

BAZI METAL İÇEREN BORATLI VE BORFOSFATLI BİLEŞİKLERİN KATI-HAL YÖNTEMLERİYLE SENTEZLENMESİ

Figen DEMİRAL KURTULUŞ ve Halil GÜLER

Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 10100 Balıkesir

ÖZET

Bu çalışmada, metal boratlı ve bor fosfat bileşiklerinin mikrodalga enerji yöntemiyle sentezlenmesine çalışılmıştır.

Borca zengin, boratlı ve fosfatlı bileşiklerin sentezlenmesinde son yıllarda katı-hal tekniği olarak, kimyasal tepkimelerin hızlı ve kısa sürede gerçekleşmesi sebebiyle, mikrodalga enerji yönteminin önemi, malzeme bilimleri çalışmalarında, araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Mikrodalga enerji kullanılarak elde edilen bileşikler, 750 wattlık güçte, 2.45 GHz 'lik frekansa sahip elektromanyetik dalgayla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, ilk kez mikrodalga enerji yöntemi kullanılarak $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3\text{-PbB}_2\text{O}_4$ bileşikler ikili faz olarak, $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ bileşiği ise saf olarak elde edilmiştir. Daha önce literatürde elde edilmiş olan BPO_4 bileşiğinin saflığı ve kristallenme oranı arttırılarak sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Borofosfat, Metal Boratlar, Mikrodalga Enerji, Katı Hal Kimyası

SYNTHESIS OF SOME METAL CONTAINING BORATE AND BOROPHOSPHATES COMPOUNDS BY SOLID STATE METHODS

ABSTRACT

In this work, the compounds of borates, phosphates and borophosphates which includes metals (Mo, Pb) were tried to synthesize by microwave energy source.

Microwave irradiation has recently been used for the synthesis of inorganic materials. The microwave synthesis method offers several advantages over conventional methods which the chemical reactions are short period and fast. The microwave syntheses were carried out at 750 watt and 2.45 GHz frequency radiation.

In this work, the compounds $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3\text{-PbB}_2\text{O}_4$, and $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ were synthesized firstfull as a pure phase by using microwave method. The purity and crystallinity of BPO_4 compound was increased by this method.

Key Words: Borophosphates, Metal Boartes, Microwave Energy, Solid State Chemistry

TEORİ

1.1 Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri:

Bor, yeryüzünde yüzden fazla minerali bulunan, değişik amaçlarla kullanılan, çok sayıda kimyasal bileşiği olan bir elementtir. Atom numarası 5, atom kütlesi 10,811 akb' dir.

Bor kristali, elmastan sonra elementlerin en sertidir. Amorf bor, gri renkli bir tozdur. Elektrik akımını çok az iletir. Amorf bor havada ısıtıldığında 700°C ' de tutuşur ve B_2O_3 oluşur. Sıcakta Cl_2 , Br_2 ve S ile birleşerek BCl_3 , BBr_3 ve B_2S_3 verir. 900°C ' den sonra azotla, bornitrür verir.

Elementel borun en büyük kullanım alanı metal endüstrisindedir. Metalurjik reaksiyonlarda bir oksijen ve gaz giderici olarak kullanılır. Diğer önemli uygulama alanları ise başlıca, bazı özel alaşımların yapımında, yarı iletken üretiminde, katalizör olarak, aşındırıcılarda, metal ve seramiklerde mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde, nükleer reaktörlerin inşasında, yüksek yoğunluklu betona bir katkı maddesi, uranyum-grafit pillerinde bir kontrol aracı olarak kullanılmasında ve ayrıca nükleer ve radyoaktif ışımalarda oluşan nötronları soğurmak (tutmak) için kullanılmaktadır.

