

Li((OH)₂B₅O₇) Bileşiğinin Mikrodalga Enerji ile Sentezi ve Karakterizasyonu

Figen KURTULUŞ* , Gülşah ÇELİK, Gürcan GÜZEL, Halil GÜLER

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çağış Yerleşkesi 10145, Balıkesir

Özet

Li((OH)₂B₅O₇) gibi anorganik kökenli boratlar, doğrusal olmayan optik malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Yapılan çalışmada, Li((OH)₂B₅O₇) bileşiği ilk kez geleneksel metotlardan farklı olarak, mikrodalga yöntemi ile kısa zamanda ve saf olarak elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiğin karakterizasyonu, X-ışınları toz kırınımı ve FTIR spektrofotometresi teknikleriyle gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: *Li((OH)₂B₅O₇), anorganik boratlar, lityum borat bileşikleri, mikrodalga enerji.*

Synthesis and Characterization of Li((OH)₂B₅O₇) by Microwave Energy

Abstract

The inorganic borates like Li((OH)₂B₅O₇) are generally used for the production of non-linear optical materials. In this study, Li((OH)₂B₅O₇) has been prepared firstly in a short time and purely by microwave method comparing with the conventional preparation techniques. The structural properties of the product were characterized by X-ray powder diffraction and FTIR spectrophotometric techniques.

Keywords: *Li((OH)₂B₅O₇), inorganic borates, lithium borate compounds, microwave energy.*

1.Giriş

1.1. Lityum boratlar

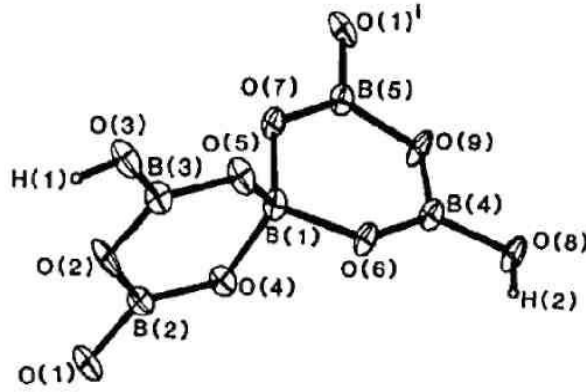
Ultraviyole (UV) ışın kaynakları; yüksek yoğunluklu optik disk yapımı, elektronik, malzeme hazırlama ve medikal işlemlerde fazla miktarda talep edilmektedir. Pek çok

*Figen KURTULUŞ, fdemiral@balikesir.edu.tr, Tel: (266) 612 1278.

uygulamada lazer ışınlarının doğrudan üretimi için uygun frekans ve güç özelliklerine sahip kaynak bulunmamaktadır. İstenilen güç ve frekans, lazer demetinin doğrusal olmayan optik kristalden geçirilmesi ile elde edilebilmektedir. Boratlar, kendilerine özgü kristal ve elektronik yapıları, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, mükemmel şeffaflık ve doğrusal olmayan özellikleri, iyi mekanik ve kimyasal parametrelere sahip olmaları nedeniyle yeni doğrusal olmayan optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında çarpıcı birer aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenlerle, son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu tür boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde odaklanmıştır.

En çok bilinen lityum borat bileşiği olan LiB_3O_5 (LBO), 1989' daki ilk keşfinden günümüze dek doğrusal olmayan optik uygulamalarda kullanılan en önemli kristal haline gelmiştir. Yüksek bozulma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle LBO; radar, lazer silahları yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

$\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ bileşiği literatürde hidrotermal yöntemle tek kristal olarak sentezlendiği ve kristal yapısı çözümlendiğinde, örgü yapısında oksijen atomlarıyla bağlanmış $[\text{B}_5\text{O}_9\text{H}_2]^-$ anyon zincirlerinin var olduğu ve her bir anyonik zincirinde düzlem üçgen olan iki BO_3 grubunun birleşmesiyle meydana gelen iki B_3O_3 halkası ve bunları birbirine bağlayan ortak bir tetragonal BO_4 grubunun bulunduğu gözlemlenmiştir [2]. Li atomu ise komşu dört oksijen atomuyla birlikte tetragonal yapıya benzer bir konfigürasyonda bulunur (Şekil 1). İlk olarak pentaborat iyonları Zachariasen tarafından 1937' de bulunan $\text{KB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinde belirlenmiştir [3].



