

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**POLİ(METİL METAKRİLAT)-HOLMİYUM ORTOVANADAT
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF YILMAZ PEKÇALIŞKAN

BALIKESİR, ARALIK - 2017

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**POLİ(METİL METAKRİLAT)-HOLMİYUM ORTOVANADAT
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİF YILMAZ PEKÇALIŞKAN

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Seda Beyaz (Tez Danışmanı)
Yrd. Doç. Dr. Berna Bülbül (Eş Danışmanı)
Doç. Dr. Mehmet Özgür Seydibeyoğlu
Doç. Dr. Taner Tanrısever**

BALIKESİR, ARALIK - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Eliif YILMAZ PEKÇALIŞKAN tarafından hazırlanan “**POLİ (METİL METAKRİLAT)-HOLMİYUM ORTOVANADATNANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 12.12.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

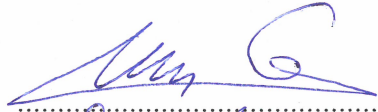
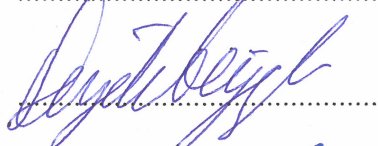
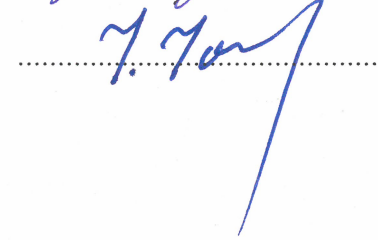
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Doç. Dr. Seda BEYAZ

Üye
Doç. Dr. Mehmet Özgür SEYDİBEYOĞLU

Üye
Doç. Dr. Taner TANRISEVER


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma
Projeleri Birimi BAP2016-154 nolu Proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**POLİ (METİL METAKRİLAT)-HOLMİYUM ORTOVANADAT
NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ELİF YILMAZ PEKÇALIŞKAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. SEDA BEYAZ)
(EŞ DANIŞMAN:YRD. DOÇ. DR. BERNA BÜLBÜL)
BALIKESİR, ARALIK - 2017**

Bu çalışmada, poli (metil metakrilat)-holmium ortovanadat nanokompozitlerinin sentezi emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sistemi kullanılarak iki yolla yapılmıştır. Birincisinde holmium ortovanadat (HoVO_4) nanoparçacıkları polimerizasyon sistemine polimerleşme başladıktan hemen sonra veya başlamadan ilave edilmiştir (in situ polymerization). İkincisinde ise nanoparçacık dispersiyonu ile polimerik lateks oda sıcaklığında birbirine karıştırılmıştır (blending). Holmium ortovanadat nanoparçacıkları oldukça ekonomik ve kolay bir şekilde, ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Nanoparçacıkların X-ışınları kırınım analizinden elde edilen yüksek ve dar pik dağılımları ve Titreşimli Örnek Manyetometresinden elde edilen histerisis eğrilerinden parçacıkların güçlü paramanyetik kristaller olduğu görülmüştür. Holmium ortovanadat nanoparçacıkların boyutu yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu tarafından 61.77 nm olarak belirlenmiştir. Potasyum persülfat derişimi ve holmium ortovanadat nanoparçacığının ekleme zamanı değiştirilerek üç farklı kompozit lateks sentezlenmiştir. Dinamik ışık saçılması analizine göre, latekslerin içindeki polimer boncuklarının boyutu 244.8 nm ile 502.5 nm arasında ve PDI değerleri ise 0.005-0.206 aralığındadır. Polimerik boncukların içindeki holmium ortovanadat varlığı yüksek çözünürlüklü elektron mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. Kızıl ötesi spektrumu analizi ile PMMA'ya ait bazı fonksiyonel grupların HoVO_4 'den etkilendiği görülmüştür. Lüminesans ölçümleri ile nanokompozitlerin dalga boylarındaki kaymaları ve optik özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, holmium ortovanadat nanoparçacıklarının persülfat radikalleri ile olan reaksiyonu yüzünden, HoVO_4 'ün yapısını koruyamadığını, bununla birlikte poli metil metakrilatın lüminesans özelliğini değiştirerek farklı özellikte yeni bir kompozit malzeme oluştuğunu göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER:Poli (metil metakrilat), holmium ortovanadat nanoparçacıkları, emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu, nanokompozit, lüminesans.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (METHYL METHACRYLATE)-HOLMIUM ORTHOVANADATE NANOCOMPOSITES

