

2005-275



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**

THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

**KATMANLI GEÇİŞ METAL OKSİT KATI HAL  
MADDELERİNİN SENTEZİ, X-RAY TEK KRİSTAL  
YAPI TAYİNİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**PROJE NO : TBAG-2160 (102T052)**

72756

**Temel Bilimler Araştırma Grubu**  
Basic Sciences Research Grant Committee

**KATMANLI GEÇİŞ METAL OKSİT KATI HAL  
MADDELERİNİN SENTEZİ, X-RAY TEK KRİSTAL  
YAPI TAYİNİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**PROJE NO : TBAG-2160 (102T052)**

72756

**Yrd. Doç. Dr. MEHTAP EMİRDAĞ EANES  
Arş. Gör. AYTAÇ ŞAHİN  
Arş. Gör. BAHAR ÖZMEN**

**OCAK 2005  
İZMİR**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada yeni kurşun klorovanadat ( $PbVO_3Cl$ ) bileşiği tek kristal olarak hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir ve tek kristal yapısı çözülmüştür. Hidrotermal yöntemle yapılan sentez çalışmaları TÜBİTAK tarafından desteklenen TBAG-2160 nolu projenin kısmi desteği ile ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü tarafından desteklenmiştir. - Tek kristal X-ray data toplama işlemi Fransada Bourgogne Dijon Üniversitesinde yapılmıştır. Katkılarından dolayı TÜBİTAK, İYTE malzeme araştırma merkezine teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca  $PbVO_3Cl$  tek kristal datasını toplayan Yrd.Doç.Dr Funda demirhan ve Philippe Richard'ın yardımları için minnettarız. TÜBİTAK'ça sağlanan bu kısmi destek ile İYTE Fizik Bölümünde Bahar Özmen (şimdi Amerikada Oregon Üniversitesinde doktora öğrencisi) ve Malzeme biliminden Aytaç Şahin M.S. tezlerini tamamlamışlardır.

## ÖZ

Hidrotermal sentez metodunun yeni metal oksit ve vanadatların sentezi için çok iyi bir yöntem olduğu kanıtlandı.

Bu çalışma yeni kurşun vanadat bileşiğinin ve bilinen alkali metal trivanadat ( $KV_3O_8$ ) bileşiğinin hidrotermal yöntem ile sentezini içermektedir. Bu yöntem birçok metal oksit bileşiğinin sentezinde kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında sulu çözeltilerin kullanılmasıdır. İlginç yapısal ve fiziksel özelliklere sahip bileşikler genellikle katı hal bileşikleri için düşük sıcaklık sentez yöntemlerinden birisi olarak bilinen bu teknik ile elde edilir.

Pb-V-O sistemlerindeki oksitler üzerine yapılan birçok çalışma vardır. Ayrıca Pb-V-O sisteminde Pb, V, ve O içeren  $Pb_{1.32}V_{8.35}O_{16.7}$ ,  $PbV_6O_{11}$ ,  $PbV_2O_6$ ,  $Pb_2V_3O_{8.5}$ , and  $\alpha-Pb_xV_2O_5$  bronzes ( $x = 0.3$ ) gibi birçok vanadyum oksit bulunmaktadır.

Düşük sıcaklıkta vanadyum oksit sentezleme girişimlerinde iğne şekilli sarı  $PbVO_3Cl$  kristalleri sentezledik. Doğada aynı elementlere sahip kombatite ( $Pb_{14}(VO_4)_2O_9Cl_4$ ) adlı mineral bulunmaktadır.

Yeni kurşun klorovanadat ( $PbVO_3Cl$ ) sulu çözeltide sentezlendi.  $PbVO_3Cl$  kristalleri  $NaVO_3$  and  $PbCl_2$ 'nin borik asit sulu çözeltisindeki reaksiyonundan elde edildi. Bu bileşik borik asit çözeltisi ile dolu otoklav içerisinde hazırlandı ve  $170^\circ C$  3 gün boyunca ısıtıldı. Bileşik  $Pnma$  space grubunda ve ortorombik sistemdedir. Hücre boyutları aşağıdaki gibidir:  $a = 10.022(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2875(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1714(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$ ,  $V= 380.00(13) \text{ \AA}^3$  ( $T = 293 K$ ).  $[VO_5]$  kare piramitlerinden ve  $[PbCl]_n$  düzlemlerinden oluşmaktadır. Trans konfigürasyonlu kenar paylaşımlı  $VO_5$  piramitleri  $[VO_3]_n$  zincirlerinden oluşmaktadır. Bu bileşik Borel ve arkadaşları tarafından belirtilmiş olan  $BaVO_3Cl$  and  $SrVO_3Cl$  ile izoyapısaldır [55].

Ayrıca bilinen alkali metal trivanadat bileşiğinin single kristalleride ( $KV_3O_8$ ) hidrotermal yöntem ile sentezlendi.  $KV_3O_8$  bileşiği  $KVO_3$ ,  $PbCl_2$ 'nin 1.66M'lık  $B(OH)_3$  çözeltisindeki  $170^\circ C$  de 3 gün süren reaksiyonu sonunda elde edildi. Space grubu  $P2(1)/m$ , kristal sistemi ise monoklinikdir. Hücre boyutları aşağıdaki gibidir:  $a = 4.9664(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3600(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.5982(15) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma= 90^\circ$ ,  $\beta=96.643(3)^\circ$ ,  $V= 313.35(11) \text{ \AA}^3$  ( $T = 293(2) K$ ). Hegzagonal şekilli turuncu  $KV_3O_8$  kristalleri oktahedral  $VO_6$  ve kare piramidal  $VO_5$  içeren  $V_3O_8$  katmanlarından oluşan katmanlı bir yapıya sahiptir.

## ABSTRACT

Hydrothermal method has proven to be an excellent method for the synthesis of novel metal oxides and vanadates. This research pertains to the synthesis of novel lead chlorovanadate compound and of a known alkali metal trivanadate compound,  $KV_3O_8$  by hydrothermal method. This method has been used to synthesize many inorganic oxide compounds. Hydrothermal synthesis is the use of aqueous solvents under high temperature and high pressure to dissolve and recrystallize materials. Compounds with interesting structure and physical properties are often obtained from this technique that is known as one of the low-temperature synthesis techniques for solid state compounds.

There are many studies that have been done on oxides in the Pb-V-O systems. There are also many vanadium oxides containing Pb, V, O elements in Pb-V-O system such as  $Pb_{1.32}V_{8.35}O_{16.7}$ ,  $PbV_6O_{11}$ ,  $PbV_2O_6$ ,  $Pb_2V_3O_{8.5}$ , and  $\alpha$ - $Pb_xV_2O_5$  bronzes ( $x = 0.3$ ).

In an attempt to synthesize vanadium oxides at low temperature, we were able to obtain needle shaped yellow crystals of  $PbVO_3Cl$ . In the nature, there is a kombatite mineral,  $Pb_{14}(VO_4)_2O_9Cl_4$ , with the same composition of elements.

A new lead chlorovanadate,  $PbVO_3Cl$ , was obtained from the reaction of  $NaVO_3$  and  $PbCl_2$  in aqueous solution of  $B(OH)_3$ . The compound was prepared in an autoclave that was filled with aqueous solution of  $B(OH)_3$  and heated at  $170^\circ C$  for 3 days. The compound crystallizes in the space group  $Pnma$  of the orthorhombic system with formula units in a cell of dimensions  $a = 10.022(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.2875(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1714(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 380.00(13) \text{ \AA}^3$  ( $T = 293 \text{ K}$ ). It is composed of square pyramidal  $[VO_5]$  chains and  $[PbCl]_n$  sheets. The edge-sharing  $VO_5$  pyramids with a trans configuration were formed by  $[VO_3]_n$  chains. This compound is isostructural to  $BaVO_3Cl$  and  $SrVO_3Cl$  reported by Borel et.al [58].

The single crystals of a known alkali metal trivanadate compound,  $KV_3O_8$ , were also synthesized by hydrothermal method. The compound  $KV_3O_8$  has been prepared by

hydrothermal synthesis at 170° C for 3 days from KVO<sub>3</sub>, PbCl<sub>2</sub> and in 1.66M of B(OH)<sub>3</sub> solution. Its structure crystallizes in monoclinic crystal system with space group P2(1)/m with formula units in a cell of dimensions a = 4.9664(10) Å, b = 8.3600(17) Å, c = 7.5982(15) Å, α=γ= 90°, β=96.643(3)°, V= 313.35(11) Å<sup>3</sup> (T = 293(2) K). The orange hexagonal plate-shaped crystal, KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, consists of a layered structure with V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> layers consisting of VO<sub>6</sub> octahedra and VO<sub>5</sub> square pyramids.

12.1

13.1

14.1

15.1

16.1

17.1

Bölüm 2

2.1

2.2

2.3

2.4

2.5

2.6

2.7

2.8

2.9

2.10

2.11

2.12

2.13

2.14

2.15

2.16

2.17

2.18

2.19

2.20

2.21

2.22

Bölüm 3 PbVO<sub>3</sub>Cl Üzerine

3.1

3.2

3.3

3.4

3.5

3.6

3.7

3.8

3.9

3.10

3.11

3.12

3.13

3.14

3.15

Bölüm 4 SONUÇLAR

REFERANSLAR

1

2

3

4

5

6

# İÇERİK

<u>ŞEKİL LİSTESİ</u> .....	iii
<u>TABLO LİSTESİ</u> .....	v
<u>Bölüm 1 GİRİŞ</u> .....	1
<u>1.1 Hidrotermal Sentezin Tanımı</u> .....	1
<u>1.2 Hidrotermal Yöntemin Tarihi</u> .....	2
<u>1.3 Hidrotermal Çözeltilerin Özellikleri</u> .....	5
<u>1.4 Hidrotermal Sentezde Reaksiyon Ortamı Olarak Su</u> .....	8
<u>1.5 Hidrotermal Sentezin Avantajları</u> .....	10
<u>1.6 Hidrotermal Yöntemin Endüstriyel Uygulamaları</u> .....	11
<u>Bölüm 2 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Sentezi ve Karakterizasyonu</u> .....	13
<u>2.1 Giriş</u> .....	13
<u>2.2 Deneysel Prosedür</u> .....	17
<u>2.2.1 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Sentezi</u> .....	17
<u>2.2.2 X-ray Kristallografik Analiz</u> .....	20
<u>2.2.3 Bağ Valens Hesaplamaları</u> .....	23
<u>2.2.4 Sonuçlar ve Tartışma</u> .....	25
<u>Bölüm 3 PbVO<sub>3</sub>Cl Sentezi ve Karakterizasyonu</u> .....	30
<u>3.1 Giriş</u> .....	30
<u>3.2 Deneysel Prosedür</u> .....	33
<u>3.2.1 PbVO<sub>3</sub>Cl sentezi</u> .....	33
<u>3.2.2 X-ray Kristallografik Analiz</u> .....	34
<u>3.2.3 Sonuçlar ve Tartışma</u> .....	37
<u>Bölüm 4 SONUÇLAR</u> .....	49
<u>REFERANSLAR</u> .....	51

## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil 1.1 Yıllara göre yayın sayısı.</u> .....	4
<u>Sekil 1.2 Malzeme konusundaki hidrotermal araştırmalardaki yayın sayısı.</u> .....	4
<u>Sekil 1.3 Suyun faz diyagramı.</u> .....	7
<u>Sekil 1.4 Sıcaklık ve basınçla suyun dielektrik katsayısının değişimi.</u> .....	8
<u>Sekil 1.5 Farklı dolum seviyelerindeki suyun P-T davranışının gösterimi</u> .....	10
<u>Sekil 2.1 V(IV) ve V(V) oxo türleri için tanımlanan koordinasyon polihedraları: (a) tetrahedral, (b) “4 + 1” kare piramidal, (c) “3 + 2” trigonal bipiramidal, (d) “4 + 1 + 1” oktahedral, ve (e) “2 + 2 + 2” oktahedral.</u> .....	14
<u>Sekil 2.2. (a) <math>[V_2O_7]^{4-}</math> ve (b) <math>[V_4O_{12}]^{4-}</math> kümeleri; (c) top ve sopa ve (d) <math>[V_{10}O_{28}]^{6-}</math> yapısının polihedral görüntüsü.</u> .....	15
<u>Sekil 2.3 Bir boyutlu vanadat zincirlerinin görüntüleri: (a) <math>KVO_3</math> and (b) <math>\beta-NaVO_3</math>.</u> .....	16
<u>Sekil 2.4 <math>V_2O_5</math> network yapısı.</u> .....	17
<u>Sekil 2.5 <math>KV_3O_8</math> kristal resimleri (Nikon Eclips L150 Optic Microscope, 10 X magnitudes).</u> .....	18
<u>Sekil 2.6 <math>KV_3O_8</math> kristallerinin SEM EDX pikleri.</u> .....	18
<u>Sekil 2.7 <math>KV_3O_8</math> yapısının a eksenı boyunca uzanan birim hücre gösterimi.</u> .....	26
<u>Sekil 2.8 <math>KV_3O_8</math> yapısındaki c eksenı boyunca uzanan V-O bağlarının gösterimi.</u> .....	27
<u>Sekil 2.9 <math>VO_6</math> oktahedraların ve <math>VO_5</math> kare piramitlerin polyhedral gösterimi.</u> .....	28
<u>Sekil 2.10 <math>KV_3O_8</math> yapısındaki K atomlarını gösteren gösterim.</u> .....	29
<u>Sekil 3.1 Doğal minerallerin resimleri (a) kombatit and (b) vanadinit.</u> .....	32
<u>Sekil 3.2 Sarı <math>PbVO_3Cl</math> kristalleri (Nikon Eclips L150 Optic Microscope, 10 X magnitudes).</u> .....	33
<u>Sekil 3.3 <math>PbVO_3Cl</math> yapısının b eksenı boyunca birim hücre gösterimi.</u> .....	38
<u>Sekil 3.4 <math>PbVO_3Cl</math> yapısının trans konfigürasyonuna sahip kenar paylaşımli <math>VO_5</math> piramitlerini gösteren polihedral gösterimi.</u> .....	39
<u>Sekil 3.5 <math>PbVO_3Cl</math> yapısındaki <math>VO_5</math> bağlarının a eksenı boyunca gösterimi.</u> .....	40
<u>Sekil 3.6 İnorganik kristal yapılarındaki ve minerallerdeki (<math>V^{+5}O_5</math>) polihedralarında bulunan bireysel bağ uzunluklarının dağılımı: (a) [1+4] koordinasyon ve (b) [2+3] koordinasyon.</u> .....	43
<u>Sekil 3.7 İnorganik kristal yapılarındaki ve minerallerdeki (<math>V^{+5}O_5</math>) polihedralarında bulunan bireysel vanadil, ekvatorial ve trans bağ uzunluklarının dağılımı: (a) [1+4+1] koordinasyon ve (b) [2+2+2] koordinasyon.</u> .....	44
<u>Sekil 3.8 <math>PbVO_3Cl</math> için SEM EDX pikleri.</u> .....	45
<u>Sekil 3.9 Beyaz ürün ve <math>PbCl_2</math> için powder kalıpları.</u> .....	46



<u>Sekil 3.10 PbVO<sub>3</sub>Cl kristalinin powder kalıbı.....</u>	46
<u>Sekil 3.11 PbVO<sub>3</sub>Cl yapısının infared spektrumu.....</u>	47
<u>Sekil 3.11 PbVO<sub>3</sub>Cl için infrared spektrumu.....</u>	48
<u>Sekil 3.12 PbVO<sub>3</sub>Cl bileşiğinin TGA ve DSC eğrileri.....</u>	48

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 1.1</b> Hidrotermal sentezle üretilen yüksek performanslı malzemelerin özeti.....	12
<b>Tablo 2.1</b> $KV_3O_8$ kristallerinin EDX sonuçları.....	19
<b>Tablo 2.2</b> $KV_3O_8$ için Kristal veri ve Yapı incelikleri.....	21
<b>Tablo 2.3</b> $KV_3O_8$ için Atomic Koordinatlar ( $\times 10^4$ ) ve Eşdeğer İsootropik Termal ..... Parameteri. ....	21
<b>Tablo 2.4</b> $KV_3O_8$ için Anisotropik Yerdeğiştirme Katsayıları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	22
<b>Tablo 2.5</b> $KV_3O_8$ için tüm Bağ Açıları (degrees).....	22
<b>Tablo 2.6</b> $KV_3O_8$ için Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Valens Değerleri (italik).....	23
<b>Tablo 3.1</b> $PbVO_3Cl$ için Kristal veri ve Yapı incelikleri.....	34
<b>Tablo 3.2</b> $PbVO_3Cl$ için Atomic Koordinatlar ( $\times 10^4$ ) ve Eşdeğer İsootropik Termal ..... Parameteri. ....	35
<b>Tablo 3.3</b> $PbVO_3Cl$ için Anisotropik Yerdeğiştirme Katsayıları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	35
<b>Tablo 3.4</b> $PbVO_3Cl$ için Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Valens Değerleri (italik).....	36
<b>Tablo 3.5</b> $PbVO_3Cl$ için tüm bağ uzunlukları (derece).....	37
<b>Tablo 3.6</b> $PbVO_3Cl$ kristalinin EDX sonuçları. ....	45

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1 Hidrotermal Sentezin Tanımı

Hidrotermal yöntemin çok sıklıkla kullanılmasına rağmen tanımı hakkında tam bir belirginlik yoktur. Hydrotermal terimi genellikle normal koşullar altında çözünmeyen maddeleri çözmek ve kristallendirmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında ve mineral ya da sulu çözeltilerin varlığındaki reaksiyonları tanımlamaktadır.

Literatürde hidrotermal sentez için birçok farklı tanım vardır. Meseal Rabenau (1985) hidrotermal sentezi 1 bar basınçta ve 100°C 'nin üzerindeki sulu ortamda yapılan reaksiyon olarak tanımlamıştır [1]. Laudise'ye göre (1970) hidrotermal büyütme çevre koşullarında ya da çevre koşullarına yakın koşullardaki sulu çözeltilerde yapılan büyütme işlemidir [2]. Løbachev (1973) bu yöntemi yüksek basınçlarda süperdoymuş sulu çözeltilerdeki kristalizasyon yöntemlerinin bir grubu olarak tanımlamıştır [3].

Roy (1994) hidrotermal sentezin kataliz olarak su içerdiğini ve bazende katı fazlardan birinin 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki ve 1 atm'den büyük basınçlardaki sentezi olduğunu idda eder [4]. Byrappa (1992) ise hidrotermal sentezi oda sıcaklığının üzerindeki ve 1 atm'den büyük basınçlardaki yapılan sulu çözeltideki herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlar [5]. Yoshimura (1994) kapalı bir sistemdeki sulu çözeltide yüksek sıcaklık ve basınç (> 100°C, > 1 atm) koşulları altında gerçekleşen reaksiyonlar olarak tanımlamaktadır [6].

Yukarıdaki tüm tanımlar malzeme sentezi için iyi tanımlardır. Fakat sıcaklık ve basınç koşulları için en düşük limit kesin değildir. Yukarıda adı geçen bilim adamları hidrotermal sentezi 100°C ve 1 atm üzeri olarak saptamışlardır. Tüm bu tanımlara göre hidrotermal yöntem kapalı bir sistemdeki 1 atm'den daha yüksek basınçta ve oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta sulu ya da susuz bir çözücünün varlığında gerçekleşen herhangi bir heterojen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanabilir [7].

## 1.2 Hidrotermal Yöntemin Tarihi

Hidrotermal teknik özellikle son onbeş yıldır farklı disiplinlerdeki bilim adamları ve teknolojistler için çok popülerdir. Hidrotermal terimi basınç altındaki suyun ve ısının hareketi ile karakterize edilen doğal proses ile ilgili jeolojik kökenli bir terimdir. İlk defa İngiliz jeolojist Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından çeşitli kaya ve minerallerin oluşumuna yol açan yer kabuğundaki değişimlere neden olan yüksek sıcaklık ve basınçtaki suyun aktivasyonunu tanımlamak için kullandı [8].

Yüksek sıcaklık ve basınçtaki suyun varlığında oluşan minerallerin çoğunluğuna hidrotermal kökenlidir denir. Bu madeni cevher tortuları içeren çok sayıdaki minerali kapsar.

Doğada oluşan en büyük single kristallerin ve insan tarafından bir deneysel proseste yapılan single kristallerin (1000kg'lık quartz kristallerin) büyük bir miktarının hidrotermal kökenli olduğu çok iyi bilinmektedir. 100 C<sup>0</sup> ve 1 bar üzerindeki hidrotermal koşullarda çok sayıda mineral oluşmuştur [9]. Suyun varlığında yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında mineral oluşumunun anlaşılması ile hidrotermal teknik gelişti.

İlk hidrotermal sentez 1845 yılında Schafhault tarafından quartz kristaller elde etmek için silisik asitin dönüşümü üzerine gerçekleştirildi [10]. Böylece jeologlar ve mineraloglar laboratuvarlarındaki deneylerle mineral oluşumu için gerekli olan koşulları tayin ettiler [11].

Bir amaca yönelik ilk insan yapımı kimyasal reaksiyon 1839 yılında Alman kimyager Robert Wilhelm Bunsen tarafından gerçekleştirildi. Sulu çözeltileri 100 bar basınç ve 200°C üzerindeki koşullarda ince çepherli cam tüpler içine yerleştirdi. Bu koşullar altında hazırladığı stronsiyum karbonat ve baryum karbonat kristalleri sulu hidrotermal çözeltilerin ve diğer çözeltilerin reaksiyon ortamı olarak ilk kullanımını simgeler [12]. Bu çalışmayı deSenarmont'un çalışması takip etti. deSenarmont cam tüpler içersinde çeşitli kristallin katıların sentezi üzerine çalışmıştır [13]. Bu önceki çalışmaların bir çoğu jeokimya alanında yer aldı ve oksitler, silikatlar, fosfatlar, sülfatlar içeren bilinen birçok mineral hidrotermal koşullar altında bu konuda çalışanlar tarafından büyütülebildi [14]. Önceki çalışma daha sonuç getirici bir çalışmaydı ve 80 den fazla bilinen mineral türü kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıkta su içinde hazırlandı.

Bu dönem boyunca iki önemli başarı ortaya çıktı. Bir tanesi Morel kaplarının keşfi idi. Morel'in bu buluşu hidrotermal akışkanların 800 bara kadar olan basınçlarda platin, altın, gümüş gibi inert metallere kaplı otoklavlarda tutulmasına izin verir [15]. Diğerisi ise Percy

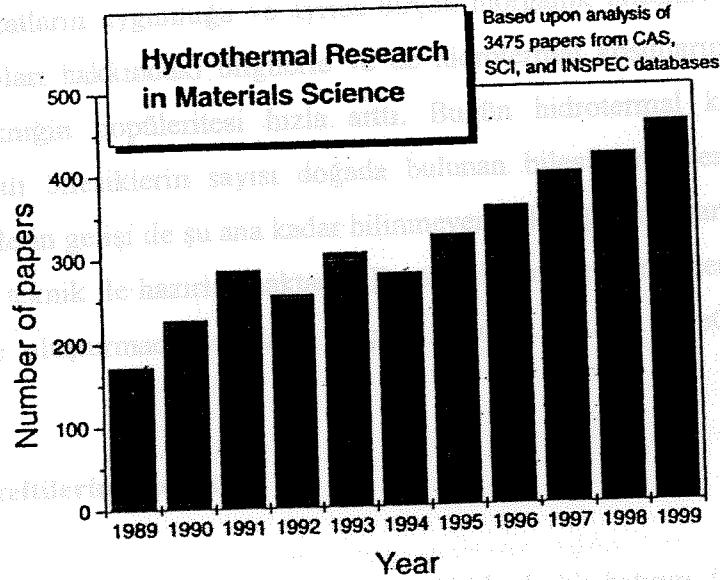
Bridgeman tarafından Bridgeman kapama şeklinin (seal) keşfi idi. Bu buluş çözeltileri 7 kbar gibi yüksek basınçlarda tutlabilmesine imkan sağlar [16]. Her iki buluşta günümüzde aynı şekli ile kullanılmaktadır.