Türkiye Bor cevherleri üretiminde, dünyada ABD' den sonra ikinci sırayı almaktadır. Türkiye' deki bor cevherleri yatakları dünyadaki en büyük rezervlerdir. Bu rezervler genellikle Türkiye' nin batı bölgesinde yer almaktadır. Dünyadaki bor cevherleri yataklarının yaklaşık %53' ünün Türkiye' de bulunduğu ve dünyada üretiminin %42' sinin Türkiye' de gerçekleştirildiği düşünüldüğünde bor ve bileşikler teknolojisinin önemi açıktır.[1]

1.2 Metal-Borfosfatlar:

Günümüz endüstrisinde, metal-bor-fosfatlı bileşiklerin uygulama alanları giderek artmaktadır. Metal-borfosfatların sentezlenmesiyle ilgili çalışmalarda son yıllarda hızlı bir artış gözlenmektedir. Bu bileşiklerin sentezlenmesinde, katı-hal kimyasal tepkimelerinden yararlanılmakla birlikte en çok yüksek ısı fırınlar, mikrodalga enerji yöntemi ve hidrotermal yöntem kullanılmaktadır.

Metal bor fosfatların kullanım alanlarına örnek verecek olursak, bir polimer tutkalda düzenlice dağılmış $\text{M}(\text{BPO}_5)$ tozlarının metal yüzeyini korozyondan koruduğu anlaşılmıştır. Ayrıca metal

borfosfatların farklı türevlerinin antioksidan olarak kullanılabilirliğini, alüminyum borfosfatında, killer ve fosfatlarda tutkal vazifesi gördüğü açıklanmıştır. [2]

BPO_4 , endüstride, hidratastun, dihidratasyon ve oligomerizasyonu içeren birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılır [3]. Endüstriyel üretimde borfosfatlar, cam-seramik bileşimlerinin elde edilmesinde de kullanılmaktadır. Katot ışını tüplerinde ve plazma gösteri panellerinde, floresans özellik göstermesinden dolayı bu malzemelerin kullanımı tercih edilmektedir.

1.3 Mikrodalga Enerji Yöntemi:

Katıların sentezlenmesi için, yeni yöntemlerin geliştirilmesi, malzeme kimyasında önem taşımaktadır. Mikrodalga enerjinin kullanımı, malzeme sentezlenmesinde uygulanan, çok yeni bir metottur ve araştırmalarda hızlıca geniş uygulama alanları bulmaktadır [4]. Bu yüzden, malzemelerin sentezlenmesinde, mikrodalga enerji yönteminin kullanılması, malzeme ve sentez biliminde bu yönetime önem kazandırmaktadır. Mikrodalga enerjiyle yapılan sentezler, geleneksel metotlardan daha ekonomik, daha hızlı ve daha temizdir. Karbürler, nitrürler, kompleks oksitler, silikatlar, zeolitler ve apatitler gibi malzemeler, mikrodalga enerji yöntemiyle sentezlenebilmektedirler. Bu malzemelerin çoğu, endüstriyel, ekonomik ve teknolojik olarak önem arzemektedirler. [5]

2. DeneySEL Yöntem

2.1 Kimyasal Maddeler:

Reaksiyonlarda başlangıç malzemesi olarak, $(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, H_3PO_4 , H_3BO_3 , B_2O_3 , MoO_3 , $Pb(NO_3)_2$, $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ve $(NH_4)_2HPO_4$ kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır ve ticari ürün olarak Riedel ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

2.2 Cihazlar:

Reaksiyonlar, mutfak tipi Arçelik MD-560 model, 2.45 GHz'lik frekansta çalışan, bir mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir.

X-ışını toz difraksiyon çekimleri ise, CuK_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, 20 mA, 20-30 kV), radyasyonunda, Rikagu ve Brucker marka X-ışını toz difraktometreleri ile elde edilmiştir.

