059	2.01	11	1.95	2.01
46.440	1.95	5	1.94	1.97
47.720	1.90	8		1.91
48.240	1.89	3		1.88
48.939	1.86	4		1.87
50.699	1.80	4		1.81

Tablo 4.2 MD 1'in IR Spektrum Verileri

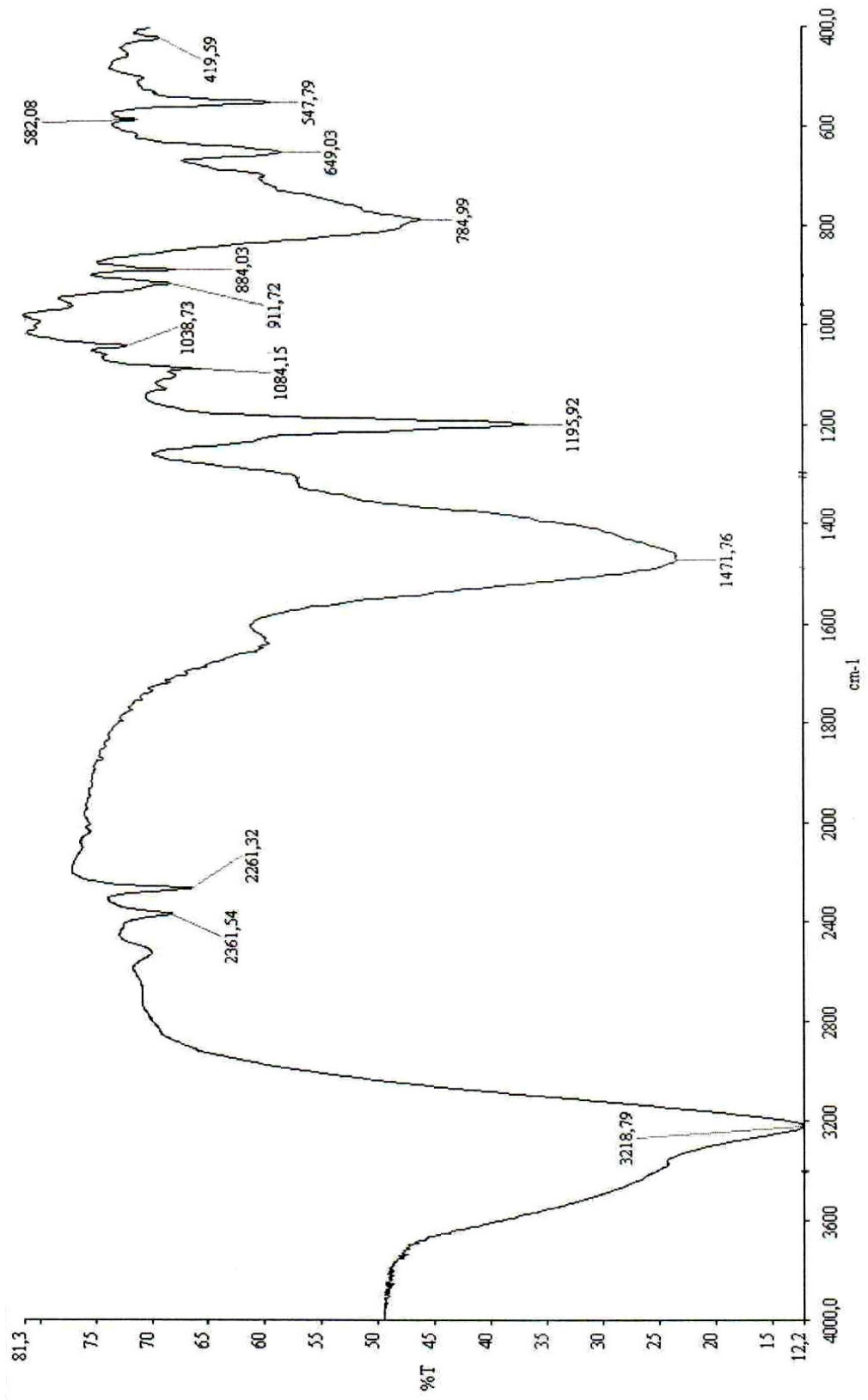
Titreşimler	Frekans (cm ⁻¹)
v ₁ (BO ₃)	1040
v ₂ (BO ₃)	785
v ₃ (BO ₃)	1103
v ₁ (BO ₄)	882
v ₄ (BO ₄)	576



Şekil 4.2 MD 1'in IR Spektrumu



Şekil 4.3 MD 3'ün X-Işınları Toz Kırınım Desenleri ($\text{Cu K}\alpha_1$ $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)



Şekil 4.4 MD 3'ün IR Spektrumu

4.1.4 MD 4: 4LiF + 7/2 B₂O₃:

LiF ve B₂O₃'ün 4:7/2 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga enerjiye maruz bırakılan karışımda herhangi bir değişme gözlenmedi.

4.1.5 MD 5: LiNO₃ + 5H₃BO₃ :

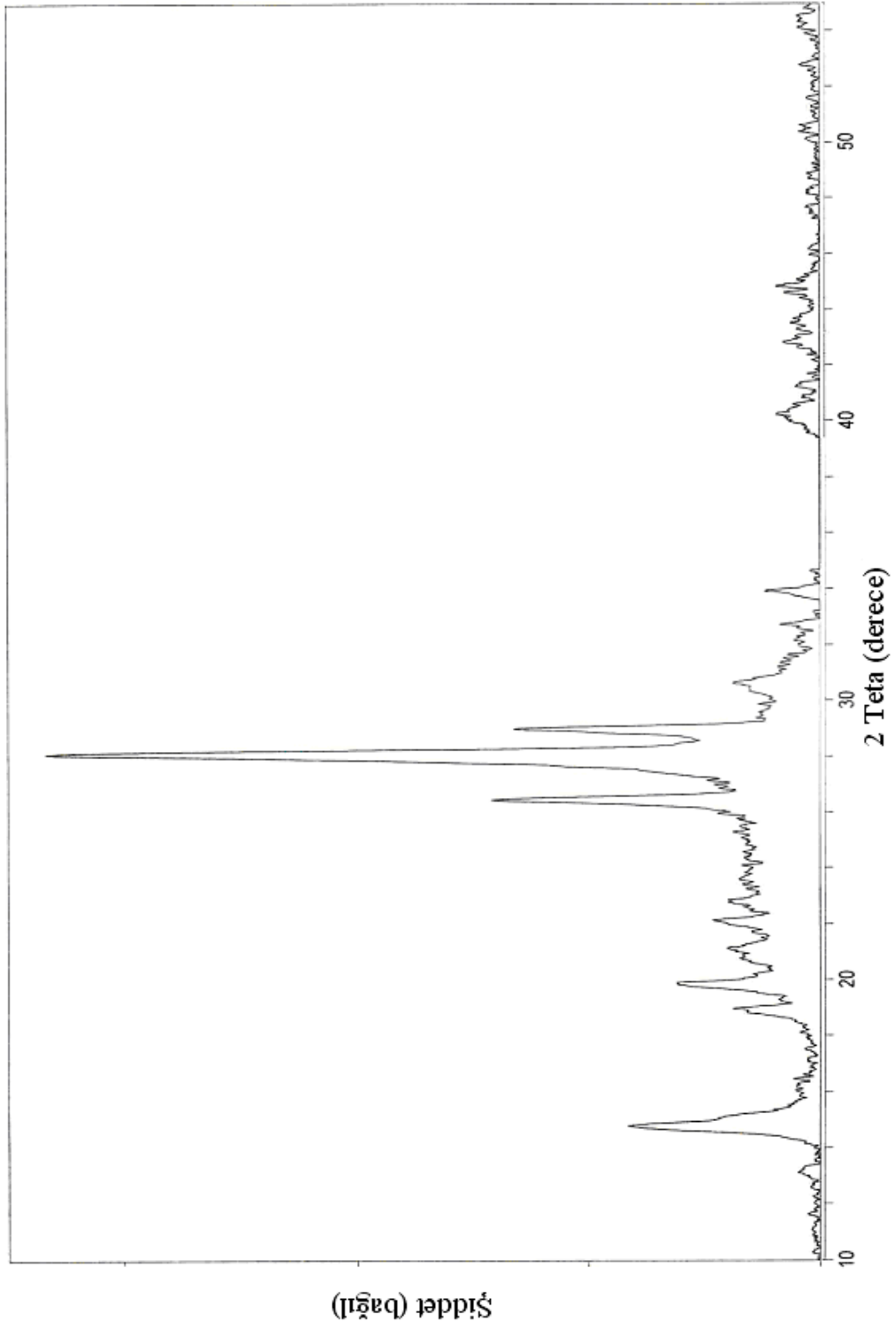
LiNO₃ ve H₃BO₃ 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan deney sonucunda, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı desenlerinden (Şekil 4.5) bulunan Tablo 4.3'deki 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında H₃BO₃ (JCPDS Kart No :30-0199) ve Li((OH)₂B₅O₇) (JCPDS Kart No :81-1149) bileşiklerine ait fazların oluştuğu gözlemlenmiştir (Referans : EK B).

Tablo 4.3 MD 5'in X-Işınları Toz Kırınım Verileri

2θ (Deneysel)	α1, (d) (Å) (Deneysel)	I / I _o (Deneysel)	d (Å) H ₃ BO ₃ (JCPDS Kart No : 30-199)	d (Å) Li((OH) ₂ B ₅ O ₇) (JCPDS Kart No : 81-1149)
11.636	7.59	1		7.54
12.580	7.03	1		
13.158	6.72	3		6.78
14.800	5.98	29	5.91	
15.138	5.84	12		
16.181	5.47	2		5.43
16.620	5.33	2		
17.537	5.05	1		
18.980	4.67	12	4.60	4.72
19.899	4.46	15		4.43
20.780	4.27	4		4.23
21.159	4.20	6	4.21	4.04
22.158	4.01	8	4.06	3.92

Tablo 4.3'ün devamı

2θ (Deneysel)	α_1 , (d) (Å) (Deneysel)	I / I _o (Deneysel)	d (Å) H ₃ BO ₃ (JCPDS Kart No: 30-199)	d (Å) Li((OH) ₂ B ₅ O ₇) (JCPDS Kart No: 81-1149)
22.800	3.89	5		3.84
26.480	3.36	38	3.31	3.38
28.120	3.17	100	3.18	3.20
29.019	3.08	40	3.14	3.09
30.380	2.94	4		2.92
30.640	2.92	7	3.02	
31.662	2.82	3	2.92	2.86
32.317	2.77	4	2.84	2.78
32.760	2.73	5	2.72	2.75
33.943	2.64	8	2.64	2.65
39.603	2.27	2	2.28	2.27
40.261	2.24	6	2.25	2.26
40.602	2.22	3	2.23	2.21
40.848	2.21	2		2.19
41.225	2.18	3	2.16	
42.839	2.11	5	2.10	2.11
43.320	2.09	3	2.09	
43.554	2.07	2		2.07
44.607	2.03	4		2.02
44.860	2.02	6		2.01
45.114	2.01	2	1.95	1.97
47.665	1.91	2	1.94	1.91
48.754	1.87	1		1.87
50.122	1.82	2		1.81
50.567	1.80	2		1.80
52.779	1.73	3		1.73
54.137	1.69	3		1.69
54.540	1.68	3		1.68



Şekil 4.5 MD 5'in X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda= 1.54059 \text{ \AA}$)

4.1.6 MD 6: $\text{KNO}_3 + 5\text{H}_3\text{BO}_3$:

KNO_3 ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga enerjiye maruz bırakılan karışımda herhangi bir değişme gözlenmedi. Yapılan XRD analizinde girenlerin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır (Şekil 4.6).

4.1.7 MD 7: $\text{KCl} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$:

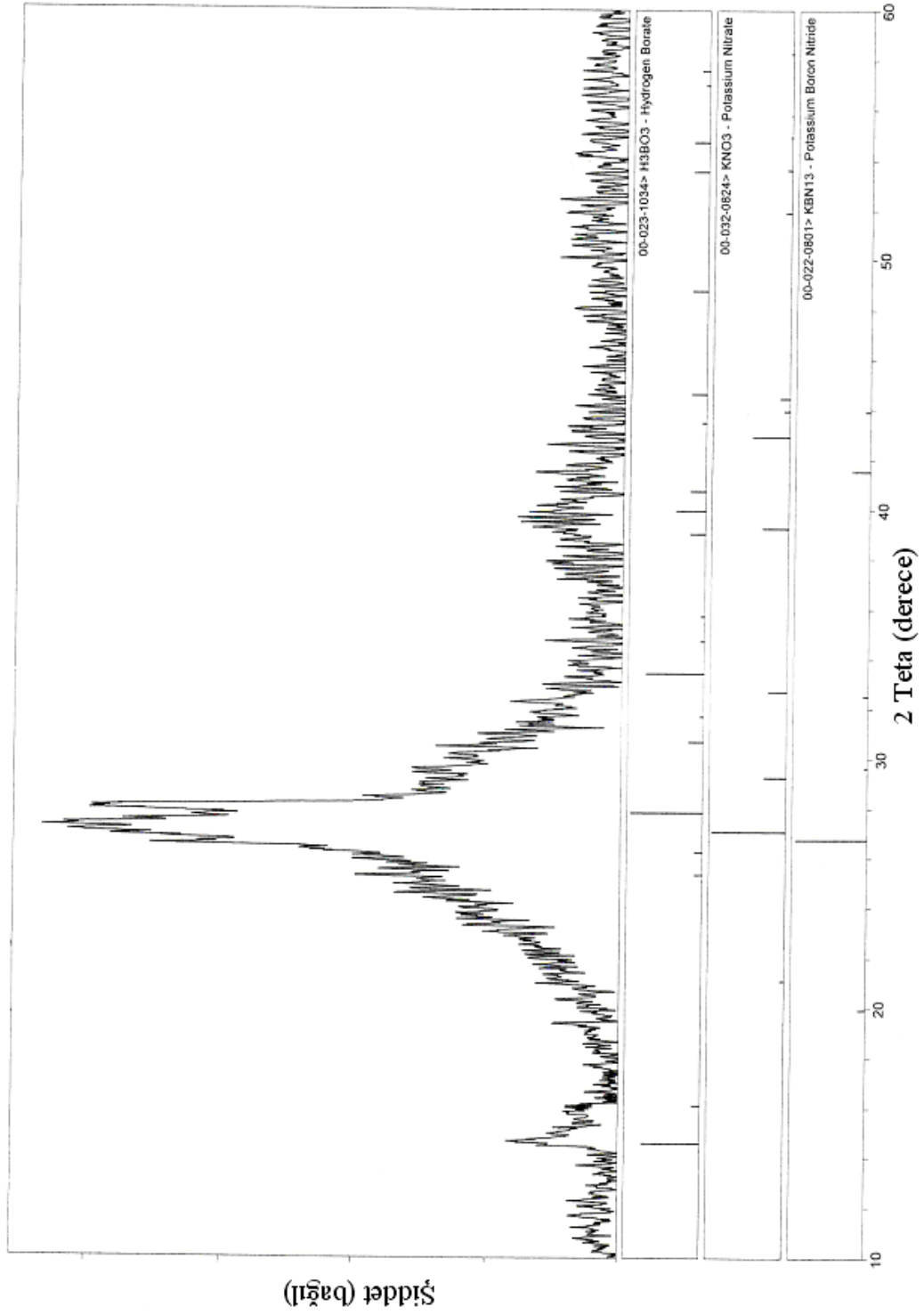
KCl ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga enerjiye maruz bırakılan karışımda herhangi bir değişme gözlenmedi. Yapılan XRD analizinde KCl 'nin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır (Şekil 4.7).