MSC THESIS

ELİF YILMAZ PEKÇALIŞKAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. DR. SEDA BEYAZ)

(CO-SUPERVISOR:ASSIST. PROF. DR. BERNA BÜLBÜL)

BALIKESİR, DECEMBER 2017

In this work, the synthesis of poly (methyl methacrylate)-holmium orthovanadate nanocomposites was performed in two ways using emulsifier-free emulsion polymerization system. In the first, the holmium orthovanadate nanoparticles were added to the emulsion system before or after polymerization starts (in situ polymerization). In the second, nanoparticle dispersion and polymeric latex were mixed together at room temperature (blending). Holmium orthovanadate nanoparticles were synthesized by the co-precipitation method as very economical and simple. The high and narrow peak distributions obtained from the X-ray diffraction analysis of nanoparticles and the hysteresis curves obtained from the Vibrating Sample Magnetometer show that the particles are strong paramagnetic crystals. The size of the holmium orthovanadate nanoparticles was determined as 61.77 nm by high resolution electron microscopy. Three different composite latexes were synthesized by varying the potassium persulfate concentration and the addition time of the holmium orthovanadate nanoparticles. According to the dynamic beam scattering analysis, the size of the polymer beads in the latexes is between 244.8 nm and 502.5 nm and the PDI values are in the range of 0.005-0.206. The presence of holmium orthovanadate in the polymeric beads was analyzed by high resolution electron microscopy and scanning electron microscopy. Infrared spectral analysis showed that holmium orthovanadate affected some functional group of PMMA. Luminescence measurements have attempted to determine the shifts at the wavelengths and optical properties of the nanocomposites. The results have shown that holmium orthovanadate nanoparticles do not protect their structure due to the reaction with persulfate radicals but that they change the luminescence properties of poly (methyl methacrylate) to form a new material with different properties.

KEYWORDS: Poly (methyl methacrylate), holmium orthovanadate nanoparticles, emulsion-free emulsion polymerization, nanocomposite, luminescence.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL BİLGİLER.....	4
2.1 Nadir Toprak Elementleri.....	4
2.1.1 Holmiyum (Ho).....	6
2.2 Holmiyum Ortovanadat (HoVO ₄)	8
2.2.1 Vanadat Grupları.....	8
2.2.2 HoVO ₄ Nanoparçacıklarının Sentezi	9
2.2.3 Kristal Yapısı	12
2.2.4 Kullanım Alanları	14
2.3 Poli (Metil Metakrilat).....	16
2.3.1 PMMA'nın Optik Veri Transferinde Kullanımı	17
2.3.2 PMMA'nın Sentez Yöntemleri	18
2.3.2.1 Emülsiyon Polimerizasyonu	18
2.3.2.2 Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu	19
2.3.2.3 Ters Emülsiyon Polimerizasyonu	19
2.3.2.4 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu	19
2.4 Lantanit-PMMANanokompozitleri	20
3. DENEYSEL KISIM	22
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	22
3.2 Deneylerin Yapılışı.....	23
3.2.1 HoVO ₄ Nanoparçacıklarının Sentezi	23
3.2.1.1 HoVO ₄ Nanoparçacıklarının Kararlı Sulu Dispersiyonlarının Hazırlanması	24
3.2.2 PMMA-HoVO ₄ Ortovanadat Nanokompozitlerinin Sentezi	25
3.2.2.1 Yerinde Polimerizasyon (In situ) Yöntemiyle Sentezi.....	25
3.2.2.2 Karıştırma (Blending) Yöntemiyle Sentezi.....	27
3.2.2.3 Dönüşüm Eğrilerinin ve Reaksiyon Verimlerinin Bulunması	27
3.2.2.4 Polimerizasyonda Kullanılan HoVO ₄ Nanoparçacıklarının Miktarının Belirlenmesi	30
3.3 Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon.....	30
3.3.1 HoVO ₄ Nanoparçacıkları	30
3.3.1.1 X-Işını Kırınım Cihazı (X-Ray Diffractometer, XRD).....	31
3.3.1.2 Titreşimli Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)	31
3.3.1.3 Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR).....	32
3.3.1.4 Zetapotansiyometre (Zetasizer Nano ZS)	32
3.3.1.5 Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (High- Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM).....	33