İkinci Dünya Savaşından sonra ilginç fiziksel özelliklere sahip çok saf kristallerin endüstriyel büyütülmesi önemli hale geldi [17]. Günümüzde dünya çapında her yıl 50 000 kg'dan fazla  $\alpha$ -quartz üreten birkaç düzine şirket bulunmaktadır [18]. Elektronik endüstrisindeki gelişmeler özellikle single kristal gibi yeni malzemelere duyulan ihtiyaç hidrotermal yöntemi önemli kılmaktadır.

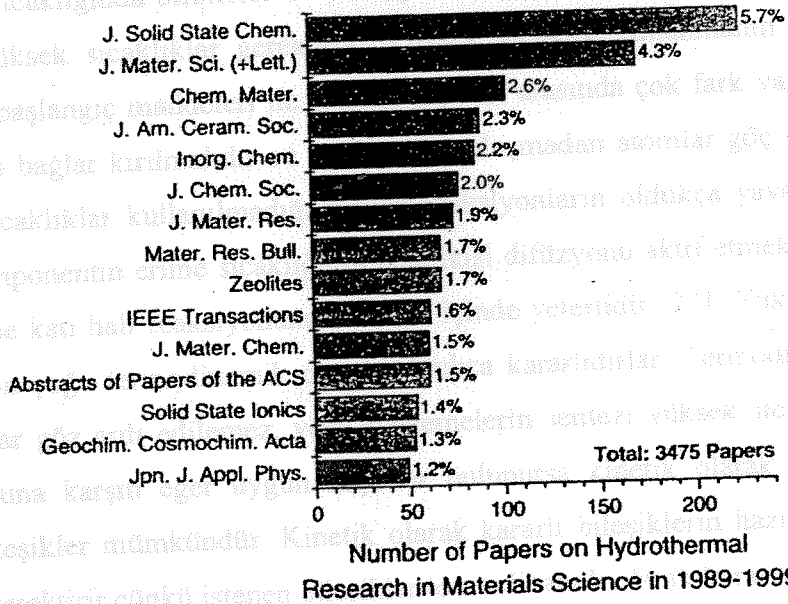
Hidrotermal teknolojinin ilk başarılı ticari amaçlı uygulaması 19. yüzyılda mineral ekstrasyonu ya da cevher benefikasyonu ile başladı [19]. Büyük single kristallerin sentezinin başlaması ile inorganik bileşiklerin ve zeolitlerin sentezi için hidrotermal tekniğin ticari önemi fark edildi [20-21].

Hidrotermal teknik farklı dallardaki teknolojistlerin ve bilim adamlarının dikkatini çekti. Bugün bu teknik disiplinlerarası bir konudur ve jeologlar, biyologlar, fizikçiler, kimyagerler, seramikçiler, malzeme bilimciler, ve mühendisler tarafından oldukça popüler olarak kullanılmaktadır [7].

Şekil 1.1 yıllara göre yayın sayılarını göstermektedir ve bu sayı diğer dallardaki bilimadamlarının katılımı ile hızla artmaktadır. Şekil 1.2 de görüldüğü gibi özellikle elektronik seramikçiler ve gelişmiş malzemelerdeki ilerlemelerle kimyagerler ve seramikçiler bu alana egemen oldular. İlginçtir ki hidrotermal teknikle malzeme sentezi 19. yüzyılda başlamasına rağmen savaş sonrası dönem boyunca hız kazanmıştır. Dahada önemlisi başlıca hamle doğal cevherlerin, minerallerin laboratuvarında hidrotermal yöntemle sentezidir.



**Şekil 1.1** Yıllara göre yayın sayısı.



**Şekil 1.2** Malzeme konusundaki hidrotermal araştırmalardaki yayın sayısı.

Gelişmiş teçhizatların uygunluğu ve ayrıca birçok inorganik bileşiklerin sentezi için preparative kimya yolları hakkındaki bilgilerle ve de hidrotermal koşulların doğal yollara benzerliği ile bu tekniğin popüleritesi hızla arttı. Bugün hidrotermal koşullar altında sentezlenen yeni yapılı bileşiklerin sayısı doğada bulunan bileşiklerin sentez sayısından fazladır. Yeni minerallerin gelişi ile şu ana kadar bilinmeyen çok değişik organik ve inorganik bileşikler hidrotermal teknik ile hazırlanmaktadır. Bu teknik malzemelerin sentezinde, kristal büyütmede, malzeme oluşturmada ve daha birçok konuda oldukça popüler bir şekilde kullanılmaktadır.

### 1.3 Hidrotermal Çözeltilerin Özellikleri

İnorganik katıların çoğu genellikle yüksek sıcaklıklarda bir katının diğer bir katı, sıvı ya da gaz ile reaksiyonundan hazırlanır. Birçok katı-katı reaksiyonu aslında katı-sıvı reaksiyonudur, çünkü yüksek sıcaklık reaksiyonlarında katılardan biri sıvı fazı oluşturmak için eriyebilir. Bu yüzden bazen verilen bir reaksiyonda hangi fiziksel fazların olduğunu tayin etmek zordur.

Katılar oda sıcaklığında birbirleri ile reaksiyona girmezler, uygun reaksiyon hızlarına ulaşabilmek için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Yüksek sıcaklık kullanmanın [22] başlıca nedeni şudur; eğer başlangıç maddeleri ile ürünün yapıları arasında çok fark varsa başlangıç maddelerindeki tüm bağlar kırılmalıdır ve yeni bağlar oluşmadan atomlar göç etmelidir. Bu difüzyon yüksek sıcaklıklar kullanılmadığı zaman reaksiyonların oldukça yavaş olmalarına neden olur. Bir komponentin erime sıcaklığının üçte ikisi difüzyonu aktif etmek için oldukça yeterlidir ve böylece katı halı reaksiyonunun olması içinde yeterlidir [23]. Yüksek sıcaklıkta yapılmış bileşiklerin çoğu termodinamik olarak oldukça kararlıdır. Termodinamik olarak kararlı bilinen fazlar göz ardı edilemez, yeni malzemelerin sentezi yüksek sıcaklıklarda zor hale gelir [24]. Buna karşın eğer uygun koşullar bulunursa kinetik olarak kararlı ya da metastabil yeni bileşikler mümkündür. Kinetik olarak kararlı bileşiklerin hazırlanması daha düşük sıcaklıklar gerektirir çünkü istenen bileşikler termodinamik olarak kararlı değildir.

Hidrotermal çözenler  $100^{\circ}\text{C}$  ve 1 atm üzerinde (özellikle kritik noktada) değişik özelliklere sahiptirler. Hidrotermal reaksiyonları anlamak için hidrotermal koşullar altındaki çözenin özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekir.

Şekil 1.3'teki kritik nokta saf bir homojen maddenin kritik sıcaklık ( $T_c$ ) ve basınçta ( $P_c$ ) faz diyagramındaki sıvı-buharın birlikte bulunma eğrisini göstermektedir. Eğer bir akışkanın çalışıldığı sıcaklık kendi kritik sıcaklık ve basıncından yüksek ise o akışkan süper

kritik olarak tanımlanır. Süper kritik akışkanların (SCF) özellikleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişir ve genellikle bir sıvı ve bir gazın arası olarak tanımlanırlar. Sıcaklık arttıkça ısısal genişlemeden dolayı sıvı daha az yoğun hale gelir ve aynı zamanda gaz daha yoğun hale gelir. Kritik noktada her iki fazın yoğunluğuda aynı olur. Kritik noktanın üzerinde bileşik artık ne sıvı ne de gaz haldedir ve süper kritik akışkan hale geçer. Bundan sonra sıvı ve gaz faz ayırt edilemeyecek hale gelir ve SCF'nin özellikleri gazın ve sıvının özelliklerinin arasındadır.

Hidrotermal çözgenin en önemli özelliklerinden birisi çözünme gücünü etkileyen yoğunluktaki düşmedir. Yoğunluktaki ufak bir azalma çözünme özelliğinde önemli bir artmaya neden olur.

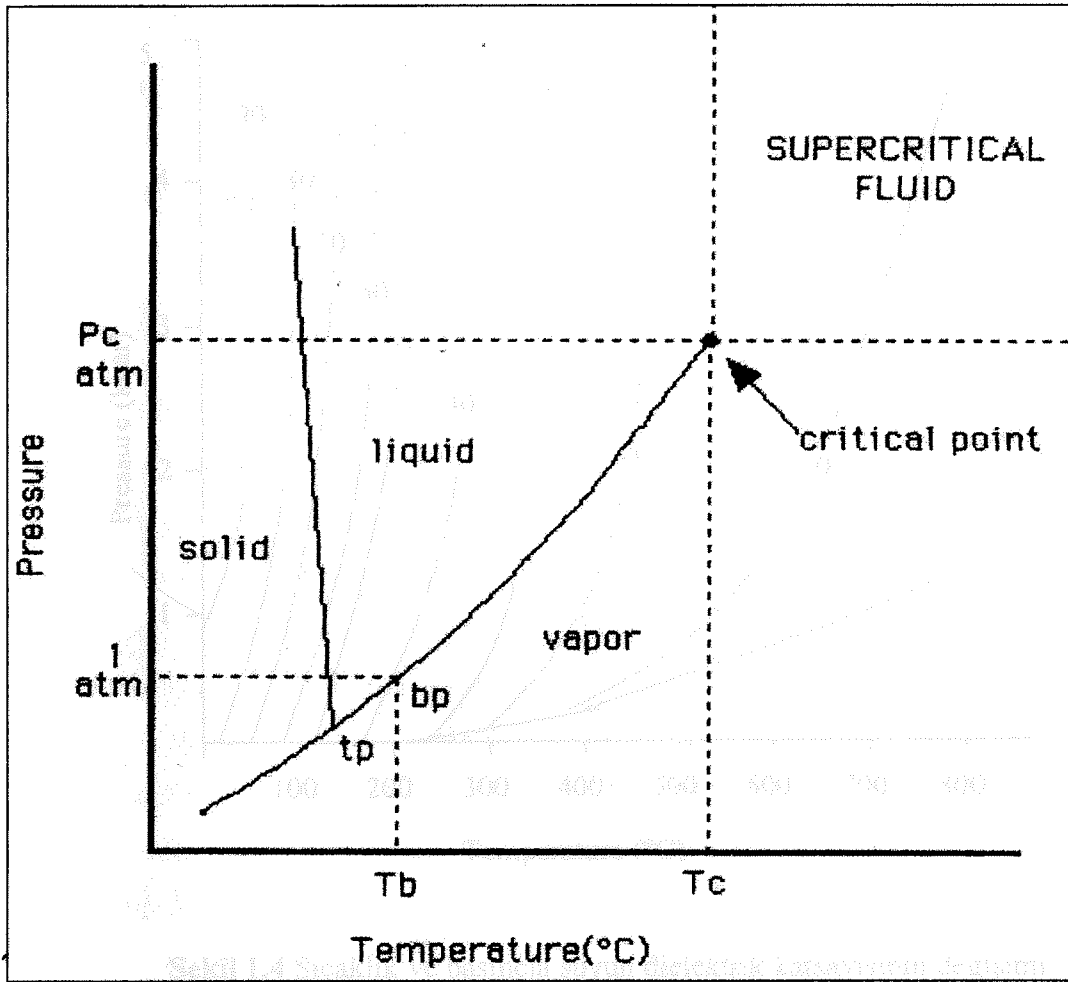
Difüzyon ve viskozite kütle transfer hızını etkileyen taşıma özelliklerini sembolize ederler. Bu özellikler (**at least an order of magnitude higher**) en az on kat büyüktür ve viskozite sıvı çözüne kıyasla daha azdır. Bunu anlamı şudur: SCF'deki türlerin difüzyonu sıvı çözen içinden daha hızlı olacaktır ve böylece katılar SCF'de daha kolay çözünecek ve geç edecektir. Yüksek difüzyon, düşük viskozite ve de orta derecede yoğunluk reaksiyon hızını artırır [25, 18].

Süper kritik suyun düşük viskozitesi ve yüksek hareketliliği unique metastable fazların sentezine ve iyi kalitede single kristallerin büyütülmesine olanak sağlar. Superheated su reaktantları çözebilme özelliğine sahiptir. Ayrıca superheated su daha iyi taşıma ve reaktantların karışması için iyi bir ortamdır.

100-150°C arası superheated 150-375°C arası ise hidrotermal olarak adlandırılır. Hidrotermal çözgenlerin özellikleri süper kritik akışkanlara benzer karakteristikleri taşır.

Yukarıda bahsedilen bütün özellikler bize yeni iyi kalitede kristaller sentezleme imkanı verir. Bu çalışma süresince tüm reaksiyonlar 170-200°C arasında yapılmıştır.

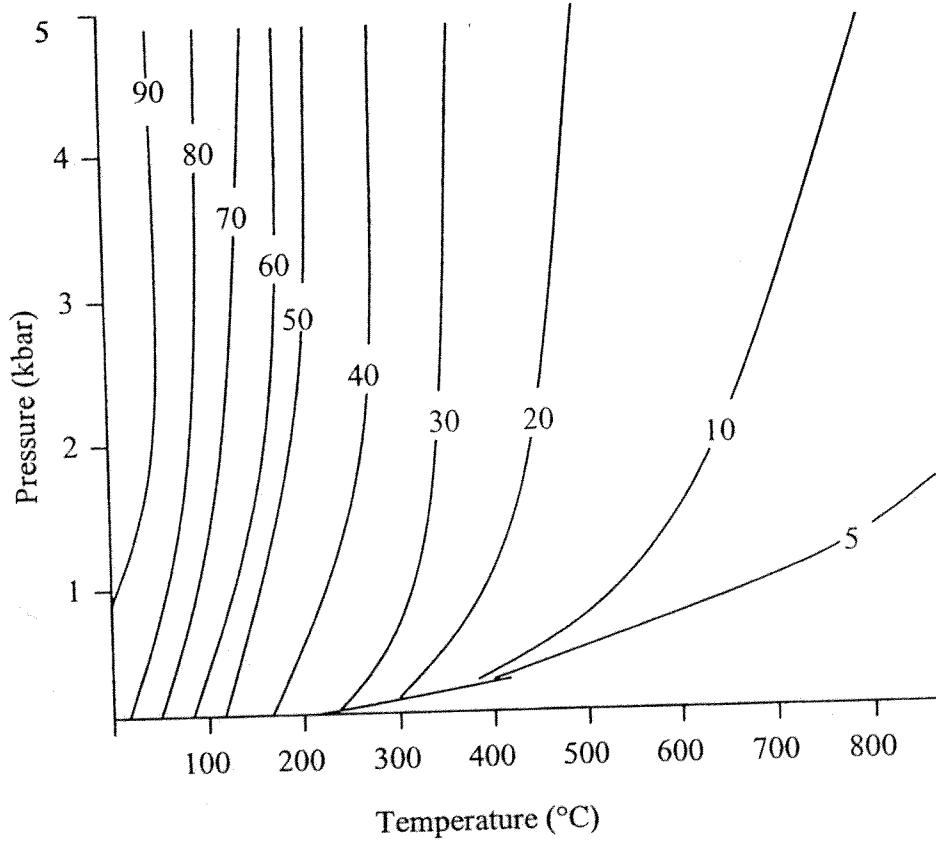




Şekil 1.3 Suyun faz diyagramı.

#### 1.4 Hidrotermal Sentezde Reaksiyon Ortamı Olarak Su

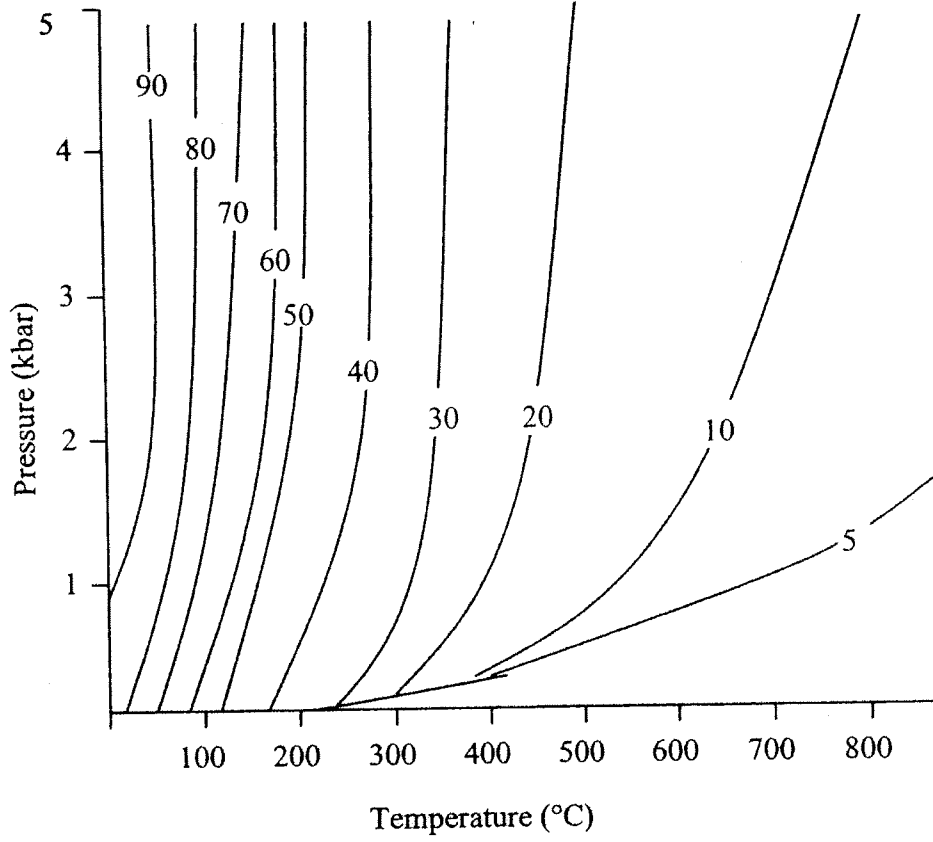
Su doğadaki en önemli çözeltici ve en yaygın sıvıdır. Sadece suya değil, suya karıştığı hidrotermal koşullar altında başka sıvılarla da reaksiyon ortamı oluşturabilir. Suyun kullanılmasının en önemli sebebi, reaksiyon ortamının güvenli olmasıdır.



Şekil 1.4 Sıcaklık ve basınçta suyun dielektrik katsayısının değişimi.

#### 1.4 Hidrotermal Sentezde Reaksiyon Ortamı Olarak Su

Su doğadaki en önemli çözügendir ve normal koşullar altındaki sudan çok farklı davrandığı hidrotermal koşullar altında reaksiyon ortamı olarak dikkate değer özelliklere sahiptir. Suyun kullanılmasının en önemli özelliklerinden birisi çevresel faydasıdır ve diğer



Şekil 1.4 Sıcaklık ve basınçla suyun dielektrik katsayısının değişimi.

#### 1.4 Hidrotermal Sentezde Reaksiyon Ortamı Olarak Su

Su doğadaki en önemli çözügendir ve normal koşullar altındaki sudan çok farklı davrandığı hidrotermal koşullar altında reaksiyon ortamı olarak dikkate değer özelliklere sahiptir. Suyun kullanılmasının en önemli özelliklerinden birisi çevresel faydasıdır ve diğer

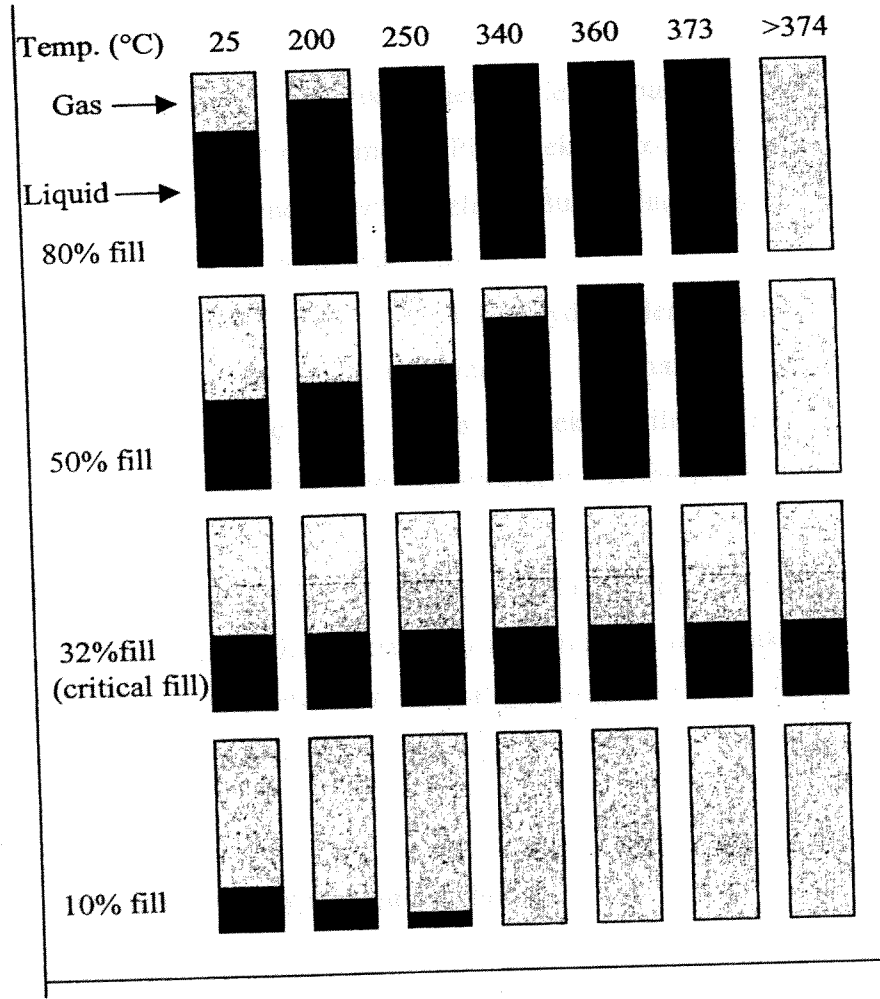
çözgenlerden ucuz olmasıdır. Toksik, yanıcı, kanserojenik özellikleri yoktur ve termodinamik olarak kararlıdır.

Hidrotermal sentez için gerekli olan sıcaklık ve basınç aralığındaki suyun ve sulu çözeltilerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine pek çok araştırma ve yayın yapılmıştır. 1000°C ve 1 bar basınca kadar suyun PVT değerleri yeteince bilinmektedir [26]. Çok yüksek PT koşullarında (150-200 kbar ve 1000°C) su tamamıyla  $H_3O^+$  ve  $OH^-$  ye ayrılır. Eğer suyun yoğunluğu yeterince yüksek ise polar olmayan bileşikler tamamen onunla karışabilir çünkü su susuz akışkan gibi davranır. Su polar bir çözügendir ve polaritesi sıcaklık ve basınç ile kontrol edilebilir.

Deneyel hidrotermal sentezde suyun PT davranışını anlamak için suyun farklı basınç, sıcaklık ve hacim koşullarında nasıl davrandığını bilmek gereklidir. Suyun basınç-sıcaklık hakkındaki çalışma Laudise tarafından rapor edilmiştir [27]. Eğer otoklav ilk olarak %32 doldurulursa kritik sıcaklığa kadar sıvı seviyesi sabit kalır (Şekil 1.5). Suyun kritik noktasında sıvı ve gazın yoğunluğu  $0.32g/cm^3$  dür. %32 den daha fazla su ile doldurulursa otoklav kritik sıcaklıktan önceki sıcaklıklarda dolar.