4.1.8 MD 8: $\text{NaCl} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$:

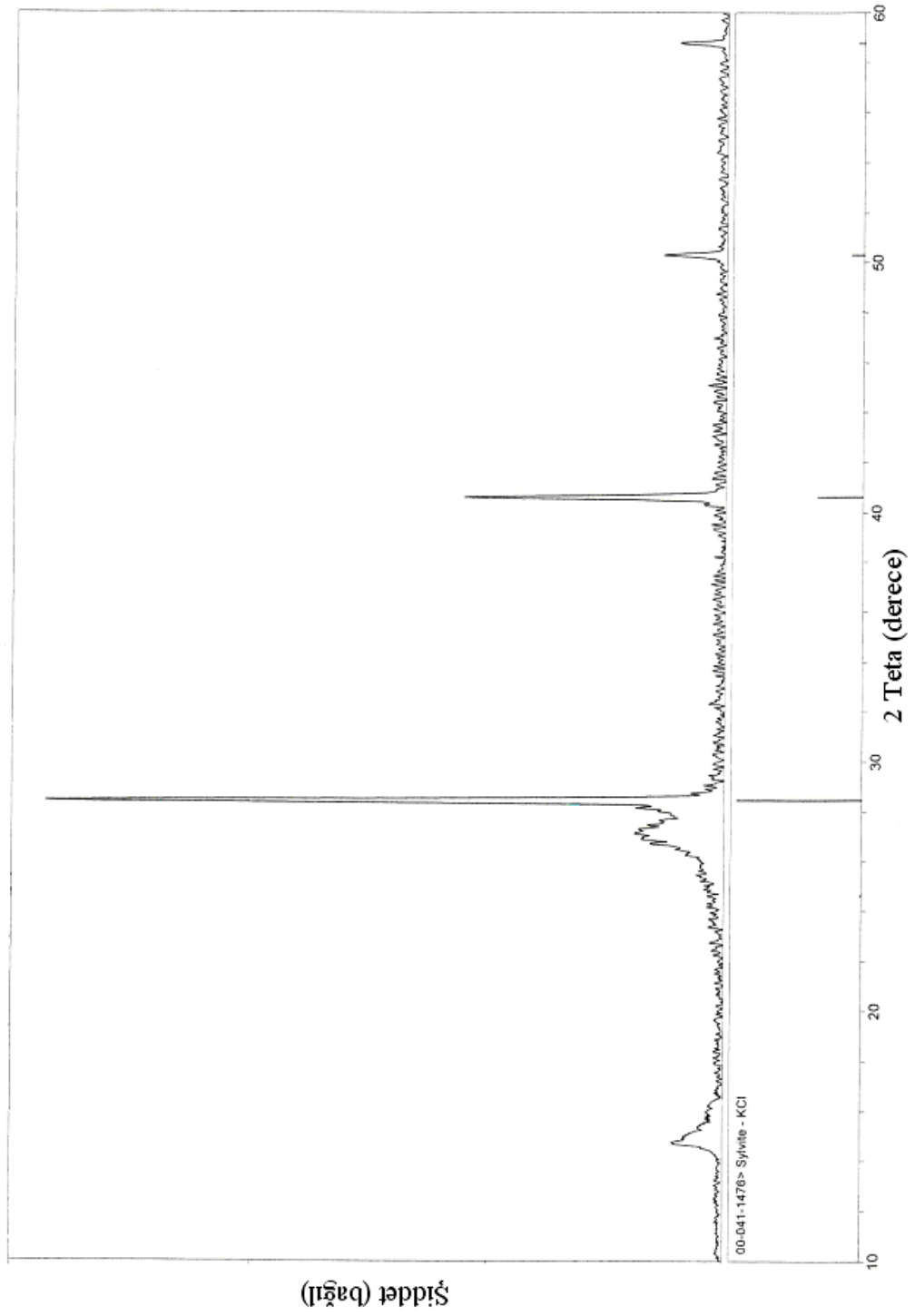
NaCl ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga enerjiye maruz bırakılan karışımda herhangi bir değişme gözlenmedi. Yapılan XRD analizinde NaCl 'nin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır (Şekil 4.8).

4.1.9 MD 9: $\text{KI} + 5\text{H}_3\text{BO}_3$:

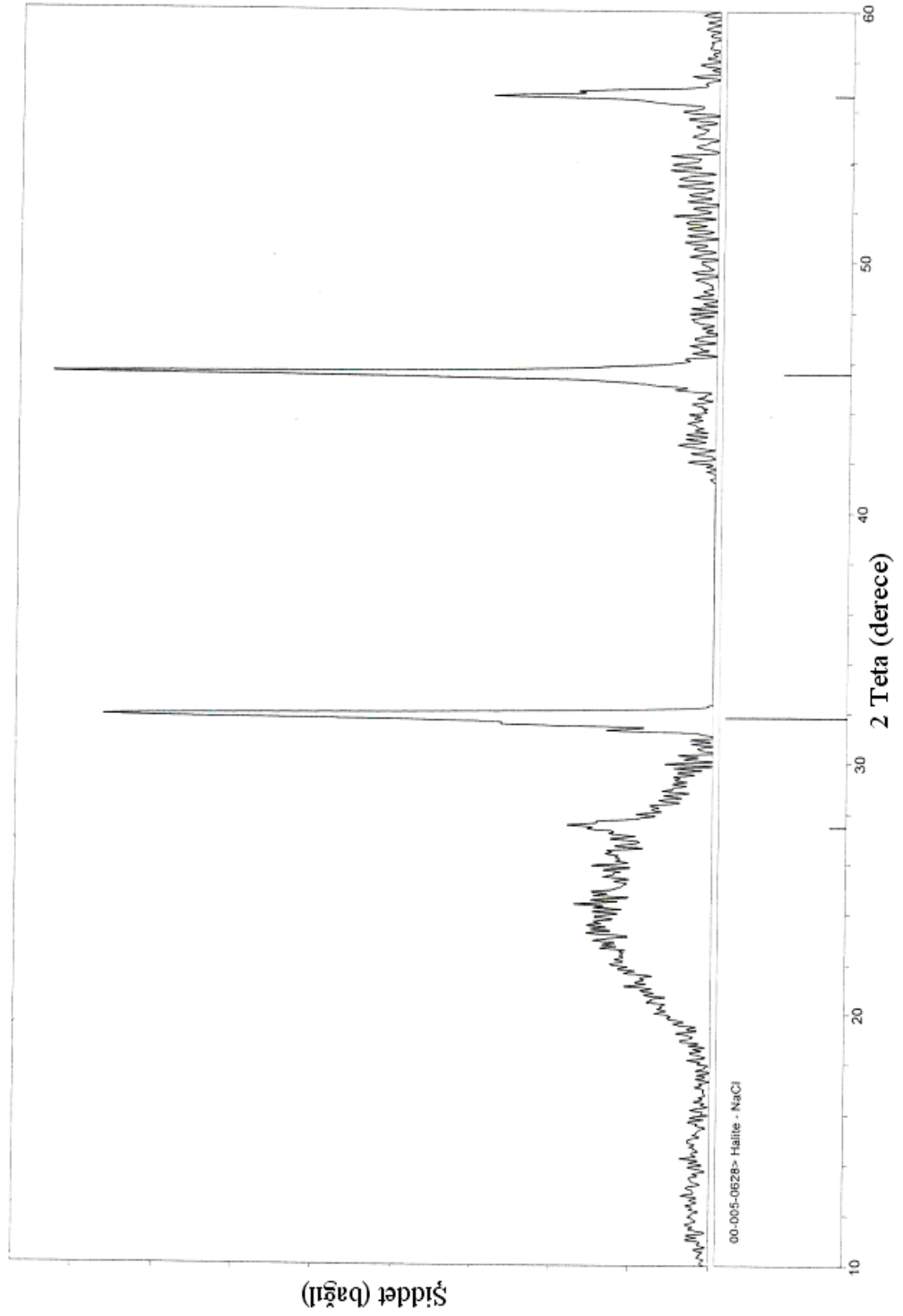
KI ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga enerjiye maruz bırakılan karışımda herhangi bir değişme gözlenmedi. Yapılan XRD analizinde girenlerin değişmeden kaldığı anlaşılmıştır (Şekil 4.9).



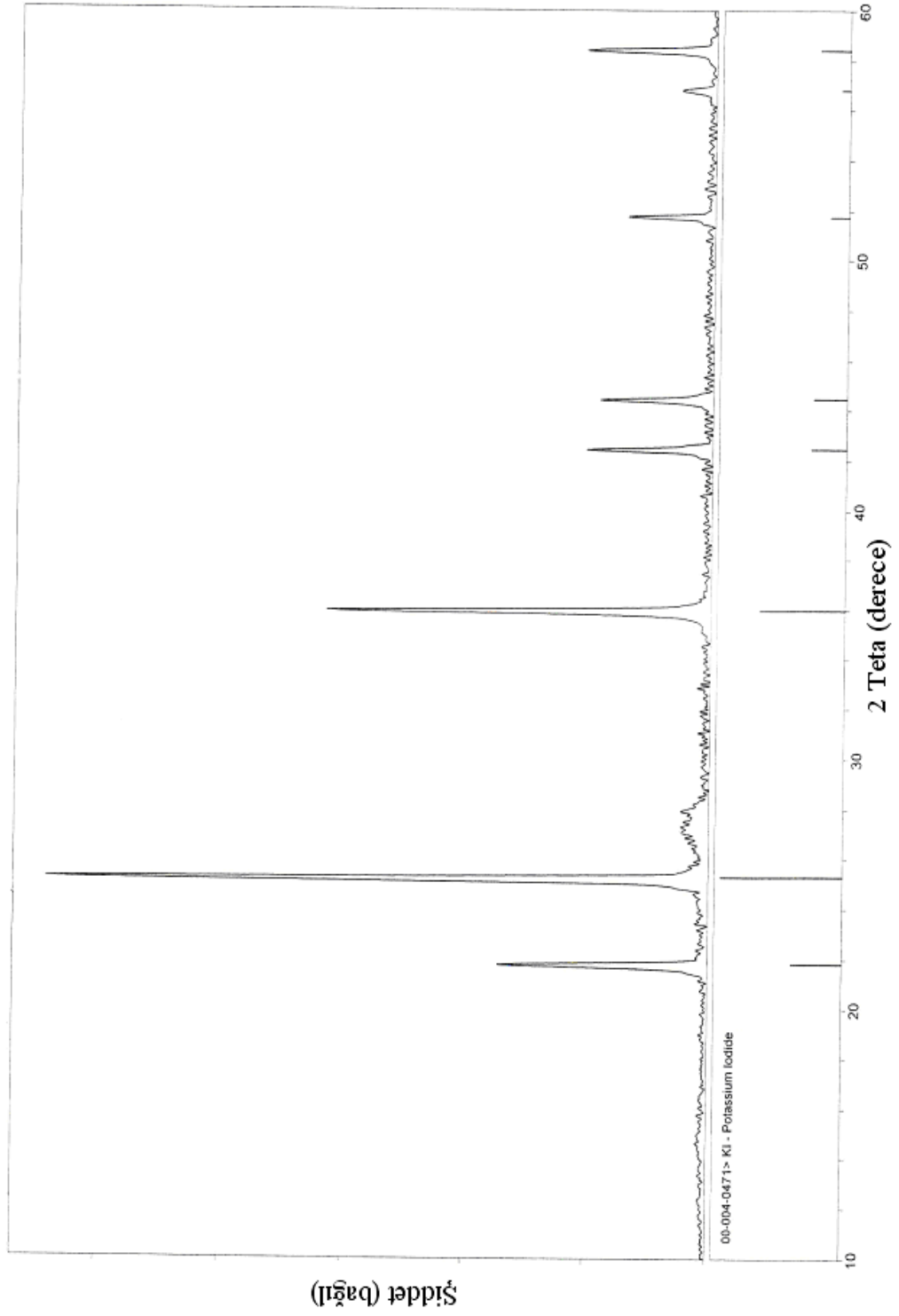
Şekil 4.6 MD 6'nın X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059$ Å)



Şekil 4.7 MD 7'nin X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$)



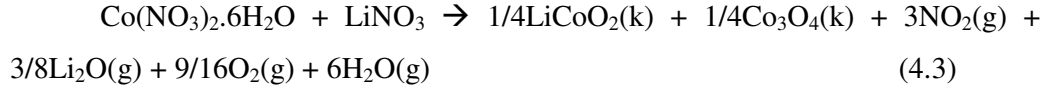
Şekil 4.8 MD 8'in X-Işınları Toz Kırınım Desenleri ($\text{Cu K}\alpha_1$ $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)



Şekil 4.9 MD 9'un X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)

4.1.10 MD 10: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve LiNO_3 'ın 1:1 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanarak yapılan deney sonucunda, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı desenlerinden (Şekil 4.10) bulunan ve Tablo 4.4'deki 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında LiCoO_2 'in (JCPDS Kart No: 44-0145) ve Co_3O_4 ' in (JCPDS Kart No: 43-1003) oluştuğu gözlemlenmiştir (Referans: EK B). Elde edilen üründe iki fazın oluşumu aşağıda verilen kimyasal eşitlikle açıklayabiliriz:

