

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEMİR ORTOBORAT'IN SENTEZİ
VE
KARAKTERİZASYONU

Engin MEYDAN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih:12/07/2012

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ENGİN MEYDAN tarafından DOÇ. DR. ÖMER FARUK ÖZTÜRK yönetiminde hazırlanan “DEMİR ORTOBORAT’IN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

Danışman

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Çetin KANTAR

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 12 / 07 / 2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Engin MEYDAN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince benden desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden her zaman faydalandığım, üzerimde büyük emeği olan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ürünün karakterizasyonu çalışmalarında yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanları Sayın Doç. Dr. Ahmet Nedim AY'a ve Sayın Araş. Gör. Halil ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Manyetizasyon ölçümlerinde yardımcı olan Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği öğretim elemanları Sayın Doç. Dr. ŞadanÖZCAN'a ve Sayın Araş. Gör. M. Burak KAYNAR'a teşekkür ederim.

Öğrencilik hayatım boyunca, her zaman ve her durumda yanımda olup bana destek veren, bugünlere gelmemde büyük emek ve çaba sarf eden aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Engin MEYDAN

SİMGELER VE KISALTMALAR

PXRD	Toz X ışını Kırınımı
FT – IR	Kızılötesi Spektrumu
UV – VIS – NIR	Görünür Bölge Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA /DTA	Termogravimetrik Analiz
VSM	Manyetizasyon Analizi
Å	Angstrom
XRF	X-Ray Floresan
ICDD	Uluslararası Veri Kırınımı Merkezi
cm	Santimetre
g	Gram
°C	Santigrat derece
%	Yüzde
Δ	Trigonal (üçgen) Boron
T	Tetragonal (dörtgen) Boron

ÖZET

DEMİR ORTOBORAT'IN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Engin MEYDAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

12/07/2012, 39

Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanan bu çalışmada; değişik başlatıcılarla hazırlanan demir ortoborat örneğinin yapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen ürünün yapısal özellikleri PXRD, FT-IR, UV-VIS-NIR, SEM yöntemleri ile, ısısal kararlılıkları TGA/DTA tekniği ile ve manyetik özellikleri Titreşim Örnek Manyotometre (VSM) tekniği ile incelenmiştir.

Demir kaynağı olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; bor kaynağı olarak H_3BO_3 ve B_2O_3 kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık Katı Hal yöntemi uygulanarak, Fe:B=1:3 mol oranında çalışılmıştır. En yüksek saflıktaki demir ortoborat (Fe_3BO_6), klasik katı hal yöntemi ile demir(III) sülfat ve borik asit başlatıcılarından elde edilmiştir. Ortorombik kristal sisteme (Norberjit tipi) sahip olan Fe_3BO_6 'ın hücre parametrelerinin $a=10.048$ (2) Å, $b=8.531$ (2) Å, $c=4.466$ (1) Å değerlerinde bulunduğu ICDD veri tabanından tespit edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Demir Borat, Yüksek Sıcaklık Sentezi, Katı Hal Reaksiyonları, Bor Kimyası

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON ORTHOBORATE

Engin MEYDAN

ÇanakkaleOnsekiz Mart University

Graduate School

Chemistry Science Thesis, Master of Science

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Ömer Faruk ÖZTÜRK

12/07/2012, 39

Using the structural properties of iron orthoborate sample prepared using different precursors was comparatively investigated. The structural properties of the product was characterized by PXRD, FT-IR, UV-VIS-NIR, SEM, methods and thermal stabilities were analyzed by TGA/DTA technique and magnetic properties of product were investigated by Vibrating Sample Magnetometer (VSM) technique.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was used as iron source H_3BO_3 and B_2O_3 were used as boron sources. High Temperature Solid State Synthesis method was applied with Fe:B=1:3 mole ratio. High purity iron orthoborate (Fe_3BO_6) was obtained from iron(III) sulfate and boric acid precursors by high temperature solid state synthesis. Fe_3BO_6 was orthorhombic crystal system (Norbergite type) and cell parameters were determined $a=10.048$ (2) Å, $b=8.531$ (2) Å, $c=4.466$ (1) Å values from ICDD data base.

Keywords: Ironborate, High Temperature Synthesis, Solid State Reactions, Boron Chemistry

İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
1.1. Geçiş Metal Boratlar	10
1.2. Geçiş Metal Boratların Sentezi.....	10
1.3.Metal Boratların Fiziksel ve Katalitik Özellikleri.....	11
1.4.Boratların Optik Özellikleri.....	11
1.5.Boratların Manyetik Özellikleri.....	12
1.5.1Maddelerin Manyetizmaları	12
1.5.2. Geçiş Metal Boratlarında Manyetizasyon	19
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1.Kullanılan Araç ve Gereçler	23
3.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler	24
3.3.Yöntem	24
3.3.1.Katı Hal Sentezi	24
3.4.Deneysel Kısım	25

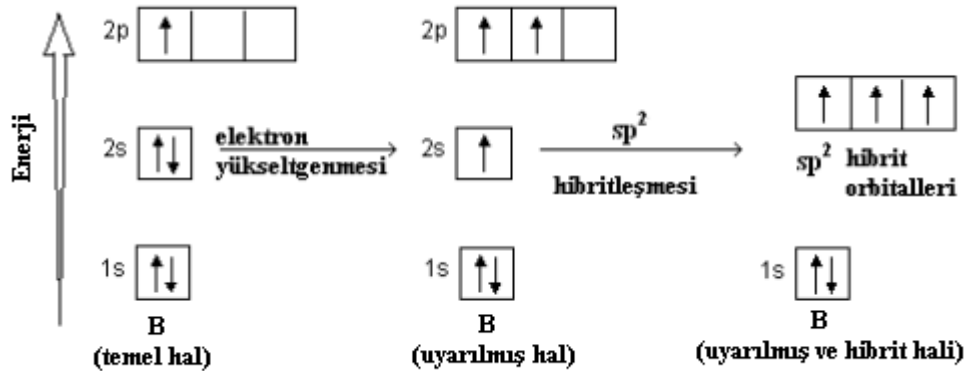
3.4.1.Deney 1	25
3.4.2.Deney 2	25
3.4.3.Deney 3	26
3.4.4.Deney 4	26
3.4.5.Deney 5	26
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	27
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR	37
Çizelgeler Listesi	I
Şekiller Listesi	II
Özgeçmiş	IV

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Bor elementi ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından keşfedilmiştir. Biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa- ve beta-rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa-rombohedral 1200°C'nin üzerinde bozulur ve 1500°C'de beta-rombohedral formuna dönüşür. Amorf form yaklaşık 1000°C'nin üzerinde beta-rombohedral dönüşürken her türlü saf borun erime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristallendirildiğinde beta-rombohedral formuna dönüştüğü gözlemlenir.

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ şeklindedir (Şekil 1.1).

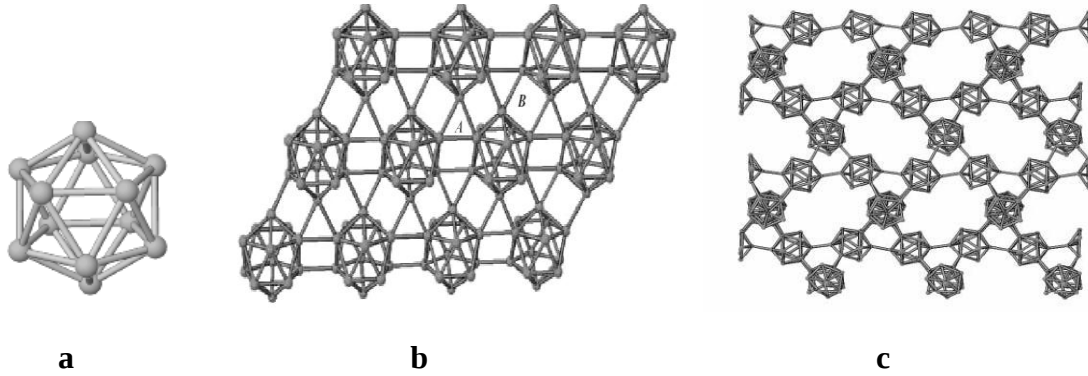


Şekil 1.1. Bor'un sp^2 hibritleşmesi

Bor elementi ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B , ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B 'dir. Bu izotopların doğada bulunma oranları sırasıyla % 19.1- %20.3 ve % 79.7 - %80.9'dir. ^{10}B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliğine sahiptir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir.

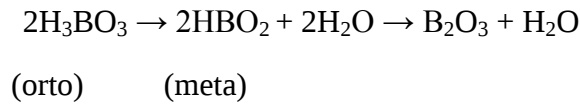
Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve elmas kadar serttir.

Borun birçok allotropu olmasına rağmen en çok 5 allotropu bilinir. Bunlar amorf bor, β 12 ikosahedronlarından oluşan α -rombohedral bor, β -tetragonal bor ve α -tetragonal bor'dur (Şekil 1.2).



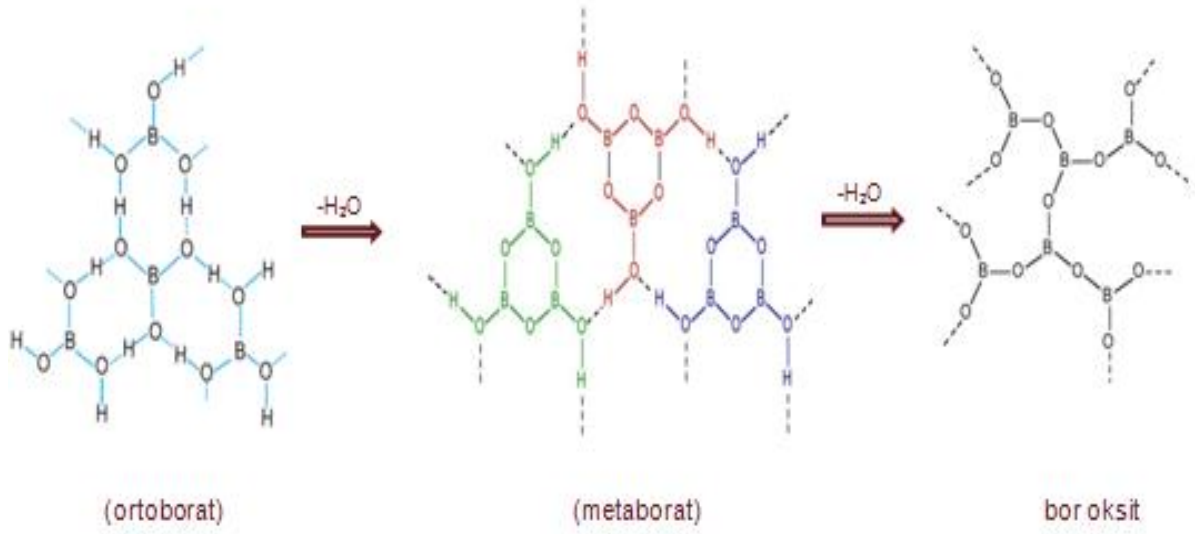
Şekil 1. 2 a) β -12 İkosahedron Yapısı, b) α -Rombohedral Bor Kristali Tek Tabaka Yapısı, c) β -12-İkosahedron Zincirinin İç içe Geçtiği β -Tetragonal Bor Türü

Bor elementi doğada oksijen ve diğer elementlerle birleşerek borik asit veya borat olarak adlandırılan anorganik tuzlar halinde bulunurlar. Doğada yüzden fazla minerali ve değişik amaçlarla kullanılan çok sayıda bileşiği vardır. Borun temel oksit bileşiği olan B_2O_3 (Bor oksit), H_3BO_3 'ün (Borik asit) yüksek sıcaklıkta bozunmasıyla elde edilir.



H_3BO_3 kristal yapısı düzlemsel sıralı BO_3 'lerin asimetrik H bağlarıyla bağlanmasından oluşur. Borik asit ısıtmaya başlayınca su uzaklaşır. Halka şeklinde B ve O bağları oluşur ve bora OH bağlanarak HBO_2 yapısı meydana gelir. HBO_2 polimorfik yapıya sahiptir. Isıtmaya devam edilirse bora bağlanan OH'lar uzaklaşır ve tamamıyla susuzlaşmış

B_2O_3 yapısı Şekil 1.3 'de gösterildiği gibi meydana gelir (Stock, 1957; Nemodruk ve ark., 1969; Joo, 2000).



Şekil 1.3. Borik Asidin Susuzlaştırma İşleminde Moleküler Değişimi

Oksijen içeren bor bileşiklerinin doğal minerallerde yaygın olarak bulunmasından dolayı, bugünkü koşullarda en çok üretilen ve tüketilen bileşikler oksijenli bor bileşikleridir. Bunlar arasında ticari bakımdan en önemlisi sodyum tetraborat (boraks) penta hidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) bileşiğidir. Bu bileşik büyük miktarlarda yalıtım fiberleri üretiminde kullanılmaktadır. Sodyum tetra borat dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) boru bir diğer önemli bileşiği olup deterjan sektöründe yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Bazı önemli bor mineralleri Çizelge 1. 1.'de verilmiştir. Bor bileşikleri mekanik, kimyasal ve termal bakımdan dayanıklı borosilikat camların üretiminde de kullanılmaktadır. Sert, dayanıklı, refrakter ve hafif materyaller olarak bor nitrür bazlı bileşikler, roket yakıtı ve enerji kaynağı olarak da bor hidrür bazlı bileşikler kullanılmaktadır. Son yıllarda endüstriyel ölçekte üretilen ve tüketilen borat bileşiklerine ek olarak, bilimsel ve teknolojik amaçlı borat bileşikleri sentezlenmekte ve bu alandaki incelemeler yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bazı alkali ve toprak alkali metal boratlar, kimyasal içerikli ve fiziksel yapılarından dolayı doğrusal olmayan optik ve lazer kaynağı olarak kullanılabilme özelliğine sahip önemli borat bileşikleridir. Boratların başlıca kullanım alanları Çizelge 1. 2.'de verilmiştir.