%32 den daha az doldurulduğunda ise sıcaklık arttıkça sıvı seviyesi düşer ve kritik sıcaklıktan önceki sıcaklıklarda gas otoklavı doldurur ve sıvı kaybolur. Dolum yüzdesi arttıkça otoklav sıvı ile daha düşük sıcaklıklarda dolu hale gelir.

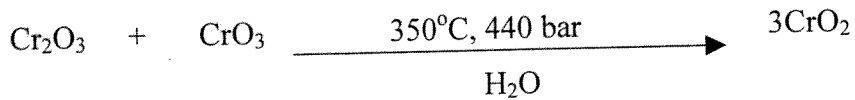
Genellikle rutin hidrotermal deneylerde çalışma koşullarındaki basınç dolum derecesi ve sıcaklık ile belirlenir.



Şekil 1.5 Farklı dolum seviyelerindeki suyun P-T davranışının gösterimi

### 1.5 Hidrotermal Sentezin Avantajları

Bilinen Katı hal yöntemine karşı hidrotermal yöntemin birçok avantajı vardır. Mesela, az rastlanan oksidasyon değerlikli elementlere sahip bileşikler bu yöntem ile sentezlenebilir.



Hidrotermal yöntem ayrıca kuartz ampuller kullanarak düşük sıcaklık fazları ve metastable bileşiklerin sentezi için kullanışlıdır. Hidrotermal sentez yüksek sıcaklık tekniği olarak düşünülmesine rağmen aslında bu sıcaklıklar geleneksel eritme tekniklerine kıyasla daha düşüktür. Düşük sıcaklıkta kristal büyütmesinin birçok önemli avantajı vardır. Örnek

olarak, diğer sentetik tekniklerle hazırlanması imkansız ya da çok zor olan düşük sıcaklık polimorfozlarının büyütülmesine izin verir. En iyi bilinen örneği  $\alpha$ -kuartzdır. Elektronik cihazlardaki kullanımı ve piezoelektrik özellikleri nedeni ile hidrotermal olarak büyütülmüş alfa kuartz oldukça fazla çalışılan bir malzemedir. Piezoelektrik  $\alpha$ -kuartz sadece 580°C nin altında kararlıdır ve bu sıcaklığın altında büyütülmelidir. Bu alışlagelmiş eritme ya da flux kristal büyütme yöntemleri için bir problem teşkil eder.

Diğer bir avantaj ise reaksiyonların geleneksel yöntemlere kıyasla fazla zaman gerektirmemeleridir. Mesela, bir katihal reaksiyonu bir kaç haftada gerçekleşebilirken, hidrotermal bir reaksiyon bir kaç gün içinde gerçekleşebilir. Hidrotermal sentez yüksek sıcaklık ve basınçtaki sulu çözeltilerden malzemelerin büyümesini içeren bir tekniktir. Sıcaklık, basınç ve mineraller çözünürlüğü arttırmak ve de çözelti koşullarını istenen maddenin oluşumuna uygun hale değiştirmek için kullanılırlar. Mineraller çözünebilir kompleksler oluşturarak başlangıç malzemelerinin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılan kompleks maddelerdir. Bu yöntem yüksek ürün saflığı, düşük fiyat ve partikül boyutunu kontrol edebilme özellikleri gibi avantajlara sahiptir [28].

### 1.6 Hidrotermal Yöntemin Endüstriyel Uygulamaları

İkinci Dünya Savaşından sonra hidrotermal sentezin ilk ticari amaçlı uygulaması olarak büyük tek kuartz kristalleri elde edildi. Yaklaşık aynı dönemde zeolit A ve X gibi sentetik zeolitik malzemeler hidrotermal olarak büyütüldü [28].

Quartz sentezindeki başarılı ticari uygulama birkaç grubu hidrotermal koşullarda diğer bileşikler büyütme ve zümrüt,  $AlPO_4$ ,  $KTiOPO_4$  gibi diğer tipteki kristallerin hidrotermal yöntemle ticari olarak hazırlanması konusunda cesaretlendirdi [18].

Geçmişte bu alandaki gelişmeler yüksek sıcaklık ve basınçta yeraltında oluşan mineral ve kayaların oluşumu hakkında çalışan jeolojistler tarafından yapılmıştır [14]. Son zamanlarda araştırmacılar bu prosesi kuartz [29, 30] ve zeolit [31] gibi ticari olarak önemli malzemelerin sentezi için kullandılar.  $KTiOPO_4$  [32], tungsten [33], TI- superiletkenler [34], katmanlı bileşikler [35], yapay mücevherler [36, 37, 38], ve zeolitler [31] gibi çok çeşitli malzemeler hidrotermal teknik ile sentezlenmiştir.

Hidrotermal sentezin kullanımı çok geniş çaptaki gelişmiş malzemelerin üretimi için çok yararlı bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır. Bunlardan bazıları zaten üretilmektedir bazıları ise hala gelişme aşamasındadır [39, 40]. Malzeme sentezi üzerine çalışan araştırmacılar

hidrotermal yöntemle büyük bir ilgi göstermektedirler ve Tablo 1.1 de gösterildiği gibi çalışmalarını sürdürmektedirler [40].

**Tablo 1.1** Hidrotermal sentezle üretilen yüksek performanslı malzemelerin özeti.

Fuction	Material	Application
Electrical Insulator	$Al_2O_3$	IC circuit substrate
Ferroelectirc	$BaTiO_3$ , $SrTiO_3$	Ceramic capacitor
Piezoelectric	$Pb(Zr, Ti)O_3$ , $\text{SiO}_2$	Sensors, transducers, actuators
Semiconductor	$BaTiO_3$ , $ZnO-Bi_2O_3$ , transition metal oxides	Thermistors and varistors
Chemical	$ZnO$ , $Fe_2O_3$ , $ZrO_2$ , $TiO_2$ , zeolites	Chemical sensor, catalyst, catalyst substrate, desiccant, gas adsorption/storage
Structural	$ZrO_2$ (TZP), cordierite, $Al_2TiO_5$ , mullite, xonotlite	Automotive, heat exchangers, metal filters, light modulator
Biological	Hydroxyapatite	Artificial bone
Colorant	$Fe_2O_3$ , $Cr_2O_3$ , $TiO_2$ - (Ni,Sb), $ZnFe_2O_4$ , aluminates, chromites, cobaltites	Ceramic pigments, paints, plastic colorants
Eletronic conductor	Precious metals and alloys, indium tin oxide	Electrode layers, transparent conductive films

## BÖLÜM 2

### $KV_3O_8$ Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 2.1 Giriş

Vanadyum bileşikleri manyetik özellikleri, redoks, elektrokimyasal ve katalitik özelliklerinden dolayı oldukça fazla çalışılmaktadır. Mesela, oksitler arasından katmanlı lityum vanadatlar elektrot malzemeleri olarak lityum pillerde kullanılmaktadır [41, 42], ayrıca bizmut oksitler yakıt hücrelerindeki katı elektrotlar için uygun adaylardır [43]. Diğer bazı vanadatlar hidrokarbonların oksidatif dehidrasyonunda katalitik aktivite gösterirler [44, 45].

Hibrit malzemelerinin vanadyum oksit bölümü  $V_xO_y^{n-}$  formülüne sahiptir. Mineral kimyasında vanadyum V(III), V(IV) ve V(V) olmak üzere üç oksidasyon değerine sahiptir. V(IV) için gözlenen koordinasyon polihedraları kare piramidal, çarpık oktahedral ve kare bipiramidaldir. Kare piramidal geometri 4+1 olarak tanımlanabilir. Bu kare piramidal geometri bir tane kısa vanadil bağına, dört tanede daha uzun ekvatorial bağlara (1.80–2.12 Å) sahiptir. Altı koordinasyonlu yapı 4+1+1 olarak belirtilmektedir ve dört tane orta uzunlukta ekvatorial bağlara (1.86–2.16 Å), bir tane aksiyal vanadil bağına ve bir tanede uzun aksiyal bağına sahiptir (2.20–2.32 Å) (Figure 2.1) [46].

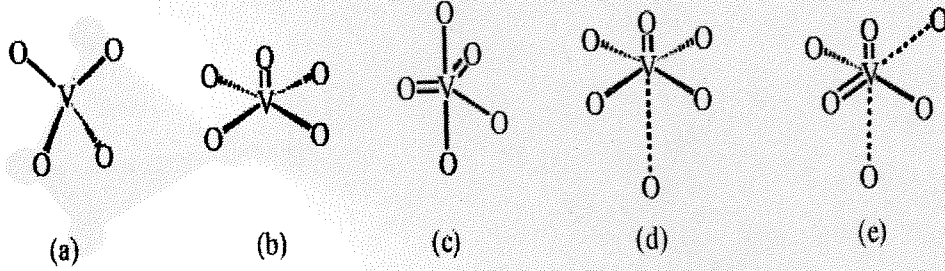
Pentavalent vanadyum tetrahedral, kare piramidal, çarpık trigonal bipiramidal ve çarpık oktahedral ya da kare bipiramidal geometri gösterebilir. Tetrahedral koordinasyon 1.60 ile 2.0 Å arasında bağ uzunluklarına sahiptir.

Beş koordinasyon geometrili V(V) vanadil grupları içerebilir. Sadece bir tane tek V=O bağı olduğunda 4+1 kare piramit geometri gözlemlenir. İki tane kısa V=O varlığında ise iki ekvatorial pozisyondakilerin oluşturduğu kısa V=O bağları ve bir ekvatorial iki tanede aksiyal pozisyondakilerin oluşturduğu 3+2 geometrili çarpık trigonal bipiramit yapısı gözlemlenir [46].

Altı koordinasyonlu V(V) polihedra bir ya da iki tane kısa vanadil bağının varlığına bağlı olarak 4+1+1 ya da 2+2+2 bağ dağılımını gösterir. 4+1+1 geometri tetravalent vanadyum için belirtilen ile aynıdır. 2+2+2 geometri cis konumlu iki tane kısa vanadil bağı ve



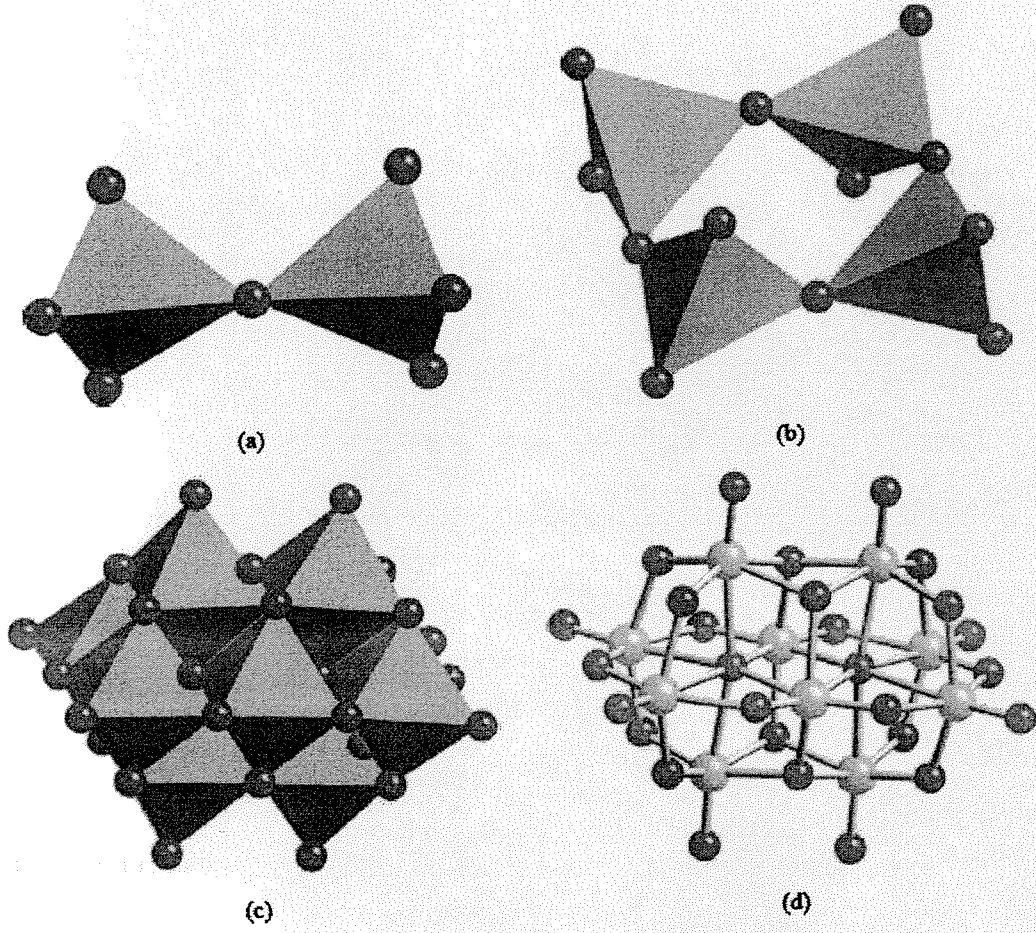
bu vanadil bağlarla trans konumlu iki uzun bağ ve de V=O bağına cis konumlu iki tane orta uzunluktaki bağlar ile tanımlanır [46].



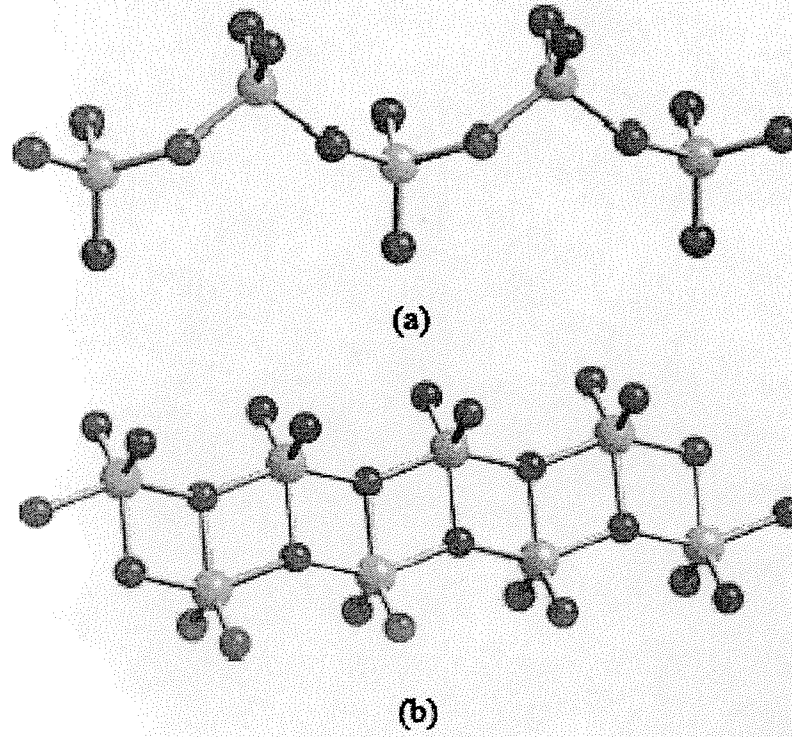
**Şekil 2.1** V(IV) ve V(V) oxo türleri için tanımlanan koordinasyon polihedraları: (a) tetrahedral, (b) “4 + 1” kare piramidal, (c) “3 + 2” trigonal bipiramidal, (d) “4 + 1 + 1” oktahedral, ve (e) “2 + 2 + 2” oktahedral.

Vanadyum oksit kimyası birkaç genel bileşik aileleri ile tanımlanırlar. Bunlar ikili oksitler, bronzlar ve moleküler polianyonlardır. Polianyon kimyası çok geniştir ve son zamanlarda oldukça çalışılmıştır [46, 47]. Örnek olarak divanadat,  $(V_2O_7)^{4-}$  [48], tetravanadat  $(V_4O_{12})^{4-}$  [49] ve dekavanadat  $(V_{10}O_{28})^{6-}$  [50], verilebilir (Şekil 2.2).  $(V_4O_{12})^{4-}$  yapısı köşe paylaşımlı V(V) tetrahedra zinciridir. Dekavanadat ise kenar paylaşımlı V(V) otahedralardan oluşmaktadır. Kluster kimyası ve katı hal kimyasındaki vanadyum polihedraları kenar, köşe ya da yüz paylaşımlı yapı gösterebilirler.

Metavanadatlar  $KVO_3$  ve  $\beta-NaVO_3$  gibi karakteristik empirik formüle sahip vanadyum oksitleridirler (Şekil 2.3).  $KVO_3$  köşe paylaşımlı tetrahedral zincirlerden oluşur. Buna karşılık  $\beta-NaVO_3$  ise kenar paylaşımlı trigonal bipiramit çift zincirlerinden oluşmaktadır (2+3 geometri) [46].



**Şekil 2.2.** (a)  $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$  ve (b)  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  kümeleri; (c) top ve sopa ve (d)  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  yapısının polihedral görüntüsü.



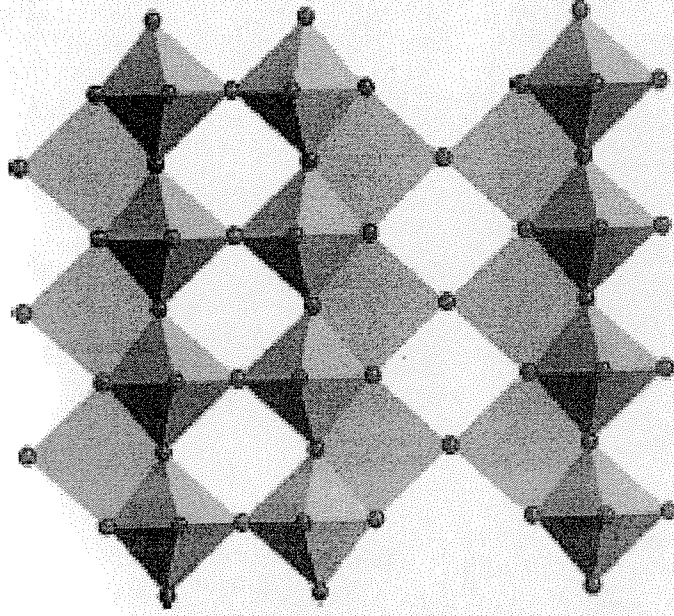
Şekil 2.3 Bir boyutlu vanadat zincirlerinin görüntüleri: (a) KVO<sub>3</sub> and (b) β-NaVO<sub>3</sub>.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yapısı iki boyutlu vanadyum oksitlerin karakteristik özelliklerini gösterir. Şekil 2.4' te görüldüğü gibi V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yapısı kenar ve köşe paylaşımlı [VO<sub>5</sub>] kare piramitlerinden oluşmaktadır [46].

KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> bileşiği Oka ve arkadaşları tarafından farklı başlangıç maddeleri ile hidrotermal yöntemi kullanılarak daha önce sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez değişik alkali metal ve vanadyum kaynakları kullanarak alkali metal vanadyum oksit sentezi için kullanılmıştır. AV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristallerinin büyütülmesi için yaptıkları çalışmada başlangıç maddeleri V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozu ve alkali-metal nitrat A(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> çözeltileri idi (A= K, Rb, Cs, NH<sub>4</sub>). V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozu VO(OH)<sub>2</sub> tozlarının havadaki termal oksidasyonu ile elde edilmiş. VO(OH)<sub>2</sub> tozları ise VOSO<sub>4</sub>-NaOH sülfürlerinin hidrotermal reaksiyonu ile hazırlanmış. 0.2 mol/L ANO<sub>3</sub> içindeki 0.5g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozu Pyrex ampul içine kapatılmış (sealed) ve bir otoklav içinde 250°C de 48 saat hidrotermal reaksiyona tabi tutulmuştur. Sonunda saydam turuncu renkli kristaller süzme işlemini ile ayrılmış [51].

Bu çalışmaya karşılık olarak KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristalleri laboratuvarımızda 170°C de 3 günlük reaksiyonla hidrotermal olarak büyütüldü. Bu tezdeki amacımız hidrotermal yöntemi kullanarak katmanlı metal oksit bileşiklerini sentezlemektir. Bu bölümde alkali metal trivanadat

(KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) sulu çözültide sentezlendi, yapısal olarak karakterize edildi ve bazı özellikleri açıklandı.



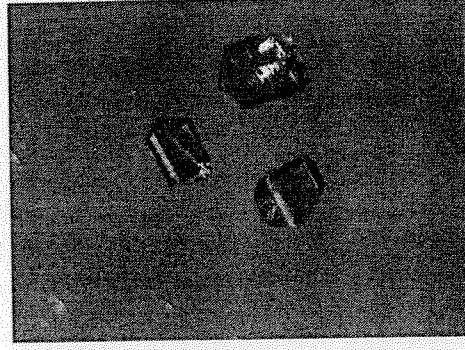
Şekil 2.4 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> network yapısı.

## 2.2 Deneysel Prosedür

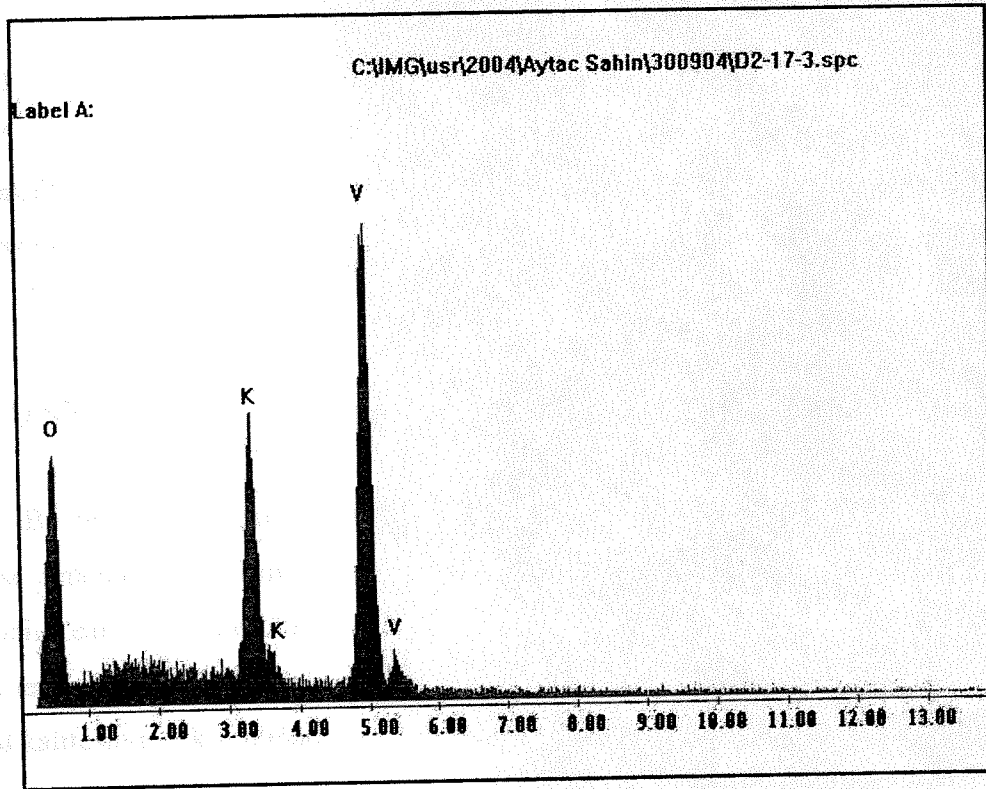
### 2.2.1 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Sentezi

KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> singel kristalleri KVO<sub>3</sub> (552.4 mg, 4 mmol), PbCl<sub>2</sub> (556.9 mg, 2 mmol) reaksiyon karışımından elde edildi. Bu karışım 23mL kapasiteli Teflon kablı otoklav içirisine yerleştirildi. Tolpam hacmin yaklaşık %40 dolacak şekilde 1.66M B(OH)<sub>3</sub> çözültisi ile dolduruldu. Karışım fırında 170°C de 3 gün süreyle ısıtıldı ve reaksiyon sıcaklığı yavaşca oda sıcaklığına düşürüldü.