3.3.2	PMMA-HoVO ₄ Ortovanadat Nanokompozitleri	33
3.3.2.1	Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi Spektroskopi (FT-IR).....	33
3.3.2.2	Zetapotansiyometre (Zetasizer Nano ZS)	33
3.3.2.3	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM).....	34
3.3.2.4	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM)	34
3.3.3	Lüminesans Analizi	35
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	36
4.1	HoVO ₄ Nanoparçacıklarının Özellikleri	36
4.1.1	XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	36
4.1.2	VSM Sonuçları ve Elde Edilen Veriler.....	37
4.1.3	FT-IR Analiz Sonuçları	38
4.1.4	Zetapotansiyel Sonuçları.....	39
4.1.4.1	Polimerizasyonda Kullanılan HoVO ₄ Nanoparçacıkları ve Dispersiyonun Özellikleri	39
4.1.5	HRTEM (Yüksek çözünürlüklü TEM) Analiz Sonuçları	41
4.2	PMMA-HoVO ₄ Ortovanadat Nanokompozitleri ve Özellikleri	42
4.2.1	HoVO ₄ Nanoparçacıklarının Polimerizasyon Kinetiğine Etkisi	43
4.2.2	HoVO ₄ Nanoparçacıklarının Polimerizasyona İlave Edilme Zamanlarının Etkisi.....	44
4.2.2.1	Parçacık Boyutları ve Morfoloji.....	45
4.2.2.2	FTIR Analizi	47
4.2.3	Başlatıcı Derişiminin Etkisi	49
4.2.3.1	Parçacık Boyutları ve Morfoloji.....	49
4.2.3.2	FT-IR Analizi	50
4.2.4	Yöntem Etkisi (Blending Yöntemi).....	51
4.2.4.1	FT-IR Sonuçlar	52
4.2.5	Lüminesans Sonuçları.....	52
5.	GENEL DEĞERLENDİRME	56
6.	KAYNAKLAR.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: 4f, 5s, 5p ve 6s enerji seviyelerine ait radyal dalga fonksiyonu (Gd+ için verilen örnek bir hesaplamadır).	6
Şekil 2.2: Lantanit iyonlarının enerji seviye diyagramları.	8
Şekil 2.3: Hekzagonal (altıgen) kafese dayalı kristal yapılar için geleneksel birim hücreler (Lantanitlerin kristal yapıları ve birim hücreleri).....	13
Şekil 2.4: Lantanit ortovanadatlara ait kristal yapılar.....	14
Şekil 2.5: PMMA'nın kimyasal yapısı.	16
Şekil 3.1: HoVO ₄ nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi.....	23
Şekil 3.2: HoVO ₄ nanoparçacıklarının kararlı sulu dispersiyonu.	24
Şekil 3.3: Polimerizasyon için kullanılan reaktör sistemi.	26
Şekil 4.1: HoVO ₄ nanoparçacıklarının x-ışınları kırınım grafiği.....	36
Şekil 4.2: HoVO ₄ nanoparçacıklarının 293 K'da VSM'den alınmış histerisis döngüsü.	37
Şekil 4.3: HoVO ₄ nanoparçacığının neodyum mıknatısı ile çekilmesi.	37
Şekil 4.4: HoVO ₄ nanoparçacıklarının FT-IR spektrumu.	38
Şekil 4.5: HoVO ₄ nanoparçacıklarına ait izoelektrik nokta tayini.	40
Şekil 4.6: HoVO ₄ nanoparçacıklarının HRTEM fotoğrafları.	42
Şekil 4.7: Vanadyum iyonlarının persülfat aktivasyonu.....	44
Şekil 4.8: HoVO ₄ nanoparçacıklarının reaksiyon kinetiğine etkisi.	43
Şekil 4.9: 2 No'lu çalışmaya ait lateksin HRTEM ile çekilen görüntüsü.....	46
Şekil 4.10: HoVO ₄ nanoparçacıklarının boncuk morfolojisine etkisi (A); Ç.No: 2, (B); Ç.No: 3.....	47
Şekil 4.11: 1, 2 ve 3 nolu çalışmalarda sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları.	48
Şekil 4.12: Ç.No: 1, Ç.No: 2 ve Ç.No: 3'e ait yakınlaştırılmış FT-IR spektrumu. ...	49
Şekil 4.13: Ç.No: 4'ün SEM fotoğrafı.....	50
Şekil 4.14: Ç.No: 1, Ç.No:2 ve Ç.No: 4'e ait FT-IR spektrumu.	51
Şekil 4.15: Ç.No: 1, Ç.No:2 ve Ç.No:4'e ait yakınlaştırılmış FT-IR spektrumu. ...	51
Şekil 4.16: Ç.No: 2'den elde edilen PMMA lateksinin ve blending yöntemiyle elde edilmiş nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 4.17: Sentezlenen saf PMMA (A) ve HoVO ₄ nanoparçacıklarının (B) 1.8, 2.5 ve 3.2 A'de alınmış fotolüminesans spektrumu.	54
Şekil 4.18: Sentezlenen (A): Ç. No:2, (B):Ç.No:3, (C): Ç.No:4 ve (D):Blending, PMMA-HoVO ₄ nanokompozitlerinin 1.8, 2.5 ve 3.2 A'de alınmış fotolüminesans spektrumları.	55