Çizelge 1. 1. Bor Mineralleri ve Bileşikleri

Mineral	Kimyasal Formül	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)	Bulunduğu Ülkeler
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	47,2	Türkiye, Arjantin, ABD
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	26,4	Arjantin, ABD
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	21,9	Türkiye, Meksika, ABD
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	35,6	Türkiye, ABD
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	25,6	ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41,4	10,7	Kazakistan, Çin
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₂ .2H ₂ O	26,7	5,6	Rusya, Kazakistan
Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	43,7	İtalya

Çizelge 1. 2. Boratların Kullanım Alanları (Garrett, 1998)

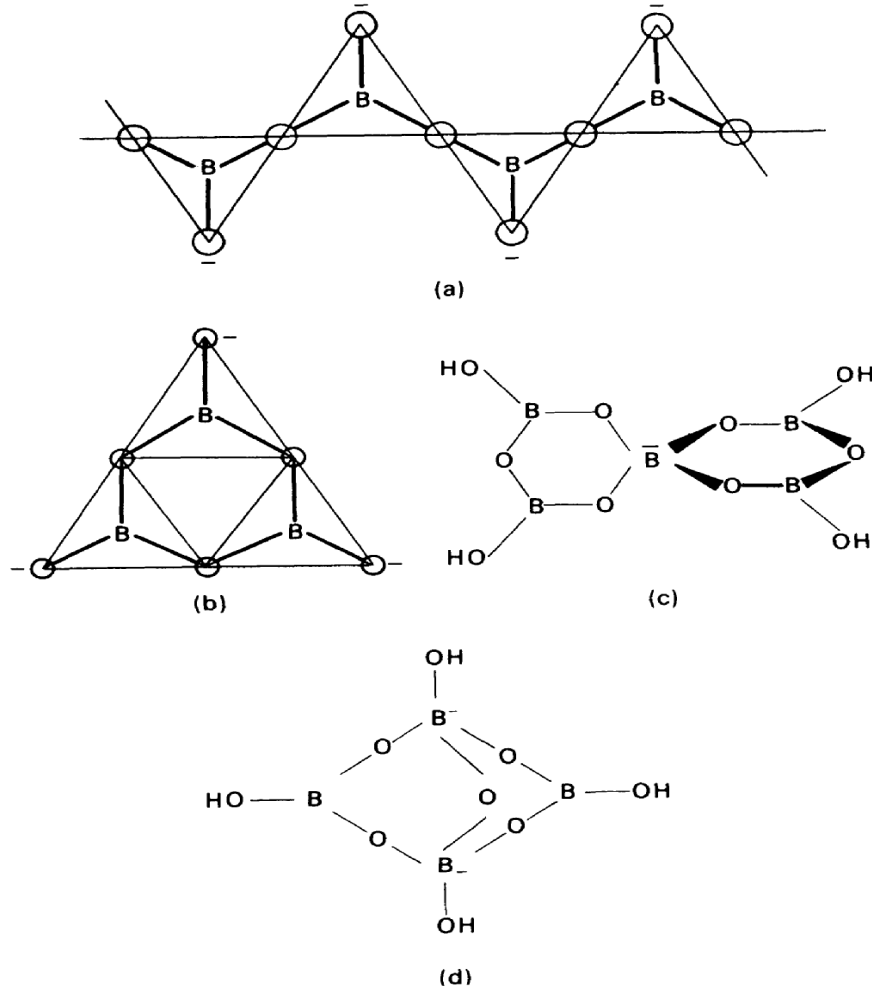
Aşındırıcı	Cam	Enzim stabilizatörü
Yapıştırıcı	Sır	Fotoğrafçılık
Alaşımalar	Kompozitler	Plastikler
Antiseptik	Saç kremleri	Elektrokaplama
Bakterisit	Herbisit	Emaye
Ağartıcı	Hidrolik yağlar	Polimer stbilizatörü

Bor flamanı	Insektisit	Göz banyosu
Tampon	Deri tabaklama	Gübre
Katalizör	Yağ katkı maddesi	Proteknik
Çimento	Mıknatıs	Fiberoptik
Seramik	Tıbbi uygulamalar	Isıya dayanıklı malzame
Temizlik malzemeleri	Metalurjik uygulamalar	Fiberglas
Korozyon inhibitörü	Metal sertleştirme	Şampuanlar
Kozmetikler	Nükleer uygulamalar	Yalıtım
Deterjanlar	Naylon	Sterilizatör
Dezenfektan	Organik sentezler	Yanma geciktirici
Boya ve pigmentler	Tekstil boyaları	Tekstil
İlaç	Atık arıtımı	Ahşap koruyucu
Yakıt Katkısı	Emulsifiyer	Mantar önleyici

B_2O_3 , asidik bir oksittir, metal oksit ve hidroksitleriyle birleşerek boratları oluşturur. Boratlar, endüstriyel önemi olan minerallerdir. Anorganik boratların kimyasal yapısı çeşitlilik gösterir, çünkü B atomu 3 veya 4 tane oksijen atomuna bağ yapma yeteneğiyle, ortoboratlarda olduğu gibi izole trigonal BO_3 (Δ) veya tetragonal BO_4 (T) gruplar ya da metaboratlarda olduğu gibi oligomerik veya polimerik yapılar oluşturabilirler (Şekil 1.2). Bilinen en büyük borat anyonu, üçgen yapıli iki BO_3 birimiyle birbirine bağlanmış iki tetraborat biriminden oluşan $B_{10}O_{21}^{12-}$ iyonudur.

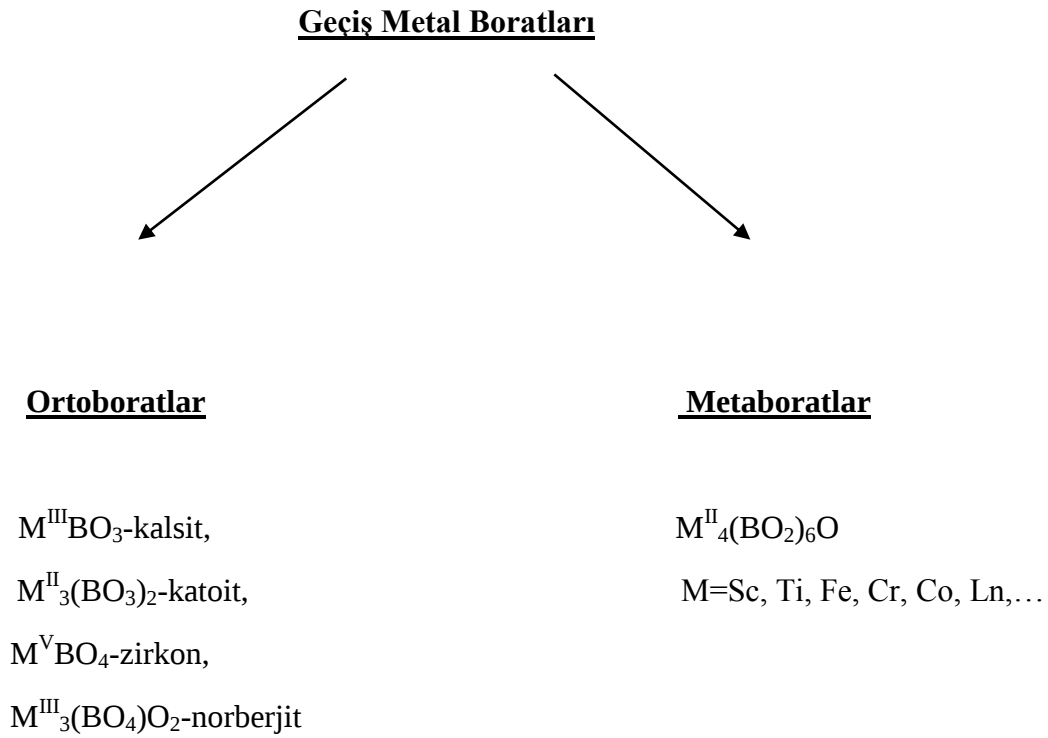
Metaboratlar, basit birimlerle (Δ veya T) çeşitli polimer zinciri ile halka yapılarını oluşturmak üzere birleşir. $MBO_2 \cdot 1.33H_2O$ ($M = K, Rb$) ya da $MBO_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Li, Na$) formülüne sahip bileşikler, basit bir metaboratlar için tipik örneklerdir. Monoklinik $LiBO_2$ (alfa formu) BO_3 üçgen bir zincir (Şekil 1.4a) ile inşa edilmişken $LiBO_2 \cdot 2H_2O$ izole BO_4 birimleri içerir. Bazı ilginç yapılar polimerizasyon gerçekleşirken her iki Δ ve T birimlerinden oluşur. Spiro K $[B_5O_6(OH)_4]$ bileşiği (Şekil 1.4b) bir tetragonal birimi ve dört adet üçgen içerir.

Böylece $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_5]$ ve $\text{Co}^{\text{II}}[\text{B}_2\text{O}_5]$ de iki üçgen birimleri tek köşe paylaşır. Bunlara pirofosfatlara benzerliği yüzünden piroboratlar denir. Üç üçgen birimleri $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ ve $\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ olarak daha iyi yazılabilen NaBO_2 ve KBO_2 sodyum ve potasyum zincirlerinden oluşur ve köşeleri paylaşır. Birçok üçgen birimleri sonsuz bir zincir haline polimerize olabilir. Örneğin, kalsiyum metaborat olarak $[\text{Ca}(\text{BO}_2)_2]_n$ (Şekil 1.4a) bileşiğidir. Benzer bir şekilde $\text{Na}_2[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$ ve TaVBO_4 'te kesikli tetrahedral birimleri bulunurlar. İki tetrahedral bir köşede paylaşarak katılabilir, $\text{Mg}[(\text{HO})_3\text{B.O.B}(\text{OH})_3]$ gibi. Diğer yapılar yüzük, zincir, levha ve üç boyutlu polimerler oluştururlar. En yaygın metaborat, boraks'tır. Boraks, genellikle $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ şeklinde yazılır, aslında iki T ve iki Δ grubu içeren doğru yazımı $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir (Şekil 1.4d).



Şekil 1. 4. a) Metaborat zinciri $[\text{Ca}(\text{BO}_2)_2]_n$ Δ birimlerinden oluşur, b) Metaborat halkası, $\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$ Δ birimlerinden oluşur, c) Kompleks metaborat, $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]$ dört tane Δ ve bir tane T biriminden oluşur, d) Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) iki tane Δ ve iki tane T biriminden oluşur(Lee,1991).

T ve Δ gruplarını içeren geçiş metal boratlarına “**ortoborat**”, bu grupları halka veya zincir şeklinde oligomerik veya polimerik olarak içeren geçiş metal boratlarına ise “**metaborat**” adı verilir. Geçiş metal boratları; yüksek metal içerikleri, elektronik, optik ve manyetik özelliklerine dayalı çeşitli teknolojik uygulamaları nedeniyle önemli malzemelerdir (Keszler,1999). Bu özelliklerin temeli, hatasız kristal yapı ve oksit matriksindeki çok küçük B atomlarının dispersiyonu sonucu oluşan elektronik yapılarıdır.



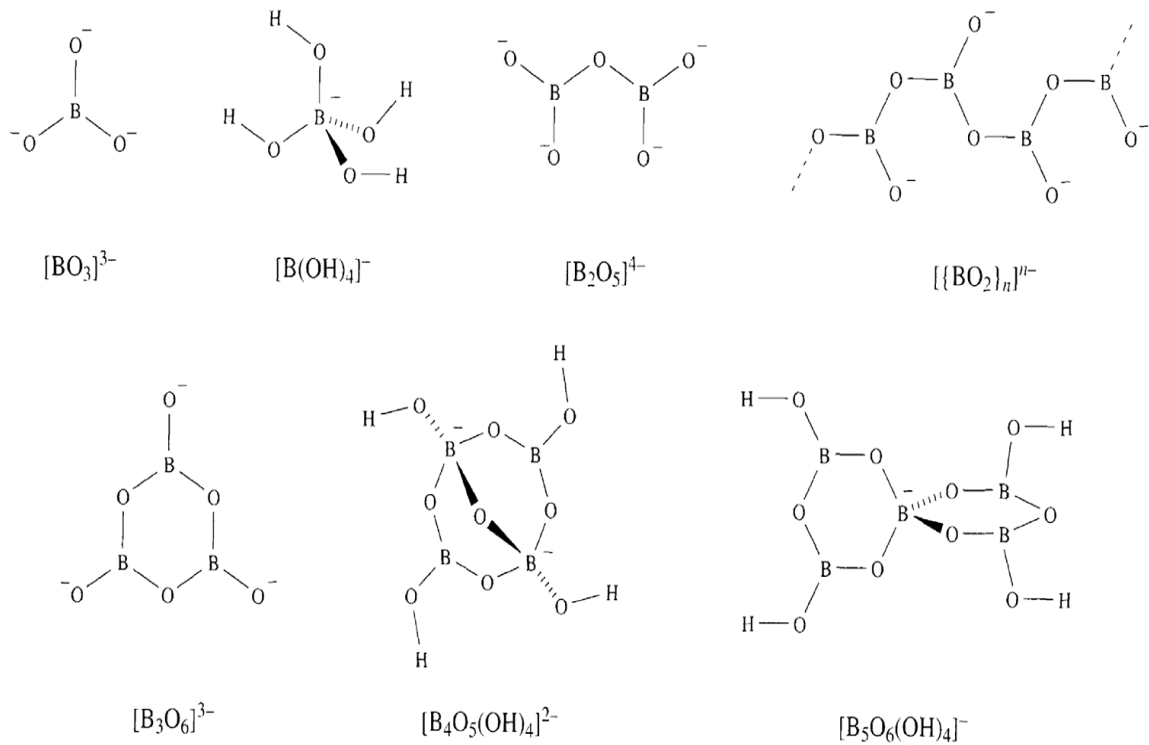
Susuz boratlarda, BO_3^{3-} , $B_3O_6^{3-}$ iyonları ve sonsuz zincir anyonu $(BO_2)_n^{n-}$ oldukça sık rastlanan yapı birimleri olmasına karşın oksijen atomları üzerinden bağlanmış $B_6O_{12}^{6-}$ ve $B_3O_6^{3-}$ ağ yapıları da görülür.

Hidratize boratlar kristal içerisinde polianyonlar da içerirler. Ancak, bilinen polianyonlardan sadece yapılarında bir veya daha fazla BO_4 grubu içerenlerin kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Bazı hidrate boratlara ait bileşikler Şekil 1.5’te verilmiştir. Bu hidratize boratlardaki yapıların öne çıkan özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- i. Hem trigonal BO_3 (Δ) hem de tetragonal BO_4 (T) gruplarını içerirler. T sayısının oranı toplam bor atomu sayısına oranı, anyon üzerindeki yükün toplam bor atomu sayısına oranına eşittir. Buna göre $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ bileşiği bir tane T ve dört tane Δ grubu içerir.

Öte yandan $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği dört tane T ve iki tane Δ grubu içermektedir.

- ii. Temel yapı birimi altı atomlu olan boroksin halkasının kararlılığı, bir veya iki adet T grubunun varlığına bağlıdır. Metaborat ($\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$) veya metaborik asit ($\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$) yapı içerisinde T grubu içermeyen anyonlar hızlı bir şekilde hidratlaşarak orjinal yapılarını kaybederler. Bazı kompleks boratların çözeltiden çöktürülmesi ya da kristallendirilmesi mümkün olabilmektedir.
- iii. İki veya daha fazla halkanın, paylaşılan T bor atomları üzerinden bağlanmasıyla yekpare veya zincir polimeri oluşabilir.

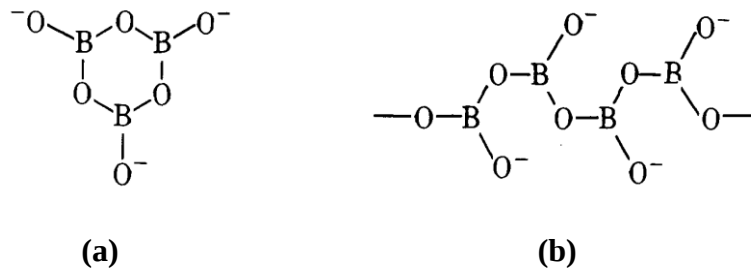


Şekil 1. 5. Seçilen Borat Anyonları (Housecroft ve Sharpe, 2005) Yapıları

Peroksoboratlar, tetragonal boron atomları arasında iki köprü perokso grupları ile $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$ birimlerini ihtiva ettiği tespit edilmiştir. İçindeki H_2O_2 'den dolayı yoğun olarak yıkamada kullanılan borik asidin hidrojen peroksitle veya sodyum peroksitle oluşturduğu çeşitli ürünlerin genel formülü $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'dir.

