

## **Katı-Hal Reaksiyonu Yöntemiyle Lityum Triborat (LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) Sentezi**

### **Synthesis of Lithium Triborate (LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) by Solid State Reaction**

Z. Özdemir, G. Özbayoğlu,

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Maden Müh. Böl, 06531 Ankara*

M. Kızılyallı, A. Yılmaz

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 06531 Ankara*

**ÖZET:** Bu çalışma yeni keşfedilen non-lineer optik bir malzeme olan lityum triborat (LBO) bileşiğinin katı hal yöntemi ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerine bir araştırmadır. Deneyler sırasında elde edilen bileşiklerin karakterizasyonu için XRD yöntemi kullanılmıştır. Çalışmanın ön sonuçlarına göre, başlangıç malzemeleri olan Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>'ün 750°C'deki katı hal reaksiyonu ile hedeflenen ürün olan *lityum triborat* bir miktar yan ürünle beraber elde edilmiştir. Safsızlıkların giderilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

**ABSTRACT:** In this study, lithium triborate (LBO) which is a newly developed ideal nonlinear optical (NLO) crystal was synthesized by solid state reaction. X-ray diffractometer was used for the characterization of the products. According to the preliminary experimental results, lithium triborate was produced successfully with minor amount of side products from the solid state reaction of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> at 750°C. The studies for the removal of side products are underway.

## **1. GİRİŞ**

Ultraviyole (UV) ışın kaynakları yüksek yoğunluklu optik disk yapımı, elektronik, malzeme hazırlama ve medikal işlemlerde fazla miktarda talep edilmektedir. Pek çok uygulamada lazer ışınlarının doğrudan üretimi için uygun frekans ve güç özelliklerine sahip kaynak bulunmamaktadır. İstenilen güç ve frekans, lazer demetinin non-lineer optik (NLO) bir kristalden geçirilmesi ile elde edilmektedir.

Boratlar kendilerine özgü kristal yapılan, yüksek ölçüde polarize olabilmeleri, mükemmel şeffaflık ve non-lineer özellikleri, iyi mekanik ve kimyasal parametrelere sahip olmaları nedeniyle yeni non-lineer optik malzemelerin keşfi ve tanımlanmasında çarpıcı bir aday olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu nedenlerle, son zamanlarda yapılan araştırmalar, boratların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerinde odaklanmıştır (Keszler, 1999; Moryc ve Ptak, 1999).

K[B<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(OH<sub>4</sub>)]·2H<sub>2</sub>O (KB<sub>5</sub>) (Dewey ve ark., 1975) boratlar serisinde keşfedilen ilk non-lineer optik kristaldir. Daha sonra, umut verici NLO kristalleri olarak β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BBO) (Liebertz ve Stahr, 1983), LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> LBO (Chen ve ark., 1989), Sr<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (SBBO) (Chen ve ark., 1995), BiB<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (BiBO) (Helwing ve ark., 1999) ve Ca\*LnO(BO)<sub>3</sub> (CLnOB) (Aka ve ark., 1996) gibi çeşitli borat kristalleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Borat kristalleri üzerine yakın zamanda yapılan bir araştırma Becker tarafından sunulmuştur (Becker, 1998).

Literatürde Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> ve LiB<sup>+</sup>Os<sup>-</sup>'in sırasıyla, akustik yüzey dalgaları (SAW) ve non-lineer optik cihazlarda kullanımına ilişkin pek çok kayıt vardır. Fakat bu bileşiklerin, birim hücre parametreleri, yoğunluk, suda çözünübilirlik, ısıl kararlılık ve ısıl genişleme gibi özellikleri ile ilgili veriler yetersizdir. 1998'de Mathews ve ark., Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi üzerine detaylı bir çalışma yapmıştır.

Lityum ve bor elementlerinin nötron yakalama kapasiteleri Van Eijk tarafından detaylı olarak

## 2. Özdemir, G. Özbayoğlu, M. Kızıyalh, A. Yılmaz

incelenmiştir (Van Eijk, 1997). 1997'de Kim ve ark. lityum triborat ve betabaryum borat kristallerinin büyümesini incelemiştir. Lee ve ark., nadir toprak alüminyum boratlarının kristal gelişimi ve optik özelliklerinin incelenmesi üzerine bir çalışma yapmıştır (Lee ve ark., 1998). 2001 yılında He ve ark. tarafından yapılan bir araştırmada katı hal reaksiyonları ile  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  adlı yeni bir bileşik sentezlenmiştir (He ve ark., 2001:A).

Yine He ve ark. tarafından 2001 yılında, katı-hal reaksiyonu yöntemiyle yeni bir bileşik olan dilityum alüminyum pentaborat,  $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ , sentezlenmiş ve kristal yapısı XRD metodu ile belirlenmiştir (He et. al. 2001 :B).