2.3 DeneySEL Çalışma:

Tablo 1 'de verilen reaksiyon denklemlerine göre maddeler mol oranlarına göre tartıldı. Tartılan maddeler, havanda homojen bir karışım elde edilinceye kadar ezilerek öğütüldü. Öğütülen karışımdan yaklaşık 1.5000 gram tam tartım alınarak kroze konuldu. Mikrodalga fırına konulan karışım 750

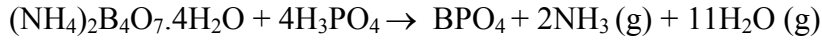
watt, 2.45 GHz 'lik frekanstaki elektromanyetik enerjide 15 dakika süreyle bekletildi. Mikrodalga etkileşim sonucu oluşan malzemeler havanda öğütülerek, X-ışınları toz difraksiyon çekimleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Mikrodalga Yöntemiyle Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Gözlemleri

Reaksiyonlar	Gözlemler
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{BPO}_4 + 2\text{NH}_3 (\text{g}) + 11\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi, reaksiyon sonucu homojen dağılımlı beyaz renkli malzeme oluştu.
$\text{MoO}_3 + \frac{1}{2} \text{B}_2\text{O}_3$	1. dakikada gaz çıkışı gözlemlendi, 2. dakikada akkorlaşma meydana geldi, reaksiyon sonucu homojen dağılımlı yeşil renkli malzeme oluştu.
$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9. dakikada NO_2 gazı çıkışı ve kısmen akkorlaşma gözlemlendi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

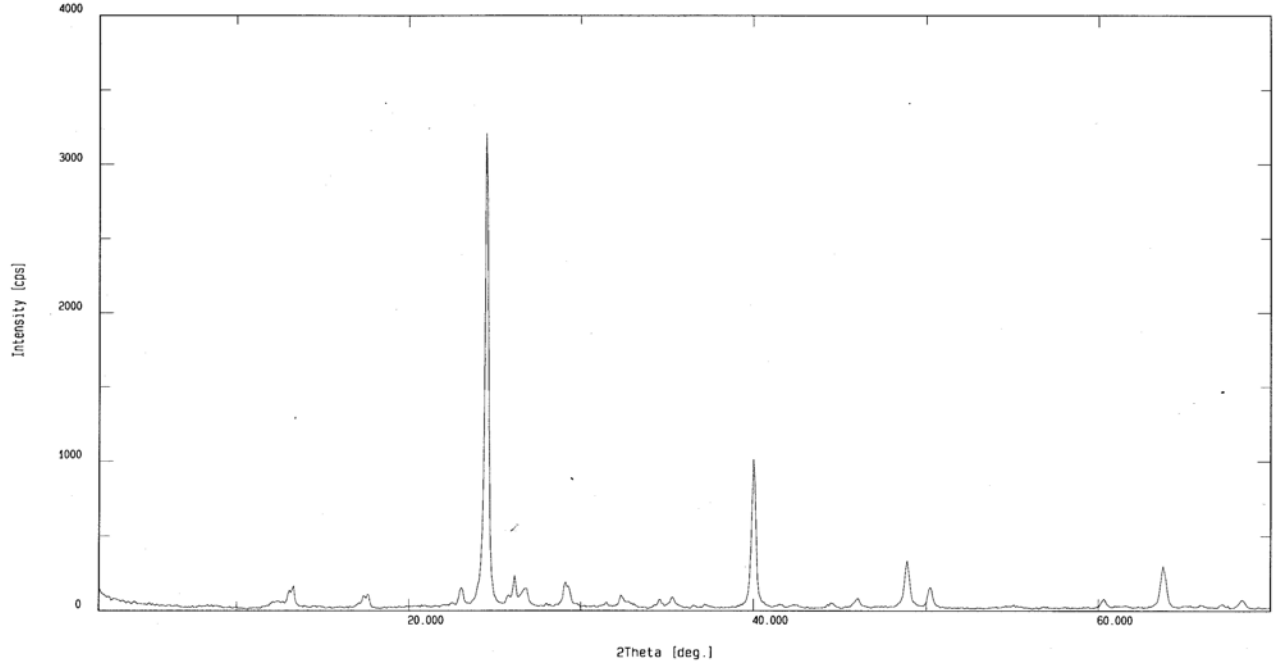
Borfosfat'ın (BPO_4) sentezlenmesi:



Mikrodalga etkileşimi sonucu oluşan kimyasal reaksiyonda, BPO_4 oluşumu gözlemlenmiştir. X-ışını toz difraksiyonu "d" değerleri literatür ile (JCPDS Kart No:34-0132) uyum içerisindedir. BPO_4 'ün X-ışını toz difraksiyon deseni, Şekil 1 'de ve X-ışınları toz difraksiyon verilerinin "d" değerleride, Å birimi olarak Tablo 2. 'de verilmiştir. BPO_4 'ün mikrodalgayla sentezlenmesi, literatürde [6], daha önce verilmiş olup bu çalışmada elde edilen borfosfatın mikrodalga enerjiye tabi tutulma süresinin uzatılıp, işlemin tekrarlanması durumunda elde edilen borfosfat bileşiğinin kristallenmesinin daha da arttırılabilindiğini, çekilen X-ışınları difraksiyon deseninden ve difraksiyon şiddeti biriminin en yüksek pikinin, 3000 cps (cps: cycle per second) değerine ulaşmasından anlamaktayız. (Şekil 1).

Tablo 2. BPO₄ 'ün X-ışını Toz Difraksiyon Verileri

I/I ₀	d _{deneyssel} (Å)	BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-0132) (Å)	I/I ₀	d _{deneyssel} (Å)	BPO ₄ (JCPDS Kart No:34-0132) (Å)
100	3.633	3.6351	2	1.6648	1.6603
4	3.314	3.3207	2	1.5332	1.5354
6	3.064	3.0698	10	1.4585	1.4597
32	2.252	2.2545	2	1.4158	1.4145
2	1.9681	1.9719	2	1.3919	1.3936
10	1.8618	1.8641	2	1.3718	1.3731
6	1.8145	1.8175			

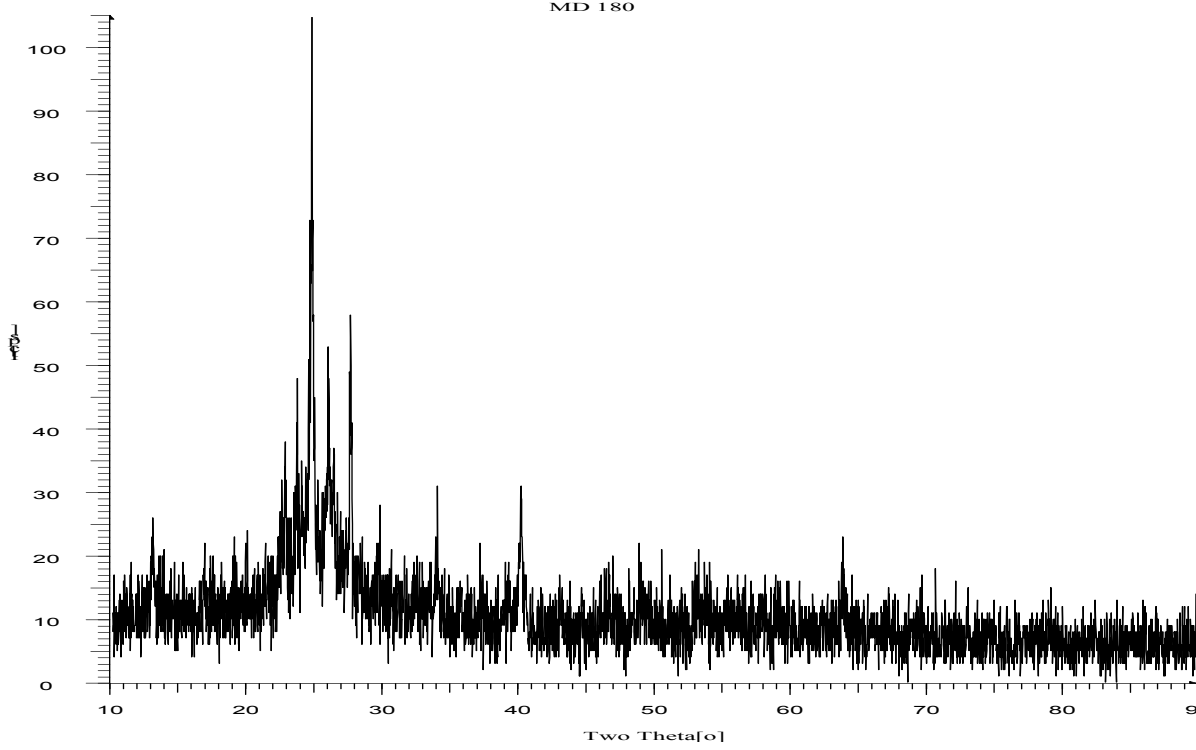
Şekil 1. BPO₄ 'ün X-ışını Toz Difraksiyon Deseni*Mo_{0.1}B_{1.8}O₃ Fazının Elde Edilmesi:*