Sulu veya susuz boratların aynı temel yapı blokları, genellikle ilk kurutulmasından veya klasik yüksek sıcaklık seramik yolundan hazırlanabilir. Susuz boratlarda sonsuz zincir

anyonları $(\text{BO}_2)_n^{n-}$, BO_3^{3-} ve $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ iyonları $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ ' de olduğu gibi yaygındır. Düzlemsel BO_3 birimleride mineral turmalin de üç boyutlu olarak bağlanır. $\text{B}_6\text{O}_{12}^{6-}$ ve $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ minerallerinde de yaygın olarak oksijen atomları ortaklaşa kullanılır. Bazı kompleks susuz borat anyonların örnekleri Şekil 1.6 'da verilmiştir.



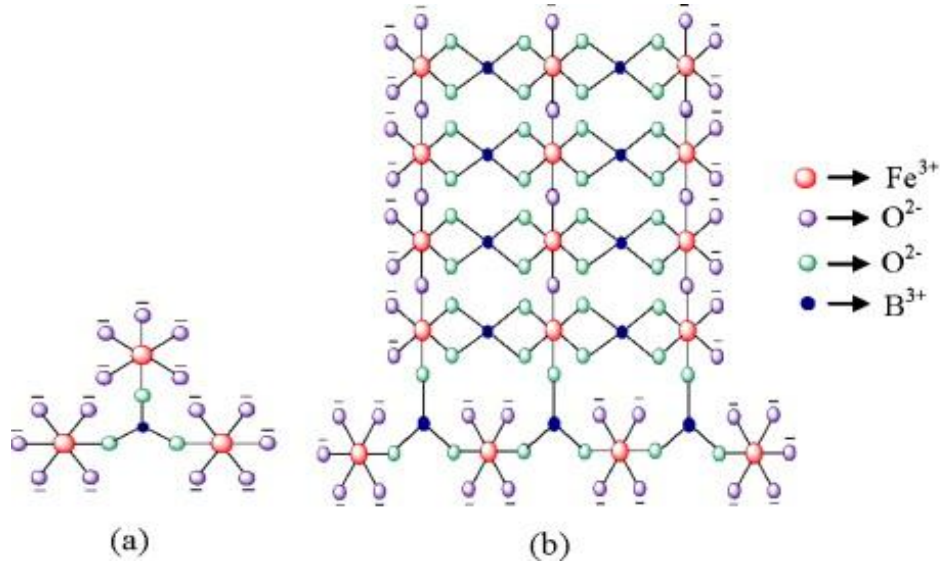
Şekil 1.6. Karmaşık susuz borat anyonlar, a) $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ halka anyon, b) CaB_2O_4 sonsuz zinciri anyon (Cotton ve Wilkinson, 1980).

Ortoboratlar, bir metal oksit çerçeve içine gömülü olan ayrı BO_3^{3-} iyonları sayesinde metaboratlardan ayrılırlar. Levin (Levin ve ark; 1961; Wyckoff, 1963) sınıflamasına göre, ortoboratlar CaCO_3 'ün kristal değişikliklerine karşılık gelen üç gruba ayrılabilir:

Aragonit yapı tipi: Bu yapıda, M (III) iyonu (MnBO_3 ve Fe_3BO_6 ; Şekil 1.7) dokuz oksijen iyonları tarafından koordine edilmektedir.

Kalsit yapı tipi: Bu yapıda, oktagonal üç değerlikli iyon (CaCO_3) koordine edilir.

Vaterite yapı tipi: Bu yapı, bir oktagonal koordine yapısı ve bir 12-koordineli yapısı oranı 2:1 olarak üç değerlikli oranı için kullanılabilir. Bu 12 koordineli yapısı için, altı oksijen komşularıyla uzun mesafede, diğer altı oksijen atomu da yakın mesafededir (YBO_3).



Şekil 1.7.a) Fe_3BO_6 'da bir model trigonal BO_3 grubunun üç tane komşu FeO_6 ile koordinasyonu, b) Fe_3BO_6 'da BO_3 ve BO_4 grupları ile FeO_6 'nın bağlantısı

1.1. Geçiş Metal Boratları

Metaboratlar, $[\text{M}_4^{\text{II}}(\text{BO}_2)_6\text{O}]$, $\text{M} = \text{Sc, Ti, Fe, Cr, Co, Ln}$] çok yüzlü metal oksitlerle çevrelenen geniş bir ağa sahiptirler. Geçiş metal boratları kabaca 5 sınıf altında toplanır. Bunlar ; kalsit yapısında olanlar $\text{M}^{\text{III}}\text{BO}_3$ (CaCO_3 , CrBO_3); katoit yapısında olanlar $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$); oksiborat yapısında olanlar (warwickite, ludwigite ve ilgili formlar da dahil olmak üzere) $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{BO}_3)_8$; zirkon yapısında olanlar $\text{M}^{\text{V}}\text{BO}_4$ (ZrSiO_4 , TmVO_4 , DyVO_4) ve norberjit yapısında olanlar $\text{M}_3^{\text{III}}(\text{BO}_4)_2$ (Cr_3BO_6 , $\text{Mg}_3\text{SiO}_4(\text{OH,F})_2$, $\text{Ca}_3\text{GeO}_4\text{Cl}_2$).

En çok saf olan M(III) boratlar MnBO_3 ve Fe_3BO_6 hariç kalsit yapısında (ya da aragonit, lantanit için) olanlar, ikinci saf olanlar ise tetragonal boronlardır.

1.2. Metal Boratların Sentezi

Geleneksel olarak, susuz borat materyallerinin hazırlanması ince öğütülmüş oksit tozlar arasında yüksek bir sıcaklıkta reaksiyon (Klasik Katı Hal Yöntemi) vasıtasıyla gerçekleştirilir. Diğer yandan Yüksek Sıcaklık/Yüksek Basınç Yöntemi, Sol-Jel Yöntemi, Kataliz-Kontrol Yöntemi, Çözeltide Yanma Yöntemi, Elektrokimyasal Süreç ve Mekano-Kimyasal Yöntem, genellikle metal boratlar sentezi için uygulanmıştır.

1.3. Metal Boratların Fiziksel ve Katalitik Özellikleri

Katı-hal boratların sentezi, bir oksit matris içinde çok küçük B atomlarının dağılımı gibi kendilerine özgü fiziksel özellikleri sonucu yapısal karakterizasyon, malzeme işleme ve cihaz geliştirmeye yönelik çalışmalar son on yılda artmıştır. Geçiş metal boratları katalitik etki, manyetik davranış ve tersinir lityum alımı gibi birçok önemli aktivite gösterir. Ortoboratlar daha fazla metal içerdiği için metaboratlardan daha iyi özellik gösterirler. Lantanit ortoboratları nükleer reaktörlerde kurtarma malzemesi olarak bor kesiti ve lantanit yavaş nötron yakaladığı için potansiyel kullanımı vardır. Termal kararlılık cam oluşumu ve parlak oluşumu gibi birçok teknolojik alanda özellik gösterirler. Cr_3BO_6 ve Fe_3BO_6 lityum-iyon pillerinde negatif elektrot olarak kullanılmak üzere uygun elektrokimyasal özellikleri olduğu gösterilmiştir (Rowell ve Nazar, 2001).

1.4 Boratların Optik Özellikleri

Borat malzemeleri yüksek şeffaf ultraviyole özelliği ve olağanüstü optik zarar eşiği sayesinde vakum deşarj lambaları veya ekranlarında ilginç optik özellikler gösterirler. Alkali metal borat kristalleri [LiB_3O_5 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ ve $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$] entegre optik dalga kılavuzları için doğrusal olmayan optik birimler ve malzeme gibi modern kısa dalga boylu lazer tekniği alanlarında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Buna ek olarak $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ katı hal dozimetresi için bir doku eşdeğer malzemesi olarakta bilinir (Kutomi et al., 1995; Ogorodnikov et al., 1995, 1998, 2000). $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ oksit boratı, aynı zamanda etkili bir kristal olmayan optik olarak gösterilmiştir (Aka et al., 1997).

Katı hal boratların fosfor gibi yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. $(\text{Eu}, \text{Sr})\text{B}_2\text{O}_3$ UV-emisyon lambalarında fosfor kaynağı olarak kullanılır. $(\text{Eu}, \text{Y}) \text{GdBO}_3$ yüksek çözünürlüklü televizyon için plazma ekran panellerinde kırmızı ışık yayan bileşeni olarak kullanılmaktadır. $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, LiB_3O_5 , CsLiB_3O_5 gibi borat kristalleri katı hal sistemleri ile daha önce ulaşılamaz olan dalga boyları ve güç seviyelerine lazer ışığının güvenilir olarak ulaşmasını mümkün kılmıştır. Bu performans özellikleri, malzemelerin işlenmesi, tıp alanında araştırma ve geliştirme için boratların yaygın kullanımına yol açmıştır (Keszler, 1999).

1.5. Boratların Manyetik Özellikleri

Katılarda elektronlar arasındaki etkileşimler süper iletkenlik ve manyetizma gibi pratik uygulamalara yol açar ve birçok ilginç fiziksel özelliklerin ortaya çıkmasına neden olur. Manyetizma ve manyetik etkinin sonuçlarının elektrik enerjisi üretimi ve uygulama alanındaki temel bileşenlerden olan transformatör, motor kayıt başları, bilgi depolama teknolojisi ve medya bileşenleri gibi birçok alanda çok büyük etkisi vardır.

1.5.1 Maddelerin Manyetizmaları :

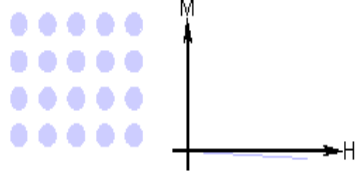
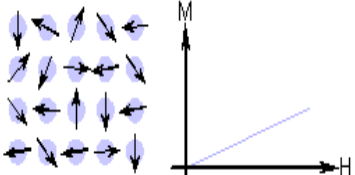
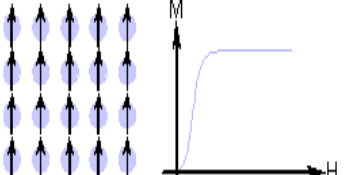
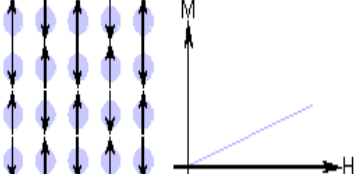
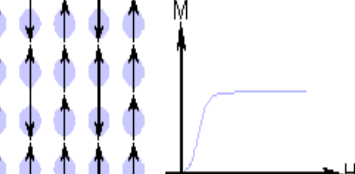
Tüm malzemeler, toplu manyetik duyarlılıklarına bağlı olarak beş kategoriden birinde sınıflandırılabilir. Manyetizmanın en yaygın iki türü, oda sıcaklığında çoğu periyodik tablodaki elementlerin manyetik özelliklerini açıklayan diamanyetizma ve paramanyetizmadır. Şekil 1.8’de verilmiştir.

1 H																	2 He						
		ferromanyetik										antiferromanyetik											
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg																	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn					
87 Fr	88 Ra	89 Ac																					
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							

Şekil 1.8. Periyodik tablodaki oda sıcaklığında her elementin manyetik davranışı

Manyetik "c" (uygulanan manyetik alana tepki olarak bir malzemenin mıknatıslanma derecesi) değeri malzemenin her tür için belirli bir aralık içine düşmektedir ve bazı örnekler ile Çizelge1.3 'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Manyetik Davranış Farklılıkları

Manyetizma Türü	Duyarlılık	Atomik / Manyetik Davranış	Örnek/Duyarlılık(cm^3/g)
<i>Diamanyetizma</i>	Düşük & negatif	 Atomlar manyetik momente sahip değildir.	Au -2.74×10^{-6} Cu -0.77×10^{-6}
<i>Paramanyetizma</i>	Düşük & pozitif	 Atomlar az sayıda yönlendirilmiş manyetik momente sahiptirler.	β -Sn 0.19×10^{-6} Pt 21.04×10^{-6} Mn 66.10×10^{-6}
<i>Ferromanyetizm</i>	Alanın Yüksek & pozitif etkisi	 Atomlar manyetik momentte paralel dizilmişlerdir.	Fe $\sim 100,000$
<i>Antiferromanyetizm</i>	Düşük & pozitif	 Atomlar manyetik momentte paralel ve anti paralel şekilde dizilmişlerdir.	Cr 3.6×10^{-6}
<i>Ferrimanyetizm</i>	Alanın yüksek & pozitif etkisi.	 Atomlar antiparalel dizilmiş manyetik momente sahiptirler	Ba ferrit ~ 3

Bir diamanyetik materyalde atomların manyetik hareketleri yoktur. Uygulanan bir manyetik alanın etkisi altında (H) bir elektrik akımı türü olan spin elektronları ve hareketi uygulama alanın olduğu yerin karşıt yönünde bir mıknatıslanma (M) üretir. Her bir malzeme diamanyetik etkiye sahiptir, bununla birlikte, genellikle daha büyük bir etkiye sahip olan paramanyetik veya ferromanyetik etkiler diamanyetik etkiyi gizler. Duyarlılık değeri sıcaklıktan bağımsızdır.

Langevin Model'ine göre, paramanyetik malzemenin her atomu termal kaynaşmanın bir sonucu olarak rasgele yönelimli bir manyetik momente sahiptir. Manyetik alan uygulamasının bu anları, hafif bir uyum ve dolayısıyla uygulama alanı ile aynı yönde bir düşük mıknatıslanmayı oluşturur. Sıcaklık arttıkça termal kaynaşma artacak ve atomların manyetik moment hizalanması zor hale gelecek, dolayısıyla duyarlılık azalacaktır. Bu davranış Curie yasası olarak bilinen ve Curie sabiti denilen C ile aşağıdaki eşitlikteki gibi gösterilmiştir.

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Aslında Curie yasası ferromanyetik malzemeler için önerilen (q) bir sıcaklık sabitini (θ) birleştirir ve Weiss teorisi ile türeyen aşağıdaki eşitlikteki gibi gösterilen daha genel Curie-Weiss yasası, manyetik momentleri arasındaki etkileşimi içeren özel bir durumdur.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Bu denklemde ' θ ' pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Açıkçası $\theta = 0$ olduğunda Curie-Weiss yasası Curie kanununa eşit olur. θ sıfırdan farklı olduğunda komşu manyetik momentler arasındaki etkileşim, malzemenin belirli bir geçiş sıcaklığında sadece paramanyetik olanda vardır. θ pozitif ise o zaman malzemenin geçiş sıcaklığı altında ferromanyetik ve θ değeri geçiş sıcaklığına (Curie sıcaklığı, TK) karşılık gelir. θ negatif ise malzemenin geçiş sıcaklığı altında (Neel sıcaklığı, TN) antiferromanyetikdir, ancak θ değeri TN ile ilgili değildir. Bu denklemin malzeme paramanyetik durumdayken geçerli olduğuna dikkat etmek gereklidir. Manyetik momente katkıda elektronların lokalize olmaması gibi birçok metalde manyetik moment geçerli değildir. Ancak yasa bazı metallerde uygulanır

örneğin nadir toprak metallerinde manyetik moment oluşturmak için yakından bağlı olan 4f elektronlarını kullanır.

