

Amorf ve Nanoyapılı Yeni Bir $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu

Berna TEKİN*, Duygu POLAT

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

Özet

Bu çalışmada, nikel(II)nitrat hekzahidrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), amonyum metavanadat (NH_4VO_3) ve sodyum hidroksitin (NaOH) sulu ortamdaki reaksiyonundan amorf ve nanoyapılı yeni bir nikel vanadyum oksit hidroksit hidrat ($\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bileşiği sentezlendi. X-ışınları toz kırınımı (XRD) tekniği ile bileşiğin amorf yapıda olduğu belirlendi. Bileşiğin kimyasal yapı formülü X-ışınları floresans (XRF) tekniği, termogravimetri (TG) ve Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) yardımıyla aydınlatıldı. Molekül yapısındaki su (H_2O), hidroksil (OH) ve pirovanadat ($\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$) fonksiyonel gruplarının olduğu FTIR ve TG verilerinden bulundu. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edilen bileşiğin morfolojisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Nikel vanadyum oksit hidroksit hidrat, hidroksit-ortamlı çöktürme, nanoyapı.

Synthesis and Structural Characterization of a New Amorphous and Nanostructured $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Compound

Abstract

In this study, a amorphous and nanostructured nickel vanadium oxide hydroxide hydrate compound ($\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) was synthesized by the reaction of nickel (II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ammonium metavanadate (NH_4VO_3) with sodium hydroxide (NaOH) in aqueous medium. The compound was determined to be amorphous by X-ray powder diffraction (XRD) technique. Chemical structural formula of the compound was illuminated by means of X-ray fluorescence (XRF) method, thermogravimetry (TG) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The presence of aqua (H_2O), hydroxide (OH) and pyrovanadat ($\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$) functional groups in molecule was found by FTIR and TG data. Furthermore, the morphology of the compound was examined by using scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Nickel vanadium oxide hydroxide hydrate, X-ray powder diffraction, Nanostructured, Amorphous.

* Berna TEKİN, bernabulbul@hotmail.com

1. Giriş

Bilim adamları tarafından değişik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip nanoyapılı malzemelerin istenilen boyutta ve şekilde çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenmesi ve bunların seri üretimine geçilmesi son yıllarda bilimsel ve teknolojik açıdan büyük bir önem kazanmıştır [1]. Bilindiği gibi makroboyutlardan nanoboyutlara inildikçe malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çok büyük farklılıklar gözlemlenmektedir.

Yağlama, kimyasal sensör, katalizör ve elektrot malzemesi olarak pek çok uygulama alanı bulabilen eşsiz elektronik, optik ve manyetik özelliklere sahip metal vanadat bileşikler son bir kaç yıl içinde oldukça fazla dikkat çekmektedirler [2]. BiVO_4 , YVO_4 , Na_3VO_4 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3(\text{OH})$, LiCoVO_4 , $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1,7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bileşikler bunlardan sadece birkaçıdır [3-11]. YVO_4 bileşiğine farklı nadir toprak metalleri ilave edildiğinde (doplama) değişik renk özelliklerine sahip optik lazer materyalleri elde edilmektedir [4]. BiVO_4 bileşiği eko sisteme zarar vermemesi ve boya teknolojisindeki üstün performansından dolayı boyalarda sarı renk pigmenti olarak kullanılmaktadır [3]. LiCoVO_4 bileşiği yüksek performanslı Li-ion pillerinde kullanılan çevreye ve insan sağlığına zararsız bir katot materyalidir [8]. Yapılan çalışmalar dikkate alındığında, çok fazla uygulama alanları olan nanoboyutta metal vanadat bileşiklerinin sentezi oldukça önemlidir.

Literatürlerde nanoyapılı metal vanadat bileşiklerinin sentezi ile ilgili pek çok farklı sentez yöntemi vardır. Geleneksel katı-hal ve hidrotermal yöntem bunların içinde en başlıcalarıdır. Bu üstün özelliklere sahip bu bileşiklerin elde edilmesinde çevre ile dost yeşil kimya sentez yöntemlerinin kullanılması, gelecek kuşaklara daha temiz bir dünya bırakılması açısından büyük bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada, oda sıcaklığında ve sulu kuvvetli bazik ortamda amorf-nanoyapılı yeni bir nikel vanadyum oksit hidroksit hidrat bileşiği maliyet-etkin ve çevre ile dost yeşil kimya sentez yöntemi kullanılarak elde edildi. Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısı spektroskopik ve termal yöntemler ile aydınlatıldı.