(MoO₃ + 1/2B₂O₃) karışımının, mikrodalga fırındaki kimyasal reaksiyonu sonucunda, faz olarak Mo_{0.1}B_{1.8}O₃ oluşumu gözlenmiştir. X-ışını toz difraksiyonu "d" değerleri literatür ile (JCPDS Kart No:37-1106) uyum içerisindedir. Reaksiyon sonucunda MoO₃ 'ün (JCPDS Kart No:9-209) bir

kısımının reaksiyona girmeden kaldığı gözlenmiştir. $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ 'ün X-Işını toz difraksiyon deseni Şekil 2 'de ve X-ışını toz difraksiyon "d" değerleride Å birimi olarak, Tablo 3. 'de verilmiştir.

Tablo 3. $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ 'ün X-ışını Toz Difraksiyon Verileri

d_{deneysel} (Å)	d (Å) MoO_3 (JCPD S Kart No:9- 209)	d (Å) $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ (JCPDS Kart No:37-1106)	d_{deneysel} (Å)	d (Å) MoO_3 (JCPDS Kart No:9- 209)	d (Å) $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ (JCPDS Kart No:37-1106)
6.83		6.8400	2.409	2.3930	
6.09	6.0400	6.1900	1.9358	1.9380	
3.91	3.9200		1.8624		
3.769		3.7800	1.8053	1.8030	1.8300
3.636			1.7191	1.7190	
3.622			1.5662	1.5580	
3.601	3.6000		1.4561		
3.440		3.4400	1.4423		
3.383	3.3900		1.3308		
3.236	3.2270	3.2500	1.3074		
3.004	3.0090		1.2929		
2.838	2.8100		1.2433		
2.742	2.7200		1.2153		
2.638	2.6700	2.6300	1.1784		
2.420	2.3920		1.1274		
2.245	2.2390	2.2900	1.0994		



Şekil 2. $\text{Mo}_{0.1}\text{B}_{1.8}\text{O}_3$ 'ün X-ışın Toz Difraksiyon Deseni

$\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ Fazının Elde Edilmesi:

$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karışımının mikrodalga etkileşimi sonucunda çekilen X-ışınları toz difraksiyon çekim sonuçlarına göre iki faz elde edilmiştir. Bu fazlar, $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:29-1230) ve $\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ (JCPDS Kart No:20-576) literatür değerleriyle uyuşmaktadır (Tablo 4.; Şekil 4.). Ürünün, IR spektrumunda boratlı ve fosfatlı bantların görülmesi iki bileşiğin oluştuğunu desteklemektedir (Tablo 5.; Şekil 3.). Literatür verilerine göre, $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ bileşiği tetragonal yapıda, uzay grubu $\text{P6}_3/\text{m}$ olup, hücre parametreleri, $a=b=9.728$ ve $c=7.204$ Å'dur. $\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ bileşiği ise indekslenememiştir [7,8].