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  sistemi pek çok araştırmacı tarafından incelenmiş, ancak geride pek birçok açıklanamayan nokta kalmıştır. He ve ark., bu belirsizlikleri açıklığa kavuşturmak için aynı sistemi katı hal reaksiyonları ve X-ışınları tekniği ile yeniden çalışmıştır (He ve ark., 2002).

En çok bilinen lityum borat bileşiği olan  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , 1989'daki ilk keşfinden günümüze dek non-lineer optik uygulamalarda kullanılan en önemli kristal haline gelmiştir (Chen ve ark., 1989). Bu bileşik genellikle  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  karışımının yüksek sıcaklıktaki (900-1000°C) reaksiyonu ile elde edilmektedir. Yeni geliştirilen bir non-lineer optik malzeme olan LBO, yüksek bozunma eşiği, çok geniş geçiş aralığı ve kimyasal kararlılık gibi özelliklere sahip olması nedeniyle; yüksek güç yoğunluğu, yüksek kararlılık ve uzun işlem sürelerine gerek duyulan Nd:YAG lazerlerin yapımında, kaynak, radar, lazer silahları yapımı, cerrahi ve haberleşme gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  ortorombik sistemde kristalize olmaktadır. Birim hücre parametreleri:  $a = 8.446 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.13 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.38 \text{ \AA}$  olarak verilmiştir (König ve Hoppe, 1978).

1996 yılında Zhong and Tang tarafından yapılan bir çalışmada lityum triborat kristallerinin yapısı incelenmiştir. Betourne ve Touboul, sulu borat bileşiklerinin stokiometrik karışımlarından yola çıkarak lityum triborat elde etmeye çalışmış ve bilinen değerleri kullanarak birim hücre parametrelerini yeniden belirlemişlerdir:  $a = 8.456$

$\text{Å}$ ,  $b = 7.376 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.133 \text{ \AA}$  (Betourne ve Touboul, 1997).

Sabharwal ve ark. 2003 yılında katı-hal sinterleme yöntemi ile polikristalin LBO sentezlemişlerdir (Sabharwal ve ark., 2003). 2004'te yine aynı araştırmacılar, TSSG (Top Seeded Solution Growth Technique) yöntemi kullanılarak  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  kristali büyütülmesi üzerinde çalışmıştır (Sabharwal ve ark.2004).

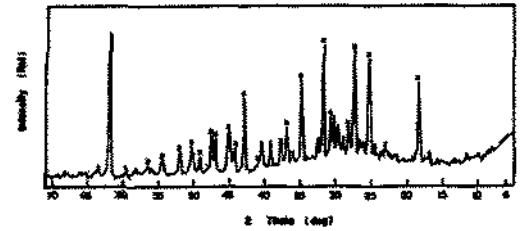
## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Başlangıç malzemeleri olarak kullanılan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$  uygun miktarlarda karıştırılarak agat havanda öğütülmüştür. Homojen hale getirilen karışım daha sonra porselen krozeyle konarak  $750^\circ\text{C}$ 'de 7,14 ve 21 saatlik sürelerle ısıtılmıştır.

Elde edilen bileşiklerin tanımlanmasında monokromatik CoK $\alpha$  Philips XRD, Model PW 1320 cihazı kullanılmıştır.

## 3. BULGULAR

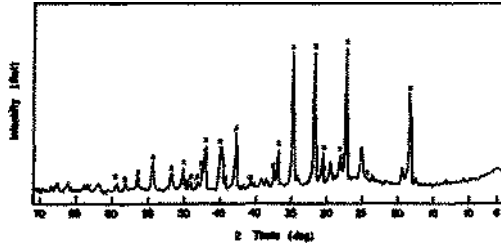
Şekil 1'de,  $750^\circ\text{C}$ 'de 7 saatlik ısıtılma işlemi neticesinde elde edilen  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ 'in X ışınları deseni verilmiştir. Verilen desen JCDPS Kart No: 32-549 ve Betourne ve Touboul tarafından yapılan çalışmayla karşılaştırıldığında tüm  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  piklerinin oluştuğu, bununla beraber zayıf  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pikleri ve kuvvetli  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  piklerinin de oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 1.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'in  $750^\circ\text{C}$ 'de 7saat ısıtılmasıyla oluşan katı hal reaksiyonlarından elde edilen  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ 'in X-ışını kırınım deseni (x:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ).