Ferromanyetizma, atomların bir kafes içinde düzenlenip manyetik momentlerin birbirlerine paralel hizalanacak şekilde etkileşime girebilir olduğunda mümkündür. Atomik manyetik momentlerin hizalanır bölgeleri olan manyetik alanlar, malzemenin içinde mevcut bulunmaktadır. Bu etki hareketi malzemenin manyetik alana tepkisini belirler ve bunun bir sonucu olarak duyarlılık, uygulanan manyetik alanın bir fonksiyonudur. Bu nedenle, ferromanyetik malzemeler genellikle manyetizmandan ziyade duyarlılık (mıknatıslama olduğu zaman tüm etkiler hizalanır) açısından karşılaştırıldı.

Periyodik tablodaki elementlerden, sadece Fe, Co, Ni ve oda sıcaklığının üstünde ferromanyetiktir. Ferromanyetik madde ısıtılmasının ardından termal ajitasyon, atomik manyetik anların hizalama derecesini azaltır ve dolayısıyla doyumluk mıknatıslanması da azalmaktadır. Termal ajitasyon çok büyük olduğunda ise malzeme paramanyetik olur. Bu geçiş sıcaklığına, TC Curie sıcaklığı denir. (Fe: TC = 770 ° C, Co: TC = 1131 ° C ve Ni: TC = 358 ° C).

Duyarlılık Curie-Weiss yasası göre değişir.

Periyodik tabloda, oda sıcaklığında antiferromanyetizma sergileyen tek element kromdur. Antiferromanyetik malzemeler ferromanyetik malzemelere çok benzer ancak komşu atomlar arasındaki etkileşim atomik manyetik anların anti-paralel hizalama yol açar. Bu nedenle manyetik alanı ortadan kaldıran bu malzeme paramanyetik malzeme gibi davranır. Ferromanyetik malzemeler gibi, bu malzemelerin de Neel sıcaklığı ($T_N = 37^\circ\text{C}$ - Cr) olarak bilinen bir geçiş sıcaklığı vardır ve bu sıcaklığın üzerinde paramanyetik olurlar.

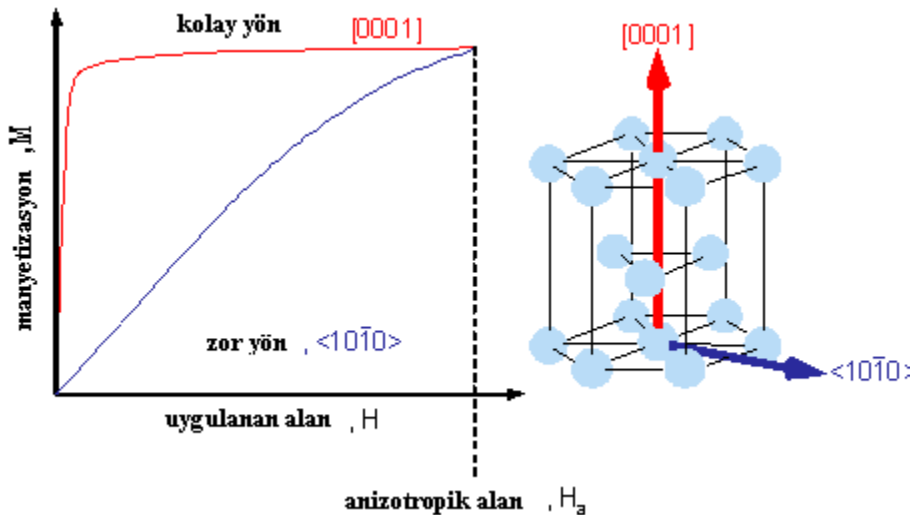
Ferrimanyetizm sadece saf elementlerden çok daha karmaşık kristal yapıya sahip bileşikler de görülmektedir. Materyal ferromanyetik etkiler gibi manyetik etkiler içinde parçalanır ve manyetik davranışları oldukça benzerdir. Buna rağmen ferrimanyetik metaryeller düşük doyumluklu manyetizasyonlara sahiptirler. Örneğin, baryum ferrit ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) molekülünde birim hücrede 64 iyon içinden baryum ve oksijen iyonları hiçbir manyetik momente sahip değilken 16 Fe^{3+} iyonu paralel hizalanmış şekilde momente sahiptir ve 8 tane Fe^{3+} antiparalel şekilde net bir manyetizasyon alanı uygulamıştır. Ama yalnızca

iyonlarının $\frac{1}{8}$ gibi nispeten düşük bir büyüklük ile malzemenin mıknatıslanmasına katkıda bulunulur.

Bir manyetik malzemenin içsel özellikleri malzemenin karakteristik ve mikro yapısından (örneğin tane boyutu, tahlil kristal yönlendirme) etkilenmeyen özellikleri vardır. Bu özellikler, Curie sıcaklığını, doyumluk mıknatıslanması ve manyetik kristal anizotropisini içerir.

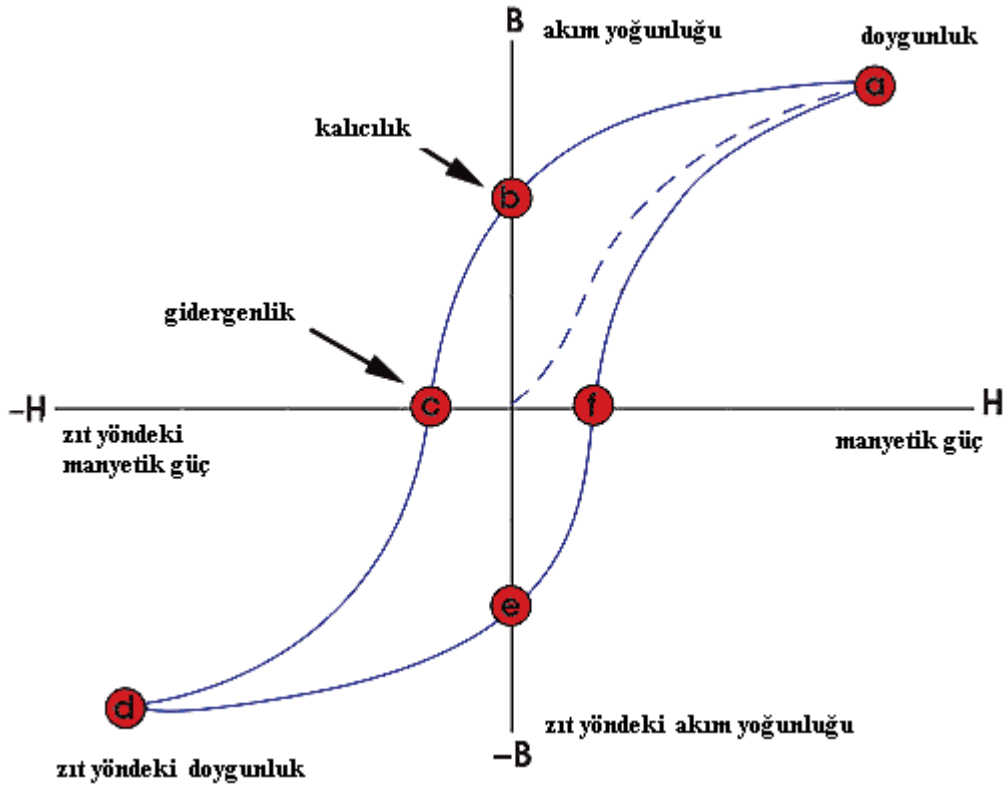
Doygun mıknatıslanma (MS) malzemeyi oluşturan atomlar üzerinde birlikte nasıl bileşildiğine ve dipol momentleri gücüne bağlı olacaktır. Ferromanyetik malzemeler ise sonlu sıcaklıklarda MS'in ne kadar iyi hizalandığına bağlıdır. Atomların ısısal titreşim anları MS hizasında bir küçülmeye neden olur. Ferrimanyetik malzemeler için paralelenmeyi gerektirecek her hareket sıcaklığa bağlıdır. Kristalin bir manyetik malzemenin içinde manyetik özellikleri manyetik dipoller ile hizalanmış edildiği kristalografik yönüne bağlı olarak değişecektir. Bu fenomen manyetik kristal anizotropisi olarak adlandırılır. Şekil 1.9'da kobalt, tek bir kristali bu etkiyi göstermektedir. Co altıgen kristal yapısı $[0001]$ yönünde (yani c-ekseni boyunca) kolay yönlü manyetikli, ancak bazal düzlemde yalan $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ tipi yönde mıknatıslama sert yönlere, (90°) sahip olabilir.

Mıknatıslama kolay yönde manyetik kristal anizotropisinin bir ölçüsüdür. Doymuş tek bir kristal bir birim olarak 90° , bütün anları döndürülmesi için gerekli alan anizotropik alan (H_a), kobalt için Şekil 1.9 'de gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Kobalt'ın Manyetokristal Anizotropisi

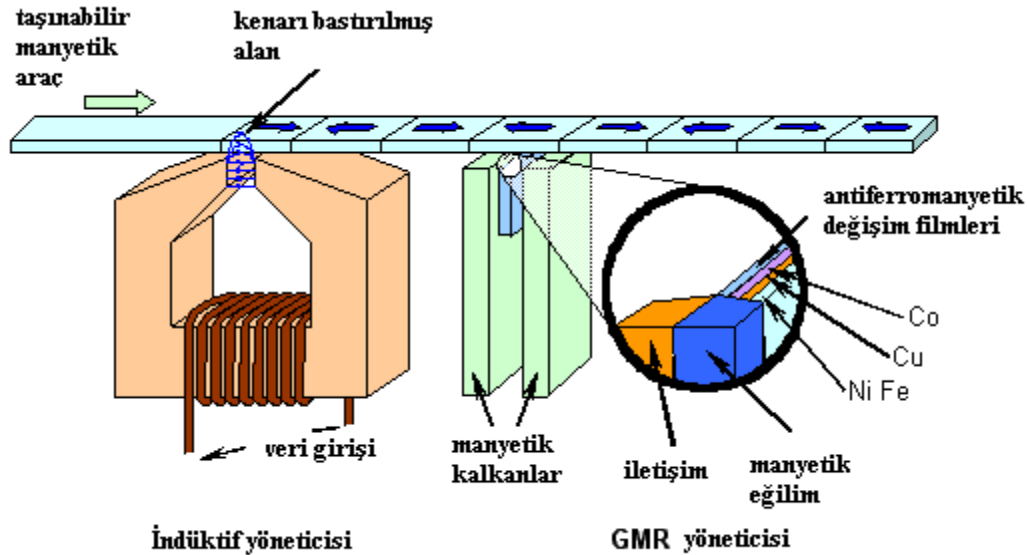
Gecikme döngüsü (hysteresis loop) manyetik malzemeyi karakterize eden bir yöntem olup, çeşitli parametrelerle Şekil 1.10'da tespit edilmiştir. Bilgilerin büyük bir kısmı materyalin gecikme döngüsü içinde incelenerek, bir malzemenin manyetik özellikleri hakkında bilgi edinebiliriz. Bu döngü indüklenen manyetik akı yoğunluğu (B) ve manyetik kuvvet (H) arasındaki ilişkiyi gösterir. Şekil 1.10'da gösterilen döngü, genellikle B-H döngüsü olarak anılır.



Şekil 1.10. Gecikme döngüsü

Manyetize kuvvet değiştirilirken, bir döngü, ferromanyetik maddenin manyetik akıyı ölçmesi ile oluşturulur. Bir ferromanyetik malzeme daha önce takip edilen H kesikli çizgisi arttığı sürece manyetize veya demanyetize edilmemiştir. Çizgide görüldüğü gibi uygulanan akım arasında daha büyük (H +) miktarı olursa güçlü bir bileşen olarak manyetik alan (B +) oluşur. 'a' noktasında yaklaşık olarak manyetik alana bütünüyle hizalanır ve manyetize kuvvete manyetik akı, çok az bir ilaveyle artışa sebep olur. Malzeme manyetik doygunluk noktasına ulaşmıştır. H sıfıra doğru doğru azaldığı zaman eğri a noktasından b noktasına doğru hareket edecektir. Bu noktada maddedeki manyetik akı, manyetizasyonun sıfıra doğru

yaklaşmasına rağmen artmaktadır. Bu, grafik üzerinde kalıcılık noktası olarak adlandırılır ve malzemenin kalıntı manyetizma kalıcılığını veya seviyesini belirtir. Manyetizasyon tersine döndüğü sürece ise eğri manyetizasyonun sıfıra yaklaştığı nokta olan c noktasına taşınmaktadır. Bu nokta gidergenlik noktası olarak adlandırılır. Maddeden kalıntı manyetizmayı kaldırmak için gerekli kuvvet, malzemenin zorlayıcı kuvveti veya gidergenliği olarak adlandırılır. Manyetize kuvvet olumsuz yönde arttıkça, malzeme tekrar ters yönde manyetik doymuş hale gelecektir. (d noktası). H' ın sıfıra doğru azaltılması eğri noktasını 'e' noktasına getirmektedir. Eğri 'f' noktasından doymuşluk noktasına kadar farklı bir yol izleyecektir. NiMn, FeMn, NiO, IrMn, PtPdMn, CrMnPt, RuRhMn ve TbCo gibi birçok antiferromanyetik maddelerin kullanıldığı sensörlerde, belli avantajları ve dezavantajları ile vanalarda her biri için her katmanda antiferromanyetik bağlantılarının olduğu öne sürülmüştür. (Moshfegh ve Sangpour, 2004; Tondra ve Wang, 1999). FeMn ve IrMn kolay bir birikim sürecini kullanarak dönüş vanaları yapmak için en iyi aday gibi görünüyor. Bununla birlikte, herhangi bir iğneleme tabakasının da sensörlü uygulamalara uygun olması için, bir yüksek ısıl stabilite mevcut olmalıdır. FeMn filmler gibi yüksek yoğunluklu manyetik kayıt disk sürücülerinde önemli bir konudur. Kötü korozyon direnci ve nispeten düşük bir engelleme sıcaklığı gibi bazı dezavantajları vardır. (Liew et al., 2003). Daha hızlı erişim ve daha fazla veri depolamak için, hafif, daha küçük cihazlar geliştirmek, yeni ve daha iyi malzemelere ihtiyaç vardır. Bu şekilde tasarlanan bir yönetici Şekil 1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.11.: İndüktif ve GMR Yöneticisi

NiMn, FeMn, NiO, IrMn, PtPdMn, CrMnPt, RuRhMn, ve TbCo gibi bir çok antiferromanyetik materyeller, bir çok avantajı veya dezavantajı olmasıyla beraber valf sensörleri için antiferromanyetik iğneleme katmanları olarak kullanılabilmesi tasarlandı. (Sangpour, 2004; Tondra and Wang, 1999). FeMn ve IrMn lerin spin valf kullanımında en iyi katılımcılar olduğu gözlemlendi. FeMn filmlerinin yüksek yoğunlukta ki manyetizasyon bantları, nispeten engel olunan düşük sıcaklıklarda, zayıf korozyon direnci gibi bazı engellere sahip olduğu görüldü (Liew et al., 2003).