Şekil 1. $[\text{B}_5\text{O}_9\text{H}_2]^-$ anyon zinciri

$\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ bileşiğindeki atomlar arası ortalama B-O uzaklığı düzlem üçgen yapıda 1.364 \AA ve tetrahedral yapıda ise 1.477 \AA ' dir. Bu uzunluklar çeşitli araştırmacılar tarafından bulunan değerler ile iyi bir uyum içindedir. Tetrahedral ve düzlem üçgen yapısındaki O-B-O bağ açısının ortalama değerleri, idealleri ile iyi bir uyum sağlar [2].

1.2. Mikrodalga enerji ile sentez

Katı-hal kimyasında, bileşiklerin sentezlenmesi için değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan bazıları; çözeltili reaksiyonları, katı-katı, katı-gaz ve hidrotermal yöntemler olarak bilinir. Son dönemlerde mikrodalga enerji kullanılarak da birçok kimyasal bileşik sentezlenebilmektedir. Bu olayı şu şekilde kısaca açıklayabiliriz: bileşiklerdeki atom ve kristal örgü hareketlerinin doğal frekanslarının, yollanan mikrodalga frekansla etkileşmesi sonucu, maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu enerji artışıyla katı-katı fazda kimyasal tepkimeler gerçekleşebilmektedir [3].

Mikrodalgalar, malzeme içinde iyonik türlerin göçü ve dipolar rotasyonu ile moleküler harekete sebep olurlar. Malzemenin mikrodalga soğurması, dissipasyon (harcama, tüketme) faktörüne büyük oranda bağlıdır. Bu faktör, dielektrik kaybının malzemenin dielektrik sabitine oranı olarak ifade edilir. Dielektrik sabiti, malzeme içinden mikrodalga enerjinin geçmesi esnasında bu enerjiyi tüketme yeteneğini yansıtır [5].

Günümüzde en çok kullanılan mikrodalga frekansı 2450 MHz (2.45 GHz)' dir. Yaklaşık 50 yıl önce Percy L. Spencer tarafında geliştirilmiş olan ev tipi mikrodalga fırınlar çoğunlukla bu frekansta çalışmaktadır. Literatürde 28, 30, 60 ve 83 GHz frekanslı mikrodalgayla gerçekleştirilen bazı uygulamalara da bulunmaktadır. Literatürde, anorganik boratların sentezlenmesi ile ilgili olarak katı-hal yüksek sıcaklık reaksiyonlarına rastlanmıştır. Bu çalışmada, ilk kez daha az enerji, düşük maliyet ve daha saf olarak malzemelerin sentezlendiği mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ bileşiği sentezlenmiştir [5].

2. Deneysel çalışmalar

2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Sentezde başlangıç maddeleri olarak LiCl , LiNO_3 ve H_3BO_3 kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıkta olup Merck ve Riedel firmalarından temin edilmiştir.

2.2. Kullanılan cihazlar

Kimyasal sentezler, Arçelik MD560 model, 2.45 GHz frekansta çalışan ev tipi mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. X-ışını toz kırınım desenleri, CuK_α , $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 40 mA, 50 kV radyasyonunda Panalytical X'Pert-Pro marka X-ışını toz difraktometresi ile elde edilmiştir. FTIR spektrumları Perkin Elmer BX 2 FTIR spektrofotometresiyle $2800\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çekilmiştir. Peletler 100 mg KBr, 2 mg örnek alınarak hazırlanmıştır.

2.3. Deneysel çalışma

Tablo 1' de verilen mol oranlarına göre reaksiyona giren maddeler tartılmıştır. Tartılan maddeler havanda ezilmek suretiyle öğütülerek homojen olarak karışmaları sağlanmıştır. Yaklaşık 2.0000 gram tam tartım alınarak krozeeye konulmuş ve karışım, 2.45 GHz, 750 watt güçte 10 dakika süreyle ev tipi mikrodalga fırında mikrodalga enerjiye maruz bırakılmıştır. Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan malzemeler havanda homojen olarak öğütülmüş, IR Spektrumlarının ve X-ışını toz kırınım desenlerinin alınması için desikatörde saklanmıştır.