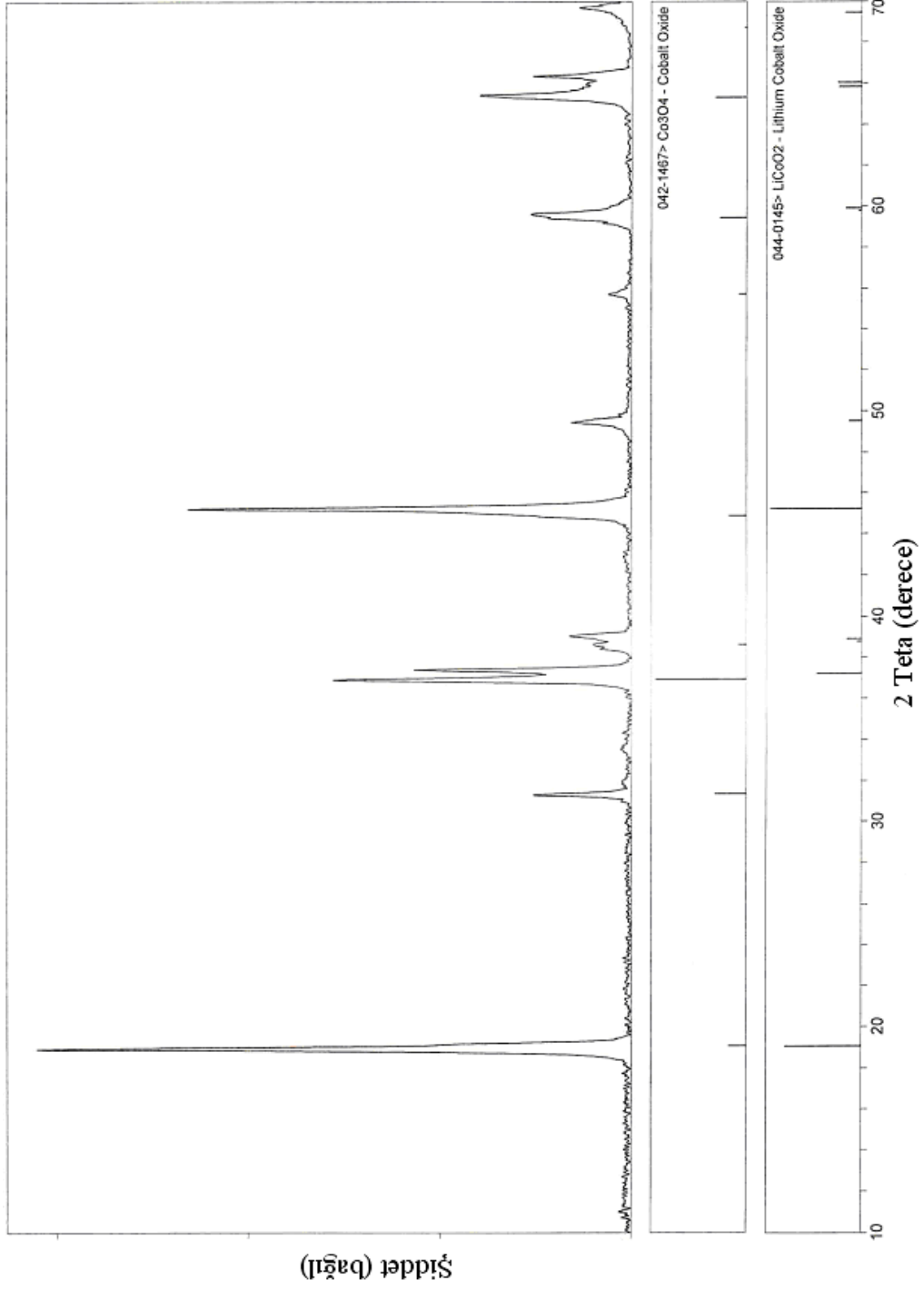


Mikrodalga etkileşiminde ikinci dakikada kuvvetli bir akkorlaşma olayının gerçekleşmesi ve ilk dakikalarda gözlenen azot dioksit gazının çıkışı mikrodalga etkileşmeyi $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin başlattığını açık bir şekilde göstermektedir. Elde edilen LiCoO_2 ve Co_3O_4 bileşiklerinin her ikisinin de bir çok kimyasal tepkimede çok etkin bir katalizör etkisi gösterdiği literatür bilgilerinde yer almaktadır [32–35].

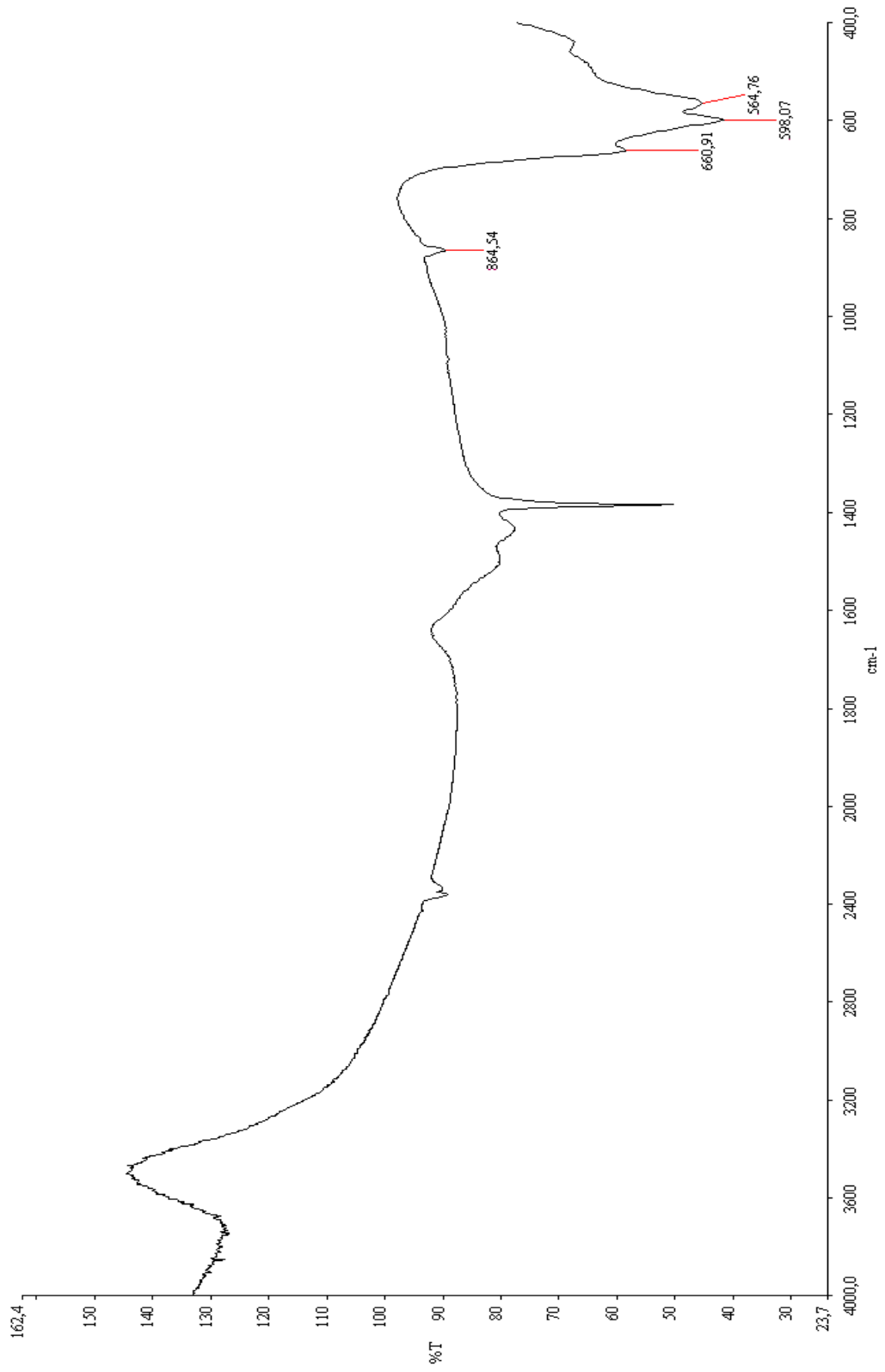
NaBH_4 bileşiğinden H_2 gazının elde edilmesinde son zamanlarda LiCoO_2 'in katalizör olarak kullanıldığı bildirilmektedir. Co_3O_4 bileşiğinin de H_2 gaz çıkışında katalizör etkisi gösterdiği göz önüne alınırsa elde edilen bu ikili fazın özellikle NaBH_4 gibi bir bileşikten hidrojen gazı elde edilmesinde kullanılmasının mümkün olacağı açıktır. Ayrıca MD 10'un IR Spektrumu Şekil 4.11 ile verilmiştir.

Tablo 4.4 MD 10'un X-Işınları Toz Kırınım Verileri

2θ (Deneysel)	α_1 , (d) (Å) (Deneysel)	I / I ₀ (Deneysel)	d (Å) LiCoO ₂ (JCPDS Kart No : 44-145)	d (Å) Co ₃ O ₄ (JCPDS Kart No : 43-1003)
18.940	4.68	100	4.63	4.66
31.319	2.85	16		2.85
36.901	2.43	50		2.43
37.400	2.40	36	2.40	
38.582	2.33	6	2.31	2.33
39.060	2.30	10	2.30	
45.240	2.01	74	1.99	2.02
49.460	1.84	10	1.84	
55.720	1.65	4		1.65
59.600	1.55	17	1.54	1.55
65.421	1.42	25	1.41	1.43
66.341	1.41	16	1.41	
69.600	1.35	9	1.35	



Şekil 4.10 MD 10'un X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)



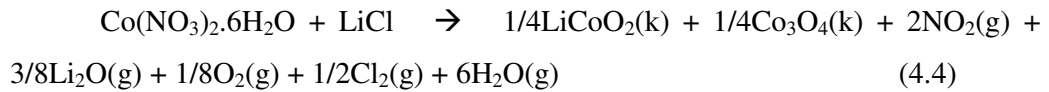
Şekil 4.11 MD 10'un IR Spektrumu

4.1.11 MD 11: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiF}$:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve LiF 'nin 1:1 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan deney sonucunda, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı desenlerinden (Şekil 4.12) bulunan 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında verilerin yalnızca JCPDS kart numarası 43-1003 (Referans: EK B) olan Co_3O_4 bileşiğine ait olduğu görülmektedir (Tablo 4.5). Co_3O_4 bileşiğinin oluşumunun açıklaması ise $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un mikrodalga ile bozunmasıyla meydana geldiği üniversitemizde gerçekleştirilen deneysel bir çalışmayla ispatlanıp bir yurt dışı makalede yayımlanmıştır [31].

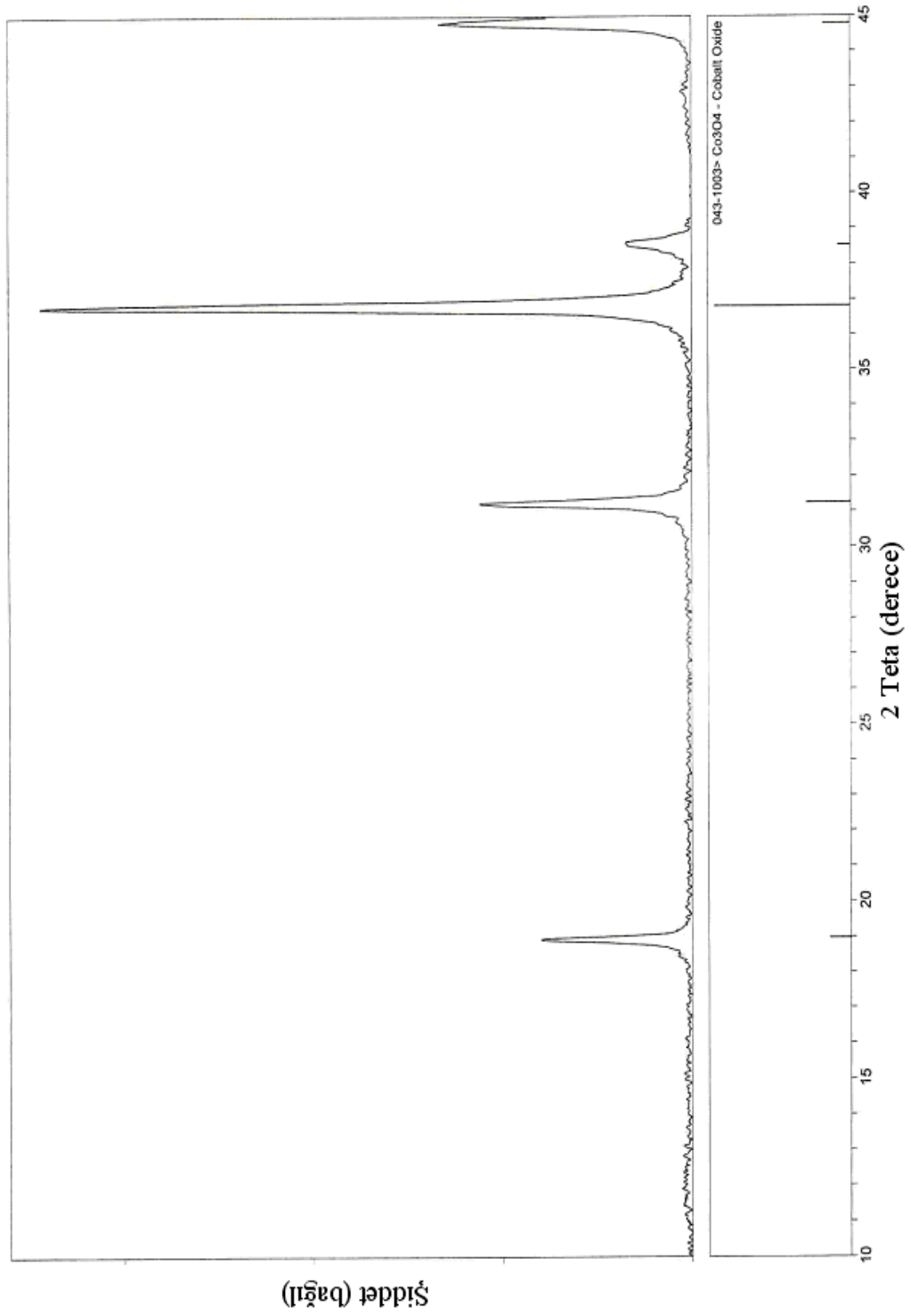
4.1.12 MD 12: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve LiCl 'nin 1:1 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan deney sonucunda, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı desenlerinden (Şekil 4.13) bulunan Tablo 4.6'daki 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında LiCoO_2 'in (JCPDS Kart No: 44-0145) ve Co_3O_4 ' in (JCPDS Kart No: 43-1003) oluştuğu gözlemlenmiştir. (Referans: EK B). Daha önceki MD 10 kodlu deneyde başlangıç kimyasalı olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve LiNO_3 bileşikleri 1:1 mol oranında kullanıldığında LiCoO_2 ve Co_3O_4 bileşiklerine ait fazlar elde edilmişti. MD 12 kodlu deneyde ise LiNO_3 yerine LiCl kullanıldığında ise mikrodalga etkileşimi sonucu aynı fazlar elde edilmiştir. Bu kimyasal etkileşimi de aşağıdaki gibi bir kimyasal eşitlikle rahatlıkla açıklayabiliriz.