Tablo 4. $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ ve $\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ 'nin X-Işını Toz Difraksiyon Verileri

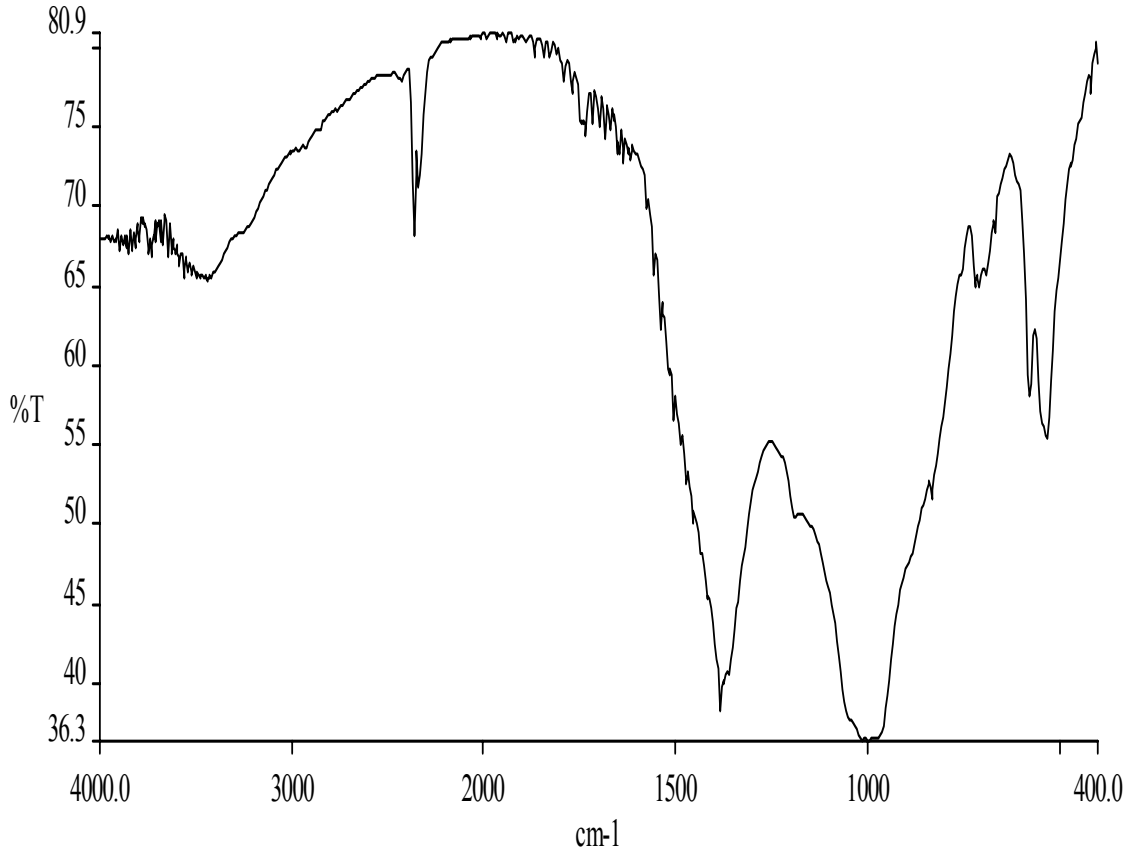
I/I_0	d_{deneysel} (Å)	d (Å) $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ (JCPDS Kart No:29-1230)	hkl	d (Å) PbB_2O_4 (JCPDS Kart No:20-576)
12	8.50			
6	6.62			
6	5.95			
				5.7528
				5.5880
				5.5880
				5.2784
				5.1200
		4.8646	110	4.8995
34	4.544			4.5310
				4.4186
40	4.235	4.2010	200	4.2490
				4.1882
50	4.037	4.0236	111	
12	3.924			
14	3.805			3.8316
				3.6409
22	3.599	3.5930	002	
20	3.477			
38	3.343	3.3059	102	3.3301
30	3.202	3.1801	210	3.2000
				3.1703
				3.1196
				3.0890
				3.0797
24	3.023			3.0207
				2.9425
100	2.915	2.9009	112	2.9236
				2.8744
				2.8544
34	2.808	2.8055	300	2.7921
				2.7361
				2.7289
8	2.647			2.6206
				2.5859
				2.5425
				2.4991
				2.4690
				2.3967
14	2.366	2.3842	212	2.3745
		2.3366	310	2.3233