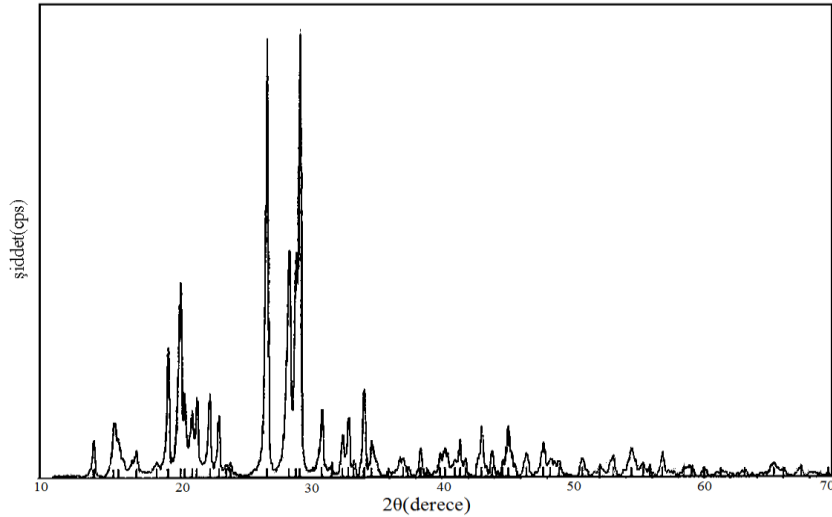
Tablo 1. Li((OH)₂B₅O₇) sentezinde kullanılan kimyasal maddeler ve mol oranları

Reaksiyona giren maddeler	Mol oranları
LiCl + H ₃ BO ₃	1:5
LiNO ₃ + H ₃ BO ₃	1:5

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. LiCl ve H₃BO₃ kullanılarak elde edilen malzemenin x-ışınları kırınımı desenlerinin incelenmesi

LiCl ve H₃BO₃' ün 1:5 stokiyometrik mol oranlarında hazırlanan ve 10 dakika mikrodalga yöntem kullanılarak gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen ürünün Şekil 2' de verilen x-ışınları toz kırınımı desenlerinden bulunan 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında Li((OH)₂B₅O₇) (ICDD:81-1149) bileşiğinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Gerçekleşen reaksiyon denklemi aşağıdaki gibi verilebilir (denklem 1):



Şekil 2. LiCl ve H₃BO₃' ün 1:5 stokiyometrik oranlarında kullanılması ile elde edilen malzemenin x-ışınları toz kırınım deseni

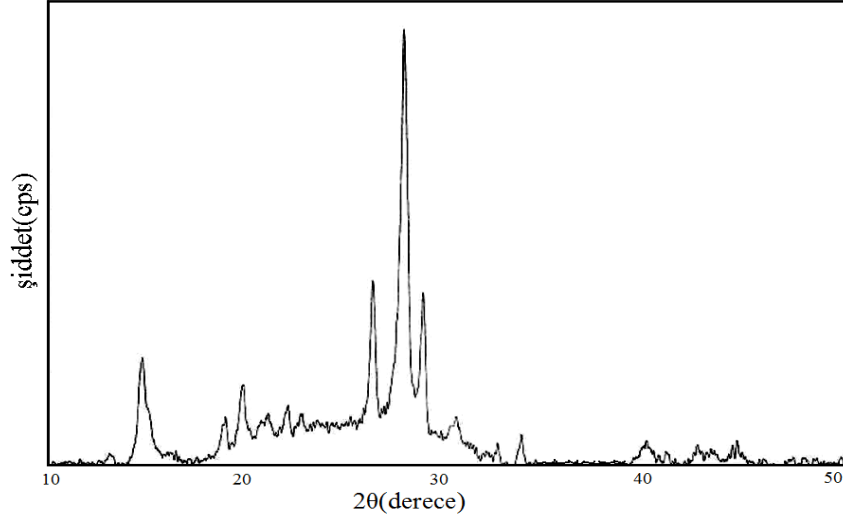
Li((OH)₂B₅O₇) kristal yapısı monoklinik olup, hücre parametreleri a = 13.576(3) Å, b = 9.077(4) Å, c = 5.543(4) Å ve β = 91.470(1)° ve uzay grubunun ise P21/a olduğu 81-1149 numaralı ICDD kart bilgilerinde belirtilmiştir (Tablo 2) .

3.2 LiNO₃ ve H₃BO₃ kullanılarak elde edilen bileşiğinin x-ışınları kırınımı desenlerinin incelenmesi

LiNO₃ ve H₃BO₃' ün 1:5 stokiyometrik mol oranlarında hazırlanan ve 10 dakika süreyle mikrodalga enerji kullanarak yapılan deney sonucunda elde edilen ürünün Şekil 3' te verilen x-ışınları toz kırınımı desenlerinden bulunan 'd' değerleri literatür değerleri ile karşılaştırıldığında H₃BO₃ (ICDD:30-0199) ve Li((OH)₂B₅O₇) (ICDD:81-1149) bileşiklerine ait fazların oluştuğu gözlemlenmiştir.