Soğutma işleminden sonra otoklav açıldı ve katı ürünler saf su ve aseton ile birkaç defa süzüldü, yıkandı ve de oda sıcaklığında açık havada kurutuldu. Reaksiyon ürünü olarak turuncu renkli çözültiden hegzagonal şekilli turuncu renkli kristaller elde edildi (Şekil 2.5). Bu kristaller EDX ile analiz edildi ve K (12.25%), V(47.15%), O(40.60%) atomlarının kristal içinde olduğu saptandı. Bu verileri kontrol etmek için ICSD database kullanıldı. SEM EDX pikleri ve sonuçları (%ağırlık) Şeikl 2.6 ve Tablo 2.1 de sırası ile verilmektedir.



Şekil 2.5 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristal resimleri (Nikon Eclips L150 Optic Microscope, 10 X magnitudes).

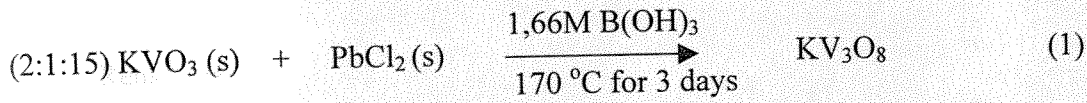


Şekil 2.6 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristallerinin SEM EDX pikleri.

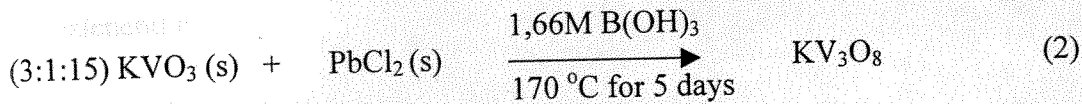
**Tablo 2.1** KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristallerinin EDX sonuçları.

Element	Ağırlık %	Atomik %
K	12.25	8.30
O	40.60	67.19
V	47.15	24.51
Toplam	100.00	100.00

Yeni kristaller sentezlemek için birçok değişik reaksiyon denendi ve 2 tane farklı kristal elde edildi. Reaksiyon (1) bu kristal için yapılan ilk reaksiyondur (2.1:15 oranlı). Kristal kalitesi ve reaksiyon verimi iyi değildi ve bunları arttırmak için aynı koşullar altında (3:1:15), (10:1:30), (5:1:15), (5:2:15) gibi farklı oranlarla benzer reaksiyonlar denendi. Tüm bu reaksiyonlar daha iyi verimle ve kristal kalitesi ile aynı turuncu kristalleri verdi. Bu reaksiyonlar arasında en iyi verim 3:1:15 oranlı reaksiyondan elde edildi (yaklaşık %20).



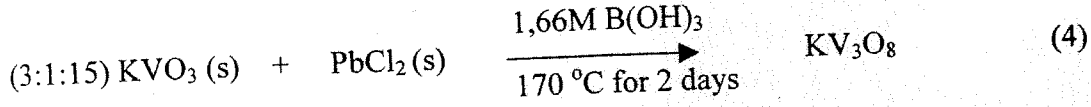
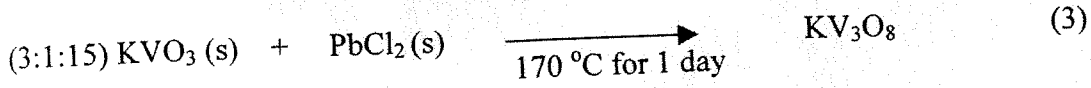
Bu reaksiyonlardan sonra daha kalitede kristaller elde etmek için reaksiyon süresini arttırmaya denendi. Bu yapmak için 3.1:15 oranlı ve 170°C de 5 gün süreli reaksiyon (2) denendi. Reaksiyon süresindeki artış daha iyi kaliteli kristaller verdi. Tüm bu reaksiyonlardan sonra reaksiyon sıcaklığındaki artış denendi fakat bu deneme ne reaksiyon veriminde ne de kristal kalitesinde etkili olmadı.



En iyi reaksiyon verimi (yaklaşık %30) ve en iyi kristal kalitesi 3.1:15 oranlı ve 170°C de 5 gün süreli reaksiyon (2) den elde edildi.

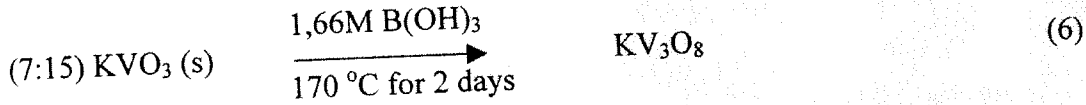
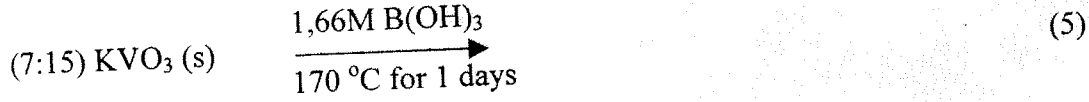
Daha önce belirtildiği gibi bu kristaller Oka ve arkadaşları tarafından daha kompleks bir porsedürle 2 günde elde edilmiştir. Biz bu kristalleri 1 ya da 2 günde daha düşük sıcaklıkta ve basit yolla elde edebilmeyiz diye merak ettik ve aşağıdaki reaksiyonları denedik:





Reaksiyon (3) ve (4) farklı verimlerle aynı kristalleri verdi. Reaksiyon (3) ten az verimle turuncu kristal elde edildi, buna karşılık reaksiyon (4) te ürün çok iyi verimle elde edildi.

Bileşiğe baktığımızda bileşiğin Pb ve Cl atomlarını içermediği görülüyor. Turuncu kristal oluşumuna PbCl<sub>2</sub> etkisini görmek için aşağıdaki reaksiyonlar denedi.



Reaksiyon (5) ten hiçbir turuncu kristal elde edilemedi buna karşın reaksiyon (6) dan birçok turuncu kristal elde edildi.

Hidrotermal yöntem ile KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> elde etmek için birçok reaksiyon denendi. Görüldüğü gibi reaksiyon (3) 170°C de 1 gün süreyle denendi ve turuncu kristal elde edildi. PbCl<sub>2</sub> kullanmadan 170°C de 2 gün süreyle denenen reaksiyon (6) dan birçok turuncu kristal elde edildi. Reaksiyon (3) te PbCl<sub>2</sub> minerilizör olarak davranmış olabilir. Sonuç olarak şöyle söylenebilir: KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> kristalleri PbCl<sub>2</sub> ile 1 günde sentezlenebilir, fakat PbCl<sub>2</sub> nin pahalı olduğu düşünülürse bu kristaller PbCl<sub>2</sub> kullanmadan 2 günde hidrotermal yöntem ile sentezlenebilir.

### 2.2.2 X-ray Kristalografik Analiz

KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> single kristalleri epoksi ile kapiler tüpe yerleştirildi ve Bruker Smart 1000 CCD diffraktometrede data toplandı. Yapılar SHELXS programlı direkt yöntemlerler çözüldü ve SHELXTL-97deki SHELXL programı kullanılarak full matriks en küçük kareler yöntemi ile tanımlandı [52, 53]. Daha ayrıntılı kristalografik veriler Tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Tablo 2.2 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> için Kristal veri ve Yapı incelikleri

Basit formül	KV <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Formül ağırlığı (g/mol)	446.55
Kristal yapı	Monoclinic
Space group	P2(1)/m
Z	2
a, Å	4.9664(10)
b, Å	8.3600(17)
c, Å	7.5982(15)
$\alpha=\gamma$ deg	90
$\beta$ deg	96.643(3)
V, (Å) <sup>3</sup>	313.35(11)
Dcalc, g/cm <sup>3</sup>	2.366
$\mu$ , mm <sup>-1</sup>	3.211
2 $\theta$ aralığı, deg	2.70– 27.53

Atomik koordinatlar ve eşdeğer isotropik yerdeğiştirme katsayıları Tablo 2.3 te ve anisotropik yerdeğiştirme katsayıları ise Tablo 2.4'te verilmiştir. Bağ açıları Tablo 2.5 te verilmiştir. Tüm bağ uzunlukları ve bağ valensleri Tablo 2.6 da verilmiştir.



**Tablo 2.3** KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> için Atomic Koordinatlar (x10<sup>4</sup>) ve Eşdeğer İsootropik Termal Parametresi.

Atom	X	Y	Z	Ueq
V1	0.58113	0.25000	0.41967	0.0042
V2	1.06012	0.05337	0.30764	0.0041
K1	0.5444	0.25000	-0.06579	0.0121
O1	0.9031	0.25000	0.2325	0.0049
O2	0.3776	0.25000	0.5698	0.0083
O3	0.8114	0.0855	0.4942	0.0061
O4	1.3818	0.0971	0.2537	0.0059
O5	0.9303	-0.0706	0.1609	0.0079

**Tablo 2.4** KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> için Anisotropik Yerdeğiştirme Katsayıları (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>).

Atom	U11	U22	U33	U23
V1	0.0026(5)	0.0034(5)	0.0067(5)	0.000
V2	0.0033(5)	0.0029(5)	0.0063(5)	0.00020(19)
K1	0.0097(6)	0.0157(7)	0.0099(6)	0.000
O1	0.0031(16)	0.0041(15)	0.0097(16)	0.000
O2	0.0068(16)	0.0079(17)	0.0097(17)	0.000
O3	0.0045(11)	0.0049(11)	0.0077(12)	0.0005(8)
O4	0.0052(11)	0.0045(11)	0.0080(12)	0.0005(9)
O5	0.0099(14)	0.0057(13)	0.0094(12)	0.0007(9)

**Tablo 2.5**  $KV_3O_8$  için tüm Bağ Açılıarı (degrees).

O2 V1 O3	101.62(13)x2	O3 V1 O3	97.03(17)
O2 V1 O4	98.20(14)x2	O3 V1 O4	87.73(11)x2
O3 V1 O4	158.20(12)x2	O4 V1 O4	80.50(16)
O2 V1 O1	173.95(18)	O3 V1 O1	74.53(11)x2
O4 V1 O1	86.40(10)x2	O2 V1 V2	139.62(9)x2
O3 V1 V2	38.25(9)x2	O3 V1 V2	90.66(9)x2
O4 V1 V2	79.93(8)x2	O4 V1 V2	120.82(9)x2
O1 V1 V2	37.20(5)x2	V2 V1 V2	64.26(3)
O2 V1 V2	67.78(12)x2	O3 V1 V2	162.22(8)x2
O3 V1 V2	99.08(8)x2	O4 V1 V2	80.07(8)x2
O4 V1 V2	30.95(8)x2	O1 V1 V2	117.13(8)x2
V2 V1 V2	148.30(4)x2	V2 V1 V2	106.67(3)x2
V2 V1 V2	64.04(3)	O5 V2 O4	106.24(15)
O5 V2 O1	103.58(14)	O4 V2 O1	96.05(14)
O5 V2 O3	102.81(13)	O4 V2 O3	94.57(12)
O1 V2 O3	147.43(14)	O5 V2 O3	110.34(13)
O4 V2 O3	143.10(12)	O1 V2 O3	80.19(14)
O3 V2 O3	72.95(12)	O5 V2 V1	105.96(10)
O4 V2 V1	135.46(10)	O1 V2 V1	46.61(11)
O3 V2 V1	107.32(8)	O3 V2 V1	34.57(8)
O5 V2 V1	142.19(11)	O4 V2 V1	35.95(9)
O1 V2 V1	85.62(10)	O3 V2 V1	85.15(8)
O3 V2 V1	107.34(8)	V1 V2 V1	106.67(3)
V2 O1 V2	121.96(19)	V2 O1 V1	96.18(12)x2
V1 O3 V2	145.19(16)	V1 O3 V2	107.18(14)
V2 O3 V2	107.05(12)	V2 O4 V1	113.10(14)

### 2.2.3 Bağ Valens Hesaplamaları

**Tablo 2.6** KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> için Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Valens Değerleri (italik).

V(1) çevresi			V(2) çevresi		
V(1) – O(1)	2.260(4)	<i>0.290(3)</i>	V(2) – O(1)	1.880(2)	<i>0.812(39)</i>
V(1) – O(2)	1.609(4)	<i>1.690(2)</i>	V(2) – O(3)	1.949(3)	<i>0.674(6)</i>
V(1) – O(3)	1.836(3)	<i>0.914(7)</i>	V(2) – O(3)	2.003(3)	<i>0.582(4)</i>
V(1) – O(3)	1.836(3)	<i>0.914(7)</i>	V(2) – O(4)	1.734(3)	<i>1.205(10)</i>
V(1) – O(4)	1.979(3)	<i>0.621(5)</i>	V(2) – O(5)	1.602(3)	<i>1.721(13)</i>
V(1) – O(4)	1.979(3)	<i>0.621(5)</i>			
<V(1) – O>	1.916(20)		<V(1) – O>	1.834(14)	
∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>5.05(29)</i>	∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>4.99(72)</i>
K(1) çevresi			O(1) çevresi		
K(1) – O(1)	2.716(4)	<i>0.206(2)</i>	O(1) – V(2)	1.880(2)	<i>0.812(39)</i>
K(1) – O(2)	2.797(4)	<i>0.166(2)</i>	O(1) – V(2)	1.880(2)	<i>0.812(39)</i>
K(1) – O(4)	2.938(3)	<i>0.113(1)</i>	O(1) – V(1)	2.260(4)	<i>0.290(3)</i>
K(1) – O(4)	2.938(3)	<i>0.113(1)</i>	O(1) – K(1)	2.716(4)	<i>0.206(2)</i>
K(1) – O(5)	2.817(3)	<i>0.157(1)</i>			
K(1) – O(5)	2.817(3)	<i>0.157(1)</i>			
K(1) – O(5)	3.164(3)	<i>0.061</i>			
K(1) – O(5)	3.164(3)	<i>0.061</i>			
K(1) – O(4)	3.273(3)	<i>0.046(1)</i>			
K(1) – O(4)	3.273(3)	<i>0.046(1)</i>			
<K(1) – O>	2.990(32)		<O(1) – V>	2.184(12)	
∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>1.125(10)</i>	∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>2.12(83)</i>
O(2) çevresi			O(3) çevresi		
O(2) – K(1)	2.797(4)	<i>0.166(2)</i>	O(3) – V(2)	1.949(3)	<i>0.674(6)</i>
O(2) – V(1)	1.609(4)	<i>1.690(2)</i>	O(3) – V(2)	2.003(3)	<i>0.582(4)</i>
			O(3) – V(1)	1.836(3)	<i>0.914(7)</i>
<O(2) – K>	2.203(8)		<O(2) – K>	1.929(9)	
∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>1.856(4)</i>	∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>2.17(17)</i>
O(4) çevresi			O(5) çevresi		
O(4) – V(1)	1.979(3)	<i>0.621(5)</i>	O(5) – K(1)	2.817(3)	<i>0.157(1)</i>
O(4) – V(2)	1.734(3)	<i>1.205(10)</i>	O(5) – K(1)	3.164(3)	<i>0.061</i>
O(4) – K(1)	3.273(3)	<i>0.046(1)</i>	O(5) – V(2)	1.602(3)	<i>1.721(13)</i>
O(4) – K(1)	2.938(3)	<i>0.113(1)</i>			
<O(4) – K>	2.481(12)		<O(5) – K>	2.528(9)	
∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>1.985(17)</i>	∑ <sub>ij</sub> s <sub>ij</sub> =		<i>1.939(14)</i>

Bağ uzunluklarından bağ valenslerini hesaplamak için gerekli olan parametreler 750 atom çifti için İnorganik Yapı Veri Bankası kullanılarak tayin edildi. En güvenilir 141 tanesi Ref. 54 de liste halinde verilmiştir.

Sonuçlar  $\sum s(M-L) = \sum \exp[(r_0-r)/0.37]$  denklemine göre yapılmıştır.  $V^{5+}-O$  için  $r_0 = 1.803(3)\text{Å}$ ,  $K^{1+}-O$  için  $2.132(4)\text{Å}$  [54].  $V^{5+}-O$ ,  $K^{1+}-O$  uzunlukları referans 47'deki tablodan alınmıştır.

$s =$  bireysel bağ valenslerini,  $r =$  yapıdaki bağ uzunluklarını and  $r_0 =$  deneysel olarak M-L bağ uzunluğundaki sapmayı angstrom cinsinden göstermektedir.

## 2.2.4 Sonuçlar ve Tartışma

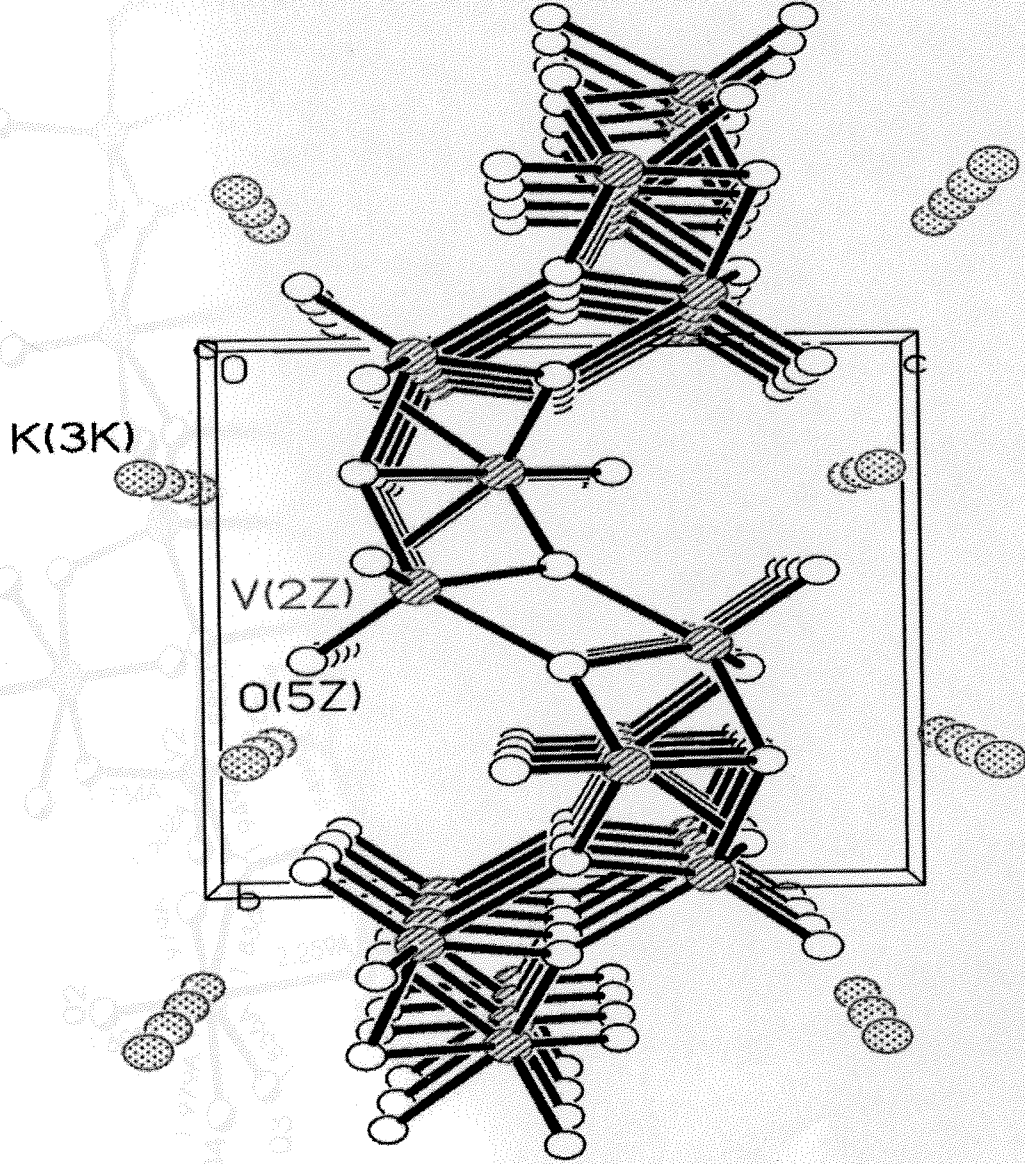
$KV_3O_8$  formülüne sahip bileşik turuncu kristaller olarak  $KVO_3$  ve  $PbCl_2$  karışımının borik asit içindeki reaksiyonundan hazırlanmıştır.  $KV_3O_8$  kristalleri  $VO_6$  oktahedra ve  $VO_5$  kare piramitlerinin oluşturduğu  $V_3O_8$  tabakalarından oluşan tabakalı bir yapıya sahiptir. Şekil 2.7 de  $KV_3O_8$  yapısının birim hücre gösterimi verilmektedir. Bu bileşik farklı koordinasyon çevrelerine sahip iki farklı vanadyum (V1, V2) atomu içermektedir.

V1 çarpık oktahedral çevreye sahiptir ve  $1.609(4) - 2.260(4)\text{Å}$  aralığındaki altı oksijen atomu ile bağlıdır. V2 ise  $1.602(3)\text{Å}$  uzunluğundaki bir apikal oksijen ile  $1.734(3) - 2.003(3)\text{Å}$  dört tane bazal oksijenlerden oluşan kare piramit yapısına sahiptir. Şekil 2.8 de V1 ve V2 atomlarının oksijen atomları ile olan bağları gösterilmektedir.  $V(1)O_6$  oktahedra  $V(2)O_5$  kare piramidi ile dört köşe iki kenar paylaşır. Bunun yanında  $V(2)O_5$  ise  $V(2)O_5$  ile bir köşe bir kenar,  $V(1)O_6$  ile iki köşe bir kenar paylaşmaktadır. Şekil 2.9 da  $VO_6$  oktahedraların ve  $VO_5$  kare piramitlerin polihedral gösterimi verilmektedir.