1.5.2. Geçiş Metal Boratlarında Manyetizasyon :

Geçiş metal boratları, düşük boyutlu 3D çerçeveler arasında değişen, farklı yapılara sahip bileşiklerden oluşan büyük bir ailedir. Diğer taraftan, borat anyonlarının köprü manyetik iyonları arasındaki manyetik değişim etkileşimlerine aracılık ettiği bilinmektedir. Borat gruplarının önemli rolleri, manyetik olmayanlarada, yalnızca istenilen yapıda ki metal iyonlarını düzeltmek için değil, aynı zamanda süper değişim mekanizması yoluyla tek tek metal iyonları arasındaki manyetik etkileşimleri iletmek içindir. Bu nedenlerle, geçiş metal boratlarında manyetizma, uzun süredir kimyagerler ve fizikçilerin büyük ilgi odağı olmuştur. Polikristal olan Mn, Co ve mineral Kotoyit ($Mg_3B_2O_6$) ile izostrüktürel olan Ni-ortoboratların manyetik ölçümleri (Ni-ve Co-ortoboratların) sırasıyla $T_N = 49$ K ve $T_N = 30$ K de tipik antiferromanyetler olduğu belirlendi. Mn-ortoboratın düşük sıcaklıklardaki manyetik duyarlılığı 55 K 35 K'de ki paramanyetik ve antiferromanyetik davranışları olağan dışıydı (Newham et al., 1966). Kalsit-tipi VBO_3 'ün izotipik $CrBO_3$ için 32.5 K, $T_N 83.5$ emu / g, T_c 'de manyetik doygunluğa sahip bir yarı-iletken ferromanyetik olduğu bulunmuştur $T_N = 15$ K ve $\Theta = -40$ K için tespit edilmiştir. Birkaç saf üçlü artan sıcaklıklarda ilk geçirgenliğin hızlı düşüş noktasını gözlemlemek için $VxCr_{1-x}BO_3$ bileşimlerinde Curie sıcaklıklarına yaklaştırıldı. VBO_3 'ün nispeten yüksek Curie sıcaklarında kanıtlandığı gibi zengin Cr'lu ürünler bazı manyetik davranışlar gösterdi (Bither et al., 1970). Benzer olarak, $Fe_{1-x}MxBO_3$ tipi katı çözeltiler üzerinde, oda sıcaklığında manyetik ölçüm (M = Mn, Cr, Al, Ga,) $Fe_{1-x}MxBO_3$ fazlar kadar %20- 30 ikamesi seviyesine eğimli antiferromanyetlerin kaldığını gösterdi fakat daha yüksek Cr ve konsantrasyonlarda anormal manyetik davranış görüldü. (Muller et al., 1978).

3d-metal boratların bütün dizisinin manyetik anizotropisi şimdiye kadar sadece $FeBO_3$ için iyi tarif edilmiştir. Bu bileşiğin, basit bir düzlemde zayıf ferromanyet olduğu bilinmektedir (Turov et al, 2001). VBO_3 ve $CrBO_3$ tek kristalleri ile yapılan deneylerde VBO_3 için bir tek eksenli anizotropi ($H_a \sim 6.25$ T) gösterildi. $CrBO_3$ 'ün tek eksenli değil, aynı

zamanda, altıgen anizotropi sergilediği gözlemlenmiş oldu (Balaev ve ark., 2003). Ancak, literatür 3d metal ortoboratların manyetik yapıları ile ilgili çok yönlü sonuçlara varmak için yeterli bilgi içermiyor.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Metal boratlar arasında en az bilinenler geçiş metal boratlarıdır. İlginç özellikleri nedeniyle ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olmalarına rağmen bu maddelerle ilgili olarak yapılan çalışmaların sayısı oldukça azdır (Rowsell ve Nazar, 2001).

Metal boratlar, genel anlamda cam ve seramik katkı maddeleri ve antimikrobik ajan olarak kullanılmakla beraber, alkali metal boratlar; toprak alkali boratları, nadir toprak boratları ve geçiş metal boratlarının, elektronik optik ve manyetik özelliklerine dayalı çeşitli uygulamaları vardır (Kirk-Othmer, 1992; Keszler, 1999).

Özel uygulama alanları bulunan boratlar arasında, lantanit ortoboratlar nükleer reaktörlerde geri dönüştürücü malzemeler olarak kullanılabilme potansiyeline sahip bileşiklerdir (Laureiro ve ark., 1991).

Ayrıca, UV-emisyon lambalarında fosfor kaynağı olarak (Eu,Sr)B₄O₇, plazma televizyonlarda yüksek çözünürlük sağlayıcı yeşil emisyon malzemeleri olarak da (Ce,Tb)GdMgB₅O₁₀ kullanılırlar. Farklı oranlarda Al/B içeren alüminyum borat bileşikleri petrol rafinesinde, kömür sıvılaştırılmasında ve organik sentezlerde katalizör olarak kullanılmıştır (Yu-Wen ve Ming-Chang, 1997).

Geçiş metal boratlarından zirkonyum-kobalt borat, zirkonyum-nikel borat ve vanadyum-kobalt borat bileşikleri olefinlerin esterleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır (Sanderson ve ark., 1984).

Bor bileşikleri arasında çinko borat ve magnezyum borat geniş kullanım alanı bulunmaktadır. Her iki borat da plastiklerde yanma geciktirici, boya ve kaplamalarda korozyon önleyici katkı maddesi olarak, kontakt lens yıkama sularında ve termolüminesans malzeme olarak kullanılmaktadır. Magnezyum diborun bir yüksek sıcaklık iletkeni olduğunun anlaşılmasından sonra metal-bor sistemlerinin manyetik özelliklerine ilgi artmıştır. Magnezyum-borat, MgB₂ üretiminde de kullanılmaktadır. Magnezyum ve çinko boratların yaş yöntemlerle elde edilmesi, hidrat suyunun kontrol edilmesi açısından önemlidir (Rowsell ve Nazar., 2001a).

Kendiliğinden gerçekleşen birinci dereceden bir faz geçişi sırasında aktif ses yalıtımının ölçümleri ortorombik zayıf ferromagnet Fe₃BO₆ ile gerçekleştirilmiştir. Fe₃BO₆ içinde

birleşik manyetik akustik dalgalar teorisi keşfedilmiştir (Buchelnikov, 2003).

Kağıt sentezlemek için, nano Fe_3BO_6 küreselleriyle reolojik faz reaksiyonu yöntemi geliştirildi. Ürünlerin boyutları ve morfolojileri kalsinasyon sıcaklıklarına göre değişir. Bir kümül potasyum başlatıcısı varlığında bir durumda 40 nm ile ilgili benzer bir boyutu olan küresel partiküller, 800°C 'de elde edilmişken 100-500 nm arasında daha büyük bir boyuta sahip küresel partiküller 900°C 'de elde edilmiştir. Bu Fe_3BO_6 nanokürelerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. İlk defa elektrokimyasal öz direnç spektrumları ölçümü küçük Fe_3BO_6 nanopartikülleri, katı-elektrolit ara yüz katmanı ve üst - alt öz direnç şarj-transferini ilk deşarjdan sonra vermek niyetinde olduğunu göstermiştir (Yuan, 2008).

Kübik bor nitrür elmaştan sonra en sert maddedir ve 1370°C ' ye kadar kararlıdır. Kesici aletlerde kullanılır. Amborit çok hızlı dönen makine parçalarında tercih edilir. Borlu elyaf kompozitleri teknolojinin en son harikalarıdır. Ti, Al ve Magnezyum'un bor lifleri ile güçlendirilmeleri sonucu elde edilen kompozit 360 kg/mm^2 'lik bir basınca dayanabilir. Bu yönüyle karbon lifli kompozitten daha pahalıdır. Ti ve tungsten tel üzerine bor buharı tutturularak elde edilen bu lifler F16 savaş uçağında %2,1 oranında F- 18'lerde ise %10 oranında ve uzay araçlarında kullanılırlar. Lazer hücumunda ısıyı belirli bir noktadan uzaklaştırdığı için askeri amaçlarla kullanılırlar. Sodyum bor hidrür jet, bomba uçaklarının yakıtlarında indirgeyici eleman olarak kullanılırlar. N-Heksil karboran kullanılma potansiyeli olan jet yakıtı olarak kullanılır (Anonim, 1988 ; Anonim., 1992).

Fe_3BO_6 ; elektrotlar, gaz sensörleri ya da tıbbi araçlar gibi çoklu uygulamalar için tek bir malzeme içinde fonksiyonel manyetik ve dielektrik özelliklerinin oluşturulması için ideal bir birleşim olabilir. Yüzey mikroyapısında bor oksit ile birlikte Fe_3BO_6 stabilize edilir. Yüzey XPS bantlarında , nanorods arasında Fe_3BO_6 stabilize edilir (Ram, 2011).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. IR spektrumları Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Perkin Emler Spectrum One spektrofotometresi ile alındı.
2. Elektronik spektrumlar Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Shimadzu UV-3600/UV-VIS-NIR spektrofotometre cihazıyla katı olarak alındı.
3. Toz X- Işınları Kırınımı (PXRD) deseni Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Rigaku DMAX-2200 cihazı ile (Cu lamba, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) yapıldı. Örneğin safsızlığı CRYSFIRE ile hesaplandı.
4. Morfolojik analizler (SEM) İzmir İleri Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde Philips XL-30S FEG cihazı ile yapıldı.
5. Fe, B, O bileşenlerinin kimyasal analizleri Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (Ankara) Oxford ED2000 model XRF cihazı ile yapıldı.
6. Termal analizler (TG, DTA) Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analiz Laboratuvarı'nda Shimadzu DTG-60H cihazı ile azot atmosferinde (15 mL/min, 20 °C/min.) yapıldı.
7. Örneğin yoğunluk ölçümü Metler Toledo yoğunluk kiti ile oda sıcaklığında yapıldı ve Arşimet prensiplerine göre aşağıda verilen formüle göre (Keller ve ark., 1993) hesaplandı.

$$\rho_p = [W_{\text{hava}} / (W_{\text{hava}} - W_{\text{n-hekzan}})] \cdot \rho_{\text{n-hekzan}}$$

ρ_p = Ürünün yoğunluğu,

$\rho_{\text{n-hekzan}}$ = n-hekzanın yoğunluğu,

W_{hava} = Ürünün havadaki ağırlığı,

$W_{\text{n-hekzan}}$ = Ürünün n-hekzandaki ağırlığı.

8. Örneğin manyetik özelliği Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği'nde Quantum Desinged Physical Property Measurement System (PPMS) cihazı ile oda sıcaklığında (300 K) yapıldı.

3.2.Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ürünün sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
2. H_3BO_3 ürünün sentezinde kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
3. EtOH ürünün saflaştırılması kullanılmış olup Merck firmasından temin edilmiştir.
4. Saf su ürünün saflaştırılması için kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

Metal boratlar genellikle:

- Yüksek Basınç/Yüksek Sıcaklık Tekniği (Klasik Katı Hal Sentezi)
- Sol-Jel Tekniği ve Sulu Sistemlerden Çöktürme Tekniği
- Katalizör Kontrol Tekniği
- Çözeltide Yanma Tekniği
- Mekanokimyasal Aktivasyon Yöntemi
- Elektrokimyasal Prosesler

ile elde edilirler. Bunların içinde geçiş metal boratları için en uygun olanı Yüksek Basınç/Yüksek Sıcaklık Tekniği'dir. Alkali ve toprak alkali metal boratları için ise Sol-Jel Tekniği, Sulu Sistemlerden Çöktürme Tekniği, Elektrokimyasal Prosesler uygun olmakla beraber, hem basit hem de ekonomik olması nedeniyle Sistemlerden Çöktürme Tekniği ile bu bileşiklerin sentezinin geliştirilmesi özellikle önem arz etmektedir.

3.3.1. Katı Hal Sentezi

Katı hal reaksiyonları katı bir fazın kompozisyonunda bir değişim ya da atomik düzende değişim ile, fazda bir değişimin var olduğu prosesleri kapsar. Genellikle katı-hal reaksiyonları ekzotermiktir. Bu, reaksiyonlarda kristal reaktifleri ve reaksiyon ürünleri arasındaki Gibbs Enerjisinin farklı olmasından kaynaklanır. Katıların etkileşimleri, onların yapı kusurlarına

bağlıdır. Katı-katı reaksiyonlarda, nokta kusurları önemli rol oynarlar. Katı hal reaksiyonları, gaz ve sıvı faz reaksiyonlarından daha zordur.

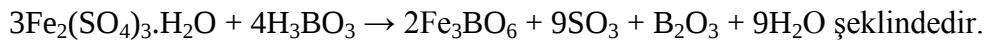
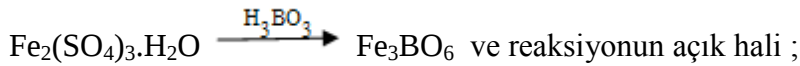
Teknolojik olarak çok önemli olan katı hal reaksiyonları toz reaktifler arasında meydana gelir. Gaz ve sıvı faz reaksiyonların tersine moleküller arasında hareketlendirme yapılmaz. Eğer istenilen sıcaklıkta iki kristal kararlı ise, reaksiyon sabit fazda komşu kristal yüzeyleri arasında yürür. Bir veya her iki kristalin ısıtılması halinde bozunma sonrası etkileşim sebebiyle ürün oluşturmak üzere gaz fazı açığa çıkar. Tanecik büyüklüğünün oldukça fazla önemi vardır. Çoğu teknolojik önemi olan katı hal reaksiyonlarında tanecik büyüklüğü dağılımı, yoğunluğu, gözenekliliği, reaktiflerin buhar basınçları oldukça büyük önem arz eder.