2. Yöntem

2.1. Kimyasal maddeler

Çalışmada başlangıç maddeleri olarak, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4VO_3 ve NaOH bileşikler Merck firmasından temin edilerek kullanıldı.

2.2. Kullanılan cihazlar

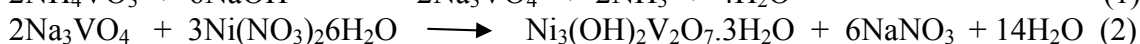
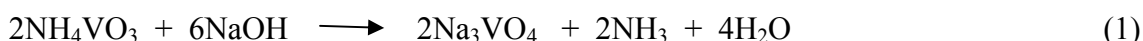
Elde edilen bileşiğin X-ışınları toz difraksiyon (XRD) spektrumu Rikagu marka ($\text{CuK}\alpha=1.54059 \text{ \AA}$, 30mA, 40kV) X-ışınları toz difraktometresiyle, FTIR spektrumu ise 4000-600 cm^{-1} aralığında Perkin Elmer 65 cihazı ile kaydedildi. Termogramları (TG) 30-750 $^{\circ}\text{C}$ arasında N_2 atmosferinde 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ lık hızda Perkin-Elmer Diamond cihazı ile alındı. Bileşiğin elementel analizi Rikagu ZSX Premium marka XRF cihazıyla, SEM analizi Quanta 200 FEG model Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu (E-SEM) ile yapıldı.

2.3. Deneysel çalışma

Sodyum hidroksit (2.4000 g, 60 mmol) oda sıcaklığında 250 mL' lik bir beherde suda (20 mL) çözüldü. Üzerine amonyum metavanadat (2.340 g, 20 mmol)) eklendi. Karışım manyetik karıştırıcı ile keskin amonyak kokusu gelene kadar (10 dakika) karıştırıldı. Daha sonra karışıma hızlı ve ani bir şekilde nikel(II)nitrat hekzahidrat (8.7240 g, 30 mmol, 30 dk.) eklenerek karıştırıldı. Oluşan çökelek süzülerek önce saf su (2 kez) sonrada etanolle (5 kez) yıkandıktan sonra etüvde (70 °C' , 5 saat) kurutuldu.

3. Sonuçlar ve Tartışma

$\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin sulu ortamda elde edilmesine ait reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir (Reaksiyon 1 ve 2).



Reaksiyon denklemlerinden de görüldüğü gibi ilk aşamada amonyum metavanadat ile sodyum hidroksit' in reaksiyonundan amonyak çıkışıyla birlikte sodyum ortovanadat bileşiği oluşmaktadır. İkinci aşamada ise sodyum ortovanadat ile nikel(II)nitrat hekzahidrat' ın etkileşmesiyle ana ürün nikel vanadyum oksit hidroksit hidrat bileşiği oluşmaktadır.

Aşağıda Şekil 1' de verilen XRD grafiği incelendiğinde oluşan $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin amorf yapılı olduğu görülmektedir.