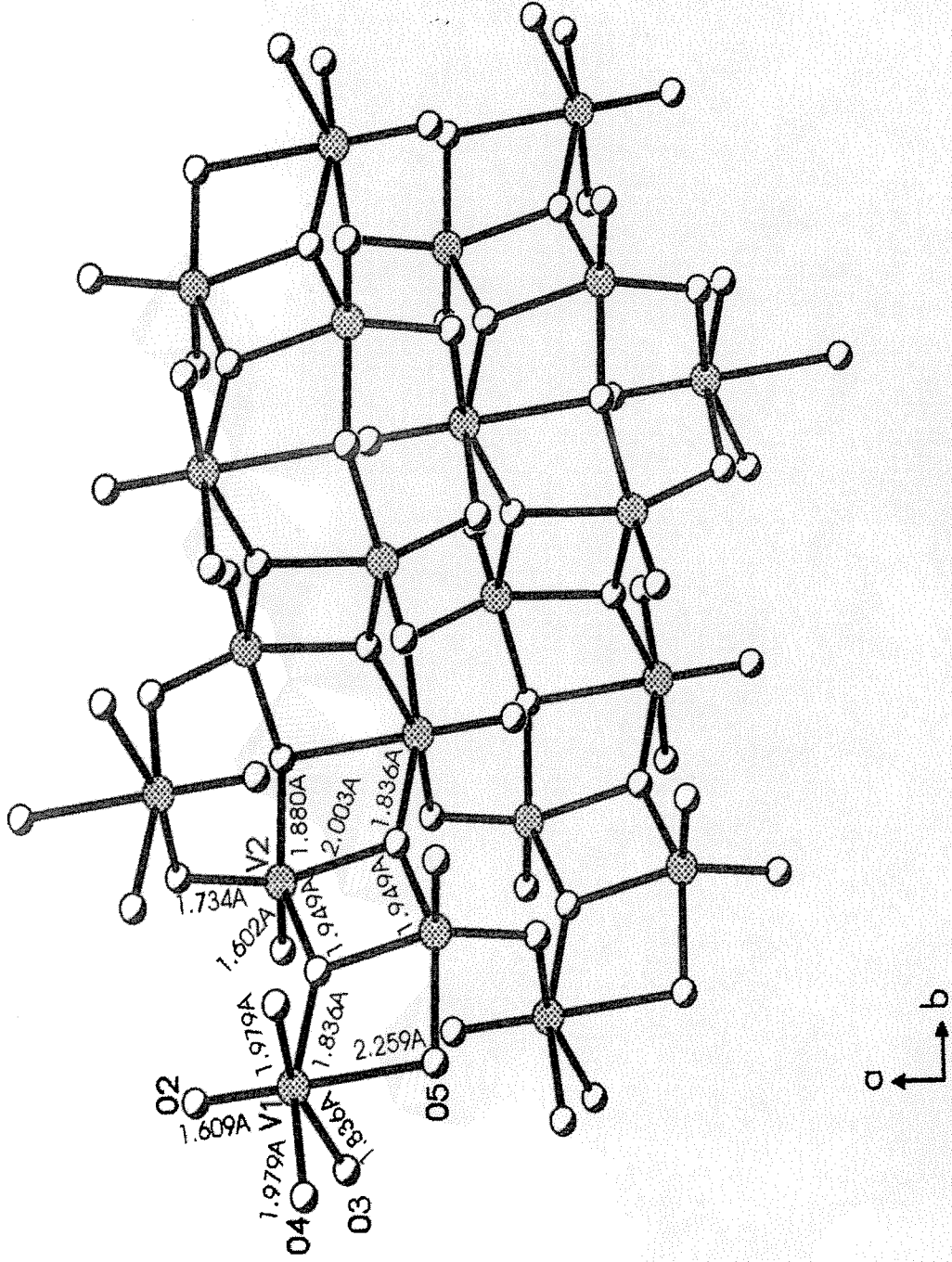
Toplam valens hesaplamaları gösteriyorki tüm vanadyum atomları pentavalent, tüm oksijen atomları divalent ve potasyum atomu ise monovalenttir. Bu oksidasyon değerleri bileşiğin toplam balans yükü ile uyumludur. Kare piramidal vanadyum ve oktahedral vanadyum +5 oksidasyon değerliğine sahiptir. Tablo 2.6 da görüldüğü gibi bu oksidasyon değerleri V(1) için 5.05(29) ve V(2) için 4.994(72) değerini veren bağ valens hesaplamaları ile doğrulanmaktadır. Interlayer K atomları  $V(1)O_6$  oktahedral yüzeyleri tarafından sandwichlenmektedir (Şekil 2.10).

Bu sentezde istediğimiz katmanlı yapıyı çok iyi bir verimle elde ettik fakat X-ray tek kristal yapısının çözümünden sonra bu bileşiğin daha önce sentezlenip yapısının çözüldüğü saptanmıştır. Bu yüzden üzerinde başka herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu bileşik daha iyi şartlarda, kalitede ve verimde elde edilmesine rağmen, ayrıca üzerinde herhangi bir

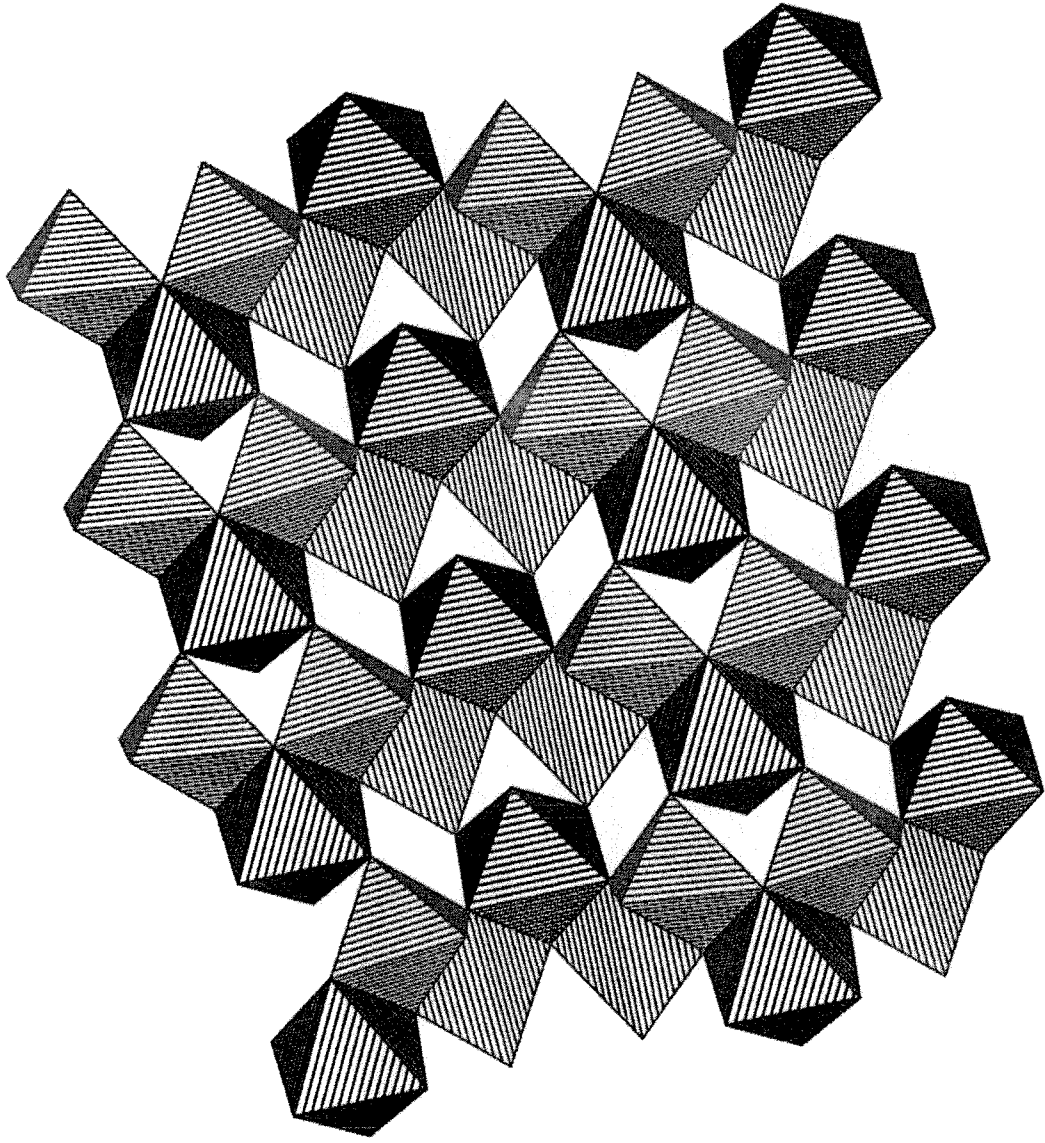
fiziksel çalışma yapılmamasına rağmen bizde üzerinde fazla durmadık. Çünkü bizim projedeki amacımız orjinal bir bileşik sentezleyerek fiziksel özelliklerine ait çalışma yapmak olduğu için bu bileşik üzerinde fazla durulmamıştır. Fakat bu bileşğin sentezi ve tek kristal yapısının çözümü master öğrencimizin konuyu öğrenmesine çok yardımcı olmuştur.



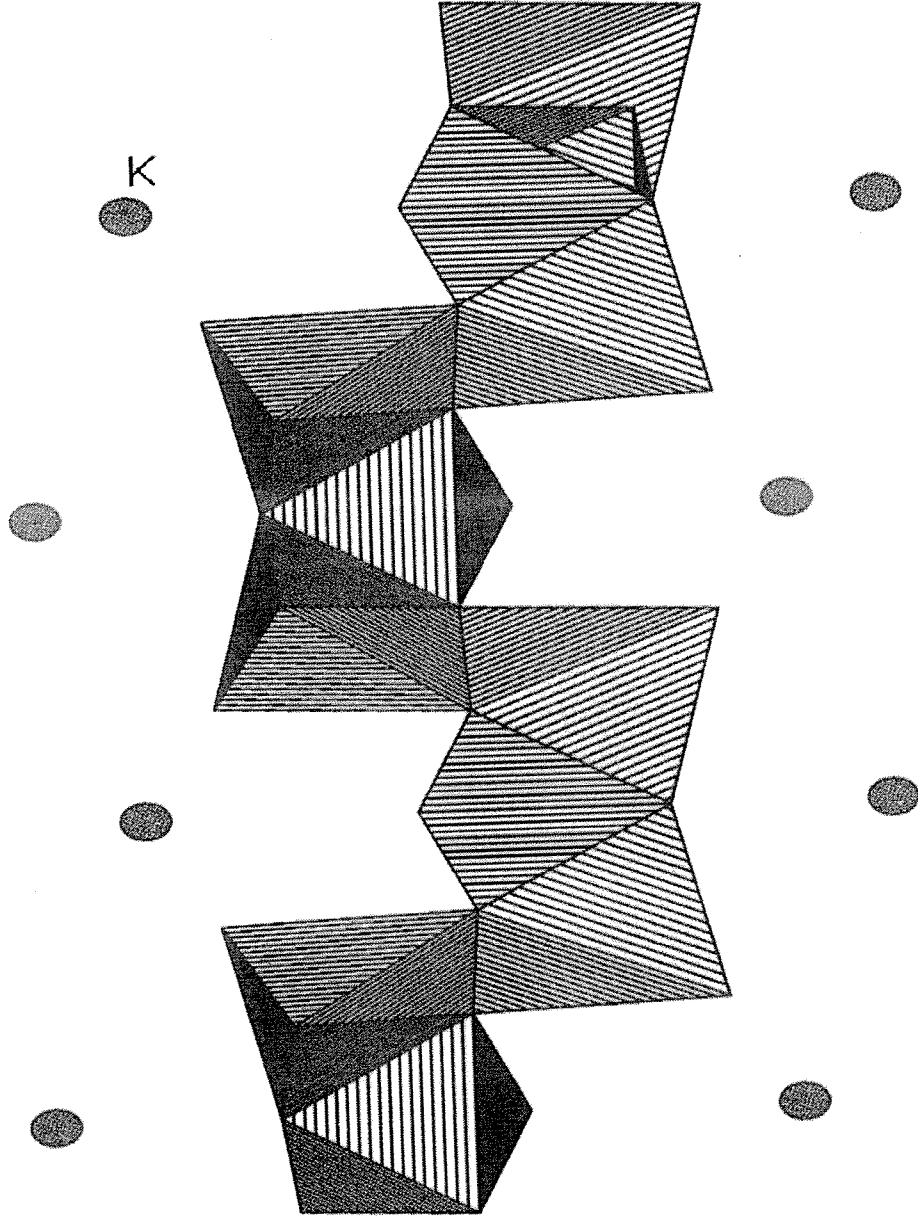
Şekil 2.7  $KV_3O_8$  yapısının  $a$  eksenine boyunca uzanan birim hücre gösterimi.



Şekil 2.8 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> yapısındaki c eksenine boyunca uzanan V-O bağlarının gösterimi.



Şekil 2.9  $VO_6$  oktahedraların ve  $VO_5$  kare piramitlerin polyhedral gösterimi.



Şekil 2.10 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> yapısındaki K atomlarını gösteren gösterim.



## BÖLÜM 3

### PbVO<sub>3</sub>Cl Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 3.1 Giriş

Doğadaki en önemli çözünen olan su ve suyun çözeltilerini kullanarak yeni bir kurşun klorovanadat sentezlendi Pb-V-O sistemlerinde oksitler üzerine yapılmış birçok çalışma vardır. Vanadyum oksitler geniş uygulama alanlarından dolayı (özellikle kataliz alanı) detaylı olarak araştırılmış ve çok sayıda bileşikler elde edilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı vanadatların, vanadyum bronzların ve vanadyum fosfatların kristal kimyası ve sentezi hakkında geçmişte yayınlanmış birçok çalışma vardır [55].

Buna karşılık bugüne kadar çok az sayıda klorovanadat sentezlenmiştir. Toprak alkali klorovanadatları düşünürsek sadece iki bileşik serisi bilinmektedir. A(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl formülüne sahip ilk seri apatit yapısı gösterir (A= Ca, Sr, Ba). A<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>Cl formüllü ikinci seri ise spodiosit yapısı gösterir (A= Ca, Sr) [55].

Pb-V-O sistemlerinde Pb<sub>1.32</sub>V<sub>8.35</sub>O<sub>16.7</sub> [56], PbV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [57], Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8.5</sub> [58] ve α-Pb<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bronzlar [59] (x = 0.3) gibi Pb, V, ve O içeren birçok vanadyum oksit vardır.

V-O iskeleti M= Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>... katyonları dahil çok çeşitli katyonları barındırabilir, ve bu M'nin doğasına bağlı olarak çok geniş aralıkta yapısal şekillere ve sentez proseslerine neden olur. Örneğin V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yapısı katmanlı bileşikleri oluşturmasıyla bilinir ve bu yapı lityum katyonunun katmanlar arasına yerleşerek Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> malzemesini oluşturmaktadır. Bu malzeme şarj edilebilen pillerde positif elektrot olarak kullanılır [59].

Laboratuvarımızda PbVO<sub>3</sub>Cl formüllü yeni klorovanadat hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlendi. Doğada kombotit Pb<sub>14</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub> [60], vanadinit, Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl [61] gibi PbVO<sub>3</sub>Cl ile aynı elementel kompozisyona sahip birkaç mineral bulunmaktadır. Bu iki doğal mineralin resimleri Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Pb<sub>14</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub> oksijen atomları ile tetrahedral koordinasyona sahip bir V atomuna sahiptir ve farklı koordinasyon geometriye yedi Pb pozisyonuna sahiptir.

Kombotitin yapısal birimi  $[Pb_{14}(VO_4)_2O_9]^{4+}$  çift tabakasına (double sheet) sahiptir ve komşu sheetler Cl iyonları ile bağlıdır. Yapısal birimi tetragonal PbO yapısının iki tabakasından oluşmaktadır [60].

Literatürde sentezlediğimiz bileşikle aynı formüle sahip üç klorovanadat bulunmaktadır [55]. Bunlardan iki tanesi,  $BaVO_3Cl$  ve  $SrVO_3Cl$ , sentezlediğimiz bileşik gibi zincir yapısı gösterir fakat üçüncüsü,  $CdVO_3Cl$ , çift piramidal vanadyum zincirleri boyunca birbirine bağlı çarpık rutile katlardan oluşmuş katmanlı bir yapıya sahiptir.  $AVO_3Cl$  chlorovanadatları iki basamakta sentezlediler. İlk basamakta  $AV_2O_6$  kompozisyonuna göre  $V_2O_5$  ve  $ACO_3$  (A=Ba, Sr, Cd) karışımı  $CO_2$ 'yi serbest bırakmak için platin krozede 6 saat boyunca 973 K'ne kadar ısıtıldı. İkinci basamakta  $AV_2O_6$  karışımına 1:1 oranında  $ACl_2$  eklendi. Ezme işleminden sonra son karışım içi boşaltılmış silika ampul içinde mühürlendi ve 1 gün boyunca 753 K'ne kadar ısıtıldı ve saatte 8 K azalarak 573 K'ne kadar soğutuldu. Son olarak oda sıcaklığına soğutuldu. Bu prosedüre göre sarı kristaller elde ettiler fakat kristallerin kötü kalitesi ve küçük boyutları yüzünden kristal yapı tayini işlemi yapamadılar [55]. Daha sonra tek kristal elde etmek için  $V_2O_5$  ve  $ACO_3$  (A=Ba, Sr, Cd) karışımını 973 K ısıtıp oluşan  $A_3V_{10}O_{28}$  karışımını 2 mol LiCl ile silica tüpte ısıtarak elde ettiler.

Aynı kristal yapısına sahip  $PbVO_3Cl$  laboratuvarımızda tek basamakta ve düşük sıcaklıkta elde edildi. Ayrıca kristal kalitesi, boyutu ve verimi tek kristal datası için çok uygundu dolayısıyla kristal seçimi ve data toplama işlemi çok kolay bir şekilde yapıldı. Bunun yanı sıra ürünün veriminin yüksek olması fiziksel çalışmaların kolaylıkla yapılmasına izin veriyordu.

## BÖLÜM 3

### PbVO<sub>3</sub>Cl Sentezi ve Karakterizasyonu

#### 3.1 Giriş

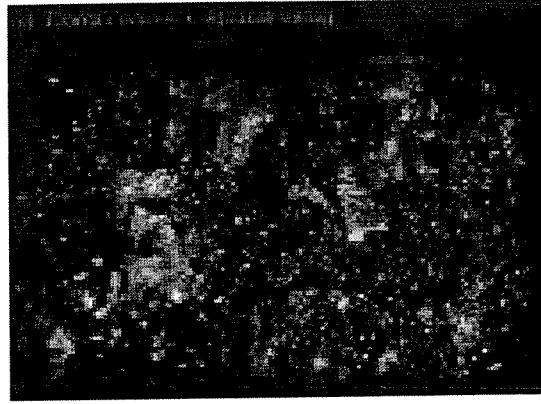
Doğadaki en önemli çözünen olan su ve suyun çözeltilerini kullanarak yeni bir kurşun klorovanadat sentezlendi Pb-V-O sistemlerinde oksitler üzerine yapılmış birçok çalışma vardır. Vanadyum oksitler geniş uygulama alanlarından dolayı (özellikle kataliz alanı) detaylı olarak araştırılmış ve çok sayıda bileşikler elde edilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı vanadatların, vanadyum bronzların ve vanadyum fosfatların kristal kimyası ve sentezi hakkında geçmişte yayınlanmış birçok çalışma vardır [55].

Buna karşılık bugüne kadar çok az sayıda klorovanadat sentezlenmiştir. Toprak alkali klorovanadatlara düşünelim sadece iki bileşik serisi bilinmektedir. A(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl formülüne sahip ilk seri apatit yapısı gösterir (A= Ca, Sr, Ba). A<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>Cl formüllü ikinci seri ise spodiosit yapısı gösterir (A= Ca, Sr) [55].

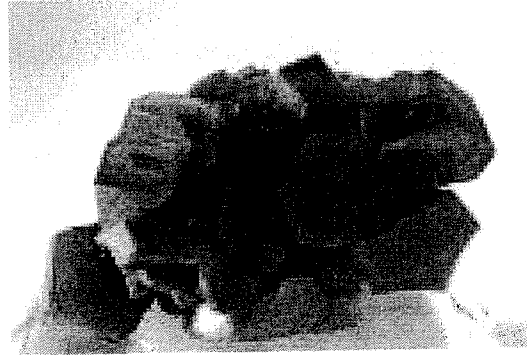
Pb-V-O sistemlerinde Pb<sub>1.32</sub>V<sub>8.35</sub>O<sub>16.7</sub> [56], PbV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> [57], Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8.5</sub> [58] ve α-Pb<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bronzlar [59] (x = 0.3) gibi Pb, V, ve O içeren birçok vanadyum oksit vardır.

V-O iskeleti M= Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>... katyonları dahil çok çeşitli katyonları barındırabilir, ve bu M'nin doğasına bağlı olarak çok geniş aralıkta yapısal şekillere ve sentez proseslerine neden olur. Örneğin V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yapısı katmanlı bileşikler oluşturmasıyla bilinir ve bu yapı lityum katyonunun katmanlar arasına yerleşerek Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> malzemesini oluşturmaktadır. Bu malzeme şarj edilebilen pillerde pozitif elektrot olarak kullanılır [59].

Laboratuvarımızda PbVO<sub>3</sub>Cl formüllü yeni klorovanadat hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlendi. Doğada kombotit Pb<sub>14</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub> [60], vanadinit, Pb<sub>5</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl [61] gibi PbVO<sub>3</sub>Cl ile aynı elementel kompozisyona sahip birkaç mineral bulunmaktadır. Bu iki doğal mineralin resimleri Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Pb<sub>14</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub> oksijen atomları ile tetrahedral koordinasyona sahip bir V atomuna sahiptir ve farklı koordinasyon geometriye yedi Pb pozisyonuna sahiptir.



(a)



(b)

**Şekil 3.1** Doğal minerallerin resimleri (a) kombatit and (b) vanadinit.

$AVO_3Cl$  bileşiğinin single kristallerini büyütmek için oksitlere LiCl eklendi. İlk olarak 5:3 molar oranlı  $V_2O_5$  ve  $ACO_3$  karışımı dekarbonizasyon için platin krozede 973 K'e kadar ısıtıldı. Daha sonra bu karışıma 2 mol LiCl ile  $A_3V_{10}O_{28}$  eklendi ve polikristal örneklerin sentezinde bahsedilen prosedürdeki koşullarda silika ampul içinde ısıtıldı. Son olarak ise sarı single kristaller polifazik örneklerden ayrıldı [55].

Burada yeni kurşun klorovanadat,  $PbVO_3Cl$ , sulu çözeltide sentezlendi, yapısal karakterizasyonu yapıldı ve bazı özellikleri açıklandı. Bu bölümde  $PbVO_3Cl$  sentezi ve yapısal karakterizasyonu rapor edildi. Bu bileşik Borel ve arkadaşları tarafından daha önce yapılan  $BaVO_3Cl$  ve  $SrVO_3Cl$  ile izo yapısındadır [55].

## 3.2 Deneysel Prosedür

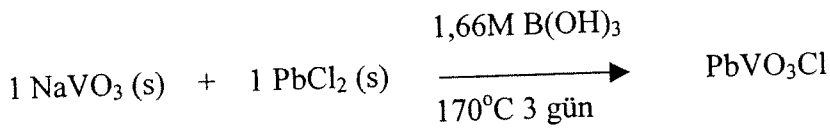
### 3.2.1 PbVO<sub>3</sub>Cl sentezi

PbVO<sub>3</sub>Cl single kristalleri NaVO<sub>3</sub> (460.5 mg, 3.8 mmol) ve PbCl<sub>2</sub> (992 mg, 3.56 mmol) reaksiyon karışımından elde edildi. Bu karışım 23-ml hacimli Teflon otoklav içine yerleştirildi. Toplam hacmin yaklaşık %40'ını dolduracak şekilde 1.66M B(OH)<sub>3</sub> eklendi. Bu karışım 170°C de 3 gün ısıtıldı ve daha sonra yavaşça oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğutma işlemi yavaş yapılarak kristallenmenin daha iyi olması sağlandı.

Reaksiyon bittikten sonra elde edilen katı ürünler süzüldü, saf su ve aseton ile birkaç kez yıkandı ve son olarak havada kurutuldu. Reaksiyon ürünleri olarak iğne şekilli sarı PbVO<sub>3</sub>Cl kristalleri ve beyaz kristaller elde edildi. Sarı kirstaller yaklaşık %60-70 verimle elde edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Sarı PbVO<sub>3</sub>Cl kristalleri (Nikon Eclips L150 Optic Microscope, 10 X magnitudes).



Reaksiyon verimini ve kristal kalitesini arttırmak için 1: 3: 15, 5: 1: 15 gibi farklı oranlarla benzer reaksiyonlar tekrar denendi. Tüm bu reaksiyonlar farklı verimlerle aynı ürünü verdi. En iyi verim ve kristal kalitesi 1: 1: 7.5 oralı reaksiyondan elde edildi.