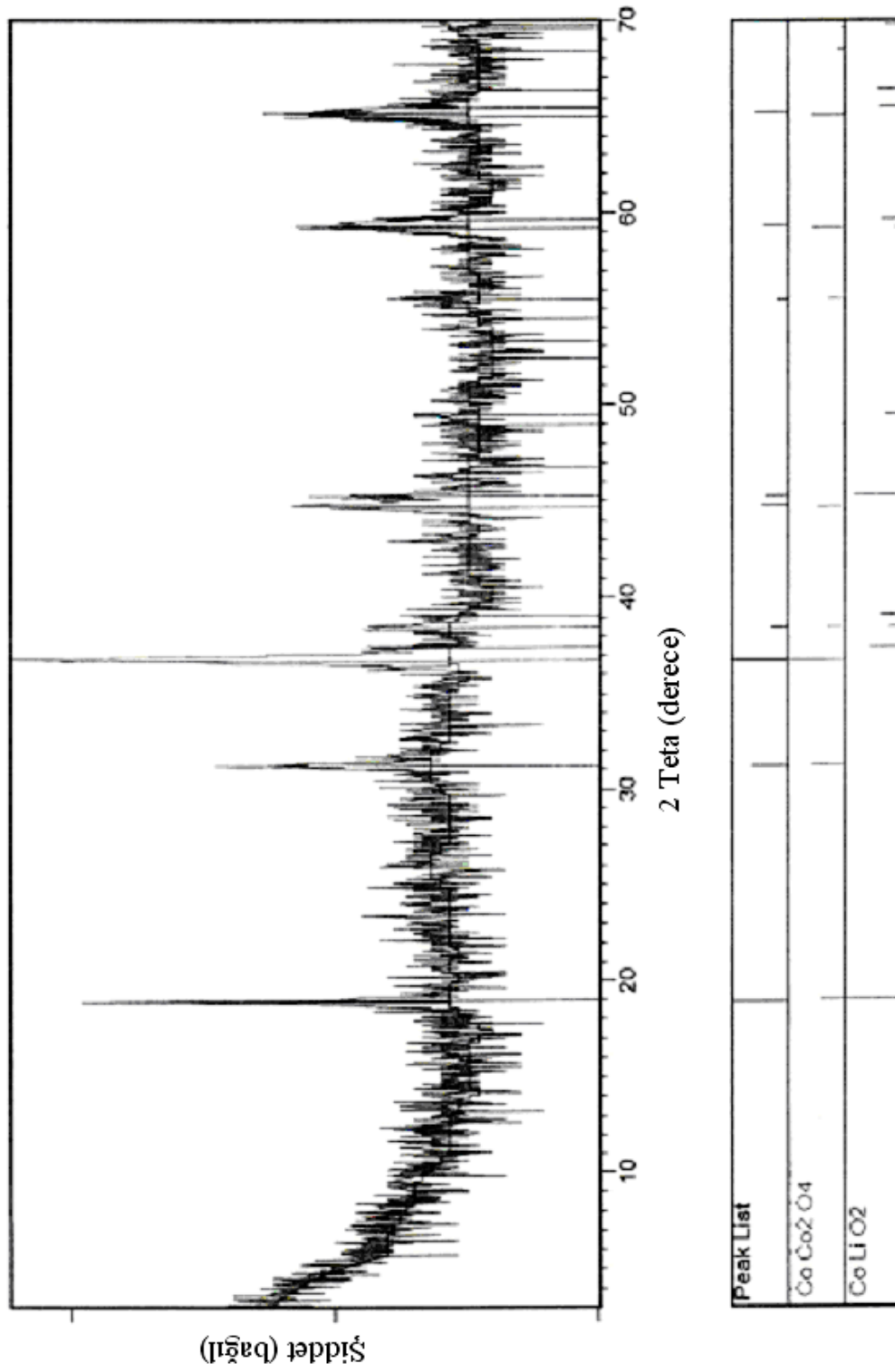


Tablo 4.5 MD 11'in X-ışınları Toz Kırınım Verileri

2θ (Deneysel)	α_1 , (d) (Å) (Deneysel)	I / I ₀ (Deneysel)	d (Å) Co_3O_4 (JCPDS Kart No: 43-1003)
18.940	4.68	23	4.66
31.239	2.86	32	2.85
36.801	2.44	100	2.44
38.580	2.33	9	2.33
44.80	2.02	16	2.02



Şekil 4.12 MD 11'in X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu K α_1 λ = 1.54059 Å)

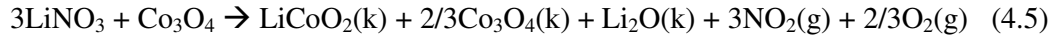


Şekil 4.13 MD 12'nin X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$)

4.1.13 MD 13: Co₃O₄ + 3 LiNO₃:

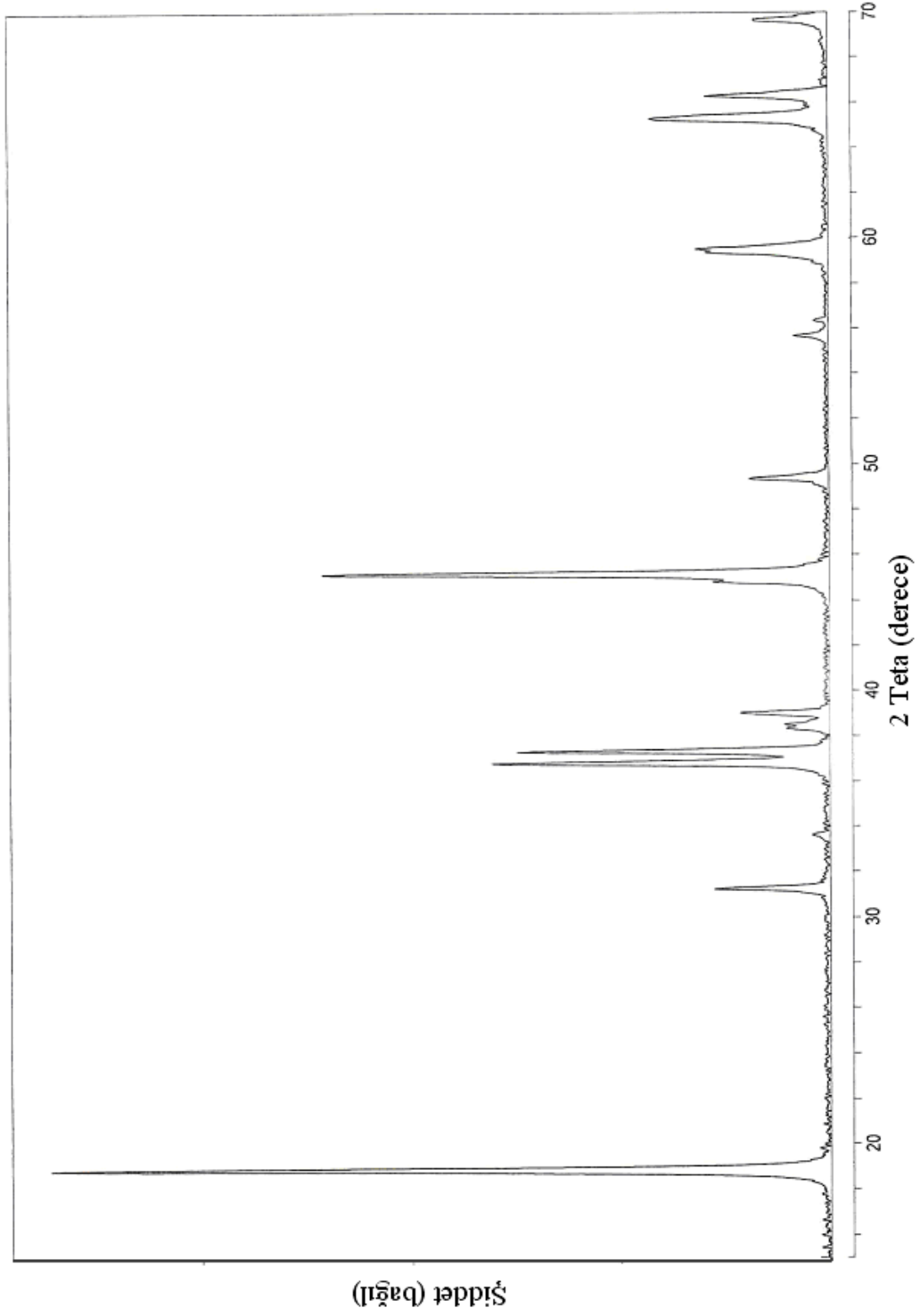
Co₃O₄ ve LiNO₃'ün 1:3 stokiyometrik oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan deney sonucunda, elde edilen ürünün X-ışınları kırınımı desenlerinden (Şekil 4.14) bulunan ve Tablo 4.6'daki 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında LiCoO₂'in (JCPDS Kart No: 44-0145) oluştuğu ve reaksiyon sonunda Co₃O₄' in (JCPDS Kart No: 43-1003) bir kısmının etkileşime girmeden kaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca JCPDS kart numarası 12-0254 olan Li₂O'in de oluştuğu yine literatür değerleri (Referans: EK B) ile karşılaştırma sonucunda ortaya çıkmıştır. Ayrıca MD 13'ün IR spektrumu şekil 4.15 ile verilmiştir.

Bu deneysel çalışmada Co(NO₃)₂.6H₂O bileşiğinden yola çıkarak mikrodalga bozunma ile öncelikle Co₃O₄ bileşiği elde edilmiş daha sonra bu bileşik LiNO₃ ile 1:1 oranında karıştırılıp mikrodalga enerjiye maruz bırakıldığında hedeflenen LiCoO₂ bileşiğinin elde edilebileceği belirlenmiştir. Ancak bu deneyde bir miktar Co₃O₄ bileşiğinin reaksiyon sonunda artarak kaldığını ve oluşan Li₂O bileşiğinin ise bozunmadan reaksiyon ortamında kaldığı görülmektedir. Bu deneysel çalışma için aşağıdaki reaksiyon denklemi önerilebilir:

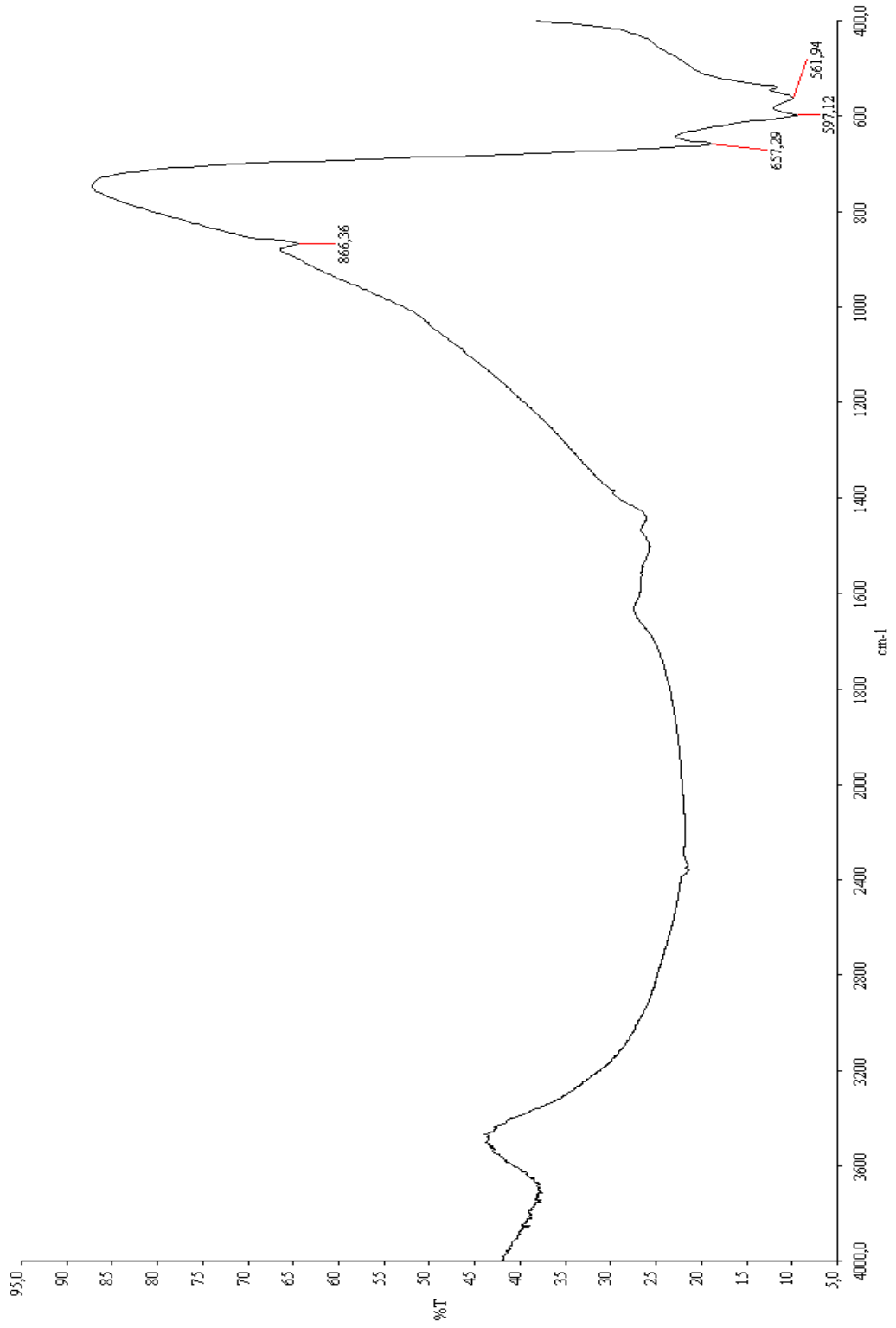


Tablo 4.6 MD 13'in X-Işınları Toz Kırınım Verileri

2θ (Deneysel)	α_1 , (d) (Å) (Deneysel)	I / I ₀ (Deneysel)	d (Å) LiCoO ₂ (JCPDS Kart No : 44-145)	d (Å) Co ₃ O ₄ (JCPDS Kart No : 43-1003)	d (Å) Li ₂ O (JCPDS Kart No : 12-254)
18.878	4.69	100	4.63	4.66	
31.241	2.86	14		2.85	
33.585	2.67	2			2.66
36.822	2.44	39	2.41	2.43	
37.359	2.41	36			
38.360	2.34	5	2.31	2.33	
39.023	2.31	11	2.30		2.31
45.180	2.01	59	1.99	2.02	
49.401	1.84	9	1.83	1.85	
55.699	1.65	3		1.65	
56.4	1.63	2			1.63
59.521	1.55	16	1.54	1.55	
65.360	1.43	21	1.42	1.42	
66.338	1.41	13	1.41		
69.650	1.35	8	1.35	1.36	1.39



Şekil 4.14 MD 13'ün X-Işınları Toz Kırınım Desenleri (Cu $K\alpha_1$ $\lambda= 1.54059 \text{ \AA}$)



Şekil 4.15 MD 13'ün IR Spektrumu

4.2 Sonuç

Bu çalışmada, özellikle lityum ve bor elementi içeren bazı bileşiklerin mikrodalga ile sentezlenmesine çalışılmıştır. Elde edilen ürünlerin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle değerlendirilmiştir. IR spektroskopisi ile çekilen spektrumların yorumlanmasıyla da, ürünlerdeki BO_3 , BO_4 gibi fonksiyonel grupların tespitleri yapılmıştır.