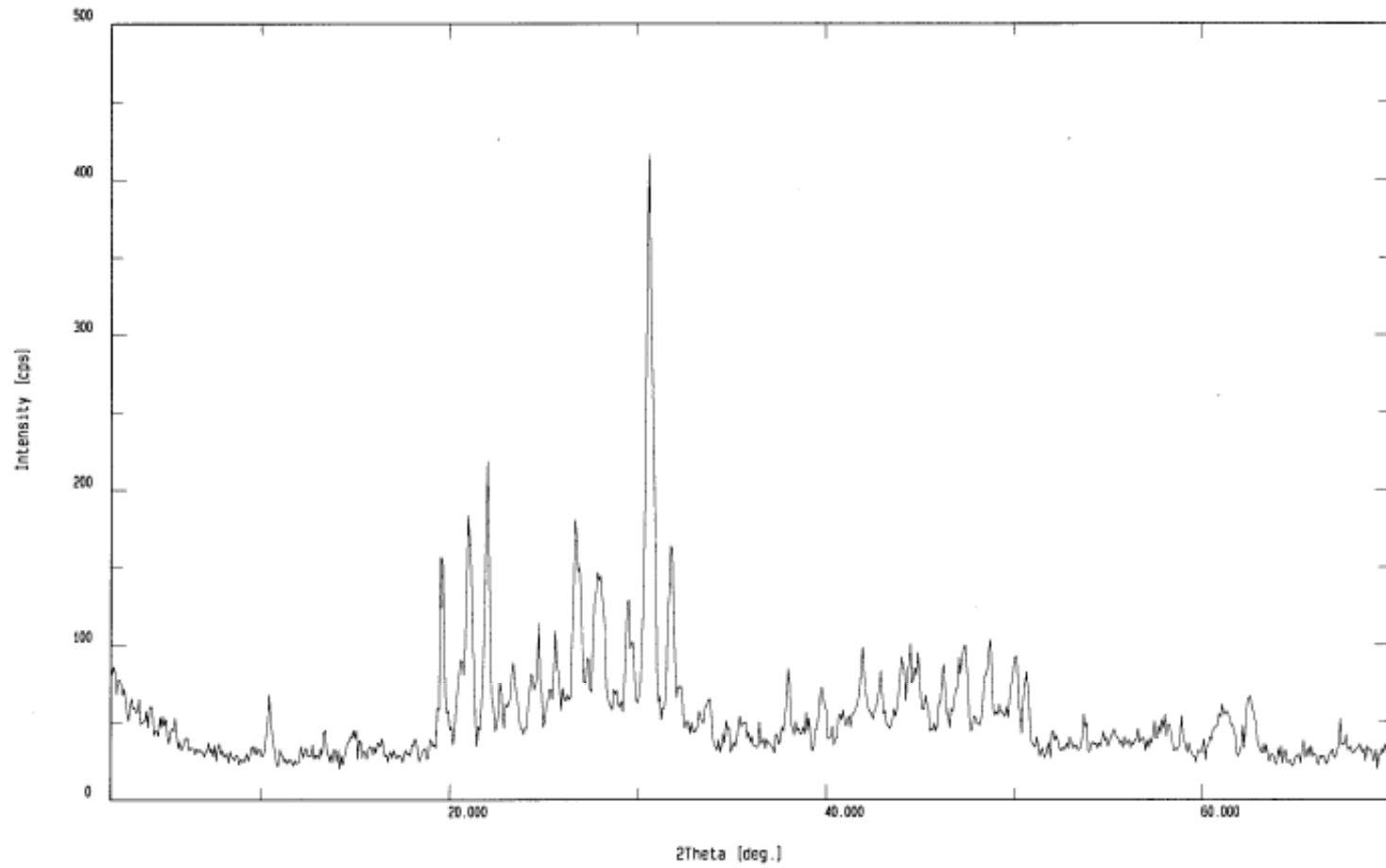
Tablo 4. 'ün devamı

I/I ₀	d _{deneyssel} (Å)	d (Å) NaPb ₄ (PO ₄) ₃ (JCPDS Kart No:29-1230)	hkl	d (Å) PbB ₂ O ₄ (JCPDS Kart No:20-576)
				2.3115
				2.2743
10	2.265	2.2201	311	2.2655
				2.2165
				2.1729
18	2.153	2.1513	113	2.1456
14	2.107	2.1048	400	2.1179
				2.0866
				2.0739
16	2.056			2.0409
18	2.035			2.0338
16	2.018	2.0148	222	2.0128
				2.0020
				1.9826
14	1.9617	1.9598	312	1.9551
		1.9330	320	1.9212
18	1.9179	1.9158	213	1.9087
				1.8928
18	1.8675	1.8669	321	1.8720
		1.8384	410	1.8467
16	1.8199	1.8172	402	1.8124
14	1.8011	1.8004	004	1.7981
				1.7778
				1.7648
				1.7579
				1.7160
				1.7131
6	1.7060	1.6556	204	1.7081
				1.6732
				1.6038
		1.5925	420	1.5938
8	1.5888	1.5827	403	1.5748
8	1.5672	1.5676	214	1.5628
		1.5550	421	1.5480
		1.5272	502	
10	1.5168	1.5159	304	
		1.5059	323	
12	1.4852	1.4819	511	
		1.3946	512	
8	1.3890	1.3819	115	

Tablo 5. $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ ve $\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ 'nin IR Spektrum Verileri

Titreşimler	Frekans (cm^{-1})
$\nu (\text{P=O})$	1384
$\nu_{\text{as}} (\text{POP})$	988
$\nu_1 (\text{BO}_4)$	836
$\nu_s (\text{POP})$	711
$\delta (\text{OPO})$	579
$\nu_4 (\text{BO}_4)$	535