### 3.2.2 X-ray Kristallografik Analiz

PbVO<sub>3</sub>Cl single kristalleri epoksi ile kapiler tüpe yerleştirildi ve Bruker Smart 1000 CCD diffraktometresinde data toplandı. Yapılar SHELXS programlı direkt yöntemlerler çözüldü ve SHELXTL-97deki SHELXL programı kullanılarak full matriks en küçük kareler yöntemi ile tanımlandı [52, 53]. Daha ayrıntılı kristallografik veriler Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Atomik koordinatlar ve eşdeğer isotropik yerdeğiştirme katsayıları ve anisotropik yerdeğiştirme katsayıları sırasıyla Tablo 3.2, ve 3.3'te verilmiştir.

**Tablo 3.1** PbVO<sub>3</sub>Cl için Kristal veri ve Yapı incelikleri

Basit formül	PbVO <sub>3</sub> Cl
Formül ağırlığı (g/mol)	341.62
Kristal yapı	Ortorombik
Sıcaklık (K)	293(2)
Dalgaboyu (Å)	0.71073
Space group	<i>Pnma</i>
Birim hücre boyutları (Å)	a = 10.022(2) b = 5.2875(11) c = 7.1714(14)
Hacim (Å <sup>3</sup> )	380.00(13)
Z	3
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	4.058
Absorbsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	35.376
Veri toplanması için $\Theta$ aralığı	3.49 – 28.88°

**Tablo 3.2** PbVO<sub>3</sub>Cl için Atomic Koordinatlar ( $\times 10^4$ ) ve Eşdeğer İotropik Termal Parametresi.

Atom	X	Y	Z	Ueq
Pb1	0.32991	0.25000	0.61540	0.0093(3)
V1	0.47255	0.25000	0.06797	0.0054(4)
Cl1	0.39510	-0.25000	0.44701	0.0082(5)
O1	0.41086	0.00848	0.88669	0.0064(9)
O2	0.36055	0.25000	0.22921	0.0070(12)

**Tablo 3.3** PbVO<sub>3</sub>Cl için Anisotropik Yerdeğiştirme Katsayıları ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

Atom	U11	U22	U33	U23
Pb1	0.00978	0.00893	0.00917	0.00000
V1	0.00864	0.00275	0.00475	0.00000
Cl1	0.01019	0.00597	0.00848	0.00000
O1	0.01154	0.00032	0.00727	-0.00208
O2	0.01063	0.00604	0.00426	0.00000

Tüm bağ uzunlukları ve bağ valens değerleri Tablo 3.4'te verilmiştir. Bağ açıları Tablo 3.5'te verilmiştir.

**Tablo 3.4** PbVO<sub>3</sub>Cl için Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Valens Değerleri (italik).

Pb(1) çevresi			V(1) çevresi		
Pb(1) - O(1)	2.464(4)	<i>0.386(4)</i>	V(1) - O(1)	1.827(5)	<i>0.94(1)</i>
Pb(1) - O(1)	2.464(4)	<i>0.386(4)</i>	V(1) - O(1)	1.827(5)	<i>0.94(1)</i>
Pb(1) - Cl(1)	2.7912(19)	<i>0.39(2)</i>	V(1) - O(1)	1.928(4)	<i>0.713(8)</i>
Pb(1) - Cl(1)	2.9794(11)	<i>0.232(7)</i>	V(1) - O(1)	1.928(4)	<i>0.713(8)</i>
Pb(1) - Cl(1)	2.9794(11)	<i>0.232(7)</i>	V(1) - O(2)	1.606(6)	<i>1.70(3)</i>
Pb(1) - Cl(1)	3.277	<i>0.104</i>			
<hr/>			<hr/>		
<Pb(1) - O, Cl>	2.74		<V(1) - O>	1.82	
∑ij sij =		<i>1.73(2)</i>	∑ij sij =		<i>5.00(2)</i>
<hr/>			<hr/>		
O(1) çevresi			O(2) çevresi		
O(1) - V(1)	1.928(4)	<i>0.713(8)</i>	O(2) - V(1)	1.606(6)	<i>1.70(3)</i>
O(1) - V(1)	1.827(5)	<i>0.94(1)</i>			
O(1) - Pb(1)	2.464(4)	<i>0.386(4)</i>			
<hr/>			<hr/>		
<O(1) - V, Pb>	2.073(13)		<O(2) - V>	1.606(6)	
∑ij sij =		<i>2.04(1)</i>	∑ij sij =		<i>1.70(3)</i>
<hr/>			<hr/>		
Cl(1) çevresi					
Cl(1) - Pb(1)	2.7912(19)	<i>0.39(2)</i>			
Cl(1) - Pb(1)	2.9794(11)	<i>0.232(7)</i>			
Cl(1) - Pb(1)	2.9794(11)	<i>0.232(7)</i>			
Cl(1) - Pb(1)	3.277	<i>0.104</i>			
<hr/>			<hr/>		
<Cl(1) - Pb>	3.01(4)				
∑ij sij =		<i>0.96(2)</i>			



Sonuçlar  $\sum s(M-L) = \sum \exp[(r_0-r)/0.37]$  denklemine göre yapılmıştır.  $V^{5+}$ -O için  $r_0$  değeri 1.803(3)Å,  $Pb^{2+}$ -O için 2.112(4)Å ve  $Pb^{2+}$ -Cl için 2.4395 Å dır [54].  $V^{5+}$ -O,  $Pb^{2+}$ -O uzunlukları referans 47'deki tablodan alınmıştır.  $Pb^{2+}$ -Cl uzunluğu ise aynı referanstaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$s$ = bireysel bağ valenslerini,  $r$  =yapıdaki bağ uzunluklarını and  $r_0$  = deneysel olarak M-L bağ uzunluğundaki sapmayı angstrom cinsinden göstermektedir.

**Tablo 3.5**  $PbVO_3Cl$  için tüm bağ açıları (derece).

O1-Pb1-O1	62.6(2)	O2-V1-O1	108.7(2) x 2
O1-Pb1-Cl1	78.61(10) x 2	O1-V1-O1	96.6(3)
O1-Pb1-Cl1	135.14(11) x 2	O2-V1-O1	105.0(2) x 2
O1-Pb1-Cl1	77.72(11) x 2	O1-V1-O1	145.29(10) x 2
Cl1-Pb1-Cl1	73.65(4) x 2	O1-V1-O1	80.27(19) x 2
Cl1-Pb1-Cl1	125.08(7)	O1-V1-O1	83.2(3)

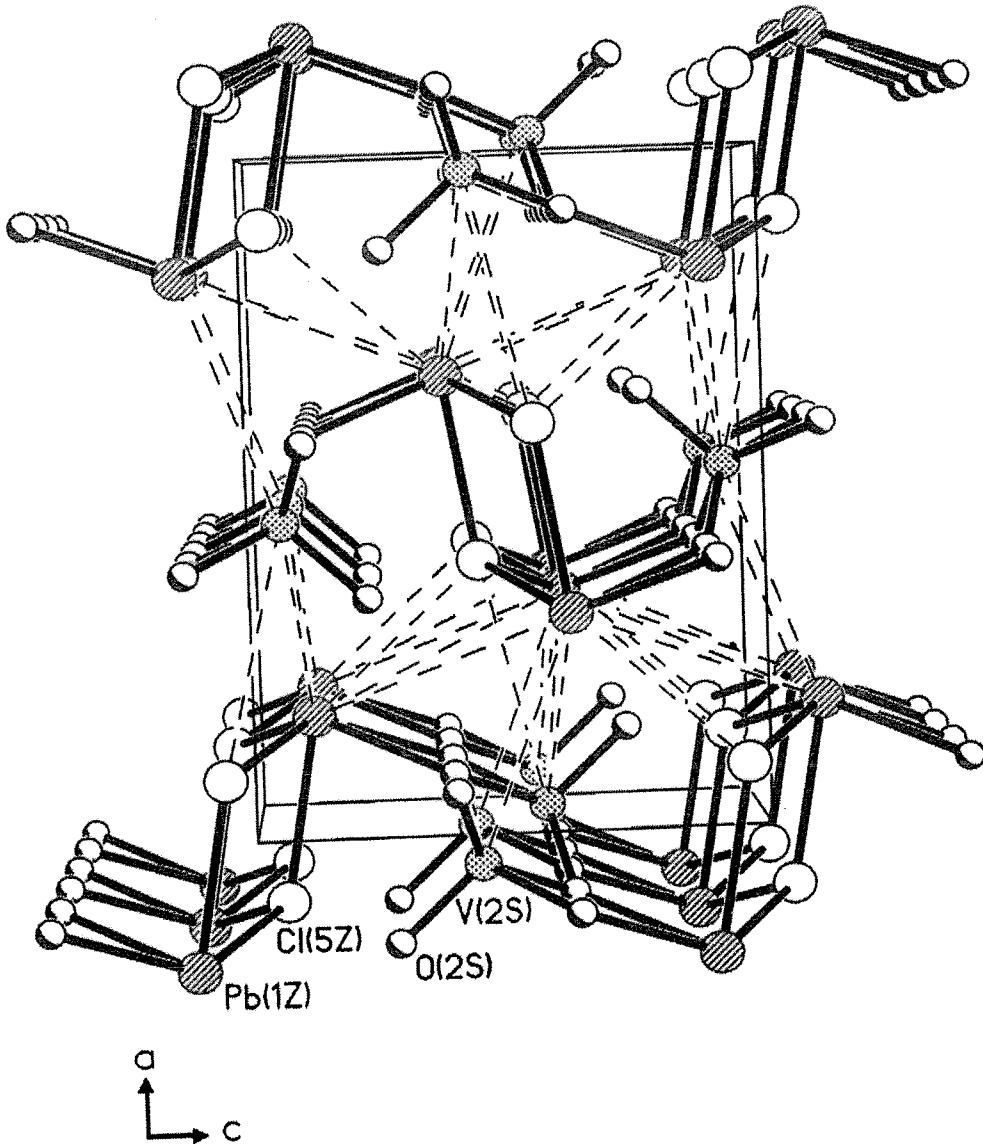
### 3.2.3 Sonuçlar ve Tartışma

$PbVO_3Cl$  formülüne sahip bileşik iğne şekilli sarı kristaller halinde borik asit borik asit içinde  $NaVO_3$ , ve  $PbCl_2$  reaksiyonundan elde edildi. Kurşun klorovanadat yapısı ( $PbVO_3Cl$ )  $VO_5$  zincirinden ve b eksenini boyunca uzanan  $[PbCl]_n$  tabakalarından oluşmaktadır (Şekil 3.3). Şekil 3.3 de  $PbVO_3Cl$  yapısının b ekseninden birim hücre gösterimi görülmektedir. Trans konfgürasyonuna sahip kenar paylaşımlı  $VO_5$  piramitleri  $[VO_3]_n$  zincirlerinden oluşmaktadır (Şekil 4.4). Bu zincirler  $AV_3O_7$  tipindeki bileşiklerde [62], ve ayrıca izoyapısal  $AVO_3Cl$  (A=Ba, Sr, Cd) bileşiklerinde daha önce görülmüştür.

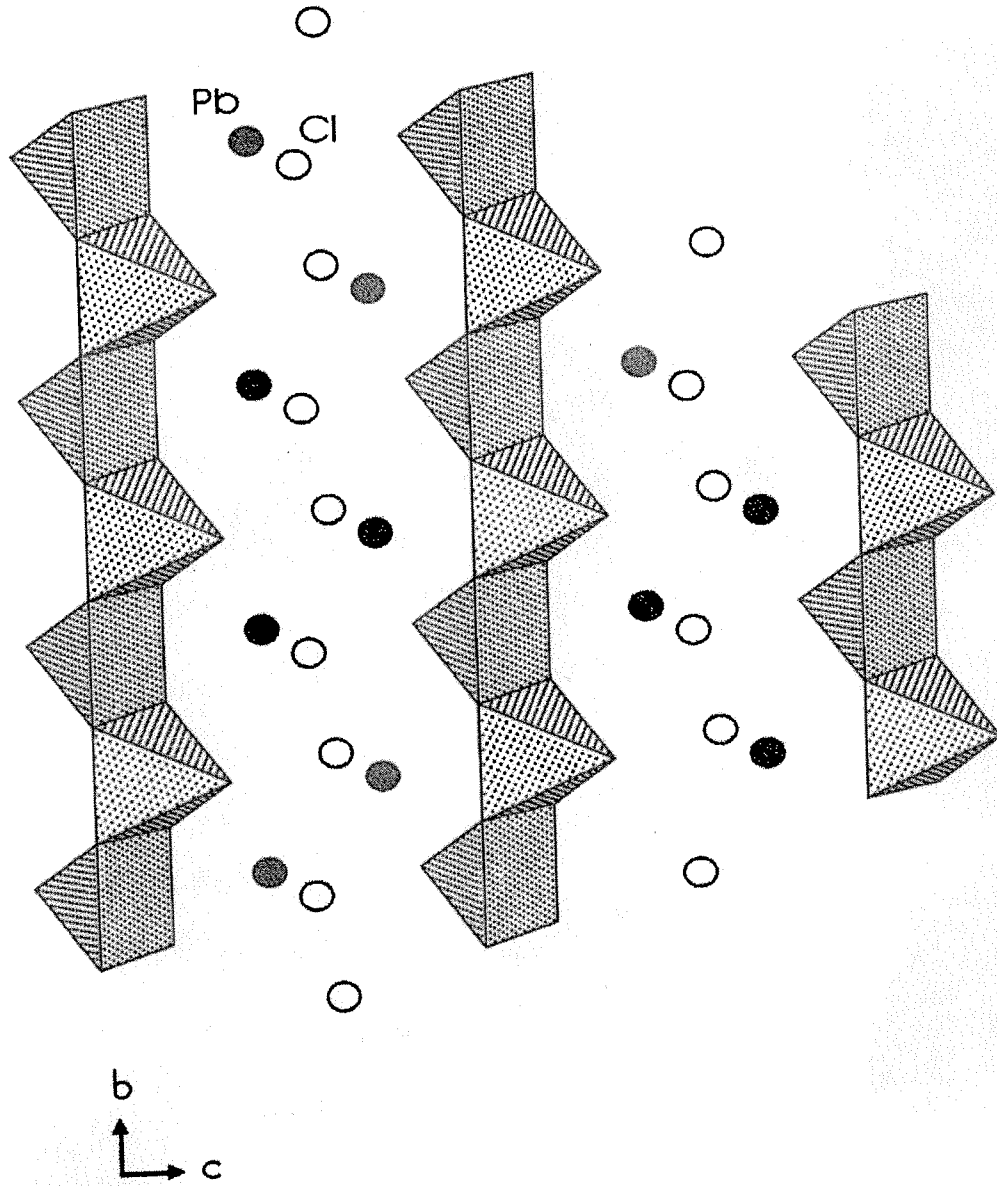
Herbir V merkezi beş O atomu ile bağlı kare piramidal geometriye sahiptir.  $VO_5$  kare piramitleri O2 atomu ile 1.606(6) Å uzunluğunda bir tane kısa bağa, dört tanede 1.827(5) ile 1.924(4) Å arası uzunlukta bazal oksijenleri ile bağa sahiptir (Şekil 3.4).  $VO_5$  piramitleri 108.7(2) ile 105.0(2) arasında değişen O1-V-O2 açıları ile çarpık kare piramidal geometriye sahiptir.

$[PbCl]_n$  tabakaları  $VO_5$  kare piramit zincirleri arasında yer almaktadır.  $VO_5$  piramitleri ve  $PbCl$  tabakalarının arasındaki bağlantı Şekil 3.3 de görülmektedir. Herbir kurşun atomu O

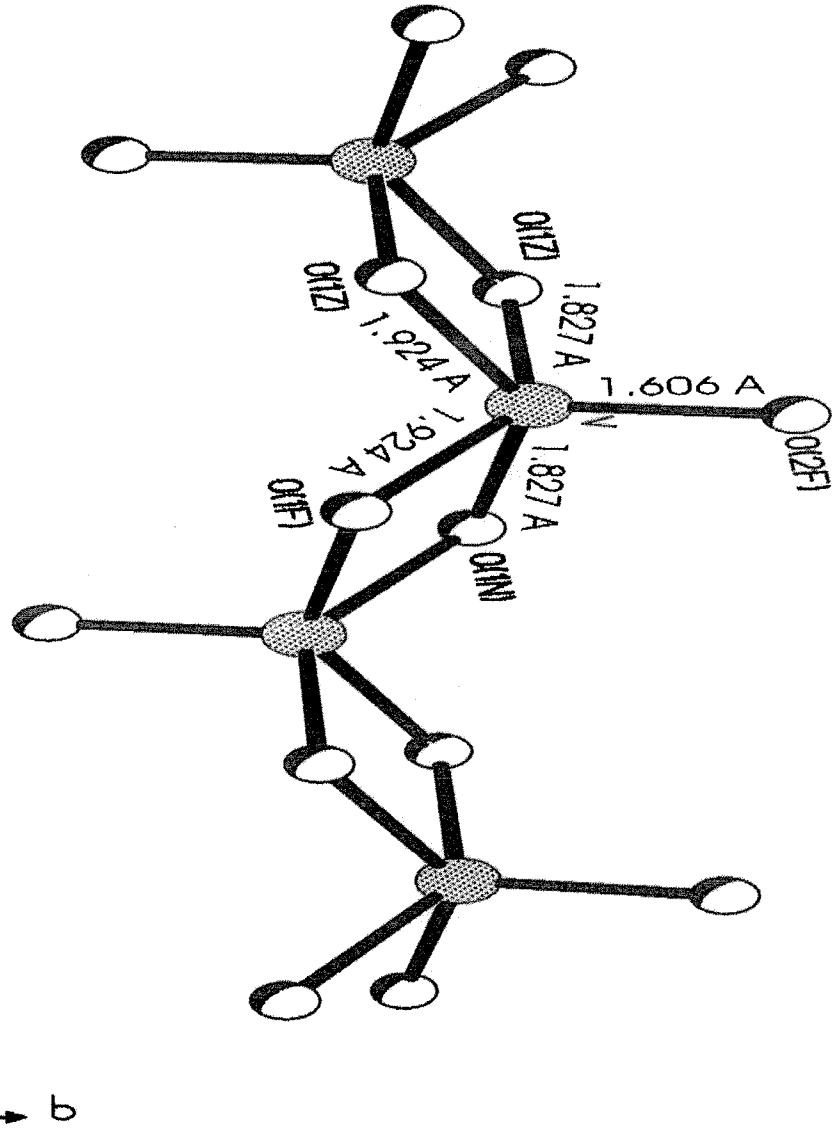
ve Cl atomları ile bağlıdır. Kurşun atomu oksijen atomu ile 2.464(4) Å uzunluğunda eşit iki bağı sahiptir. Ayrıca kurşun atomu 2.792(19) to 2.979(11) Å arası uzunlukta üç klor bağına ve 3.277 Å uzunluğunda daha uzun dördüncü bir klor bağına sahiptir. PbCl tabakaları arasındaki bağlantı bu uzun Pb-Cl bağı ile yapılmaktadır. Referans 40 ta Pb-O bağları 2.36(2) Å ile 3.27(2) Å arasındadır ve tüm kurşun bağları N. Henry [58] ve M. Cooper [60] tarafından yayımlanan raporlar ile uyumludur. Malesef bu uzun Pb-Cl bağı sebebiyle  $PbVO_3Cl$  bileşiği katmanlı olma özelliğini kaybetmektedir.



Şekil 3.3  $PbVO_3Cl$  yapısının b eksenı boyunca birim hücre gösterimi.



Şekil 3.4  $\text{PbVO}_3\text{Cl}$  yapısının trans konfigürasyonuna sahip kenar paylaşımlı  $\text{VO}_5$  piramitlerini gösteren polihedral gösterimi.



Şekil 3.5  $PbVO_3Cl$  yapısındaki  $VO_5$  bağlarının a eksenine boyunca gösterimi.

PbVO<sub>3</sub>Cl yapısındaki atomların formal yüklerini göstermek için Brown ve Alternatt tarafından bulunmuş olan empirik ilişkiyi kullanarak ba uzunluğu ve bağ valensi arasındaki ilişki incelendi [54]. Verilen bir atomun valensi M-L bağları arasındaki bireysel bağ kuvvetleri toplamından hesaplanır. Hesaplanan bağ valens değerleri Tablo 3.3 te gösterilmektedir. Hesaplamalar vanadyumun pentavalent, klorun monovalent, kurşun ve oksijenin ise divalent olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar beklenen oksidasyon değerleri ile uyum içerisindedir. Kare piramidal vanadyum +5 oksidasyon değerliğine sahiptir. Bu oksidasyon değerleri bileşiğin toplam yükü ile tutarlıdır ve V(1) için elde edilen 5.00(2) değerini doğrulamaktadır.

Minerallerde vanadyum üç oksidasyon değerliğine sahiptir (+3, +4, +5). Trivalent vanadyum 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup> elektron konfigürasyonuna sahiptir ve çoğunlukla oktahedral konfigürasyonda oluşur. Bir oktahedral ligand alanında iki ortaklanmamış d elektronları t<sub>2g</sub> orbitallerini doldurur ve bunlar V<sup>3+</sup> bileşiklerinin paramagnetik ve optik özelliklerinden sorumludurlar. Sadece geçiş elementi olarak V<sup>3+</sup> içeren birçok mineral yeşil renklidir [63].

Tetravalent vanadyum 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>1</sup> elektron dizilişine sahiptir ve 5 ya da 6 koordinasyonda oluşur. Her iki koordinasyonda da dejenere t<sub>2g</sub> and e<sub>g</sub> orbitalleri ayrılır ve d elektron bağ yapmayan orbitallerden (3d<sub>xy</sub>) birini doldurur. Bu V<sup>4+</sup> bileşiklerinin paramagnetik ve optik özelliklerinden sorumludur [63].

Pentavalent vanadyum 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>0</sup> elektron dizilişine sahiptir ve farklı türlerideki polihedral koordinasyonları oluşturur. Mesela d<sup>0</sup> konfigürasyonlu diğer geçiş elementleri ile oluşturduğu yapılarda tetrahedral koordinasyondadır [63].

Buna göre laboratuvarımızda sentezlenen PbVO<sub>3</sub>Cl pentavalent vanadyuma sahiptir ve 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>0</sup> elektron konfigürasyonundadır.