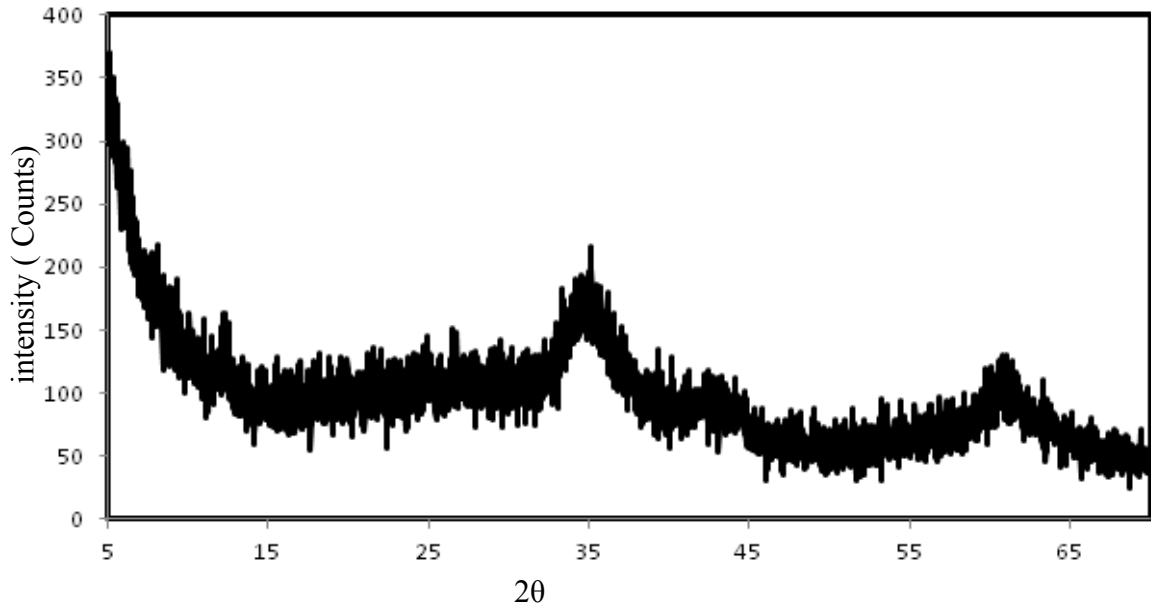
Bileşiğin FTIR spektrumu Şekil 2' de, spektrum verileri ise Tablo 1' de verildi. $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğindeki $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ iyonu, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonu ile benzer yapıya sahiptir. Kompleks iyon bir oksijenin köprü olarak ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan $(\text{O}_3\text{V}-\text{O}-\text{VO}_3)^{4-}$ iki tane tetrahedral birimden meydana gelir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, tetrahedral yapıdaki VO_4^{3-} anyonun 4 temel titreşim frekansına sahip olduğu görülür. Bunlar; $\nu_1=870 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=345 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3=825 \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_4=480 \text{ cm}^{-1}$, de gözlenmişlerdir. Bunun yanında tetrahedral yapıdaki VO_4^{3-} anyonunun $700\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ arasında güçlü ve keskin bir absorpsiyon pikine sahip olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin FTIR spektrumu (Şekil 2) incelendiğinde 3575 , 3327 ve 1624 cm^{-1} deki titreşim bantlarının H_2O ve OH^- grubuna ait olduğu, 993 , 898 , 642 cm^{-1} deki titreşim bantlarının ise $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ grubuna karşılık geldiği görülmüştür [12-13].

Tablo 1. $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin FTIR spektrumu verileri.

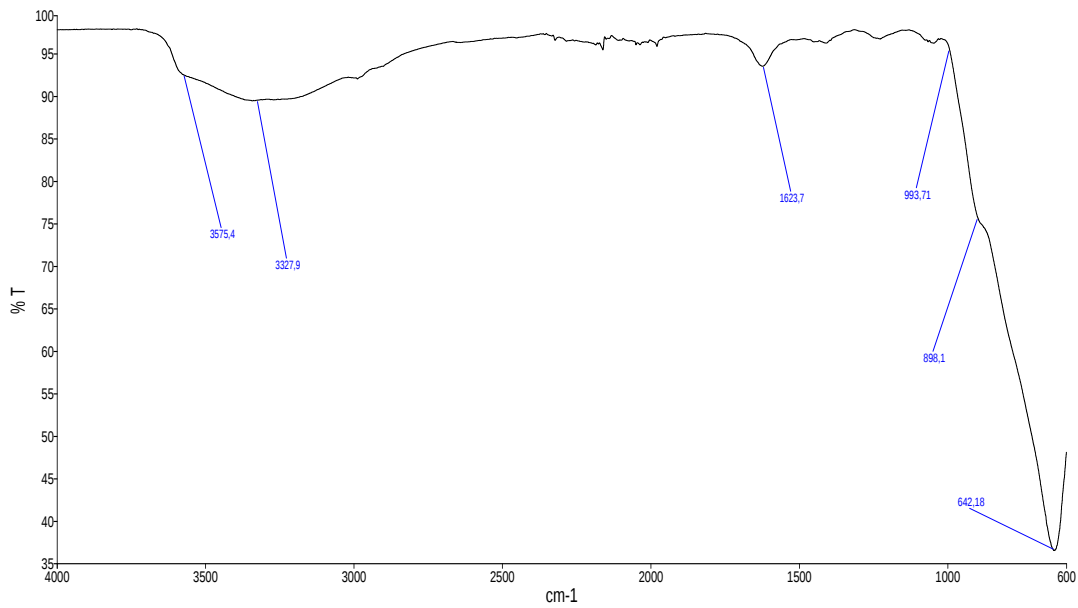
Fonksiyonel Grup	Dalga sayısı (cm^{-1})
$\sqrt{\text{H}_2\text{O}}, \sqrt{\text{OH}^-},$	3575, 3327, 1624
$\sqrt{\text{V}_2\text{O}_7^{4-}}$	642, 898, 993