LiCl ve H_3BO_3 'ten 1:5 oranında hazırlanan karışımdan mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan deney sonucunda oluşan ürünün, X ışını toz kırınım deseninden $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ (JCPDS Kart No: 81-1149) bileşiği olduğu anlaşılmıştır. LiF ve H_3BO_3 bileşiklerinin 4:7 oranlarında hazırlanan karışımına mikrodalga uygulandığında oluşan ürünün de $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ (JCPDS Kart No: 81-1149) bileşiği olduğu anlaşılmıştır.

Böylece $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ bileşiğinin ilk kez mikrodalga enerji (2,45GHz) kullanarak başlangıç kimyasalları $\text{LiCl} - \text{H}_3\text{BO}_3$ ve $\text{LiF} - \text{H}_3\text{BO}_3$ arasında gerçekleşen katı-hal kimyasal reaksiyon sonucu sentezlenebileceği bu tez çalışmasında ispatlanmıştır. Başlangıç kimyasalları olarak LiNO_3 ve H_3BO_3 'ün 1:5 mol oranlarındaki karışımı mikrodalga enerjiye maruz bırakıldığında ise $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ fazının oluştuğu ve reaksiyonda bir miktar H_3BO_3 'ün arttığı görülmüştür.

Periyodik tablonun I A grubu üyelerinden K ve Na'nın KNO_3 , KCl , KI , NaCl tuzlarının borik asitle mikrodalgada benzer bir etkileşim gösterip gösteremeyeceği denendiğinde ise bu tuzların borik asitle herhangi bir etkileşme göstermedikleri, elde edilen ürünlerin XRD sonuçlarından başlangıç kimyasallarının herhangi bir değişime uğramadıklarının anlaşılmasıyla belirlenmiştir. Daha çok LiNO_3 , LiCl ve LiF bileşiklerinin borik asit ile mikrodalga etkileşimi göstereceği de bu tez çalışmasında kanıtlanmıştır.

Ayrıca $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3$ ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$ 1:1 oranlarında mikrodalga yöntem kullanılarak gerçekleştirilen deneyleri sonucunda LiCoO_2 'in (JCPDS Kart No: 44-0145) ve Co_3O_4 'ün (JCPDS Kart No: 43-1003) birlikte ikili faz olarak oluştuğu gözlemlenmiştir. LiCoO_2 , şarj edilebilir pillerde kullanıldığı gibi bir bor bileşiği olan ve hidrojen deposu olarak kullanılan NaBH_4 bileşiğinden H_2 gazının elde edilmesi reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca LiCoO_2 bileşiği mikrodalga yöntem ile 10 dakika gibi kısa bir sürede elde edilebilmektedir. LiCoO_2 bileşiğinin sentezi için yapılan deneylerde Co_3O_4 'ün ikinci faz olarak açığa çıkması nedeniyle Co_3O_4 bileşiği öncelikle saf bir şekilde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin mikrodalgaya maruz bırakılarak elde edilmiş ve LiNO_3 bileşiği ile Li:Co stokiyometrik mol oranı 3:1 olacak şekilde karıştırılıp mikrodalga etkileşimlerine bakıldığında ise LiCoO_2 fazının oluştuğunu fakat bir miktar Co_3O_4 ile daha önceki deneylerde bozulan Li_2O 'nun bu deneyde bozunmadan kaldığı elde edilen ürünün XRD analizinden anlamaktayız.

EKLER

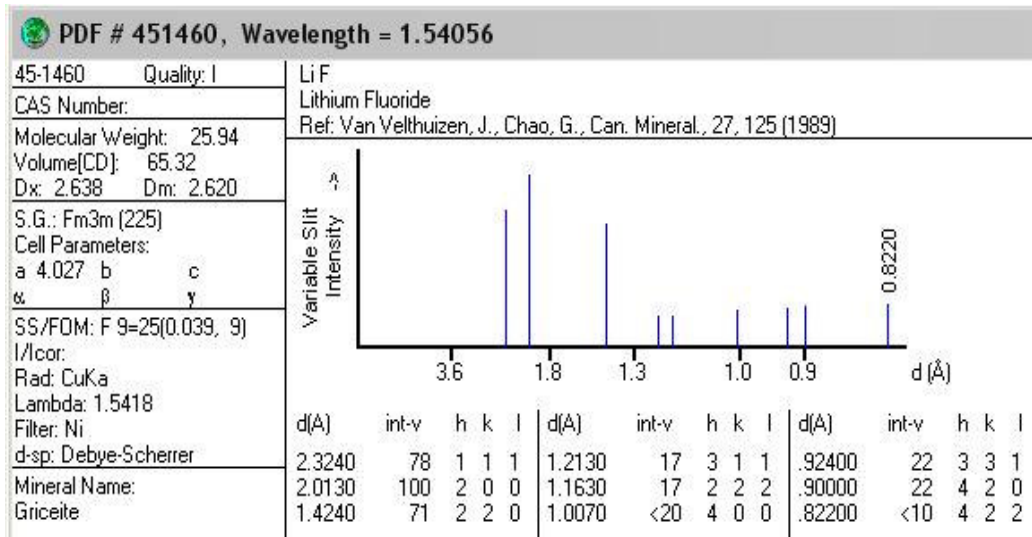
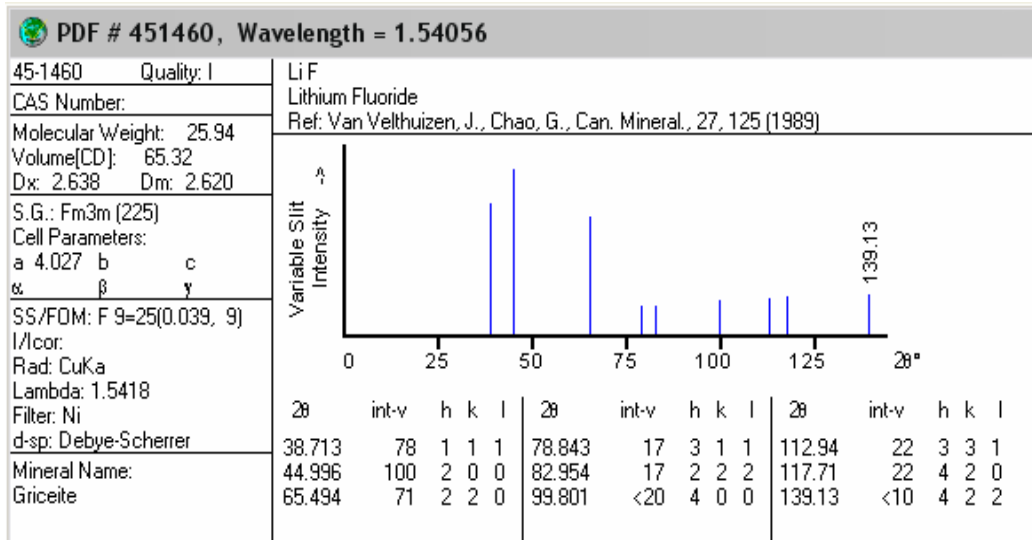
EK: A IR Spektrumu Titreşim Frekansları

Titreşimler	Frekans (cm^{-1})[105]	Frekans (cm^{-1})[106]	Frekans (cm^{-1}) [107]	Frekans (cm^{-1}) [108]	Frekans (cm^{-1}) [109]
$\nu(\text{P=O})$		1216	1202-1159	1377-1342	
$\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$				1321-1181	
$\nu_3(\text{PO}_4)$					1126
$\nu_3(\text{BO}_4)$		1117	1103-1024		1037,918
$\nu_3(\text{BO}_3)$	1200-1245				
$\nu_s(\text{OPO})$	1104			1138,1096,1061	
$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$				1026-984,934	
$\nu_3(\text{BPO}_7)$					1079,577
$\nu_1(\text{BO}_3)$	1040				
$\nu_1(\text{PO}_4)$		972	959		957
$\nu_1(\text{BO}_4)$		882	882		
$\nu_{\text{as}}(\text{BOP})$		850-800	850		
$\nu_s(\text{POP})$				766,738-670	
$\nu_s(\text{BOP})$		749	681		
$\nu_2(\text{BO}_3)$	785-750				
$\delta(\text{BOP})$		655	650		
$\nu_4(\text{BO}_4)$	662-623	519-466	576		623
$\delta(\text{OPO})$	564	561		590,555,506, 477,421	
$\nu_3(\text{PO}_4)$	1059	1051	1103-1024		
$\nu_1(\text{PO}_4)$	989				
$\nu_4(\text{PO}_4)$	467-423	466	576		543
$\nu(\text{BO}_7)$					
$\nu_2(\text{PO}_4)$	370-357		482		
$\delta(\text{POP})$				365	

Titreşimler	H_3BO_3 (cm^{-1}) [110]	BO_2 (cm^{-1}) [110]	B_2O_3 (cm^{-1}) [110]	H_2O (cm^{-1}) [110]	CO_2 (cm^{-1}) [110]
ν_1	1060	994-1070	862	3450	1337
ν_2	668-648	505-502-464	--	1640	--
ν_3	1490-1428	2357-1322	--	3615	--
ν_4	545	--	--		--

EK: B

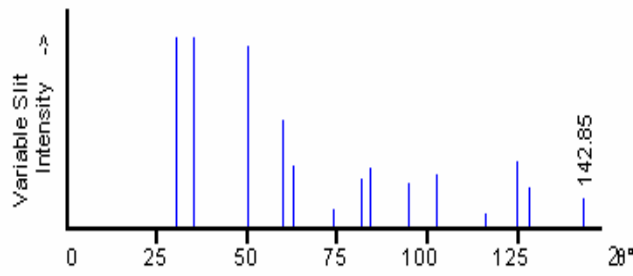
Referans JCPDS Kartları



PDF # 040664, Wavelength = 1.54056

04-0664 Quality: *
 CAS Number: 7447-41-8
 Molecular Weight: 42.39
 Volume[CD]: 135.77
 Dx: 2.074 Dm:
 S.G.: Fm3m (225)
 Cell Parameters:
 a 5.139 b c
 α β γ
 SS/FDM: F14=135(.0074, 14)
 I/cor:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp:

LiCl
 Lithium Chloride
 Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 62 (1953)

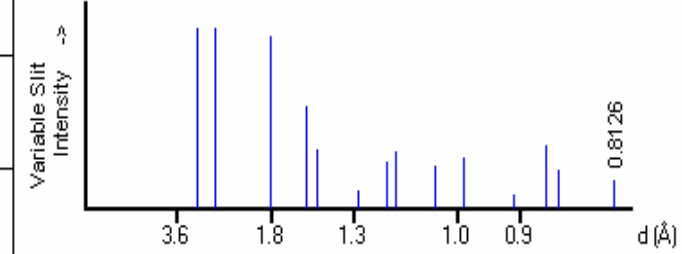


2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l
30.095	100	1	1	1	73.660	9	4	0	0	115.93	7	4	4	0
34.882	99	2	0	0	81.578	25	3	3	1	124.89	34	5	3	1
50.166	95	2	2	0	84.168	31	4	2	0	128.11	21	6	0	0
59.597	56	3	1	1	94.484	23	4	2	2	142.85	4	6	2	0
62.538	32	2	2	2	102.28	27	5	1	1					

PDF # 040664, Wavelength = 1.54056

04-0664 Quality: *
 CAS Number: 7447-41-8
 Molecular Weight: 42.39
 Volume[CD]: 135.77
 Dx: 2.074 Dm:
 S.G.: Fm3m (225)
 Cell Parameters:
 a 5.139 b c
 α β γ
 SS/FDM: F14=135(.0074, 14)
 I/cor:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp:

LiCl
 Lithium Chloride
 Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 62 (1953)

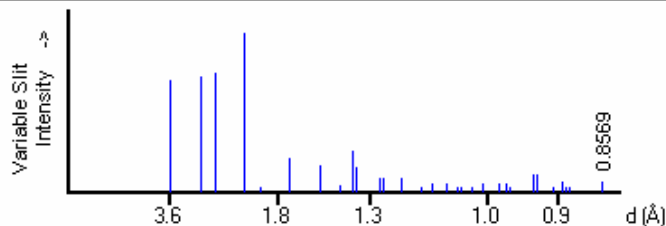


d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l
2.9670	100	1	1	1	1.2850	9	4	0	0	.90860	7	4	4	0
2.5700	99	2	0	0	1.1791	25	3	3	1	.86880	34	5	3	1
1.8170	95	2	2	0	1.1493	31	4	2	0	.85660	21	6	0	0
1.5500	56	3	1	1	1.0491	23	4	2	2	.81260	4	6	2	0
1.4840	32	2	2	2	.98920	27	5	1	1					

PDF # 080466, Wavelength = 1.54056

08-0466 Quality: I
 CAS Number: 7790-69-4
 Molecular Weight: 68.95
 Volume[CD]: 290.48
 Dx: 2.365 Dm: 2.380
 S.G.: $R\bar{3}c$ (167)
 Cell Parameters:
 a 4.692 b c 15.23
 α β γ
 SS/FOM: F30=10(0.055, 56)
 I/Cor:
 Rad: CuK α 1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp:

Li N O3
 Lithium Nitrate
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 7, 27 (1957)

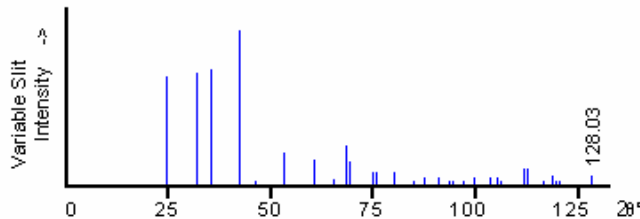


d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l
3.6000	70	0	1	2	1.2690	8	0	0	12	.98170	5	4	0	4
2.7900	72	1	0	4	1.2550	8	2	1	7	.96980	5	3	1	8
2.5400	74	0	0	6	1.1950	8	3	0	6	.96410	<3	2	2	9
2.1340	100	1	1	3	1.1440	<2	2	2	3	.93110	11	3	2	1
1.9680	3	2	0	2	1.1160	4	3	1	2	.92600	11	2	3	2
1.7250	20	0	1	8	1.0812	5	1	3	4	.90580	<3	1	3	10
1.5280	16	2	1	1	1.0587	<2	3	1	5	.89610	6	0	4	8
1.4250	4	2	1	4	1.0511	<2	0	1	14	.89150	<3	2	3	5
1.3730	26	1	1	9	1.0299	<2	1	2	11	.88670	<3	4	1	0
1.3550	15	3	0	0	1.0073	5	0	4	2	.85690	2	3	2	7