Tablo 2. Li((OH)₂B₅O₇) (ICDD:81-1149) bileşiğine ait XRD verileri

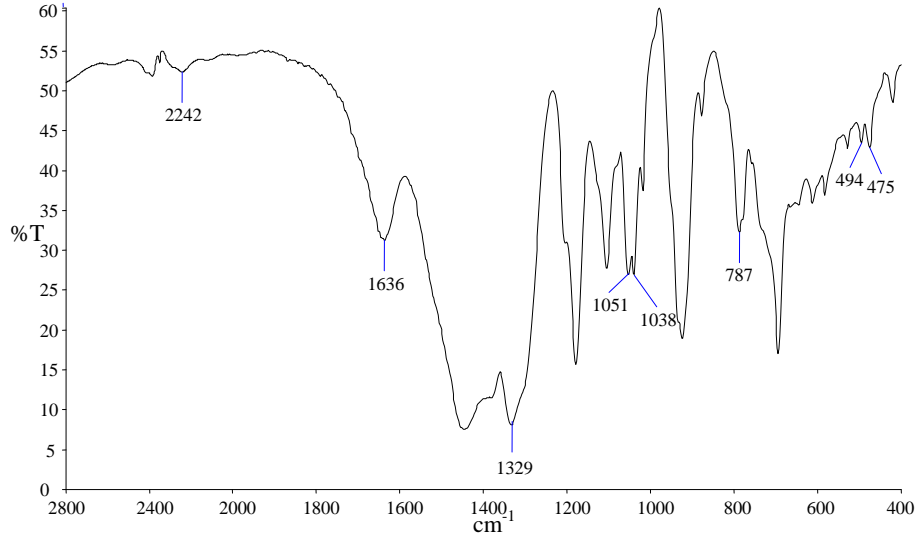
2θ	I/I ₀	h k l	2θ	I/I ₀	h k l	2θ	I/I ₀	h k l
11.720	1	110	36.455	2.1	231	48.561	2.2	33-2
13.036	11	200	36.680	4.9	212	49.296	1.5	332
15.982	2.6	001	37.117	1.8	421	50.326	1.0	630
16.296	3.1	210	38.021	7.9	022	50.439	1.9	71-1
18.747	35.5	011	39.529	3.2	331	50.594	1.3	52-2
19.544	19.2	020	39.687	2.0	040	50.674	2.1	11-3
19.727	50.2	11-1	39.812	2.2	312	50.858	1.4	20-3
20.000	16.6	111	39.890	2.0	430	51.349	1.1	441
20.414	4.4	20-1	40.070	2.7	22-2	51.573	1.6	203
20.619	15.1	120	40.644	3.8	222	51.745	1.6	43-2
20.939	19.6	201	41.093	4.0	610	51.915	2.6	21-3
21.935	18.2	310	41.514	3.2	40-2	52.110	1.5	042
22.662	15.5	21-1	41.946	1.1	240	52.500	1.3	61-2
23.139	2.6	211	42.387	2.3	521	52.635	2.8	142
23.564	3.2	220	42.745	10.1	41-2	52.798	2.8	63-1
25.346	0.8	021	43.038	2.4	041	54.052	4.6	800
26.300	100	400	43.509	7.0	14-1	54.131	3.2	242
27.822	3.0	320	43.644	4.3	141	54.383	1.1	721
28.408	6.9	22-1	43.827	2.0	412	54.997	2.5	54-1
28.795	97.5	221	43.958	1.3	61-1	55.559	1.3	541
30.515	9.9	40-1	44.294	4.6	032	55.673	0.9	223
31.238	1.8	401	44.730	5.8	620	56.489	5.4	342
31.986	2.4	32-1	44.822	3.6	530	56.927	0.9	622
32.103	5.7	41-1	44.951	4.9	132	57.055	0.9	41-3
32.286	2.4	002	45.030	3.5	24-1	58.336	1.8	413
32.371	2.1	230	45.291	2.9	241	58.498	1.6	033
32.508	13.0	321	46.113	3.5	23-2	59.643	1.4	442
32.934	2.3	420	46.277	2.8	42-2	59.907	1.3	45-1
33.724	20.5	031	47.295	2.3	422	61.218	1.1	060
33.799	13.2	012	47.418	2.9	62-1	62.851	0.9	252
34.292	5.9	11-2	47.520	3.3	34-1	65.160	1.5	920
34.466	3.6	510	47.896	1.5	341			
34.620	4.0	112	48.206	1.5	531			



Şekil 3. LiNO_3 ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında kullanılmasıyla elde edilen ürünün x-Işınları toz kırınım deseni

3.3. $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ bileşiğinin FTIR spektrumunun incelenmesi

LiCl ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında kullanılması ile elde edilen $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ (ICDD:81-1149) bileşiğine ait IR spektrumu Şekil 4' te verilmiştir.