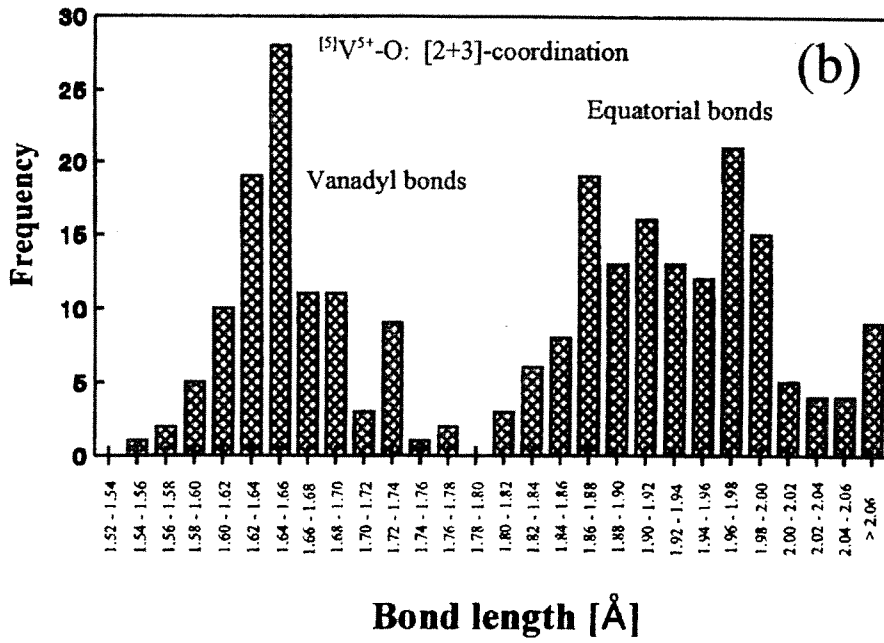
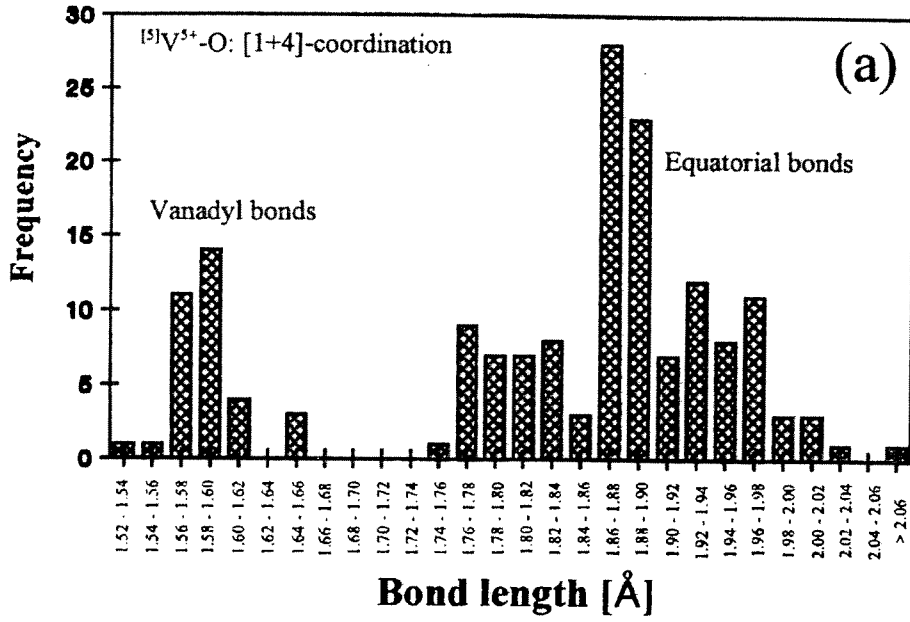
Clark vanadil bağı 1.54-1.68Å arasında kısa bağ uzunluğuna sahip bağ olarak tanımlamıştır [64]. 5 ve 6 koordinasyonlu (V<sup>4+</sup>O<sub>n</sub>) ve (V<sup>5+</sup>O<sub>n</sub>) polyhedralarda ekvatorial bağlar vanadil bağı ile cis konumunda oluşurlar ve bu bağlar vanadil bağından daha uzundurlar. Tablo 3.3 te görüldüğü gibi PbVO<sub>3</sub>Cl oksijen atomu ile bağı 1.606(4) Å uzunluğunda bir tane vanadil bağına sahiptir. Görüldüğü gibi bu bileşikteki bağlar literatürdekilerle uyum içindedir.

Bir polihedrondaki vanadil, ekvatorial ve trans bağların sayısı vanadil+ ekvatorial (+ trans) sayılarını gösteren çoklu bir koordinasyon sayısı halinde gösterilebilir. Böylece 1+4 koordinasyonu bir vanadil, dört tane ekvatorial bağlarına sahip bir koordinasyonu belirtir. 2+2+2 koordinasyonu ise iki vanadil, iki ekvatorial ve iki tanede trans bağlarına sahip 6

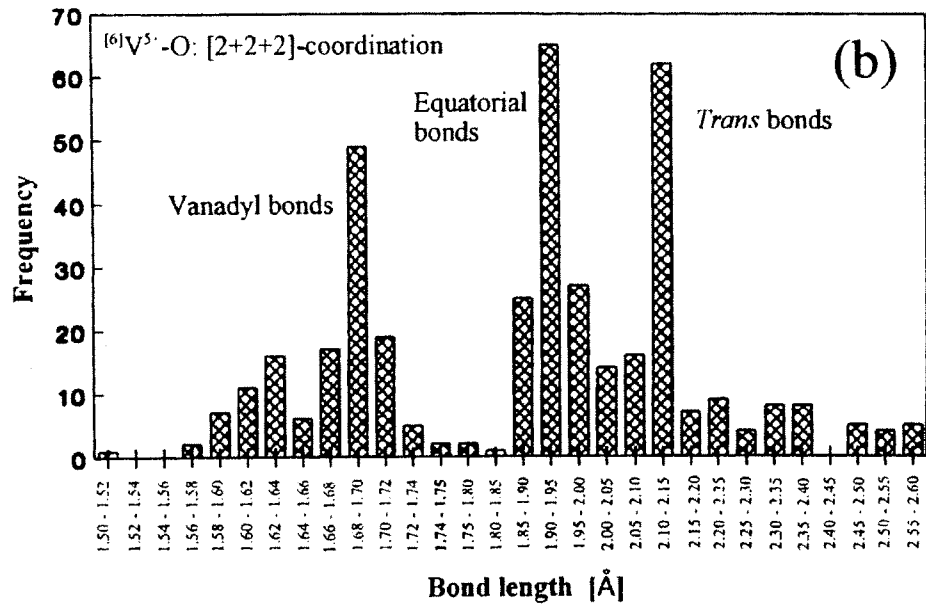
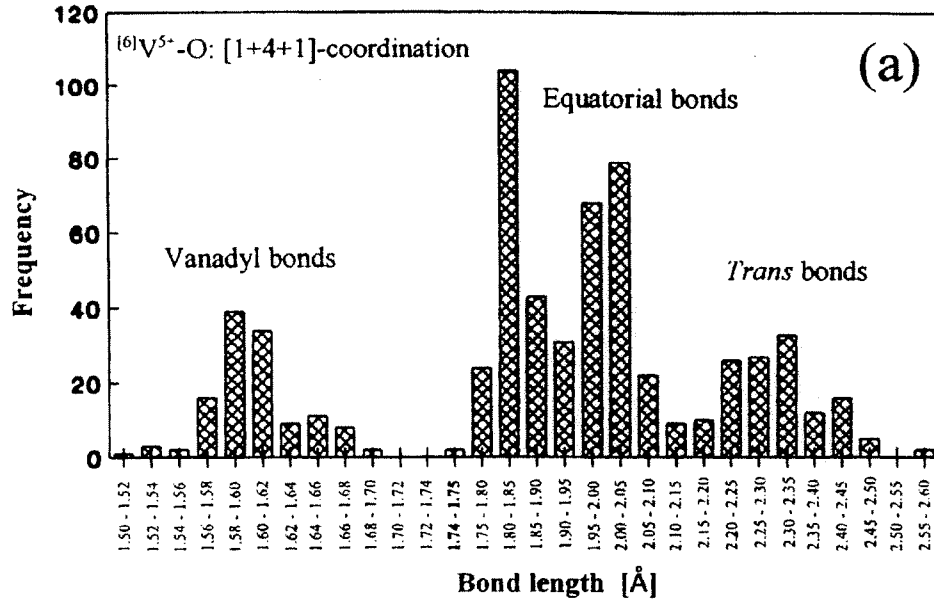
koordinasyonlu bir yapıyı tanımlar [63]. Bu bilginin varlığında sentezlediğimiz bileşiğin 1+4 koordinasyona sahip olduğu görülmektedir.

5 ve 6 koordinasyonlu  $V^{5+}$  sırası ile bir ya da iki kuvvetli vanadil bağı ile karakterize edilir. Bunların sentetik yapılarda ve minerallerde bulunması ( $V^{5+}O_n$ ) polihedrasındaki vanadil, ekvatorial ve trans bağ uzunluklarının ( $V^{4+}O_n$ ) polihedrasındakinden çok daha çeşitli olmasına neden olur. Şekil 3.6 ve 3.7 farklı ( $V^{5+}O_n$ ) polihedral geometrilerindeki vanadil ve ekvatorial bağ uzunluklarındaki çeşitliliği göstermektedir. Şekil 3.6 ve 3.7 de görüldüğü gibi 5 koordinasyonda (1+4 ve 2+3), 1.74-1.76Å civarında vanadil bağları için bir minimum vardır. 6 koordinasyonda (1+4+1 ve 2+2+2), 1.74-1.75 Å civarında bir minimum vardır. Bu yüzden 5 6 koordinasyonda vanadil bağlarını 1.74 Å den daha kısa bağ olarak tanımlayabiliriz [63].

Beş koordinasyonda ekvatorial bağ 1.74 Å den daha uzun bağlar olarak tanımlanabilir. Şekil 3.6 1+4 ve 2+3 koordinasyonları için uzunluklardaki değişimi göstermektedir. 1+4 koordinasyon için ekvatorial bağ uzunluğundaki değişim genellikle 1.88 Å daki maksimum frekans ile 1.74 Å ile 2.04Å arasındadır (Şekil 3.6a). Kare piramitler için  $V^{5+}-O_{Vanadyl}$  ve  $V^{5+}-O_{Equatorial}$  ortalama bağ uzunlukları Schindler tarafından 1.59 Å ve 1.89 Å olarak belirtilmiştir [63]. Tablo 3.3 te görüldüğü gibi  $\langle V(1) - O_{Equatorial} \rangle$  ve  $\langle V(1) - O_{Vanadyl} \rangle$  bağ uzunlukları sırası ile 1.877 Å ve 1.606 Å. Bu sonuç Schindler tarafından belirtilen değerler ile uyum içindedir.



Şekil 3.6 İnorganik kristal yapılarındaki ve minerallerdeki ( $V^{+5}O_5$ ) polihedralarında bulunan bireysel bağ uzunluklarının dağılımı: (a) [1+4] koordinasyon ve (b) [2+3] koordinasyon.



**Şekil 3.7** İnorganik kristal yapılarındaki ve minerallerdeki ( $\text{V}^{+5}\text{O}_5$ ) polihedralarında bulunan bireysel vanadil, ekvatorial ve trans bağ uzunluklarının dağılımı: (a) [1+4+1] koordinasyon ve (b) [2+2+2] koordinasyon.

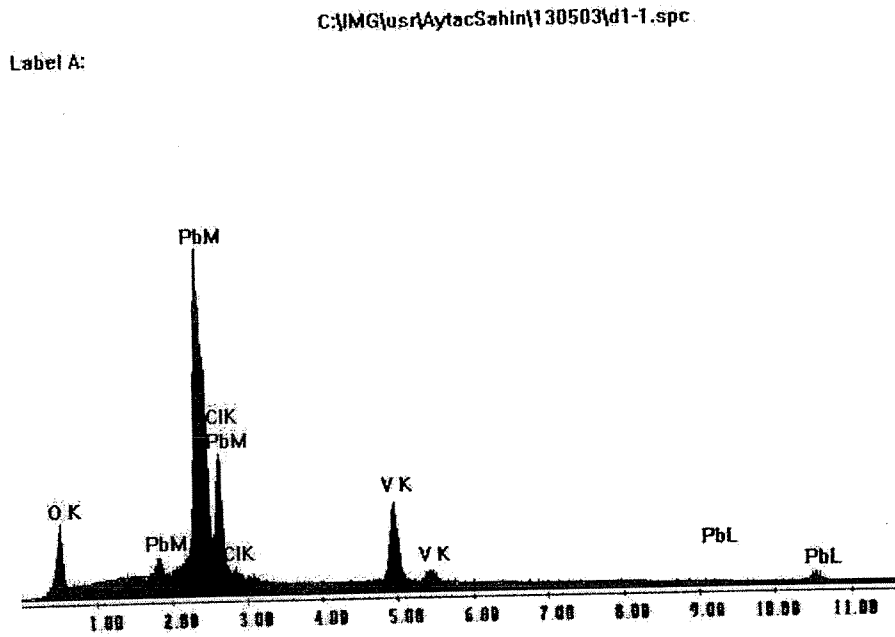
$\text{PbVO}_3\text{Cl}$  kristalinin EDX analizi (Philips XL 30S FEG SEM) belirtilen kompozisyonlarla tutarlı sonuç vermiştir. Elementlerin atomik yüzdeleri sırası ile şöyledir: O %38.33, Cl %15.67, Pb %14.85 dir. İğne yapılı sarı kristallerin EDX sonuçları Tablo 3.6 da, pikler ise Şekil 3.8 de verilmiştir.



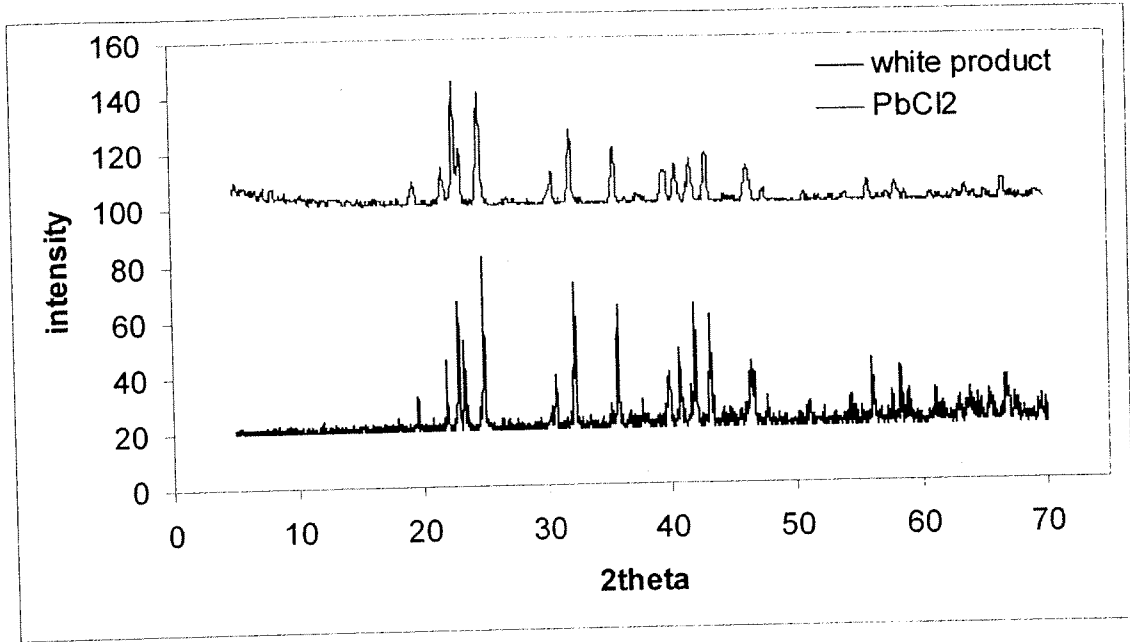
Tablo 3.6 PbVO<sub>3</sub>Cl kristalinin EDX sonuçları.

Element	Ağırlık%	Atomik %
O	7.52	38.88
Cl	6.72	15.67
V	9.14	14.85
Pb	76.62	30.60
Toplam	100.00	100.00

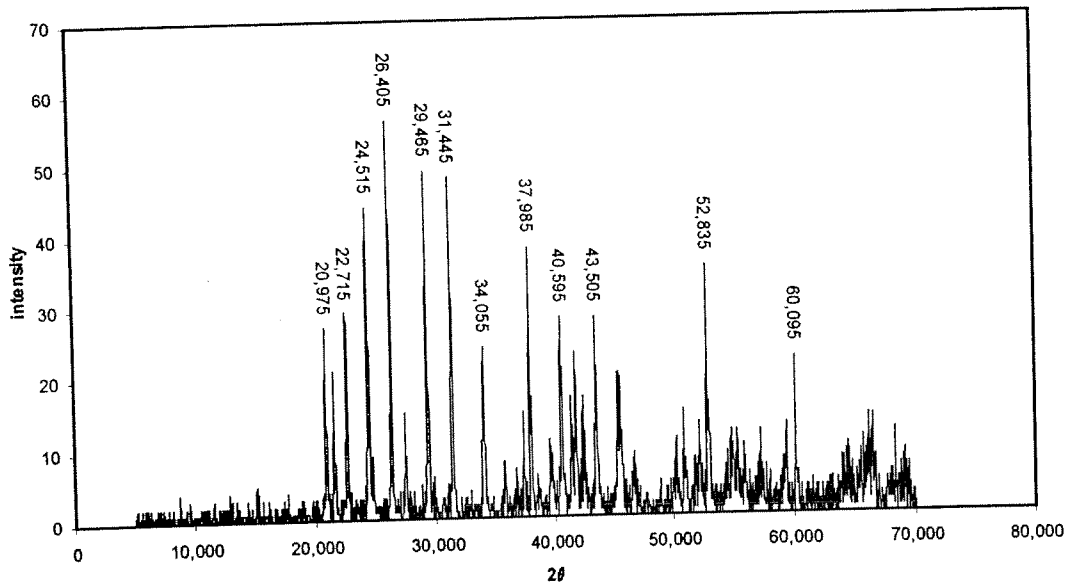
PbVO<sub>3</sub>Cl yüksek verimle sentezlendi ve powder X-ray difraksiyon analizi yapıldı. Son ürün iğne şekilli sarı kristaller ve beyaz kristaller olmak üzere iki faza sahipti. Beyaz kristaller powder X-ray difraksiyon ile tanımlandı. Beyaz kristallerin powder X-ray kalıbı PbCl<sub>2</sub> ile eşleşti (Şekil 3.9). Sarı kristallerin powder X-ray pikleri XRD veri bankasındaki hiçbir bileşik ile eşleşmedi (Şekil 3.10).



Şekil 3.8 PbVO<sub>3</sub>Cl için SEM EDX pikleri.

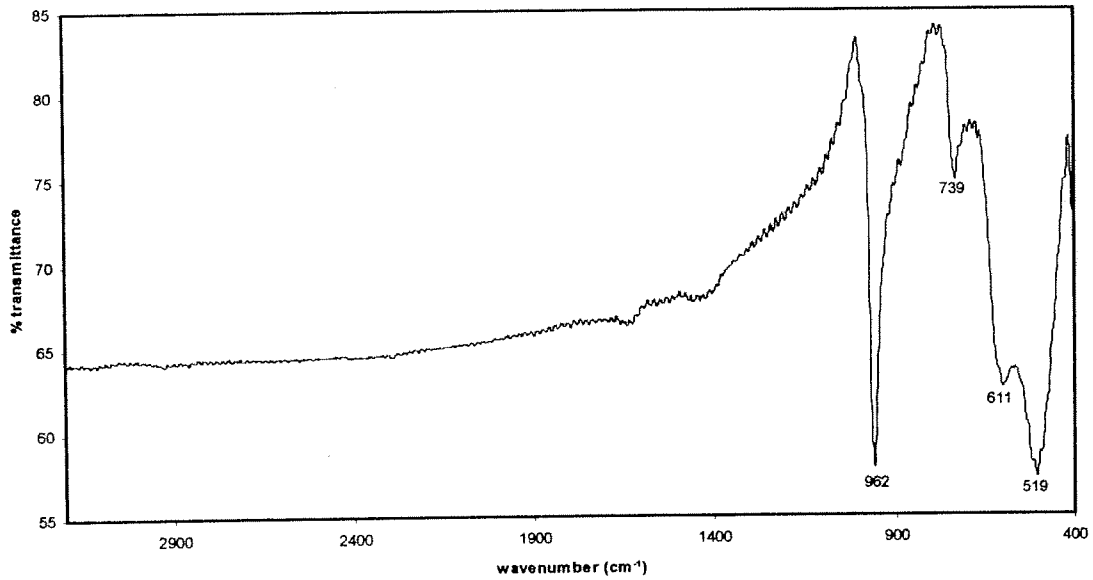


Şekil 3.9 Beyaz ürün ve PbCl<sub>2</sub> için powder kalıpları.



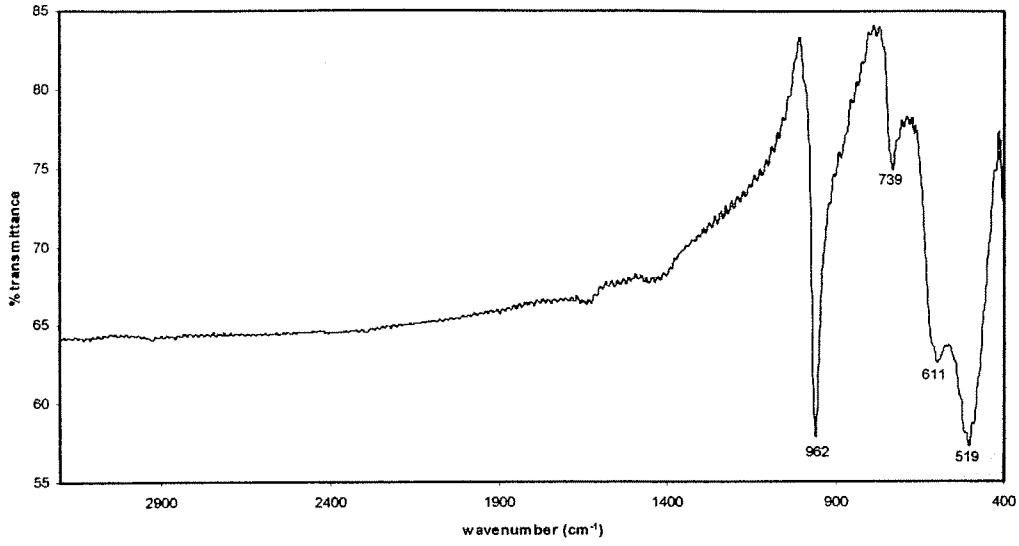
Şekil 3.10 PbVO<sub>3</sub>Cl kristalinin powder kalıbı.

PbVO<sub>3</sub>Cl bileşiğinin infared spektrumu pelet şeklinde yapıldı. Spektrumda  $985 \pm 50$  cm<sup>-1</sup> de keskin bir V=O uzaması veren vanadil bağ piki vardır [63, 65].  $962$  cm<sup>-1</sup> deki güçlü bir pikin varlığı PbVO<sub>3</sub>Cl yapısında vanadil bağ olduğunu göstermektedir. Bu sonuç  $1.60 \text{ \AA}$  uzunluğunda vanayum oksijen çifte bağı olduğunu açıklar. PbVO<sub>3</sub>Cl için infared spektrumu Şekil 4.11 de görülmektedir. V-O-V köprü grupları  $840-400$  cm<sup>-1</sup> alanında bulunurlar [65].  $739$  cm<sup>-1</sup> piki V-O-V düzlem içi vibrasyonunu ve  $519$  cm<sup>-1</sup> deki pik ise V-O-V düzlem dışı vibrasyonu göstermektedir [65, 66].