PDF # 080466, Wavelength = 1.54056

08-0466 Quality: I
 CAS Number: 7790-69-4
 Molecular Weight: 68.95
 Volume[CD]: 290.48
 Dx: 2.365 Dm: 2.380
 S.G.: $R\bar{3}c$ (167)
 Cell Parameters:
 a 4.692 b c 15.23
 α β γ
 SS/FOM: F30=10(0.055, 56)
 I/Cor:
 Rad: CuK α 1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp:

Li N O3
 Lithium Nitrate
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 7, 27 (1957)

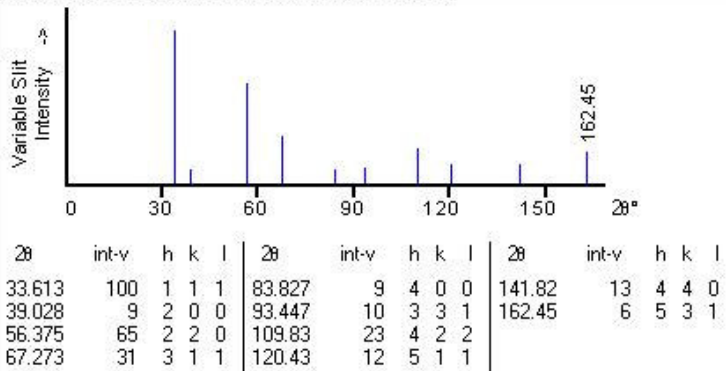


2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l
24.710	70	0	1	2	74.745	8	0	0	12	103.37	5	4	0	4
32.054	72	1	0	4	75.725	8	2	1	7	105.17	5	3	1	8
35.307	74	0	0	6	80.269	8	3	0	6	106.06	<3	2	2	9
42.318	100	1	1	3	84.648	<2	2	2	3	111.64	11	3	2	1
46.084	3	2	0	2	87.294	4	3	1	2	112.57	11	2	3	2
53.044	20	0	1	8	90.866	5	1	3	4	116.50	<3	1	3	10
60.545	16	2	1	1	93.366	<2	3	1	5	118.54	6	0	4	8
65.442	4	2	1	4	94.249	<2	0	1	14	119.54	<3	2	3	5
68.253	26	1	1	9	96.821	<2	1	2	11	120.61	<3	4	1	0
69.288	15	3	0	0	99.760	5	0	4	2	128.03	2	3	2	7

PDF # 120254, Wavelength = 1.54056

12-0254 Quality: I
 CAS Number: 12057-24-8
 Molecular Weight: 29.88
 Volume[CD]: 98.06
 Dx: 2.024 Dm:
 S.G.: Fm3m (225)
 Cell Parameters:
 a 4.611 b c
 α β γ
 SS/FDM: F10=44(.0190, 12)
 I/cor:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp:

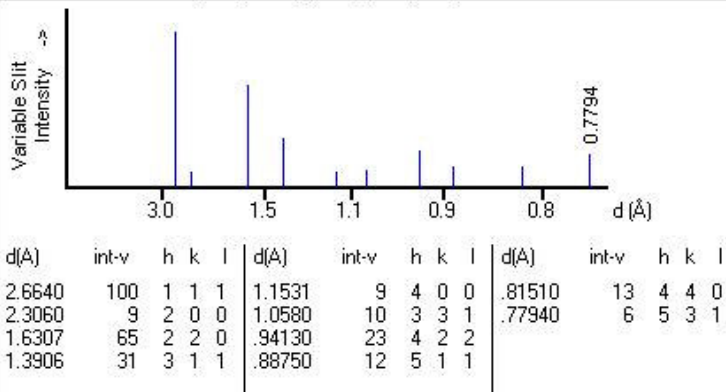
Li2O
 Lithium Oxide
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 1, 25 (1962)



PDF # 120254, Wavelength = 1.54056

12-0254 Quality: I
 CAS Number: 12057-24-8
 Molecular Weight: 29.88
 Volume[CD]: 98.06
 Dx: 2.024 Dm:
 S.G.: Fm3m (225)
 Cell Parameters:
 a 4.611 b c
 α β γ
 SS/FDM: F10=44(.0190, 12)
 I/cor:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp:

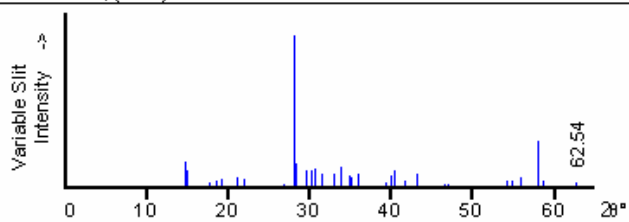
Li2O
 Lithium Oxide
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 1, 25 (1962)



PDF # 300199, Wavelength = 1.54056

30-0199 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 61.83
 Volume[CD]: 274.07
 Dx: 1.498 Dm: 1.460
 S.G.: $P\bar{1}$ (2)
 Cell Parameters:
 a 7.039 b 7.053 c 6.578
 α 92.58 β 101.17 γ 119.83
 SS/FDM: F30=13(.0193,122)
 I/cor: 2.00
 Rad: CuK α
 Lambda: 1.5418
 Filter:
 d-sp:
 Mineral Name:
 Sassolite, syn

B (O H)3
 Hydroxide Boron
 Ref: Wang, P., Polytechnic Institute of New York, Brooklyn, New York, USA, ICDD
 Grant-in-Aid, (1979)

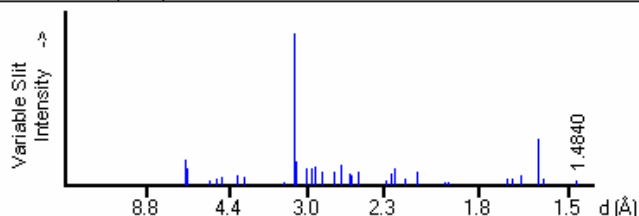


2 θ	int-v	h	k	l	2 θ	int-v	h	k	l	2 θ	int-v	h	k	l
14.629	16	0	1	0	30.580	11	0	$\bar{2}$	1	43.037	8	$\bar{1}$	3	1
14.978	11	1	0	0	31.474	8	$\bar{2}$	2	1	43.166	8	$\bar{2}$	$\bar{1}$	2
17.724	2	$\bar{1}$	0	1	32.877	8	1	$\bar{1}$	2	46.584	< 2	1	$\bar{1}$	3
18.508	4	0	$\bar{1}$	1	33.915	12	0	1	2	46.865	< 2	$\bar{2}$	0	2
19.279	4	$\bar{1}$	1	1	34.966	7	0	2	1	54.196	4	$\bar{4}$	1	1
21.085	6	1	$\bar{1}$	1	35.178	6	1	0	2	54.864	4	$\bar{4}$	3	0
21.873	5	0	1	1	35.891	8	$\bar{2}$	0	2	55.953	6	$\bar{1}$	0	4
26.881	< 1	$\bar{2}$	1	1	39.311	3	$\bar{1}$	$\bar{2}$	1	57.913	30	0	0	4
28.027	100	0	0	2	39.419	3	$\bar{3}$	1	1	58.559	4	$\bar{2}$	0	4
28.382	15	1	$\bar{2}$	1	39.929	7	1	2	0	62.538	< 1	$\bar{2}$	$\bar{1}$	4
29.474	11	0	$\bar{1}$	2	40.320	10	2	1	0					
30.199	11	2	0	0	41.623	3	2	$\bar{3}$	1					

PDF # 300199, Wavelength = 1.54056

30-0199 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 61.83
 Volume[CD]: 274.07
 Dx: 1.498 Dm: 1.460
 S.G.: $P\bar{1}$ (2)
 Cell Parameters:
 a 7.039 b 7.053 c 6.578
 α 92.58 β 101.17 γ 119.83
 SS/FDM: F30=13(.0193,122)
 I/cor: 2.00
 Rad: CuK α
 Lambda: 1.5418
 Filter:
 d-sp:
 Mineral Name:
 Sassolite, syn

B (O H)3
 Hydroxide Boron
 Ref: Wang, P., Polytechnic Institute of New York, Brooklyn, New York, USA, ICDD
 Grant-in-Aid, (1979)

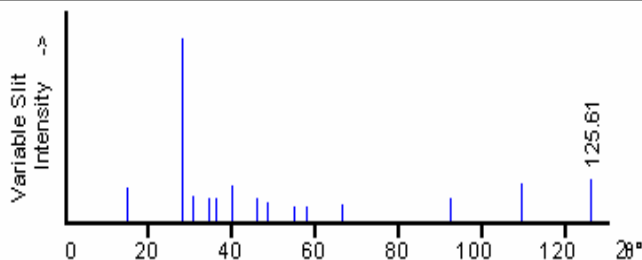


d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l
6.0500	16	0	1	0	2.9210	11	0	$\bar{2}$	1	2.1000	8	$\bar{1}$	3	1
5.9100	11	1	0	0	2.8400	8	$\bar{2}$	2	1	2.0940	8	$\bar{2}$	$\bar{1}$	2
5.0000	2	$\bar{1}$	0	1	2.7220	8	1	$\bar{1}$	2	1.9480	< 2	1	$\bar{1}$	3
4.7900	4	0	$\bar{1}$	1	2.6410	12	0	1	2	1.9370	< 2	$\bar{2}$	0	2
4.6000	4	$\bar{1}$	1	1	2.5640	7	0	2	1	1.6910	4	$\bar{4}$	1	1
4.2100	6	1	$\bar{1}$	1	2.5490	6	1	0	2	1.6720	4	$\bar{4}$	3	0
4.0600	5	0	1	1	2.5000	8	$\bar{2}$	0	2	1.6420	6	$\bar{1}$	0	4
3.3140	< 1	$\bar{2}$	1	1	2.2900	3	$\bar{1}$	$\bar{2}$	1	1.5910	30	0	0	4
3.1810	100	0	0	2	2.2840	3	$\bar{3}$	1	1	1.5750	4	$\bar{2}$	0	4
3.1420	15	1	$\bar{2}$	1	2.2560	7	1	2	0	1.4840	< 1	$\bar{2}$	$\bar{1}$	4
3.0280	11	0	$\bar{1}$	2	2.2350	10	2	1	0					
2.9570	11	2	0	0	2.1680	3	2	$\bar{3}$	1					

PDF # 060297, Wavelength = 1.54056

06-0297 Quality: 0
 CAS Number: 1303-86-2
 Molecular Weight: 69.62
 Volume[CD]: 1016.59
 Dx: 1.819 Dm: 1.805
 S.G.:
 Cell Parameters:
 a 10.05 b c
 α β γ
 SS/FOM: F11= 1 (0.223, 95)
 I/lor:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp: Debye-Scherrer

B2 03
 Boron Oxide
 Ref: Senkovits, Hawley, North American Aviation Incorporated, Downey, California, USA,
 Private Communication

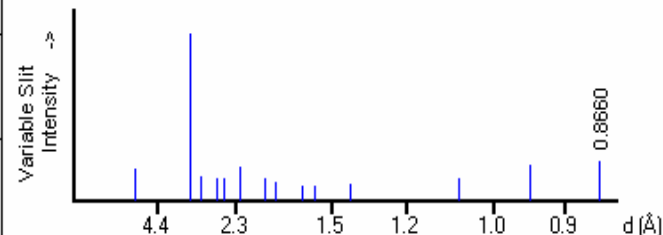


2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l
14.557	18				39.855	20	4	2	0	66.227	9	7	1	1
27.769	100	3	1	0	45.788	13	5	1	0	92.090	12	6	6	4
30.591	13	2	2	2	48.375	10	5	2	0	109.02	20	8	7	0
34.466	12				54.581	8	4	4	2	125.61	6			
36.040	13	4	0	0	57.557	8	6	2	0					

PDF # 060297, Wavelength = 1.54056

06-0297 Quality: 0
 CAS Number: 1303-86-2
 Molecular Weight: 69.62
 Volume[CD]: 1016.59
 Dx: 1.819 Dm: 1.805
 S.G.:
 Cell Parameters:
 a 10.05 b c
 α β γ
 SS/FOM: F11= 1 (0.223, 95)
 I/lor:
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.5405
 Filter: Ni
 d-sp: Debye-Scherrer

B2 03
 Boron Oxide
 Ref: Senkovits, Hawley, North American Aviation Incorporated, Downey, California, USA,
 Private Communication

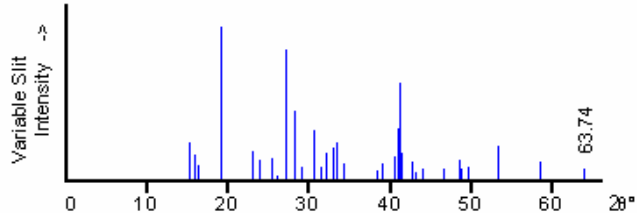


d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l
6.0800	18				2.2600	20	4	2	0	1.4100	9	7	1	1
3.2100	100	3	1	0	1.9800	13	5	1	0	1.0700	12	6	6	4
2.9200	13	2	2	2	1.8800	10	5	2	0	.94600	20	8	7	0
2.6000	12				1.6800	8	4	4	2	.86600	6			
2.4900	13	4	0	0	1.6000	8	6	2	0					

PDF # 251219, Wavelength = 1.54056

25-1219 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 291.03
 Volume[CD]: 1024.35
 Dx: 1.887 Dm:
 S.G.: 12/a (15)
 Cell Parameters:
 a 14.29 b 6.139 c 12.66
 α β 112.79 γ
 SS/FOM: F30=28(.0118, 92)
 I/lor:
 Rad: Cu
 Lambda: 1.540598
 Filter:
 d-sp:

ω -Co (N O3)2 · 6 H2 O
 Cobalt Nitrate Hydrate
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 12, 22 (1974)