Şekil 3. $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ ve $\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ 'nin IR Spektrumu



Şekil 5. $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$ ve $\beta\text{-PbB}_2\text{O}_4$ 'nin X-Işınları Toz Difraksiyon Desenleri

Teşekkür Yazısı

Bu çalışma, Balıkesir Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projeleri biriminin, 2000-08 kodlu “Bazı Bor Fosfatlı Bileşiklerin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezlenmesi” projesinin imkanlarıyla gerçekleştirilmiş olup verilen destek için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Taşcıoğlu S., Bor ve Silisyum Kimyası, MÜ. Yayınları 515
- [2] Goetzman K., Karlheinz D., Hans-Dieter N., and Ralf G., Patent CA, CO9K015, 1996
- [3] Sevov S.C., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35(22), 1996, 2630
- [4] Gopalokrishnan J., Chem. Mater., 1995, 7, 1265
- [5] Rao K.J., Vaidhyanathan B., Ganguli M., and Ramakrishan P.A., Chem. Mater., 1999, 11, 882-885
- [6] Baykal A., Kızılyallı M., Toprak M., Kniep R., Turk J. Chem., 2001, 25, 425-432
- [7] Mayer I., heber University, Jerusalem, Israel, ICDD Grant-in-Aid
- [8] Bauer, Plotscher, Z. Anorg. Allg. Chem., 350, 271, (1967)