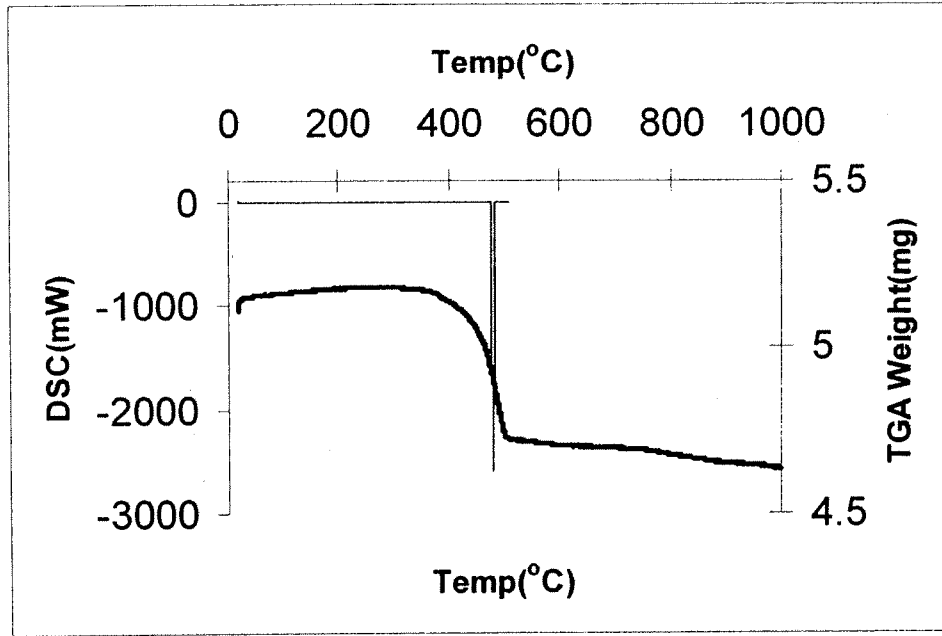


Şekil 3.11 PbVO<sub>3</sub>Cl yapısının infared spektrumu.

Bileşiğin TGA eğrisi  $368^{\circ}\text{C}$  ile  $510^{\circ}\text{C}$  arasında bir ağırlık kaybı göstermektedir. Bu ağırlık kaybı  $0.539\text{mg}$  ( $10.55\%$ ) değerindedir. PbVO<sub>3</sub>Cl nin moleküler ağırlığı  $341.55\text{g}$  dir. Bu değer in yüzde  $10.55$ 'i  $34.15\text{g}$  yapmaktadır. Buna göre  $10.55$  lik ağırlık kaybı bir Cl<sub>2</sub> gazının kaybindan gelmiş olmalıdır. DSC termal analiz sonucuda aynı sıcaklık aralığında yaklaşık  $480^{\circ}\text{C}$  civarında bir endotermik pik vermektedir. Görüldüğü gibi bu iki analiz sonucu birbirini ile uyumludur ve bu ağırlık kaybı bileşiğin dekompozisyonu olarak düşünülebilir (Şekil 3.12).



Şekil 3.11 PbVO<sub>3</sub>Cl için infrared spektrumu.



Şekil 3.12 PbVO<sub>3</sub>Cl bileşiğinin TGA ve DSC eğrileri.

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR

Hidrotermal yöntem reaksiyonlarımıza uygulandı ve bu yöntem yeni metal oksit kristallerinin sentezi için iyi bir prosedür olduğu ispatlandı.

Çalışmamız yeni bir klorovanadat ( $PbVO_3Cl$ ) bileşiğinin ve bilinen bir alkali metal trivanadat ( $KV_3O_8$ ) bileşiğinin single kristallerinin sentezi ve kristal yapısının çözümü üzerine odaklanıldı. Çalışmamızın en can alıcı kısmı elde ettiğimiz kristallerin yapılarının çözüm aşamasıdır.

İğne şekilli sarı  $PbVO_3Cl$  kristalleri hidrotermal yöntemle sentezlendi. Bu kristaller  $NaVO_3$  ve  $PbCl_2$ 'nin 1.66M'lık boric asit içerisinde  $170^\circ C$ 'de 3 gün süreli 1:1:7.5 mol oranlı reaksiyonundan elde edilir.  $PbVO_3Cl$  ortorombik sistemin  $Pnma$  space grubunda kristallenir. Kurşun klorovanadat yapısı  $VO_5$  zincirinden ve b eksenine boyunca uzanan  $[PbCl]_n$  tabakalarından oluşmaktadır. Trans konfigürasyonlu kenar paylaşımli  $VO_5$  piramitleri  $[VO_3]_n$  zincirlerinden oluşmaktadır. Bu bileşik Borel ve arkadaşları tarafından belirtilmiş olan  $BaVO_3Cl$  and  $SrVO_3Cl$  ile izoyapısaldır [55]. Herbir V merkezi +5 oksidasyon değerlikli kare piramidal yapıya sahiptir.

Ayrıca bilinen alkali metal trivanadat bileşiğinin single kristalleride ( $KV_3O_8$ ) hidrotermal yöntem ile sentezlendi.  $KV_3O_8$  bileşiği  $KVO_3$ ,  $PbCl_2$ 'nin 1.66M'lık  $B(OH)_3$  çözeltisindeki  $170^\circ C$  de 3 gün süren reaksiyonu sonunda elde edildi. Bu bileşik daha orjinal olarak oldukça komplike bir reaksiyon porsedürü ile elde edilmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında birçok reaksiyon denendikten sonra bu kristalleri oldukça kolay bir prosedür ile sentezledik. Sonunda bu bileşiği sadece borik asit çözeltisinde  $KVO_3$  kullanarak 2 günde sentezleyebildik.

Kristal yapı single kristal X-ray difraksiyon ile tayin edildi ve yapının  $P2(1)/m$  space gruplu monoklinik yapıda olduğu bulundu. Hegzagonal şekilli turuncu  $KV_3O_8$  kristalleri oktahedral  $VO_6$  ve kare piramidal  $VO_5$  içeren  $V_3O_8$  katmanlarından oluşan katmanlı bir yapıya sahiptir. Bileşik farklı koordinasyon çevresine sahip iki eşsiz vanadyum atomuna ( $V1$ ,  $V2$ ) sahiptir.  $V1$  çarpık oktahedral çevresel geometriye,  $V2$  ise kare piramidal çevresel geometriye sahiptir. Tüm vanadyum atomları pentavalenttir ve +5 oksidasyon değerliklidir.

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR

Hidrotermal yöntem reaksiyonlarımıza uygulandı ve bu yöntem yeni metal oksit kristallerinin sentezi için iyi bir prosedür olduğu ispatlandı.

Çalışmamız yeni bir klorovanadat ( $PbVO_3Cl$ ) bileşiğinin ve bilinen bir alkali metal trivanadat ( $KV_3O_8$ ) bileşiğinin single kristallerinin sentezi ve kristal yapısının çözümü üzerine odaklanıldı. Çalışmamızın en can alıcı kısmı elde ettiğimiz kristallerin yapılarının çözüm aşamasıdır.

İğne şekilli sarı  $PbVO_3Cl$  kristalleri hidrotermal yöntemle sentezlendi. Bu kristaller  $NaVO_3$  ve  $PbCl_2$ 'nin 1.66M'lık boric asit içerisinde  $170^\circ C$ 'de 3 gün süreli 1:1:7.5 mol oranlı reaksiyonundan elde edilir.  $PbVO_3Cl$  ortorombik sistemin  $Pnma$  space grubunda kristallenir. Kurşun klorovanadat yapısı  $VO_5$  zincirinden ve b eksenine boyunca uzanan  $[PbCl]_n$  tabakalarından oluşmaktadır. Trans konfigürasyonlu kenar paylaşımli  $VO_5$  piramitleri  $[VO_3]_n$  zincirlerinden oluşmaktadır. Bu bileşik Borel ve arkadaşları tarafından belirtilmiş olan  $BaVO_3Cl$  and  $SrVO_3Cl$  ile izoyapısaldır [55]. Herbir V merkezi +5 oksidasyon değerlikli kare piramidal yapıya sahiptir.

Ayrıca bilinen alkali metal trivanadat bileşiğinin single kristalleride ( $KV_3O_8$ ) hidrotermal yöntem ile sentezlendi.  $KV_3O_8$  bileşiği  $KVO_3$ ,  $PbCl_2$ 'nin 1.66M'lık  $B(OH)_3$  çözeltisindeki  $170^\circ C$  de 3 gün süren reaksiyonu sonunda elde edildi. Bu bileşik daha orjinal olarak oldukça komplike bir reaksiyon prosedürü ile elde edilmiştir. Farklı reaksiyon koşullarında birçok reaksiyon denendikten sonra bu kristalleri oldukça kolay bir prosedür ile sentezledik. Sonunda bu bileşiği sadece borik asit çözeltisinde  $KVO_3$  kullanarak 2 günde sentezleyebildik.

Kristal yapı single kristal X-ray difraksiyon ile tayin edildi ve yapının  $P2(1)/m$  space gruplu monoklinik yapıda olduğu bulundu. Hegzagonal şekilli turuncu  $KV_3O_8$  kristalleri oktahedral  $VO_6$  ve kare piramidal  $VO_5$  içeren  $V_3O_8$  katmanlarından oluşan katmanlı bir yapıya sahiptir. Bileşik farklı koordinasyon çevresine sahip iki eşsiz vanadyum atomuna (V1, V2) sahiptir. V1 çarpık oktahedral çevresel geometriye, V2 ise kare piramidal çevresel geometriye sahiptir. Tüm vanadyum atomları pentavalenttir ve +5 oksidasyon değerliklidir.

Suyun hidrotermal koşullarda yeni bileşikleri sentezlemede çok iyi bir ortam olduğu ispatlanmıştır.

Tüm bu deneylerden sonra bir yeni birde bilinen bir bileşik elde edebildi ve bazı özellikleri analizlendi. Reaksiyon koşulları değiştirilerek iyi kalitede single kristaller sentezlendi.

Bu proje kapsamında bizim amacımız vanadyum içeren katmanlı yeni bileşik senteziydi. Çalışma sonucunda katmanlı olarak  $KV_3O_8$  sentezi yapılmıştır. Fakat bu maddenin daha önce sentezlenmiş olmasından dolayzerinde fazla alışılmadı. Bunun yanı sıra yeni bir maddenin,  $PbVO_3Cl$ , sentezi yapıldı ve yapısı üzüldü. Bu madde orjinal olmasına rağmen malesef katmanlı kristal yapıya sahip olmaması çalışmanın ileri aşamaya gitmesine engel olmuştur. Uzun Pb-Cl bağleri katmanları birbirine bağlamıştır.  $KV_3O_8$  sentezinin ayrıntıları dikkate alınırsa bu reaksiyonda  $PbCl_2$  mineralizer olarak kullanılmıştır yani reaksiyonu hızlandırmak amacıyla kullanılmıştır. Fakat ikinci sentezde Pb yapıya girerek farklı bir malzeme olşturmuştur. Bu durum umulan bir sonuç değildi fakat yeni bir madde olduğu için bununla ilgili yayının yapılması için çalışmalara başlanmıştır. Bu iki madde  $KV_3O_8$  ve  $PbVO_3Cl$  yaptığımız reaksiyonlar sonucunda elde ederek yapılarını zdğümüz bileşiklerdir. Yapılan reaksiyonlar bununla sınırlı kalmamıştır. Laboratuvarımızda çok fazla reaksiyon denenmiştir ve sonuçta bilinin iki veya üç elementli maddeler elde edilmiştir. Araştırmalarımız sonucunda çalıştığımız sıcaklığın istediğimiz maddelerin sentezi için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Literatürdeki çoğu malzemenin hidrotermal sentezi  $350-600^\circ C$  arasında yapılmaktadır. Biz başka koşulları değiştirerek katmanlı malzeme sentezini denedik ama sıcaklık bu malzemelerin sentezinde çok önemli rol oynamakta. Elimizdeki sistemle  $200^\circ C$  nin üzerine çıkmanız mümkün değildir. Bundan sonraki aşamada quartz veya gümüş tüpler kullanılarak daha yüksek sıcaklıklarda sentez denemeleri yapılabilir.

## REFERANSLAR

- [1] A. Rabenau, "The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry", *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.*, **24**, 1985, 1026-1040.
- [2] R.A. Laudise, The Growth of Single Crystals, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970).
- [3] A.N. Lobachev, Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions, (Consultants Bureau, New York, 1973).
- [4] R. Roy, "Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses", *J. Solid State Chem.*, **111**, 1994, 11-17.
- [5] K. Byrappa, Hydrothermal Growth of Crystals, (Pergamon Press, Oxford, UK, 1992).
- [6] M. Yoshimura, and H. Suda, Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future, in: "Hydroxyapatite and Related Materials (P. W. Brown and B. Constanz, eds., CRC Press, 1994, 45-72).
- [7] K. Byrappa, and M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, A Technology for Crystal Growth and Material Processing, (Noyes, New Jersey, 2001).
- [8] Sir Roderick Murchison (1840s), (cited by S. Somiya).
- [9] H.L. Barnes, Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits", (Wiley Interscience Publication, New York, 1979).
- [10] K.F.E. Schafhault, *Gelehre Anzeigen Bayer. Akad.*, **20**, 1845, 557, 569, 575, 592.
- [11] R.W. Shaw, T.B. Brill, A.A. Clifford, C.A. Eckert, E.U. Franck, *Chem. Eng. News*, **26**, 1991, Dec.23.
- [12] R. Bunsen, *Ann.*, **65**, 1848, 70.
- [13] H. deSenarmont, *Ann. Chem. Phys.*, **32**, 1851, 129.
- [14] R. Roy, and O.F. Tuttle, "Investigations under hydrothermal conditions", *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 1, L.H. Ahrens, K. Rankama, and S. K. Runcorn (Eds.), (Pergamon, New York, 1956, 138).
- [15] G.W. Morey, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 1953, 279.
- [16] P.W. Bridgeman, The Physics of High Pressure, (Bell. London, 1949).
- [17] R.A. Laudise, and A.A. Ballman, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley and Sons, New York, **18**, 1969, 105).
- [18] P.G. Jessop, L. Walter, Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids", (Wiley VCH: Weinheim, 1999).



- [19] R.W. Goranson, "Solubility of Water in Granite Magmas", *Amer. J. Sci.*, **22**, 1931, 481-502.
- [20] R. Nacken, Artificial Quartz Crystals, etc., U.S. *Office of Technical Services Report*, PB-18-748 and 28-897 (1946).
- [21] R.M. Barrer, "Syntheses and Reactions of Mordenite", *J. Chem. Soc.*, 1948, 2158.
- [22] A.R. West, Solid State Chemistry and its Applications, (John Wiley and Sons, New York, 1984).
- [23] U. Schubert, N. Hüsing, "Synthesis of Inorganic Materials", **5**, 2000, 181-184.
- [24] M.G. Kanatzidis, "Molten alkali-metal polychalcogenides as reagents and solvents for the synthesis of new chalcogenide materials", *Chem. Mater.*, **2**, 1990, 353.
- [25] M. Eanes, Synthesis and Characterization of Alkali Silver Chalcogenides and Alkali Rare Earth Germanates by Supercritical Fluids, *Doctor of Philosophy*, (Clemson University, Dec. 2000).
- [26] S.D. Haman, "Properties of electrolyte solutions at high pressures and temperatures", *Physics and Chemistry of the Earth*, **13/14**, 1981, 89.
- [27] A. Laudise, *Chem. Eng. News*, **30**, 1987, Sept.28.
- [28] A.T. Chien, Hydrothermal Epitaxy of Peroxite Thin Films, *Doctor of Philosophy*, (University of California, July 1998).
- [29] R.J. Baughman, "Quartz Crystal Growth", *J. Crystal. Growth*, **112**, 1991, 753.
- [30] A.A. Ballman, and R.A. Laudise, in The Art and Science of Growing Crystals, (Wiley, New York, 1963).
- [31] R.M. Barrer, Hydrothermal Chemistry of Zeolites, (Academic Press, London, 1982).
- [32] J. Bierlein, and T. Geir, U.S. Patent 3,949,323, April, 1976.
- [33] K. Reis, A. Ramanan, and M. Whittingham, *Chem. Mater.*, **2**, 1990, 219.
- [34] Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, K. Tang, G. Zhou, and Y. Zhang, "Preparation of a Tl-based superconductor by a hydrothermal method", *Physica C*, **224**, 1994, 228.
- [35] M. Sugita, M. Tsuji, and M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1990, 1978.
- [36] X. Zhao, R. Roy, K. Cherian, and A. Badzian, *Science*, **385**, 1997, 513.
- [37] M. Hosaka, in Progress in Crystal Growth and Characterization, (Pergamon Press, London, 1991).
- [38] M. Whittingham, J.D. Guo, R. Chen, T. Chirayil, G. Janauer, and P. Aavaliij, "The hydrothermal synthesis of new oxide materials", *Solid State Ionics*, **75**, 1995, 257.
- [39] C.N.R. Rao, "Chemical Synthesis of Solid Inorganic Materials", *Material Sciences and Engineering*, **B18**, 1993, 1-21.

- [40] W.J. Dawson, and M.K. Han, Development and scale-up of hydrothermal processes for synthesis of high performance materials", In Hydrometallurgy fundamentals, technology and innovations, (Ed. J.B. Hiskey and G.W. Warren, SME Inc., 1993, 593-610).
- [41] Y. Idota, European patent No. 0567149 A1, 1993.
- [42] M. Whittingham, R. Chen, T. Chirayil, and P. Zavalij, *Electrochem Soc Proc.*, **96**, 1996, 76.
- [43] F. Abraham, J. Boivin, G. Mairesse, and G. Nowogrocki, "The bimevox series: A new family of high performances oxide ion conductors", *Solid State Ionics*, **40**, 1993, 934.
- [44] K. Bahranowski, G. Bueno, V. Corberan, F. Kooli, E. Sewicka, R. Valenzuela, and K. Wcislo, "Oxidative dehydrogenation of propane over calcined vanadate-exchanged Mg,Al-layered double hydroxides", *Applied Catalysis A: General*, **185**, 1999, 65.
- [45] M. Baerns, R. Schlögl, and B. Delmon, "Oxidative dehydrogenation of *n*-pentane on magnesium vanadate catalysts", *Catalysis Today*, **32**, 1996, 229.
- [46] P.J. Hagrman, R.C. Finn, and J. Zubieta, "Molecular Manipulation of Solid State Structure: Influences of Organic Components on Vanadium Oxide Architectures", *Solid State Sciences*, **3**, 2001, 745-774.
- [47] A. Müller, H. Reuter, and S. Dillinger, "Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **34**, 1995, 2328.
- [48] V.W. Day, M.F. Fredrich, W.G. Klemperer, and W. Shum, "Synthesis and characterization of the dimolybdate ion,  $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ", *J. Am. Chem. Soc.*; **99**, 1977, 6146.
- [49] J. Fuchs, S. Mahjour, and J. Pickardt, "Structure of the True Metavanadate Ion", *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 1976, 374.
- [50] Jr. H.T. Evans, "The Molecular Structure of the Isopoly Complex Ion, Decavanadate ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ )", *Inorg. Chem.*, **5**, 1966, 967.
- [51] Y. Oka, T. Yao, and N. Yamamoto, "Hydrothermal Synthesis and Structure Refinements of Alkali-Metal Trivanadates  $\text{AV}_3\text{O}_8$  (A=K, Rb, Cs)", *Mater. Res. Bull.*, **32**, 1997, 1201-1209.
- [52] Bruker SMART Version 5.054 Data Collection and SAINT-Plus Version 6.2.2 Data Processing Software for the SMART system, Bruker Analytical X-Ray Instruments; Inc.; Madison; WI; USA; 2000.
- [53] Sheldrick G.M., SHELXTL Dos / Windows / NT Version 6.12, Bruker Analytical X-Ray instruments; Inc.; Madison; WI; USA; 2000.

- [54] I.D. Brown, and D. Altermatt, "Bond-valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database", *Acta Cryst.*, **B41**, 1985, 244-247.
- [55] M.M. Borel, J. Chardon, A. Leclaire, and B. Raveau, "Chlorovanadates with Original Chain and Layered Structures:  $AVO_3Cl$  (A=Ba, Sr, Cd)", *J. Solid State Chem.*, **145**, 1999, 634-638.
- [56] O. Mentre, and F. Abraham, "New mixed valence compounds in the Pb-V-O system: Synthesis and crystal structure of hollandite-related  $Pb_{1.32}V_{8.35}O_{16.7}$  and R-type hexagonal ferrite  $PbV_6O_{11}$ ", *J. Solid State Chem.*, **125**, 1996, 91-101.
- [57] G. Calestani, G.D. Andreotti, and A. Montenero, "Structure of metastable lead metavanadates: the monoclinic  $PbV_2O_6$  (II) modification", *Acta Cryst.*, **41**, 1985, 177-179.
- [58] N. Henry, O. Mentre, and F. Abraham, " $Pb_2V^{III}O(VO_4)(V_2O_7)_{0.5}$ , a novel lead vanadium III vanadate possessing trivalent vanadium rutile-like chains: Relationships with related compounds", *J. Solid State Chem.*, **163**, 2002, 519-526.
- [59] O. Mentre, M. Huve, and A. Abraham, "Bidimensional cationic ordering and thermal dependence in  $\delta$ - $Pb_xV_2O_5$  bronzes", *J. Solid State Chem.*, **145**, 1999, 186-196.
- [60] M. Cooper, and F.C. Hawthorne, "The crystal structure of kombatite,  $Pb_{14}(VO_4)_2O_9Cl_4$ , a complex heteropolyhedral sheet mineral", *American Mineralogist*, **79**, 1994, 550-554.
- [61] Y. Dai, and J.M. Hughes, "Crystal Structure Refinements of Vanadinite and Pyromorphite", *Canadian Mineralogist*, **27**, 1989, 189-192.
- [62] G. Liu, and J.E. Greedan, "Crystal Structures and Magnetic Properties of  $MV_3O_7$  (M = Cd, Ca, Sr) with Square Pyramidal V(IV)", *J. Solid State Chem.*, **103**, 1993, 139.
- [63] M. Schindler, F.C. Hawthorne, and W.H. Baur, "Crystal Chemical Aspects of Vanadium: Polyhedral Geometries, Characteristic Bond Valences, and Polymerization of  $(VO_n)$  Polyhedra", *Chem. Mater.*, **12**, 2000, 1248-1259.
- [64] R.J.H. Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, (Elsevier, New York, 1968).
- [65] M.I. Khan, "Novel Extended Solid Composed of Transition Metal Oxide Clusters", *J. Solid State Chem.*, **152**, 2000, 105-112.
- [66] K. Yakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, (4<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons Inc., Canada, 1986).

66

1-50

## PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: TBAG-2160 (102T052)
Proje Başlığı: Katmanlı Geçiş Metal Oksit Katı Hal Maddelerinin Sentezi, X-Ray Tek Kristal Yapı Tayini ve Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Yrd. Doç. Dr. Mehtap Emirdağ Eanes Arş. Gör. Aytaç Şahin Arş. Gör. Bahar Özmen
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Gülbahçe Köyü, Urla, İZMİR
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK, İYTE
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Ocak 2003 – Ocak 2005
Öz (en çok 70 kelime) Yeni vanadyum oksikloride maddesi, $PbVO_3Cl$ , hidrotermal metod kullanılarak 170 derecede sentezlendi. $PbVO_3Cl$ maddesinin sentezinde başlangıç maddesi olarak $NaVO_3$ , $PbCl_2$ ve çögen olarak $B(OH)_3$ kullanıldı. Bu malzemenin yapısı ortorhombik kristal sisteminde ve uzay grubu $Pnma$ olarak çözüldü. Birim hücre değerleri $a=10,022(2)$ $b=5,2875(12)$ $c=7,1714(18)$ $V=380,00(15)$ olarak belirlendi. Yapı b-ekseni boyunca uzayan vanadyum-oksijen zinciri içermektedir. Bütün vanadyum atomları kare piramit yapısı oluşturacak şekilde beş oksijene bağlıdır. Ayrıca yapıda $[PbCl]_n$ düzlemleri $VO_5$ zincirlerinin arasında yer almaktadır. $PbVO_3Cl$ maddesi 480 derecede bozunarak kurşun oksit ve vanadyum oksit karışımına dönüşmektedir.
Anahtar Kelimeler: Hidrotermal, X-ray, Oksit.
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: $PbVO_3Cl$ Sentezi ve Tek Kristal Yapı Tayini
Bilim Dalı: Katı Hal ve Malzeme Kimyası Doçentlik B. Dalı Kodu: 1.075