Şekil 4. LiCl ve H_3BO_3 'ün 1:5 stokiyometrik oranlarında kullanılması ile elde edilen malzemenin FTIR spektrumu

Şekil 4' te verilen IR spektrumu verileri literatürde verilen değerler ile karşılaştırılmıştır. Literatürde verilen BO_2 , BO_3 ve BO_4 grubu titreşim dalga sayısı değerleri; $\nu_3(\text{BO}_2) = 2242 \text{ cm}^{-1}$ [6], $\nu_2(\text{BO}_3) = 787 \text{ cm}^{-1}$ [7], $\nu_4(\text{BO}_4) = 494$ ve 475 cm^{-1} [8,9], $\nu_3(\text{BO}_4) = 1051$ ve 1038 cm^{-1} ' dir [8,10]. Ortamda bulunan OH; 1636 cm^{-1} ve CO_2 ; 1329 cm^{-1} ' de titreşim dalga sayısı değerlerine sahiptir [6]. $\text{Li}((\text{OH})_2\text{B}_5\text{O}_7)$ bileşiğinin FTIR verileri, literatürde verilen bu titreşim dalga sayısı değerleri ile uyum içerisindedir.

4. Sonuçlar

LiCl ve H₃BO₃ ile LiNO₃ ve H₃BO₃ giriş maddelerinin 1:5 mol oranlarındaki hazırlanan karışımların mikrodalga yöntem kullanılarak yapılan deneyler sonucunda oluşan ürünlerin, X-ışını toz kırınım desenlerinden Li((OH)₂B₅O₇) (ICDD:81-1149) bileşiğinin saf olarak sentezlendiği deneysel olarak ispatlanmıştır. Bu çalışma sonucunda Li((OH)₂B₅O₇) bileşiğinin farklı lityum giriş materyalleri kullanılarak ilk kez mikrodalga yöntemle elde edilebileceği kanıtlanmış bulunmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Özdemir Z., Özbayoğlu G., Kızılyallı M., Yılmaz A., Synthesis and characterization of lithium triborate, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 38, 321-327, (2005).
- [2] Cardenas, A., Solans, J., Byrappa, K., Shekar, K. V. K., Structure of lithium catena-poly[3,4-dihydroxopentaborate-1:5- μ -oxo], **Acta Crystallographica**, C49, 645-647, (1993).
- [3] Zachariasen, W.H., Structure of potassium metaborate, **Zeitschrift für Kristallographie**, 98, 266, (1937).
- [4] Rao, K.J., Vaitdhyathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P.A., Synthesis of inorganic solids using microwaves, **Chemical Materials**, 11, 882-895, (1999).
- [5] Byrappa, K., Progress in crystal growth and characterization materials, **Pergamon Press**, Frankfurt, Vol. 21, (1991).
- [6] Nakamoto, K., Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, **A Willey-Interscience Publication**, John Willey and Sons, (1986).
- [7] Gözel, G., Baykal A., Kızılyallı, M., Kniep, R., Solid-state synthesis, x-ray powder investigation and IR study of α -Mg₃[BPO₇], **European Ceramic Society**, 2241-2246, (1998).
- [8] Baykal, A., Kızılyallı, M., Synthesis of NaMg(H₂O)₂[BP₂O₈], **Journal of Material Science**, 35, 4621-4626 (2000).
- [9] Baykal, A., Kızılyallı, M., Gözel, G., Kniep, R., Synthesis of strontium borophosphate, SrBPO₅ by solid state and hydrothermal methods and characterisation, **Crystal Research and Technology**, 35, 3, 247-254, (2000).
- [10] Shi, Y., Liang, J.K., Zhang, H., Liu, Q.L., Chen, X.L., Yang, J.L., Zhuang, W.D., and Rao, G.H., Crystal structure and thermal decomposition studies of barium borophosphate, BaBPO₅, **Journal of Solid State Chemistry**, 135(1), 43, (1998).