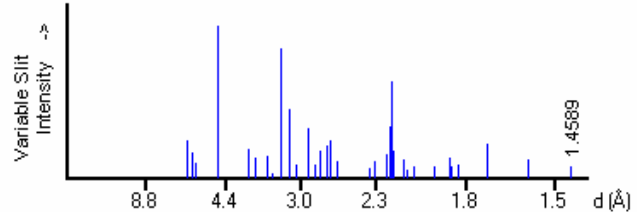


2 θ	int-v	h	k	l	2 θ	int-v	h	k	l	2 θ	int-v	h	k	l
15.158	24	0	0	2	30.612	32	0	0	4	41.324	17	0	1	5
15.898	16	2	0	2	31.509	8	1	2	1	42.759	11	0	2	4
16.280	9	0	1	1	32.160	17	2	2	0	43.058	4	2	0	6
19.191	100	2	1	1	32.951	20	0	2	2	43.931	7	4	0	6
22.998	18	2	1	1	33.305	24	2	2	2	46.661	7	0	0	6
23.953	12	2	0	2	34.263	11	4	1	1	48.402	12	2	1	5
25.361	13	4	0	2	38.421	6	2	1	5	48.734	7	2	2	4
26.002	3	2	1	3	38.957	10	4	2	2	49.669	8	6	0	2
27.122	84	0	1	3	40.452	15	4	1	5	53.177	21	4	1	7
28.217	44	2	0	4	40.951	34	2	2	4	58.372	12	4	0	8
29.091	8	0	2	0	41.068	63	6	0	0	63.739	2	0	0	8

PDF # 251219, Wavelength = 1.54056

25-1219 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 291.03
 Volume[CD]: 1024.35
 Dx: 1.887 Dm:
 S.G.: 12/a (15)
 Cell Parameters:
 a 14.29 b 6.139 c 12.66
 α β 112.79 γ
 SS/FOM: F30=28(.0118, 92)
 I/lor:
 Rad: Cu
 Lambda: 1.540598
 Filter:
 d-sp:

ω -Co (N O3)2 · 6 H2 O
 Cobalt Nitrate Hydrate
 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 12, 22 (1974)

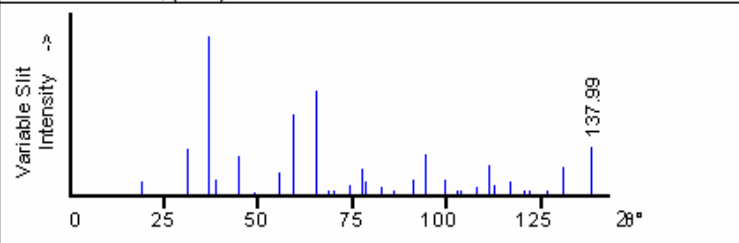


d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l
5.8400	24	0	0	2	2.9180	32	0	0	4	2.1830	17	0	1	5
5.5700	16	2	0	2	2.8370	8	1	2	1	2.1130	11	0	2	4
5.4400	9	0	1	1	2.7810	17	2	2	0	2.0990	4	2	0	6
4.6210	100	2	1	1	2.7160	20	0	2	2	2.0593	7	4	0	6
3.8640	18	2	1	1	2.6880	24	2	2	2	1.9450	7	0	0	6
3.7120	12	2	0	2	2.6150	11	4	1	1	1.8790	12	2	1	5
3.5090	13	4	0	2	2.3410	6	2	1	5	1.8670	7	2	2	4
3.4240	3	2	1	3	2.3100	10	4	2	2	1.8340	8	6	0	2
3.2850	84	0	1	3	2.2280	15	4	1	5	1.7210	21	4	1	7
3.1600	44	2	0	4	2.2020	34	2	2	4	1.5796	12	4	0	8
3.0670	8	0	2	0	2.1960	63	6	0	0	1.4589	2	0	0	8

PDF # 431003, Wavelength = 1.54056

43-1003 Quality: C
 CAS Number:
 Molecular Weight: 240.80
 Volume[CD]: 528.30
 Dx: 6.055 Dm:
 S.G.: Fd3m (227)
 Cell Parameters:
 a 8.084 b c
 α β γ
 SS/FOM: F30=317(.0032, 30)
 I/lor: 4.30
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.54056
 Filter:
 d-sp: calculated

Co3 O4
 Cobalt Oxide
 Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA,
 ICDD Grant-in-Aid, (1991)

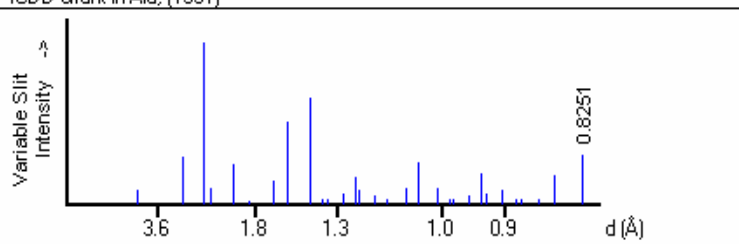


2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l
19.000	8	1	1	1	69.741	< 2	4	4	2	103.58	< 2	6	4	4
31.271	28	2	2	0	74.117	6	6	2	0	107.90	5	8	2	2
36.845	100	3	1	1	77.338	16	5	3	3	111.20	18	7	5	1
38.546	9	2	2	2	78.403	8	6	2	2	112.33	5	6	6	2
44.808	24	4	0	0	82.625	4	4	4	4	116.91	8	8	4	0
49.081	< 1	3	3	1	85.759	2	5	5	1	120.48	< 3	9	1	1
55.655	13	4	2	2	90.963	9	6	4	2	121.69	< 3	8	4	2
59.353	50	5	1	1	94.096	25	7	3	1	126.71	3	6	6	4
65.231	65	4	4	0	99.331	10	8	0	0	130.73	17	9	3	1
68.628	2	5	3	1	102.51	< 2	7	3	3	137.99	10	8	4	4

PDF # 431003, Wavelength = 1.54056

43-1003 Quality: C
 CAS Number:
 Molecular Weight: 240.80
 Volume[CD]: 528.30
 Dx: 6.055 Dm:
 S.G.: Fd3m (227)
 Cell Parameters:
 a 8.084 b c
 α β γ
 SS/FOM: F30=317(.0032, 30)
 I/lor: 4.30
 Rad: CuKα1
 Lambda: 1.54056
 Filter:
 d-sp: calculated

Co3 O4
 Cobalt Oxide
 Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA,
 ICDD Grant-in-Aid, (1991)



d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l
4.6670	8	1	1	1	1.3473	< 2	4	4	2	.98030	< 2	6	4	4
2.8580	28	2	2	0	1.2782	6	6	2	0	.95270	5	8	2	2
2.4374	100	3	1	1	1.2328	16	5	3	3	.93350	18	7	5	1
2.3337	9	2	2	2	1.2187	8	6	2	2	.92730	5	6	6	2
2.0210	24	4	0	0	1.1668	4	4	4	4	.90380	8	8	4	0
1.8546	< 1	3	3	1	1.1320	2	5	5	1	.88730	< 3	9	1	1
1.6501	13	4	2	2	1.0803	9	6	4	2	.88200	< 3	8	4	2
1.5558	50	5	1	1	1.0524	25	7	3	1	.86180	3	6	6	4
1.4291	65	4	4	0	1.0105	10	8	0	0	.84740	17	9	3	1
1.3664	2	5	3	1	.98760	< 2	7	3	3	.82510	10	8	4	4

81-1149

Li((OH)2B5O7)

Lithium Boron Hydroxide

Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated 1/Cor.: 0.62

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)

Ref: Cardenas, A et al., Acta Crystallogr., Sec. C., 49, 645 (1993)

Sys.: Monoclinic

S.G.: P2₁/a (14)

a: 13.576(3) b: 9.077(4) c: 5.543(4) A: 1.4956 C: 0.6107

 α : β : 91.470(1) γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.014

Dm:

Peak height intensity, R-factor: 0.049, PSC: mP68, Mwt: 207.00, Volume[CD]: 682.84.

Wavelength= 1.54060

C

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
11.720	10	1	1	0	28.795	975	2	2	1
13.036	110	2	0	0	30.240	7	1	3	0
15.982	26	0	0	1	30.515	99	4	0	1
16.296	31	2	1	0	31.238	18	4	0	1
18.747	355	0	1	1	31.986	24	3	2	1
19.544	192	0	2	0	32.103	57	4	1	1
19.727	502	1	1	1	32.285	24	0	0	2
20.000	166	1	1	1	32.371	21	2	3	0
20.414	44	2	0	1	32.508	130	3	2	1
20.619	151	1	2	0	32.794	9	4	1	1
20.939	196	2	0	1	32.934	23	4	2	0
21.935	182	3	1	0	33.724	205	0	3	1
22.662	155	2	1	1	33.799	132	0	1	2
23.139	26	2	1	1	34.292	59	1	1	2
23.564	32	2	2	0	34.292	1	1	3	1
25.346	8	0	2	1	34.466	36	5	1	0
26.300	999*	4	0	0	34.466	1	3	1	1
26.300		1	2	1	34.620	40	1	1	2
26.952	5	3	1	1	34.620	2	0	2	2
27.560	7	3	1	1	35.671	6	3	3	0
27.822	30	3	2	0	36.054	2	2	1	2
28.054	5	4	1	0	36.141	2	2	3	1
28.408	69	2	2	1	36.455	21	2	3	1

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
36.455		4	2	1	48.561	22	3	3	2	56.489	54	3	4	2	64.229	2	6	0	3
36.680	49	2	1	2	48.561		5	1	2	56.927	9	6	2	2	64.394	3	3	5	2
37.117	18	4	2	1	49.296	15	3	3	2	56.927	9	3	5	1	64.394	3	8	1	2
38.021	79	0	2	2	49.296		0	0	3	57.055	9	4	1	3	64.586	2	4	3	3
38.572	9	5	1	1	50.326	10	6	3	0	57.055		3	2	3	64.945	19	3	6	0
38.572		5	2	0	50.326		0	1	3	57.259	7	8	1	1	64.945		3	5	2
38.934	3	3	1	2	50.439	19	7	1	1	57.259		3	5	1	65.160	15	9	2	0
39.090	4	3	3	1	50.594	13	5	2	2	57.480	6	6	4	0	65.160	15	8	0	2
39.529	32	3	3	1	50.674	21	1	1	3	57.480		4	5	0	65.249	7	2	6	1
39.687	20	0	4	0	50.674		1	5	0	58.044	7	8	2	0	65.312	7	9	1	1
39.812	22	3	1	2	50.858	14	2	0	3	58.044		3	2	3	65.312		1	4	3
39.812		6	0	0	50.858		4	4	1	58.122	7	8	1	1	65.453	3	2	6	1
39.890	20	4	3	0	51.033	8	1	1	3	58.222	7	7	1	2	65.614	4	8	3	1
40.070	27	2	2	2	51.195	5	7	2	0	58.336	18	4	1	3	65.614		1	4	3
40.644	38	2	2	2	51.349	11	4	4	1	58.498	16	0	3	3					
41.093	40	6	1	0	51.573	16	2	0	3	58.498		7	3	1					
41.514	32	4	0	2	51.745	16	4	3	2	58.779	19	1	3	3					
41.946	11	2	4	0	51.745		5	2	2	58.779		4	4	2					
42.387	23	5	2	1	51.915	26	2	1	3	59.314	1	7	3	1					
42.745	101	4	1	2	52.110	15	0	4	2	59.643	14	4	4	2					
42.745	101	6	0	1	52.110		2	5	0	59.748	9	6	4	1					
43.038	24	0	4	1	52.500	13	6	1	2	59.907	13	4	5	1					
43.509	70	1	4	1	52.500		5	4	0	59.907	13	4	2	3					
43.509	70	6	0	1	52.635	28	1	4	2	60.334	1	4	5	1					
43.644	43	1	4	1	52.635	28	4	3	2	60.535	4	2	3	3					
43.827	20	4	1	2	52.798	28	6	3	1	60.737	6	5	1	3					
43.958	13	6	1	1	53.558	9	1	5	1	60.967	3	0	5	2					
44.294	46	0	3	2	53.558	9	7	2	1	60.994	2	8	2	1					
44.730	58	6	2	0	53.671	6	2	4	2	61.218	11	0	6	0					
44.730	58	6	1	1	53.806	5	1	2	3	61.218	11	1	5	2					
44.822	36	5	3	0	54.052	46	8	0	0	61.390	6	5	5	0					
44.951	49	1	3	2	54.052		3	1	3	61.494	4	1	5	2					
45.030	35	2	4	1	54.131	32	2	4	2	61.699	2	1	6	0					
45.291	29	2	4	1	54.131		1	2	3	61.699		6	3	2					
46.113	35	2	3	2	54.383	11	7	2	1	61.847	3	3	3	3					
46.277	28	4	2	2	54.383		3	5	0	62.433	2	2	5	2					
46.626	2	2	3	2	54.752	3	2	5	1	62.433		5	4	2					
47.295	23	4	2	2	54.997	25	5	4	1	62.565	2	7	2	2					
47.295		5	1	2	54.997	25	2	2	3	62.851	9	2	5	2					
47.418	29	6	2	1	55.559	13	5	4	1	62.851	9	2	6	0					
47.520	33	3	4	1	55.559		6	2	2	63.010	5	7	4	0					
47.520		5	3	1	55.673	9	2	2	3	63.513	1	8	0	2					
47.896	15	3	4	1	55.673		5	3	2	63.513	1	5	4	2					
47.896		7	1	0	55.818	4	3	4	2	63.716	1	0	6	1					
48.206	15	5	3	1	56.029	2	4	0	3	64.075	3	1	6	1					
48.206	15	4	4	0	56.257	3	8	0	1	64.075		5	5	1					

81-1149

Wavelength= 1.54060

C

Li((OH)2B5O7)

Lithium Boron Hydroxide

Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/leor.: 0.62

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)

Ref: Cardenas, A et al., Acta Crystallogr., Sec. C., 49, 645 (1993)

Sys.: Monoclinic

S.G.: P2 $_1$ /a (14)

a: 13.576(3) b: 9.077(4) c: 5.543(4) A: 1.4956 C: 0.6107

 α : β : 91.470(1) γ : Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 2.014 Dm:

Peak height intensity, R-factor: 0.049, PSC: mP68, Mwt: 207.00, Volume[CD]: 682.84.