3.4.Deneysel Kısım

Fe₃BO₆ Sentezi

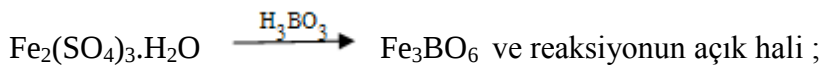
Deney 1:

Fe₂(SO₄)₃.H₂O ve H₃BO₃ Fe:B=1:2 oranında porselen havanda yaklaşık 30 dk öğütülerek karıştırıldı. Elde edilen karışım farklı sıcaklık (600°C - 700°C - 800°C - 900°C - 1000°C) ve farklı sürelerde (5, 7, 9, 11 saat) kül fırınında ısıtılma tabi tutuldu. Elde edilen gri renkli ürün saf su ve etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Genel reaksiyonu;



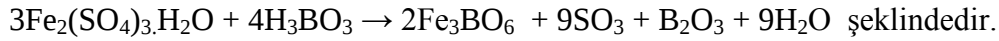
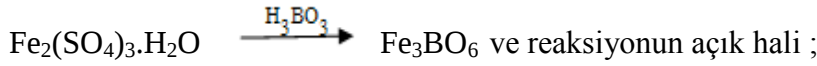
Deney 2:

Fe₂(SO₄)₃.H₂O ve H₃BO₃ Fe:B=1:3 oranında porselen havanda yaklaşık 30 dk öğütülerek karıştırıldı. Elde edilen karışım farklı sıcaklık (600°C - 700°C - 800°C - 900°C - 1000°C) ve farklı sürelerde (5, 7, 9, 11 saat) kül fırınında ısıtılma tabi tutuldu. Elde edilen gri renkli ürün saf su ve etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Genel reaksiyonu;

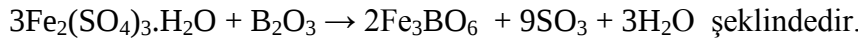
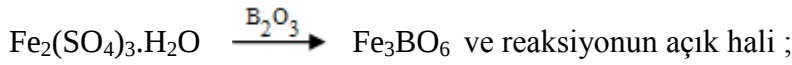


Deney 3:

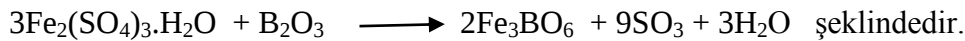
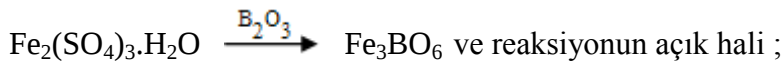
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 Fe:B=1:4 oranında porselen havanda yaklaşık 30 dk öğütülerek karıştırıldı. Elde edilen karışım farklı sıcaklık (600°C - 700°C - 800°C - 900°C - 1000°C) ve farklı sürelerde (5, 7, 9, 11 saat) kül fırınında ısıtılma tabii tutuldu. Elde edilen gri renkli ürün saf su ve etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Genel reaksiyonu;

**Deney 4:**

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve B_2O_3 Fe:B=1:2 oranında porselen havanda yaklaşık 30 dk öğütülerek karıştırıldı. Elde edilen karışım farklı sıcaklık (600°C - 700°C - 800°C - 900°C - 1000°C) ve farklı sürelerde (5, 7, 9, 11 saat) kül fırınında ısıtılma tabii tutuldu. Elde edilen gri renkli ürün saf su ve etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Genel reaksiyonu;

**Deney 5:**

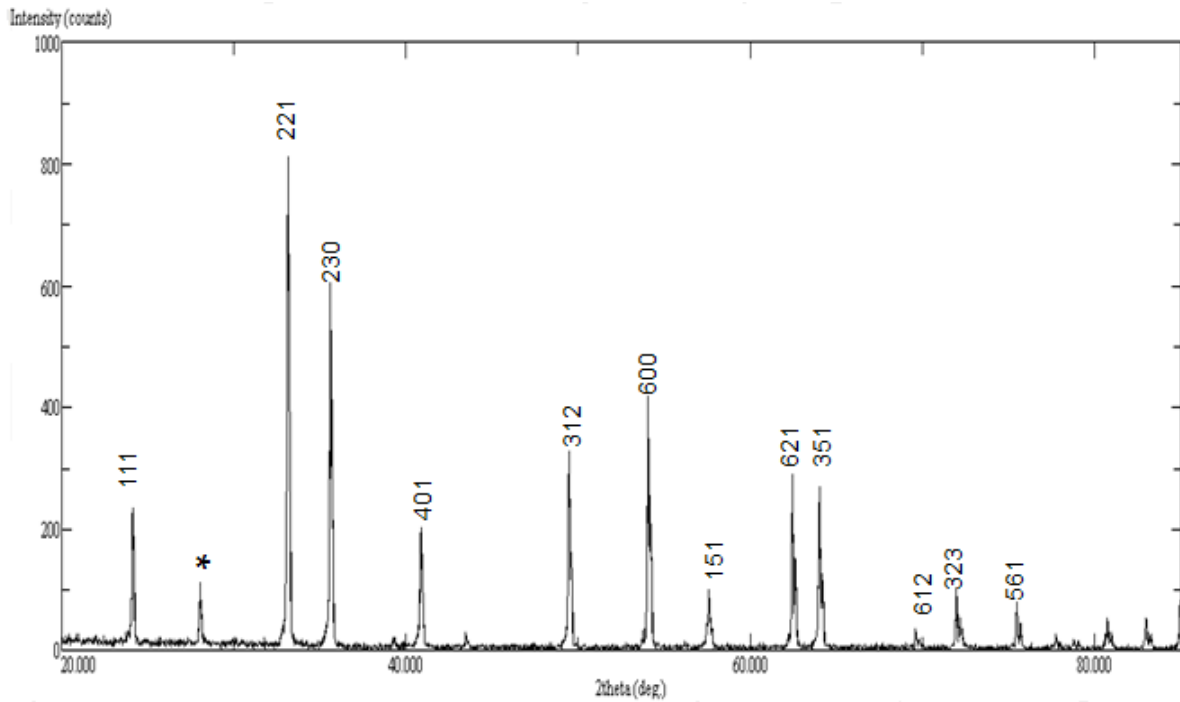
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve B_2O_3 Fe:B=1:3 oranında porselen havanda yaklaşık 30 dk öğütülerek karıştırıldı. Elde edilen karışım farklı sıcaklık (600°C - 700°C - 800°C - 900°C - 1000°C) ve farklı sürelerde (5, 7, 9, 11 saat) kül fırınında ısıtılma tabii tutuldu. Elde edilen gri renkli ürün saf su ve etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Genel reaksiyonu;



BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bölüm 3.3.1.'de anlatıldığı gibi klasik katı hal tekniği ile beş farklı deney ile hedeflenen ürün (Fe_3BO_6) hazırlandı. Farklı Fe ve/veya B başlatıcıları ile yapılan deneylerden elde edilen ürünlerin analiz sonuçlarında en saf ürünün optimum şartlarının Fe:B oranının 1:3, sıcaklığın 900°C ve ısıtılma süresinin ise 9 saat olduğu gözlemlendi (Deney 2). Normalize edilmiş pik değerlerinin maksimumu 100 olan en yoğun piki [2 2 1] Toz X-Işını Kırınımı deseninde $31,43^\circ$ de (2θ) görülmüştür. İkinci ve üçüncü yoğunluğa sahip [2 3 0] ve [6 0 0] piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $35,14^\circ$ ($80,5^\circ$) ve $53,30^\circ$ ($57,5^\circ$)'dur. Fe_3BO_6 için rapor edilen veriler [ICDD 70-0880] ile birebir eşleşen ürünün desenleri Çizelge 4.1 'de verilmiştir. Ürünün X-Ray deseni Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 1. Fe_3BO_6 'ın X-Ray deseni (* FeO_x :safsızlık oksit fazı)

Çizelge 4. 1. Fe₃BO₆'ın PXRD verileri

2θ	24.03	32.85	35.14	40.43	48.86	53.30
Yoğunluk	19.50	100.0	80.50	25.50	28.30	57.50
2θ	56,43	61.72	63.15	68.57	71.10	74.57
Yoğunluk	18.20	40.50	25.00	5.00	9.30	9.10

PXRD analiz sonuçları saf Fe₃BO₆'ın oluştuğunu göstermiştir. Ürünün saflığı Fe₃BO₆'ın ICDD veri tabanı bilgileri (70-0880) ile korelasyonlu CRYSFIRE yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır (Shirley, 2000).

Elde edilen ürünün Fe ve B içerikleri Oxford ED2000 model XRF cihazı ile analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2 'de özetlenmiştir.

Çizelge 4. 2. Fe₃BO₆'ın Kimyasal Analizi

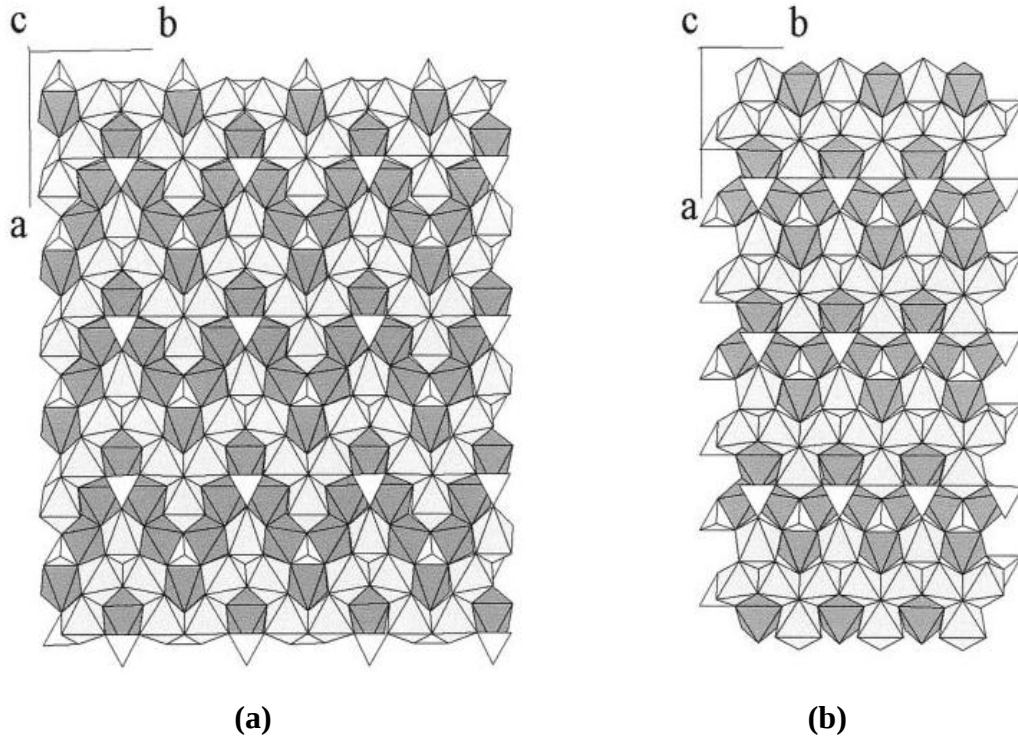
Ürün	Kütle (%)			
Fe ₃ BO ₆	(B+O)		(Fe)	
	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
	38.92	37.62	61.08	62.38

Ürünün yoğunluk ölçümü Metler Toledo yoğunluk kiti ile Arşimet prensiplerine göre hesaplanmış ve 4.755 g/cm³ (±0.01) olarak bulunmuştur (Keller ve ark., 1993). Kriyalografik yansımalar ürünün Norberjit birim hücre yapısında (Nazar ve ark., 2001) ve hücre parametre değerlerinin ise $a=10.048$ (2) Å, $b=8.531$ (2) Å, $c=4.466$ (1) Å olduğu hesaplanmıştır. Parametre değerlerine göre yapının uzay grubunun Pnma uzay simetrisine sahip olduğu ve birim hücredeki formül sayısının (Z) 4 olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4. 3).

Çizelge 4. 3. Fe₃BO₆'nın kristalografik verileri

Basit Formülü	Fe ₃ BO ₆
Formül Ağırlığı (g/mol)	274
Örnek Form	Mat gri,toz
Kristal Sistem	Norberjit
Uzay Grubu	Pnma
Birim Hücre Ölçüleri (Å)	$a= 10.048 (2)$ $b= 8.531 (2)$ $c= 4.466 (1)$
Hacim (Å ³)	382.82
Z	4
Teorik yoğunluk (g/cm ³)	4.756
Deneyisel yoğunluk (g/cm ³)	4.813 (± 0.01)

Norberjit yapısı, olivin yapısı ile ilişkilidir, her ikisi de oksijenin sık istiflendiği bozulmuş hekzagonal yapısındadır (Şekil 4.2). Fe₃BO₆'in formülü, formül başına 1/3'den az tetragonal yapı içeren olivine (A₂BO₄) uygun olarak "Fe₂B_{2/3}O₄" şeklinde yazılabilir.

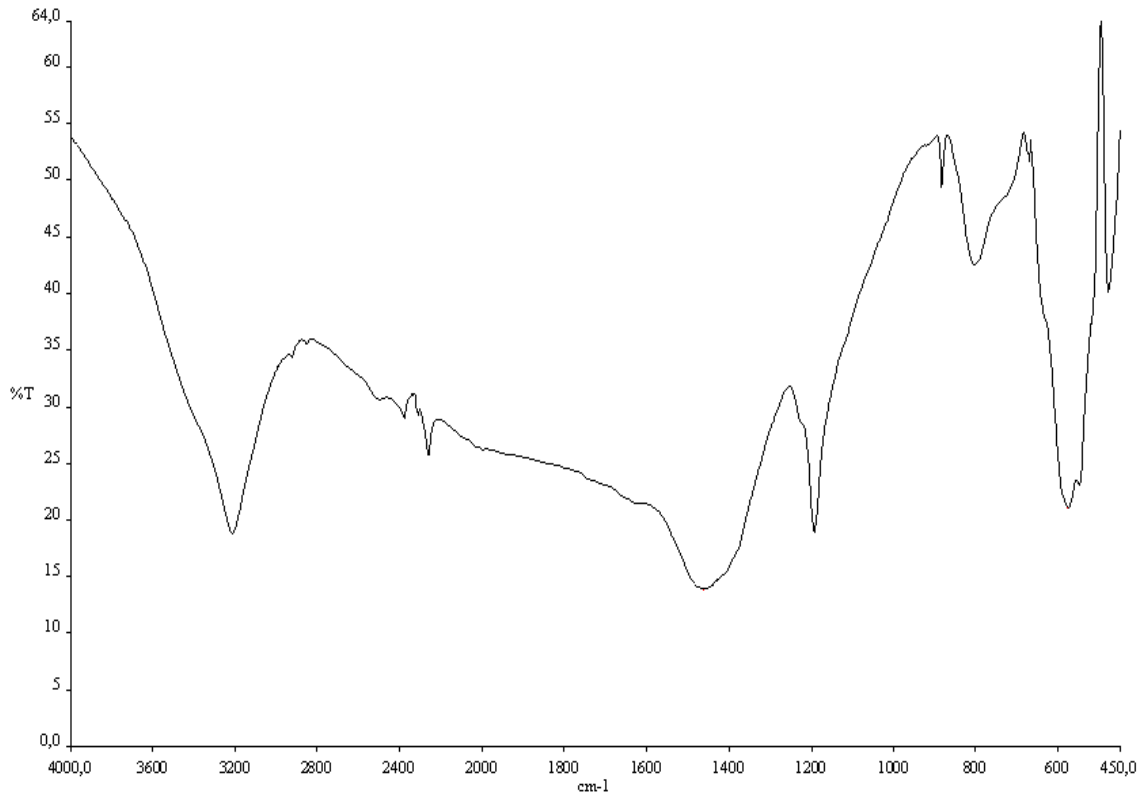


Şekil 4. 2. a) Norberjit Yapısı b) Olivin Yapısı

Sentezlenen Fe_3BO_6 ürününün IR spektrum bantları incelendiğinde (Şekil 4.3.) BO_3 ve BO_4 fonksiyonel gruplarının örgü sistemi içerisinde bulunduğu görülmektedir (Çizelge 4.4 Lumanceau ve ark., 1999; Zhang ve ark., 2002; Baykal ve ark., 2000). Spektrumda 3200 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik, soğutma esnasında yüzeye oluşan neme ait su pikidir.