$\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin termogravimetrik (TG) analizi $30\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında çalışıldı. TG Eğrisi Şekil 3' de verildi. Eğriden görüldüğü gibi bileşikteki parçalanma iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar bileşiğin yapısında % 12' lik bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir. Bu aşamada bileşikteki su molekülleri ayrılmaktadır. İkinci aşamada ise $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar % 8'lik bir ağırlık kaybı ile yapıdan

OH^- iyonlarının uzaklaştığı görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucu bileşiğin yapısında 3 mol H_2O ve 2 mol OH^- iyonu olduğu bulunmuştur.



Şekil 1. $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7.3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin XRD grafiği.



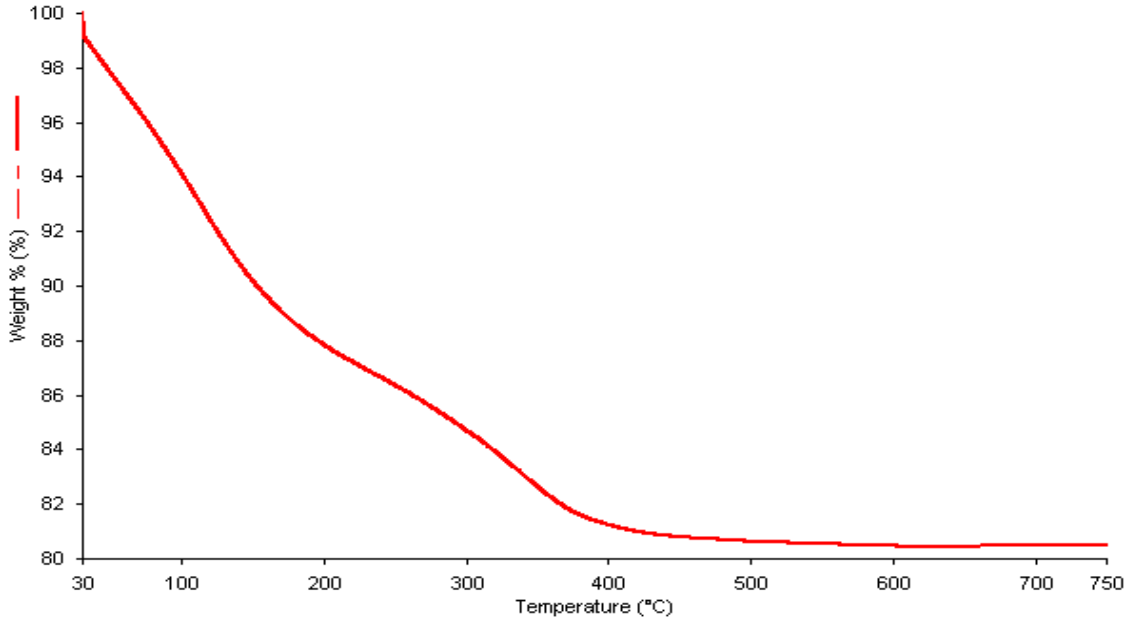
Şekil 2. $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7.3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin FTIR spektrumu.