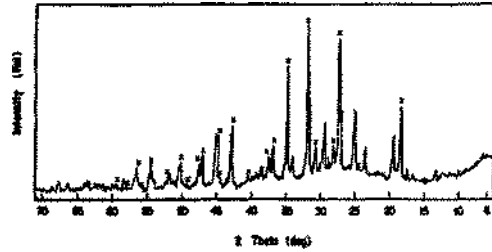
$\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'in  $750^\circ\text{C}$ 'de 14 saat ısıtılmasıyla oluşan katı hal reaksiyonlarından elde edilen  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ 'in X-ışınları deseni Şekil 2'de verilmiştir.

Burada da  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ 'in halen  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ve  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (JCPDS Kart No: 18-717) ile beraber bulunduğu görülmektedir.



Şekil 2.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{LiFeBCb}$ 'in  $750^\circ\text{C}$ 'de 14 saat ısıtılmasıyla oluşan katı hal reaksiyonlarından elde edilen  $\text{LiBsOs}$ 'm X-ışın kırınım deseni (x:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ).

Şekil 3'te verilen, 21 saatlik ısıtma işlemi neticesinde ise, JCPDS kartına ve literatüre göre  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  piklerinin tümünün elde edildiği,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  piklerininse yoğunluklarının azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 3.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'in  $750^\circ\text{C}$ 'de 21 saat ısıtılmasıyla oluşan katı hal reaksiyonlarından elde edilen  $\text{LiBaOs}$ 'm X-ışın kırınım deseni (x:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ )

#### 4. SONUÇ

Deneyel çalışmalar, başlangıç malzemeleri olarak kullanılan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'in  $750^\circ\text{C}$ 'deki katı hal reaksiyonu neticesinde, istenilen ürün olan lityumtriborat'ın bir miktar yan ürünle beraber elde edildiğini göstermiştir. Oluşan ürünün karakterizasyonu ve safsızlıkların tanımlanarak giderilmesi amacıyla ilerleyen çalışmalarda XRD

yönteminin yamsıra **İR**, DTA ve TGA metodları da kullanılacaktır.

#### KAYNAKLAR

- Aka, G., Harari, K., Vivien, D., Benietz, J.M., Salin, F., Godard, J., 1996. J. Solid State Inorg. Chem 33, p. 727.
- Becker, P., 1998. Advanced Materials 10 (13), p. 979.
- Betourne, E., Touboul, M., 1997. Journal of Alloys and Compounds 255, p. 91. •
- Chen, C., Wu, Y., Jiang, A., Bochang, Wu, You, Li, G., R., Lin, S., 1989. Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics 6(4), p. 616.
- Chen, C, Wang, Y., Wu, B. K., Zeng, Wu, W., Yu, L., 1995. Nature 373, p. 322.
- Dewey, C.F., Cook, W.R., Hodgson, Jr., R.T., Wynne, Jr., J.J., 1975. Appl. Phys. Lett. 26, p. 714.
- He, M., Chen, X.L., Hu, B.Q., Zhou, T., Xu, Y.P., Xu, T., 2002. Journal of Solid State Chemistry 165, p.187.
- He, M., Chen, X.L., Lan, C.H., Li, H., Xu, Y.P., 2001A. Journal of Solid State Chemistry 156, p. 181.
- He, M., Li, H., X, Chen., Xu, Y., Xu, T., 2001 :B. Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Communications 57(Pt 9), p.1010.
- Helwing, H., Liebertz, J., Bohatu, L., 1999. Solid State Commun. 109, p. 249.
- Keszler, D.A., 1999. Current Opinion in Solid State and Materials Science 4, p. 155.
- Kim, H.G., Kang, J.K., Park, S.J., 1997. Optical Materials (accepted).
- König, H., Hoppe, R., 1978. Z. Anorg. Allg. Chem, R439, p.71.

Z. Özdemir, G. Özbavoğlu, M. Kızılaylı, A. Yılmaz

Lee, S.M., Choi, D.Y., Chung, S.J., 1998. J. Kor: Phys. Soc. 32, p. 443.

Liebertz, J., Stahr, S., 1983. Z. Kristallogr 165, p.

Mathews, M.D., Tyagi, A.K., Moorthy, P.N., 1998. Thermochimica Acta 320, p. 89.

Moryc, U., Ptak, W.S., 1999. Journal of Molecular Structure 511-512 (), p. 241.

Powder Diffraction File No. 18-717 JCPDS-ICDD, USA.

Powder Diffraction File No. 32-549 JCPDS-ICDD, USA.

Sabharwal, S.C., Sangeeta, B. T., 2003. J. of Crystal Growth 249, p. 502.

Sabharwal, S.C., Sangeeta, B. T., 2004. J. of Crystal Growth 263, p. 327.

Van Eijk, C.W.E., 1997. Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications, Shanghai, Peoples Republic of China, September 22-25, p.3.

Zhong, W., Tang, D., 1996. Journal of Crystal Growth 166, p. 91.