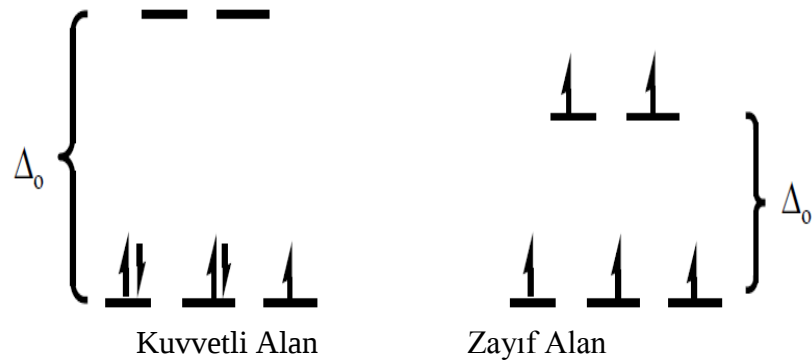
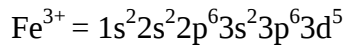
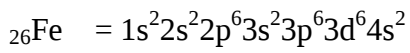
Çizelge 4. 4. Fe_3BO_6 'ın FT-IR analizi

Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü	Dalga Sayısı (cm^{-1})
$\nu (\text{BO}_3)$	1460	$\nu_1 (\text{BO}_4)$	884
$\nu_2 (\text{BO}_3)$	805	$\nu_4 (\text{BO}_4)$	576
$\nu_3 (\text{BO}_3)$	1194	$\nu (\text{Fe-O})$	479
$\nu_4 (\text{BO}_3)$	570	-	-

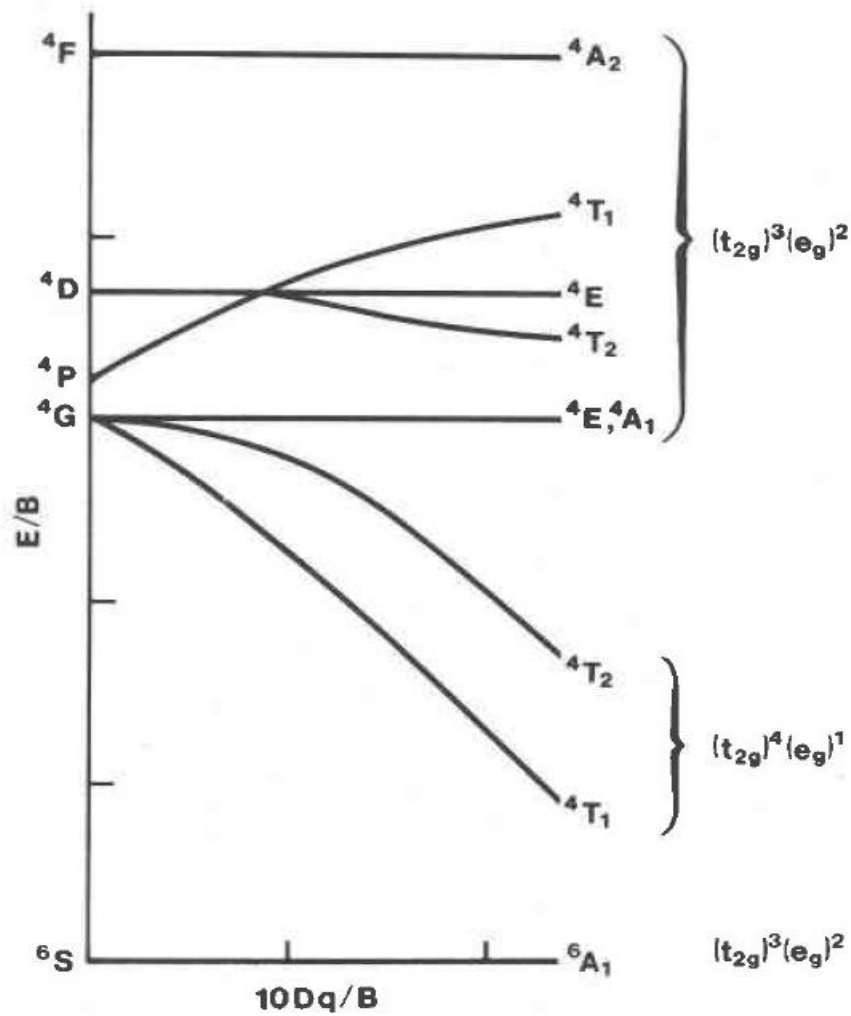


Şekil 4.3. Fe₃BO₆- FTIR Spektrumu

Fe₃BO₆'ın elektronik spektrumunda herhangi bir pik geçişinin gözlenmemesi metal atomunun elektron dağılımının zayıf alan kompleksine göre yerleştiğini göstermektedir (Şekil 4.4). Fe³⁺ oktagonel kompleksine ait spin izinli ve Laporte yasaklı d-d geçişlerine ait Tanabe-Sugano diyagramı Şekil 4.5' de verilmiştir (Miessler ve Tarr, 1998).

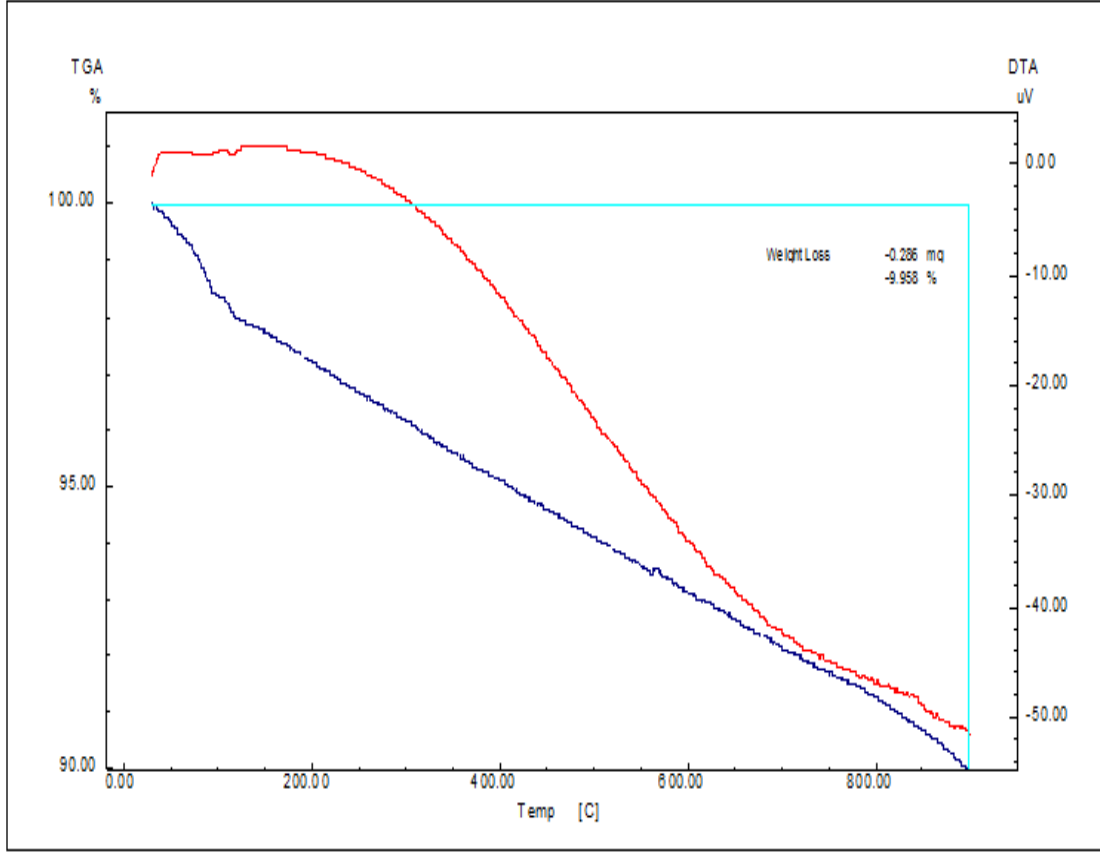


Şekil 4.4. d⁵ Elektron Dağılımları



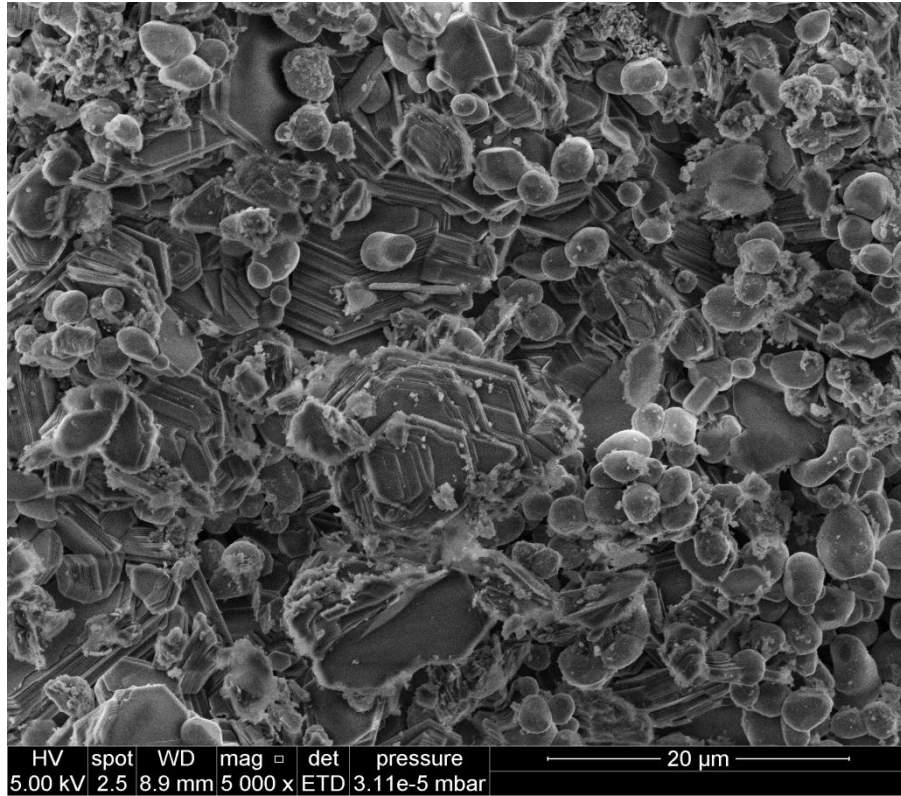
Şekil 4. 5. Oktahedral Fe^{3+} 'ün Tanabe-Sugano diyagramı

Fe₃BO₆'a ait TGA ve DTA eğrileri Şekil 4.6'da verilmiştir. 900 °C sıcaklığa kadar yapılan termal işlem sonucunda 125 °C civarında DTA eğrisinde gözlenen küçük endotermik faz değişimi ve TGA-DrTGA'da gözlenen küçük kütle kaybı yüzeydeki suya aittir.

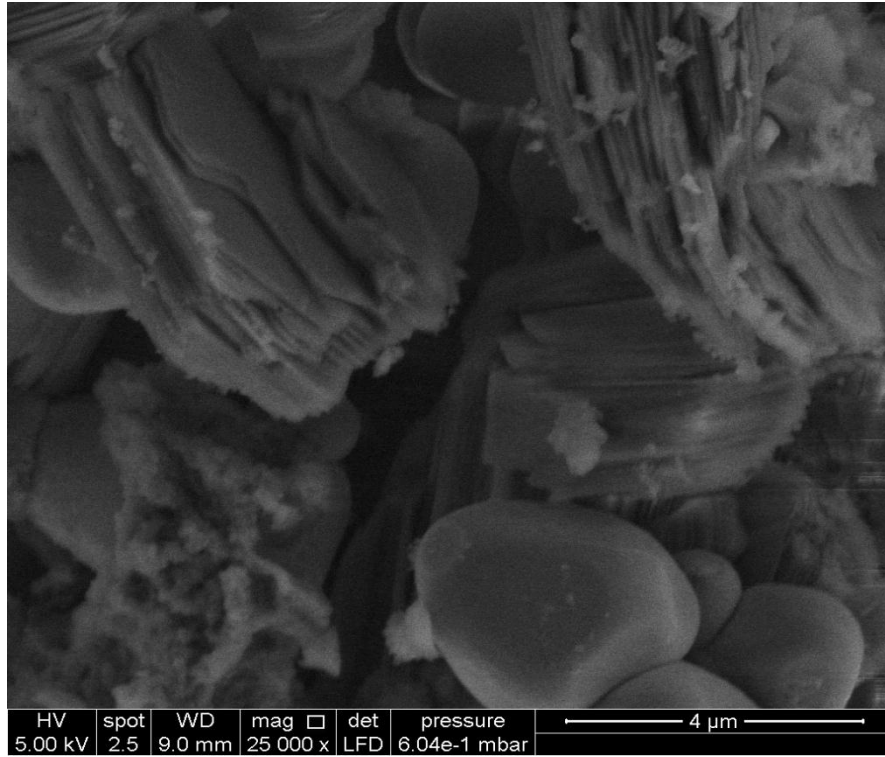


Şekil 4.6. Fe_3BO_6 'ın TGA(-), DrTGA(-) ve DTA(-) eğrileri

Fe_3BO_6 'ın yapı ve morfolojik analizi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de farklı büyütmelerdeki tipik SEM fotoğraflarını göstermektedir. Büyütülmüş görüntüde (Şekil 4.7) bozulmuş oktagonal Fe(III) ve poligonal boron yapıları ayrı fazlar halinde çok açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 4. 8'deki küçültülmüş görüntü panoramik morfolojiyi göstermektedir. Fazlar burada çok daha net ve çok temiz bir şekilde görülmektedir.