$\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7.3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin 600 °C' de 3 saat süreyle kalsinasyonu sonunda elde edilen ürünün XRD grafiği Şekil 4' de verildi. Grafik incelendiğinde amorf yapı $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7.3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin, kristalin yapı $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ bileşiğine dönüştüğü görülmektedir. Elde edilen kristalin yapı $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ bileşiğine ait XRD verileri, literatürde daha önce sentezlenmiş $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ bileşiğine ait XRD verileri ile (ICDD kart

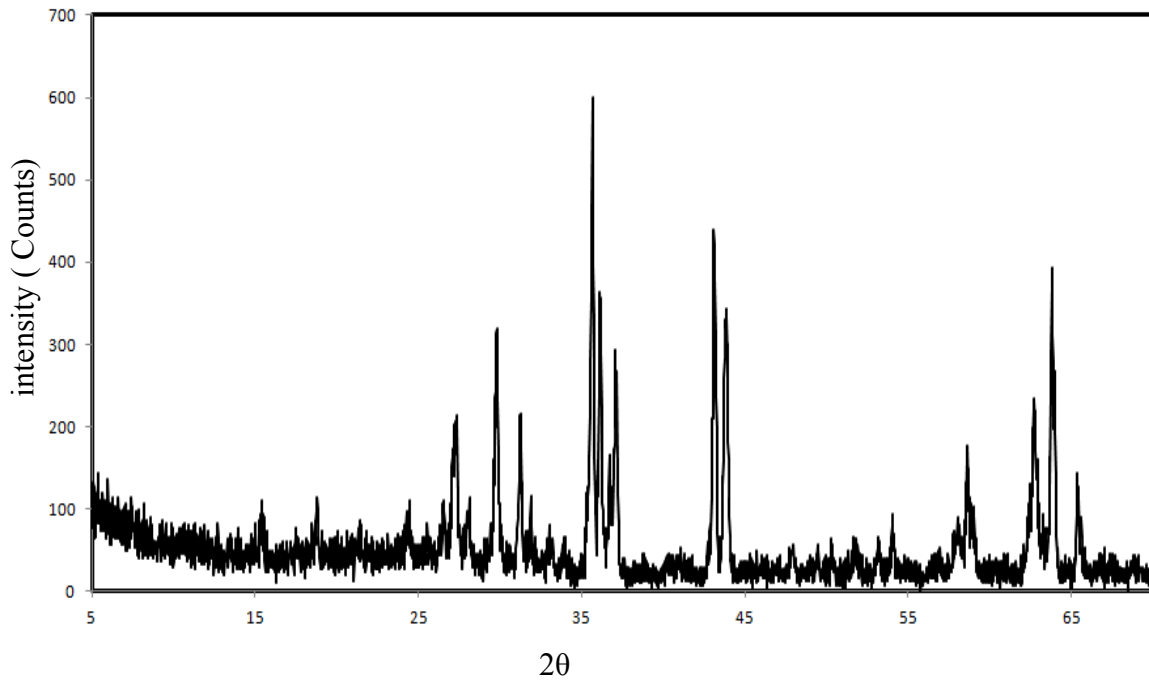
numarası: 70-1394) uyum içindedir. Amorf fazdan kristal faza dönüş reaksiyonu aşağıda verildiği gibidir (Reaksiyon 3).



$\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin XRF analiz değerleri Tablo 2' de verildi. Tablodaki değerlere göre yapılan hesaplamalardan bileşikteki Ni/V oranının 3/2 olduğu bulundu.