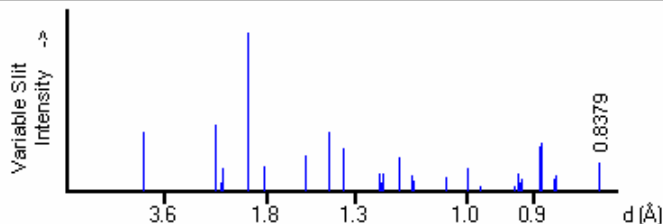
d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
7.5449	10	1	1	0	3.0979	975	2	2	1
6.7857	110	2	0	0	2.9531	7	1	3	0
5.5411	26	0	0	1	2.9271	99	4	0	1
5.4349	31	2	1	0	2.8610	18	4	0	1
4.7295	355	0	1	1	2.7958	24	3	2	1
4.5385	192	0	2	0	2.7859	57	4	1	1
4.4968	502	1	1	1	2.7705	24	0	0	2
4.4360	166	1	1	1	2.7634	21	2	3	0
4.3469	44	2	0	1	2.7521	130	3	2	1
4.3042	151	1	2	0	2.7287	9	4	1	1
4.2390	196	2	0	1	2.7174	23	4	2	0
4.0488	182	3	1	0	2.6555	205	0	3	1
3.9205	155	2	1	1	2.6499	132	0	1	2
3.8408	26	2	1	1	2.6128	59	1	1	2
3.7725	32	2	2	0	2.6128	1	3	1	1
3.5111	8	0	2	1	2.6001	36	5	1	0
3.3858	999*	4	0	0	2.6001	1	3	1	1
3.3858	*	1	2	1	2.5888	40	1	1	2
3.3055	5	3	1	1	2.5888	2	0	2	2
3.2339	7	3	1	1	2.5150	6	3	3	0
3.2040	30	3	2	0	2.4891	2	2	1	2
3.1781	5	4	1	0	2.4833	2	2	3	1
3.1393	69	2	2	1	2.4627	21	2	3	1

d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
2.4627		4	2	1	1.8732	22	3	3	2	1.6277	54	3	4	2	1.4489	2	6	0	3
2.4480	49	2	1	2	1.8732		5	1	2	1.6162	9	6	2	2	1.4456	3	3	5	2
2.4202	18	4	2	1	1.8470	15	3	3	2	1.6162	9	3	5	1	1.4456	3	8	1	2
2.3647	79	0	2	2	1.8470		0	0	3	1.6129	9	4	1	3	1.4418	2	4	3	3
2.3322	9	5	1	1	1.8116	10	6	3	0	1.6129		3	2	3	1.4347	19	3	6	0
2.3322		5	2	0	1.8116		0	1	3	1.6076	7	8	1	1	1.4347		3	5	2
2.3113	3	3	1	2	1.8078	19	7	1	1	1.6076		3	5	1	1.4305	15	9	2	0
2.3025	4	3	3	1	1.8026	13	5	2	2	1.6020	6	6	4	0	1.4305	15	8	0	2
2.2779	32	3	3	1	1.8000	21	1	1	3	1.6020		4	5	0	1.4287	7	2	6	1
2.2692	20	0	4	0	1.8000		1	5	0	1.5877	7	8	2	0	1.4275	7	9	1	1
2.2624	22	3	1	2	1.7939	14	2	0	3	1.5877		3	2	3	1.4275		1	4	3
2.2624		6	0	0	1.7939		4	4	1	1.5858	7	8	1	1	1.4248	3	2	6	1
2.2581	20	4	3	0	1.7882	8	1	1	3	1.5833	7	7	1	2	1.4217	4	8	3	1
2.2484	27	2	2	2	1.7829	5	7	2	0	1.5805	18	4	1	3	1.4217		1	4	3
2.2180	38	2	2	2	1.7779	11	4	4	1	1.5765	16	0	3	3					
2.1948	40	6	1	0	1.7707	16	2	0	3	1.5765		7	3	1					
2.1734	32	4	0	2	1.7652	16	4	3	2	1.5696	19	1	3	3					
2.1521	11	2	4	0	1.7652		5	2	2	1.5696		4	4	2					
2.1307	23	5	2	1	1.7598	26	2	1	3	1.5567	1	7	3	1					
2.1137	101	4	1	2	1.7537	15	0	4	2	1.5489	14	4	4	2					
2.1137	101	6	0	1	1.7537		2	5	0	1.5464	9	6	4	1					
2.0999	24	0	4	1	1.7416	13	6	1	2	1.5427	13	4	5	1					
2.0783	70	1	4	1	1.7416		5	4	0	1.5427	13	4	2	3					
2.0783	70	6	0	1	1.7374	28	1	4	2	1.5328	1	4	5	1					
2.0722	43	1	4	1	1.7374	28	4	3	2	1.5282	4	2	3	3					
2.0640	20	4	1	2	1.7324	28	6	3	1	1.5236	6	5	1	3					
2.0581	13	6	1	1	1.7096	9	1	5	1	1.5184	3	0	5	2					
2.0433	46	0	3	2	1.7096	9	7	2	1	1.5178	2	8	2	1					
2.0244	58	6	2	0	1.7063	6	2	4	2	1.5128	11	0	6	0					
2.0244	58	6	1	1	1.7024	5	1	2	3	1.5128	11	1	5	2					
2.0204	36	5	3	0	1.6952	46	8	0	0	1.5090	6	5	5	0					
2.0149	49	1	3	2	1.6952		3	1	3	1.5067	4	1	5	2					
2.0116	35	2	4	1	1.6929	32	2	4	2	1.5021	2	1	6	0					
2.0006	29	2	4	1	1.6929		1	2	3	1.5021		6	3	2					
1.9668	35	2	3	2	1.6856	11	7	2	1	1.4989	3	3	3	3					
1.9602	28	4	2	2	1.6856		3	5	0	1.4862	2	2	5	2					
1.9464	2	2	3	2	1.6751	3	2	5	1	1.4862		5	4	2					
1.9204	23	4	2	2	1.6683	25	5	4	1	1.4834	2	7	2	2					
1.9204		5	1	2	1.6683	25	2	2	3	1.4774	9	2	5	2					
1.9157	29	6	2	1	1.6527	13	5	4	1	1.4774	9	2	6	0					
1.9118	33	3	4	1	1.6527		6	2	2	1.4740	5	7	4	0					
1.9118		5	3	1	1.6496	9	2	2	3	1.4635	1	8	0	2					
1.8977	15	3	4	1	1.6496		5	3	2	1.4635	1	5	4	2					
1.8977		7	1	0	1.6456	4	3	4	2	1.4594	1	0	6	1					
1.8862	15	5	3	1	1.6400	2	4	0	3	1.4521	3	1	6	1					
1.8862	15	4	4	0	1.6339	3	8	0	1	1.4521		5	5	1					

PDF # 440145, Wavelength = 1.54056

44-0145 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 97.87
 Volume[CD]: 95.92
 Dx: 5.083 Dm:
 S.G.: $R\bar{3}m$ (166)
 Cell Parameters:
 a 2.823 b c 13.89
 α β γ
 SS/FOM: F30=326(.0031, 30)
 I/lor:
 Rad: CuK α 1
 Lambda: 1.54056
 Filter: Graph
 d-sp: diffractometer

Li Co O2
 Lithium Cobalt Oxide
 Ref: Liles, D., Gummow, R., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa, Private Communication

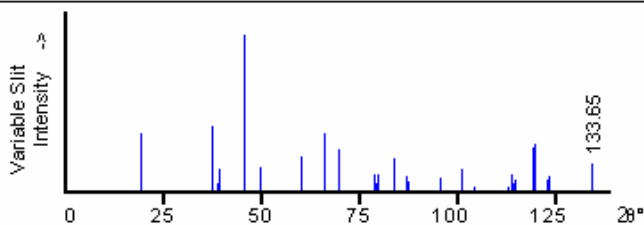


d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l	d(Å)	int-v	h	k	l
4.6300	36	0	0	3	1.2180	10	0	2	1	.97910	2	1	0	13
2.4080	41	1	0	1	1.2078	5	1	0	10	.92610	2	0	0	15
2.3150	4	0	0	6	1.2054	10	1	1	6	.92220	11	2	1	1
2.3070	14	0	1	2	1.2042	5	2	0	2	.91940	4	0	1	14
1.9994	100	1	0	4	1.1575	7	0	0	12	.91780	4	0	2	10
1.8356	15	0	1	5	1.1533	21	0	2	4	.91620	7	1	2	2
1.5434	4	0	0	9	1.1220	9	0	1	11	.89520	27	1	1	12
1.5409	22	1	0	7	1.1191	5	2	0	5	.89320	29	2	1	4
1.4157	35	0	1	8	1.0417	8	1	1	9	.87840	7	2	0	11
1.4118	37	1	1	0	1.0409	8	0	2	7	.87700	9	1	2	5
1.3504	27	1	1	3	.99970	14	2	0	8	.83790	7	2	1	7

PDF # 440145, Wavelength = 1.54056

44-0145 Quality: *
 CAS Number:
 Molecular Weight: 97.87
 Volume[CD]: 95.92
 Dx: 5.083 Dm:
 S.G.: $R\bar{3}m$ (166)
 Cell Parameters:
 a 2.823 b c 13.89
 α β γ
 SS/FOM: F30=326(.0031, 30)
 I/lor:
 Rad: CuK α 1
 Lambda: 1.54056
 Filter: Graph
 d-sp: diffractometer

Li Co O2
 Lithium Cobalt Oxide
 Ref: Liles, D., Gummow, R., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa, Private Communication



2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l	2θ	int-v	h	k	l
19.153	36	0	0	3	78.457	10	0	2	1	103.76	2	1	0	13
37.312	41	1	0	1	79.249	5	1	0	10	112.55	2	0	0	15
38.870	4	0	0	6	79.438	10	1	1	6	113.28	11	2	1	1
39.010	14	0	1	2	79.533	5	2	0	2	113.81	4	0	1	14
45.319	100	1	0	4	83.437	7	0	0	12	114.12	4	0	2	10
49.623	15	0	1	5	83.809	21	0	2	4	114.43	7	1	2	2
59.878	4	0	0	9	86.711	9	0	1	11	118.73	27	1	1	12
59.985	22	1	0	7	86.992	5	2	0	5	119.17	29	2	1	4
65.926	35	0	1	8	95.368	8	1	1	9	122.54	7	2	0	11
66.132	37	1	1	0	95.465	8	0	2	7	122.87	9	1	2	5
69.557	27	1	1	3	100.80	14	2	0	8	133.64	7	2	1	7

5. KAYNAKÇA

- [1] Taşçioğlu, S., Bor ve Silisyum Kimyası, Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Marmara Üniversitesi Yayın No:515, Fen Edebiyat Fakültesi Yayın No: 27, İstanbul.
- [2] Greenwood, N.N., Comphrehensive Inorganic Chemistry, Vol.1, Chap. 11, Boron, Pergamon Press, Oxford, (1973), 327.
- [3] Matkovich, V.I., “Boron and Refractory Borides, Springer-Verlag”, Berlin, (1977), 656.
- [4] Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry, Boron Supplement, Vol.2, Elemental Boron, Boron Carbides, (1981), 242.
- [5] ETİBOR A.Ş. web sitesi, (<http://www.etiholding.gov.tr>).
- [6] Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T., Köroğlu, J., Savaşçı, T. ve Tolun, R., “Akışkan Yatakta Bor Oksit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi”, Rapor No:KM 323, Tübitak Araştırma Merkezi, (1998).
- [7] Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, , Smith, R., Boric Oxide, “Boric Acid and Borates”, Vol.1, No: 4, (1990).
- [8] <http://www.kimyaevi.org/elementler/lityum/fiziksel.asp>
- [9] <http://www.kimyaevi.org/elementler/lityum/kimyasal.asp>
- [10] <http://www.kimyaevi.org/elementler/lityum/alan.asp>
- [11] <http://www.kimyaevi.org/elementler/lityum/reaksiyon.asp>
- [12] Pushcharovsky, D.Y., Gobetchia, E.R., Pasero, M., Merlino, S., Dimitrova, O.V., *Journal of Alloys and Compounds*, (2002), 339, 70-75.
- [13] Ahman, A., Svensson, G., Grins, J., *Acta Chem. Scand.*, (1997), 51, 1045.
- [14] He., M., Chen, X.L., Gramlich, V., Baerlocher, Ch., Zhou, T., Hu, B.Q., *Journal of Solid State Chemistry*, (2002), 163, 369-376.
- [15] Chen, C., Wu, B., Jiang, A., You, G., *Sci. Sinica B*, (1985), 28, 235.
- [16] Chen, C., Wu, Y., Jiang, A., Wu, B., You, G., Li, R., Lin, S., *Journal of Optical Soc. Am. B*, (1989), 6, 616.
- [17] Wu, Y., Sasaki, T., Nakai S., Yokotani, A., Tang, H., Chen, C., *Appl. Phys. Lett.*, (1993), 62, 2614.
- [18] Chen, C., Wang, Y., Wu, B., Wu, K., Zeng, W., Yu, L., *Nature*, (1995), 373, 322.
- [19] Hu, Z., Higashiyama, T., Yoshimura, M., Mori, Y., *Z. Kristallogr.*, (1999), 214, 433.

- [20] Özdemir Z., Özbayoğlu G., Kızılyallı M., Yılmaz A., “Synthesis and Characterization of Lithium Triborate” *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 321-327. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, (2005), 38, p.321-327.
- [21] Burukhin, A., Brylev O., Hany, P., Churagulov B. R., “Hydrothermal synthesis of LiCoO_2 for lithium rechargeable batteries”, *Solid state ionics*, (2002), 151, 259-263.
- [22] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., “Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide”, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2002), 27, 1029-1034.
- [23] Rao, K.J., Vaidyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P.A., *Chem. Mater.*, (1999), 11, 882-895,.
- [24] Byrappa, K., *Progress in Crystal Growth and Characterization Materials*, Pergamon Press, Frankfurt, Vol. 21, (1991).
- [25] Cullity, B. D., (Çeviri Prof. Dr. Ali Sümer), “X-Işınları Difraksiyonu”, İTÜ, (1966).
- [26] Hong, H.Y., *Mater. Res. Bull.*, (1976), 11, 173.
- [27] Hangman, L., Kierkegaard, P. *Acta Chem. Scand.*, (1968), 22, 1822.
- [28] Baykal, A., Kızılyallı, M., Gözel, G., Kniep, R., *Cryst. Res. Tech.*, (2000), 247-254.
- [29] Hauf, C., Yılmaz, A., Kızılyallı, M., Kniep, R., *J. Solid State Chem.*, (1998), 140, 154-156.
- [30] Cardenas, A., Solans, J., Byrappa, K., Shekar, K. V. K., Structure of Lithium Catena-Poly[3,4-dihydroxopentaborate-1:5- μ -oxo], *Acta Cryst.*, (1993), C49, 645-647.
- [31] Kurtulus, F., Güler, H., “A Simple Microwave-Assisted Route to Prepare Black Cobalt, Co_3O_4 ”, *Inorganic Materials*, (2005), Volume 41, Number 5, 483-485.
- [32] Kojima, Y; Suzuki, K; Fukumoto, K; Kawai, Y; Kimbara, M; Nakanishi, H; Matsumoto, S, “Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride”, *Journal of Power Sources*, (2004), 125 (1): 22-26.
- [33] Kojima, Y., Suzuki, K., Kawai, Y., “Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on LiCoO_2 ”, Toyota Central R&D Labs., Inc., Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi, (2005), 480-1192.
- [34] Krishnan, P., Lee, W.Y., Kim, C.S., “PtRu- LiCoO_2 an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions”, *Journal of Power Sources*, (2005), Vol.143, No.1-2, 17-23.
- [35] Yang, T.H., Krishnan, P., Lee, W.Y., Kim, C.S., “Hydrogen Generation from Sodium Borohydride”, Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, Istanbul, Turkey, (2005).