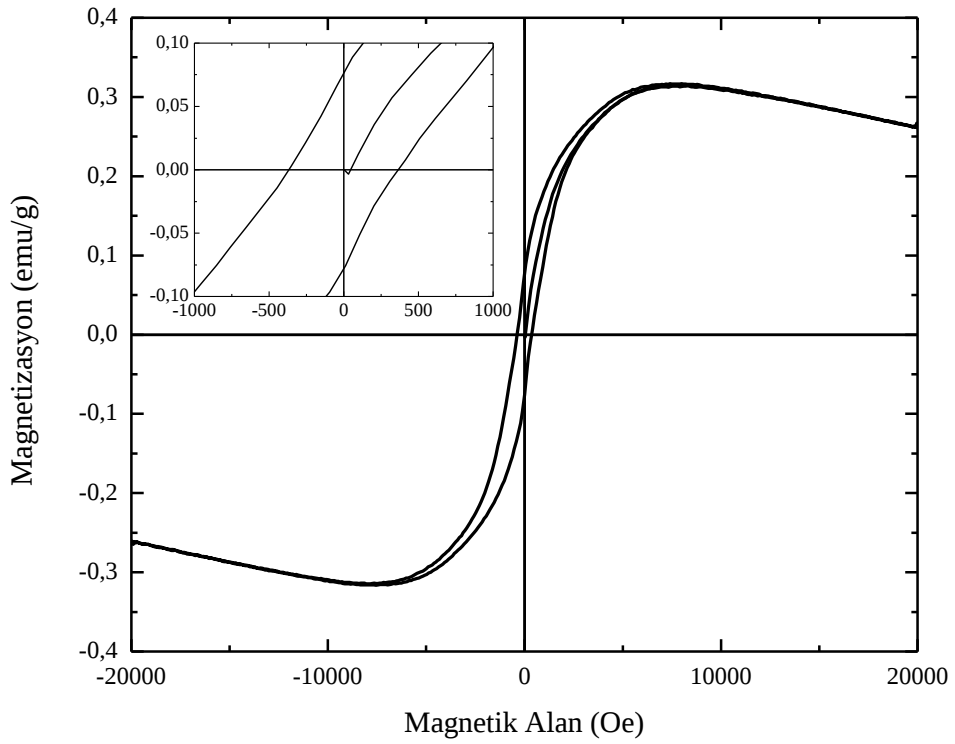


Şekil 4.7. Fe₃BO₆'ın Büyütülmüş SEM Fotoğrafi



Şekil 4.8. Fe₃BO₆'ın Küçültülmüş SEM Fotoğrafi

Fe_3BO_6 'a ait manyetizasyon ölçümü Şekil 4.9'a verilmiştir. Manyetizasyonun magnetik alanla değişimi "Quantum Design" Titreşen Örnek Magnetometresi (VSM) kullanılarak ± 2 T alan aralında 300 K de ölçülmüştür. Yapılan ölçüm sonucunda doyum manyetizasyonun 0.31 emu/g. ve maddenin doyum mıknatıslanmasının çok düşük ferromanyetik özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında 370 Oe zorlayıcı alanda gözlemlenen diyamanyetizmanın safsızlıktan ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.9. Fe_3BO_6 'a Ait Manyetizasyon Ölçümü

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Klasik katı hal tekniği ile farklı başlatıcılar kullanılarak, farklı Fe/B oranlarında, farklı sıcaklık ve zamanlarda ısıtılarak saf Fe_3BO_6 eldesine çalışılmıştır. 900 °C'de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 başlatıcıları kullanılarak hedeflenen ürün Fe_3BO_6 çok saf (%99) olarak elde edilmiştir. Ürünün yanında çok az miktarda safsızlık fazının da (*) olduğu tespit edilmiştir.

Kristalografik analizi sonuçları Fe_3BO_6 'ın daha önce rapor edildiği gibi Norberjit birim hücre yapısında ve birim hücredeki formül sayısının 4 olduğu tespit edilmiştir. Hücre parametre değerlerine ($a=10.048 \text{ Å}$, $b=8.531 \text{ Å}$, $c=4.466 \text{ Å}$) göre yapının uzay grubu Pnma uzay simetrisinde olup ve piknometrik olarak hesaplanan yoğunluğu ise 4.755 g/cm^3 'tür.

Sentezlenen Fe_3BO_6 ürününün IR spektrum bantları incelendiğinde BO_3 ve BO_4 fonksiyonel gruplarının örgü sistemi içerisinde bulunduğu desteklenmektedir. Elektronik spektrumunda herhangi bir pik geçişinin gözlenmemesi metal atomunun elektron dağılımının zayıf alan kompleksine göre yerleştiğini ($t_2g^3 e_g^2$) göstermektedir.

Yapılan TGA-DrTGA analizlerinde 900 °C sıcaklığa kadar ki termal işlem sonucunda 125 °C'de gözlenen yüzeydeki suya ait olan küçük kütle kaybından başka herhangi kütle kaybı olmamıştır. Fe_3BO_6 , asitlerden etkilenmeyen son derece sağlam bir yapıya sahiptir. Bu özellikleri, ürünün yüksek sıcaklıklarda korozyon olmayan malzeme uygulamalarında kullanılması sağlayabilir.

SEM analizi görüntüleri Fe_3BO_6 'ın bozulmuş oktagonal Fe(III) ve poligonal boron yapıları ayrı fazlar halinde çok açık bir şekilde göstermektedir. Elde edilen görüntüler Norberjit yapısının teorik görüntüsü ile örtüşmektedir.

Oda sıcaklığında yapılan Fe_3BO_6 'a ait manyetizasyon ölçümü sonucunda, maddenin doyum mıknatıslanmasının çok düşük ferromanyetik özelliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tez kapsamında olmamasına karşın Fe_3BO_6 'ın bir katalizör olarak kullanılabilme özelliği araştırma çalışmaları yapılmış ve bu amaçla asit katalizörlüğünde yürüyen benzil alkolün yükseltgenme tepkimesi incelenmiştir. Çözücü kullanılmadan yapılan deneylerin İnce Tabaka Kromatografisi ile yapılan analizleri sonucunda, Fe_3BO_6 'ın benzil alkolü benzaldehite dönüştürme kapasitesinin olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aka G, Kahn-Haai A., Mougél F., Vivien D., Salin F., Coquelin P., Colin P., Pelenc D., Damelet I. P., 1997, Linear- And Nonlinear-Optical Properties of a New Gadolinium Calcium Oxoborate Crystal, $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$, *J. Opt. Soc. Am. B*, 14, 2238-2247.
- Balaev A. D., Ivanova W. B., Kazak N. V., Ovchinnikov S. G., Rudenko V. V., Sosnin V. M., 2003, Magnetic Anisotropy Of The VBO_3 and CrBO_3 Transition-Metal Borates, *Phys. Solid State*, 45, 273-277.
- Baykal, A., Gözel, G., Kızılyallı, M., Kniep, R., 2000, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 247.
- Bither T. A., Frederick C. G., Gier T. E., Weiher J. F., Young H. S., 1970, Ferromagnetic VBO_3 and Antiferromagnetic CrBO_3 , *Solid State Commun.*, 8, 109-112.
- Buchelnikov V.D., Bosko S.I., 2003, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 258–259 497–499.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1980, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, New York, U.S.A.
- Doğan İ., 2010, Alüminyum, Demir ve Kurşun içeren Bazı Boratlı Bileşiklerin Katı-Hal
- Garret D. E., 1998, Borates, Academic Pres Ltd. New York, Kimyasal Sentezleri ve Karakterizasyon Çalışmaları
- Housecroft C. E., Sharpe A. G., 2005, *Inorganic Chemistry, 2nd Edition*, Pearson Edu. Lim., England.
- Joo C., Werner-Zwanziger U., Zwanziger J. W., 2000, The Ring Structure of Boron Trioxide Glass, *Journall of Non-Crystalline Solids*, 261, 282-286, 131.
- Keller F. J., Gettys W. E., Skove M. J., 1993, *Physics, 2nd Edition*, mcgraw-Hill Publication, New York, U.S.A, 138p.
- Keszler D. A., 1999, Synthesis, Crystal Chemistry And Optical Properties Of Metal Borates, *Synthesis, Curr. Op. In Solid State Mater. Sci.*, 4, 155-162.
- Kutomi, Y., M., Durrani, S., 1995, Characteristics of TL and PTTL Glow Curves of Gamma Irradiated Pure $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Single Crystals, *Radiat. Meas.*, 24, 407 - 410.
- Lee J. D., 1991. Concise Inorganic Chemistry, 4th Edition, Published by Chepman and Hall, London, England.
- Lemanceau, S., Bertrand – Chadeyron, G., Mahiou, R., et al., 1999, *Journal of Solid State Chemistry*, 148, 229.

- Levin E. M., Roth R. S., Martin J. B., 1961, Polymorphism of ABO₃ Type Rare Earth Borates, *Am. Minera.*, 46, 1030 – 1055.
- Liew T., Ji R., Seek C. H., Chong T. C., 2003, Corrosion of Magnetic Recording Heads And Media, *Tribol. Int.*, 36, 447-454.
- Miessler G. L., Tarr D. A., 1998, Inorganic Chemistry, 2nd Edition, Prentice Hall Publications, New Jersey, U.S.A.
- Moshfegh A. Z., Sangpour P., 2004, Co Surface Modification by Bias Sputtering in Cu/Co(Vb)/Ni/Si(100) Magnetic Multilayer Structures, *Phys. Stat. Sol. C.*, 1, 1744-1747.
- Nemodruk,., Palei, P. N A. A., Bezrogova, E. X ., 1969, *Radiokhimiya*, 11, 300.
- Ogorodnikov, I.N., Kuznetsov, A., Kntzhalov, A., Maslov, V., 1995, IJV-Luminescence And Thennostimulated Processes İn Nonlinear Crystals LiB₃O₃, *Radiat. Meas.*, 24, 423-426.
- Ogorodnikov, I.N., Pustovarov, V., Porotnikov, A., Kntzhalov, A., 1998, A Polarized Fast Luminescence of LiB₃O₃ Single Crystals Excited by Synchrotron Radiation. *Nucl. Instr. And Met., Phys. Res. A*, 405, 403-407.
- Ogorodnikov, I.N., Pustovarov, V., Kntzhalov, A., Isaenko, L., Iklim, M., Zimmerer, G., 2000, Electronic Excitations And Luminescence of Crystals CsLiB₆O₁₀, *Phys. Solid State*, 42, 1846-1853.
- Otmer K., Kroschwitz J. I., 1992, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 4, 4th Edition, *Wiley-Interscience Publications*, New York, U.S.A.
- Rowell J. L. C., Nazar L. F., 2001a, Synthesis, Structure, and Solid-State Electrochemical Properties of Cr₃BO₆: a New Chromium (III) Borate with Norbergite Structure, *J. Mater. Chem.*, 8, 3228-3233.
- Rowell J. L. C., Gaubicher J., Nazar L. F., 2001b, A New Class Of Materials For Lithium-Ion Batteries: Iron(III) Borates, *J. Power Sources*, 97-98, 254257.
- Sanderson J. R., Watts W. L., Brader W. H., 1984, United States Patent, No: 4440870.
- Shirley R., 2000, The CRYSFIRE System for Automatic Powder Indexing: *User's Manual*, The Lattice Press, England.
- Stock A., 1957, Hydrides of Boron and Silicon, *Cornell University Press*, 1-16. Taşçıoğlu, Ithaca, New York

- S. Ram K. Kumari, , R.K. Kotnala, 2011, Self-Controlled Growth of Fe₃BO₆ Crystallites in Shape of Nanorods from Iron-Borate Glass of Small Templates..
- Turov E. A., Kolchanov A. V., Menshenin V. V., Mirzaev I. F., Nikolaev V. V., 2001, Symmetry and Physical Properties of Antiferromagnetics, *Fizmatlit Publishers*, Moscow, Russia.
- Wyckoff R. W. G., 1963, Crystal Structures, 2nd Edition, Vol. 2, *Interscience Publishers*, Newyork, U.S.A.
- Yuan L., Xixi Shi, Chang C., Xiao Y., Xiang J., 2008., Volume 181, Issue 9, Pages 2231–2236
- Yu-Wen C., Ming-Chang T., 1997, Hydrodesulfurization of Atmospheric Gas Oil Over nimo/Aluminum Borate Catalyst in Tricle Bed Rector, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 7, 2521-2526.
- Y. Laureiro, M. L. Veiga , F. Fernandez, R. Saez-puche, A. Jerez ve C. Pico, 1991, *Journal of the Less-Common Metals*, 167, 387-393.
- Zhang, Y., Chen, L., Liang, K., Xu, T., 2002, *Journal of Alloys and Compounds*, 333, 72.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. 1. Bor mineralleri ve bileşikleri		4
Çizelge 1. 2. Boratların kullanım alanları		5
Çizelge 1.3. Manyetik davranış farklılıkları		13
Çizelge 4. 1. Fe_3BO_6 'ın PXRD veriler		28
Çizelge 4. 2. Fe_3BO_6 'ın kimyasal analizi		28
Çizelge 4. 3. Fe_3BO_6 'nın kristalografik verileri		29
Çizelge 4. 4. Fe_3BO_6 'ın FT-IR analizi		30

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1.1. Bor'un sp^2 hibritleşmesi.....	1
Şekil 1.2. a) β -12 ikosahedron yapısı	2
b) α -Rombohedral bor kristali tek tabaka yapısı	2
c) β -12-ikosahedron zincirinin içiçe geçtiği β -tetragonal bor türü	2
Şekil 1.3. Borik asidin susuzlaştırma işleminde moleküler değişimi.....	3
Şekil 1.4. a) Metaborat zinciri $[Ca(BO_2)_2]_n$ Δ birimleri	6
b) Metaborat halkası, $K_3[B_3O_6]$ Δ birimleri	6
c) Kompleks metaborat, $K[B_5O_6(OH)_4]$ dört Δ ve bir tane T birimi	6
d) Boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) iki tane Δ ve iki tane T birimi	6
Şekil 1.5. Seçilen borat anyonları yapıları	8
Şekil 1.6. Karmaşık susuz borat anyonlar. $K_3B_3O_6$ (a) Halka anyon, CaB_2O_4 (b) Sonsuz zincir anyon	9
Şekil 1.7. a) Fe_3BO_6 'da bir model trigonal BO_3 grubunun üç tane komşu FeO_6 ile koordinasyonu	10
b) Fe_3BO_6 'da BO_3 ve BO_4 grupları ile FeO_6 'nın bağlantısı	10
Şekil 1.8. Periyodik tablodaki oda sıcaklığında her elementin manyetik davranışı	12
Şekil 1.9. Kobalt'ın manyetokristal anizotropisi	16
Şekil 1.10. Gecikme döngüsü	17
Şekil 1.11. İndüktif ve GMR yöneticisi	18
Şekil 4.1. Fe_3BO_6 'ın X-Ray deseni (* FeO_x :safsızlık oksit fazı).....	27
Şekil 4.2. a) Norberjit yapısı. b) Olivin yapısı	30
Şekil 4.3. Fe_3BO_6 - FTIR spektroskopisi	31

Şekil 4.4. d^5 Elektron dağılımlar	31
Şekil 4.5. Oktahedral Fe^{3+} 'ün Tanabe-Sugano diyagramı	32
Şekil 4.6. Fe_3BO_6 'ın TGA(-), DrTGA(-) ve DTA(-) eğrileri	33
Şekil 4.7. Fe_3BO_6 'ın büyütülmüş SEM fotoğrafı	34
Şekil 4.8. Fe_3BO_6 'ın küçültülmüş SEM fotoğrafı	34
Şekil 4.9. Fe_3BO_6 'a ait manyetizasyon ölçümü	35

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı Soyadı : Engin MEYDAN
Doğum Yeri : Akyazı / SAKARYA
Doğum Tarihi : 24 / 09 / 1987

EĞİTİM DURUMU:

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen – Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü, 2006 - 2010
Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya
Ana Bilim Dalı 2010 – 2012
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ:

İLETİŞİM:

E – posta Adresi : engin_meydan @ hotmail.com