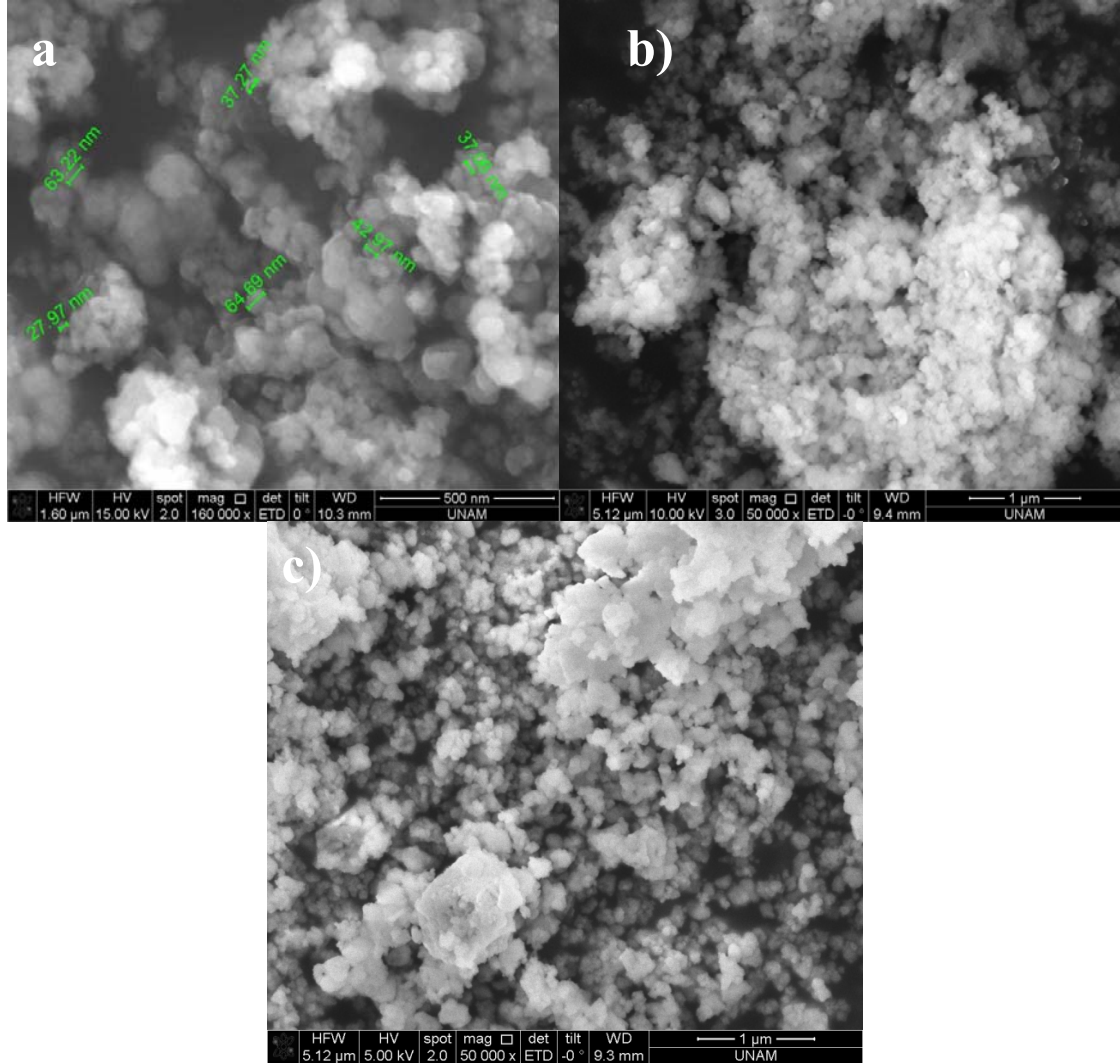
Şekil 3. $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin TG Eğrisi.



Şekil 4. Amorf $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin 600 °C' de 3 saat kalsinasyonu ile oluşan $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ bileşiğine ait XRD grafiği.

Tablo 2. $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin XRF analizi verileri

Bileşen	Kütle %
NiO	56,0082
V_2O_5	43,9018
Na_2O	0,0346
SiO_2	0,0554

Şekil 5 a), b), c). $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin SEM fotoğrafları.

Bileşiğin morfolojisini belirlemek amacı ile SEM analizi yapıldı. Analize ait SEM fotoğrafları Şekil 5’ de a, b ve c olarak verildi. Fotoğrafta verilen taneciklerin 20-100 nm arasında değişen farklı boyutlara sahip olduğu bulundu. Bu değerler elde edilen $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin nano boyutta olduğunu göstermektedir.

4. Genel Değerlendirme

Bu çalışmada, orijinal $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği oda sıcaklığında ve kuvvetli bazik sulu ortamda oldukça kısa sürede elde edilmiştir. Bileşiğin XRD analizinden amorf

yapıda olduğu bulunmuştur. FTIR Spektrumu verileri yapıda H_2O , OH^- ve $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ fonksiyonel gruplarının olduğunu doğrulamıştır. Bileşiğin kimyasal bileşimini belirlemek için yapılan XRF analizinden, yapıdaki Ni/V mol oranının 3/2 olduğu görülmüştür. Termogravimetrik analiz sonuçları yapıda H_2O ve OH^- gruplarının varlığını kanıtlayarak, 200 °C'ye kadar 3 mol H_2O 'nun 450 °C'ye kadar ise 2 mol OH^- grubunun molekülden ayrıldığını göstermektedir. Bileşiğin 600 °C'deki kalsinasyonu sonucu oluşan ürünün XRD analizi, bu sıcaklıkta yapıda bir faz dönüşümünün gerçekleştiğini, amorf $\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kristal yapılu $\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$ bileşiğine dönüştüğünü ortaya koymuştur. E-SEM Fotoğrafları ise, bileşiğin 20 nm ile 100 nm arasında değişen farklı parçacıklardan oluşan nanoyapıda olduğunu göstermiştir.

5. Teşekkür

Yazarlar finansal destek için Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Fonuna (Proje no: 2012/11) teşekkür eder.

6. Kaynaklar

- [1] Xu, J., Hu, C., Xi, Y., Chen, Y., Liu, H., Wan, B., Selective synthesis and fluorescence of $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ nano-and micro-crystals, **Physica E**, 43, 938-942, (2011).
- [2] Ni, S., Zhou, G., Wang, X., Sun, X., Yang, F., Liu, Y., He, D., Synthesis of $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hierarchical nanostructure and their photoluminescence properties, **Materials Chemistry and Physics**, 120, 426-430, (2010).
- [3] Yu, J., Zhang, Y., Kudo, A., Synthesis and photocatalytic performances of BiVO_4 by ammonia co-precipitation process, **Journal of Solid State Chemistry**, 182, 223-228, (2009).
- [4] Patil, K.C., Hedge, M.S., Rattan, T., Aruna, S.T., Chemistry of nanocrystalline oxide materials, combustion synthesis, properties and applications, **World Scientific**, USA, 318, (2008).
- [5] Mao, C. J., Wu, X. C., Pan, H. C., Zhu, J. J., Chen, H. Y., Single-crystalline $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ nanobelts: hydrothermal synthesis, field emission, and magnetic properties, **Nanotechnology**, 16, 2892-2896, (2005).
- [6] Tsirlin, A. A., Chernaya, V. V., Shpanchenko, R. V., Antipov, E. V., Haderman, J., Crystal structure and properties of the new complex vanadium oxide $\text{K}_2\text{SrV}_3\text{O}_9$, **Materials Research Bulletin**, 40, 800-805, (2005).
- [7] Zhang, H., Lü, M., Xiu, Z., Zhou, G., Wang, S., Synthesis and photoluminescence of $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{OH}$ nanocrystals, **Journal of Alloy and Compounds**, 396, 243-246, (2005).
- [8] Chen, W., Mai, L. Q., Xu, Q., Zhu, Q.Y., Yan, H. P., Novel soft solution synthesis and characterization of submicromic LiCoVO_4 , **Material Science and Engineering**, B100, 221-224, (2003).
- [9] Ni, S., Zhou, G., Lin, S., Wang, X., Pan, Q., Yang, F., He, D., Hydrothermal synthesis of $\text{Zn}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanosheets and its application in lithium ion battery, **Material Letters**, 63, 2459-2461, (2009).
- [10] Ni, S., Li, T., Yang, X., Synthesis of $\text{Co}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ nanosheets and its application in lithium ion batteries, **Materials Letters**, 65, 2662-2664, (2011).

- [11] Ni, S., Wang, X., Zhou, G., Yang, F., Wang, J., He, D., Hydrothermal synthesis and magnetic property of $\text{Cu}_3(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, **Materials Letters**, 64 , 516-519, (2010).
- [12] Melghit, K., Al-Belushi, A. K., Al-Amri, I., Short reaction time preparation of zinc pyrovanadate at normal pressure, **Ceramic International** 33, 285-288, (2007).
- [13] Nakamoto, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley & Sons, New York, 182, (1997).