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Nadir toprak elementlerinin temel hal elektron dağılımı ve kristal yapıları.....	5
Tablo 2.2: Farklı pH gruplarına ait vanadat iyonları ve kristal yapıları.....	9
Tablo 2.3: Tıpta kullanılan lazerler ve dalga boyları.	15
Tablo 3.1: Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile yapılan nanokompozitlerin sentez reçeteleri.....	26
Tablo 3.2: Çalışmalarda hesaplanan zaman-dönüşüm verileri (Ç.No: 1;Saf PMMA sentezi ve Ç.No:2;Nanoparçacıkların polimerizasyona ‘sıfırıncı’ dakika ilavesi).	29
Tablo 4.1: Numunelerin farklı derişimlerde sıvı içerisinde ölçülen yüzey yükleri.....	39
Tablo 4.2: Lateks içindeki boncukların Z-ortalama hidrodinamik çapları ve yüzey yükü dağılımları.	45
Tablo 4.3: Sentezlenen PMMA’nın FT-IR spektrum pikleri.	48

SEMBOL LİSTESİ

NTE : Nadir toprak elementleri

Ho : Holmiyum

HoVO₄: Holmiyum ortovanadat

POF : Polimer optik fiber

Ln : Lantanit

La : Lantan

MRG : Manyetik rezonans görüntüleme

MMA : Metil Metakrilat

PMMA : Poli(metilmetakrilat)

χ_{mol} : Mol duyarlılık

M_s: Doyum manyetizasyon

Λ : X ışınları dalga boyu

B(2 θ) : Pikin yarı maksimum genişliği

θ : pik açısı

FT-IR : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

HRTEM : Yüksek Çözünürlüklü Elektron Mikroskobu

XRD : X ışınları Difraktometresi

DLS : Dinamik Işık Saçılması

VSM : Titreşimli Numune Manyetometresi

D_L: Lateks İçindeki Parçacık Boyutu

PDI : Polidisperslik İndeksi

m_N : Numune Miktarı

m_{B,B}: Boş Beherin Kütlesi

m_{N,B} : Numune ve Beherin Toplam Kütlesi

m_P: Polimerin Kütlesi

m_{Maxp}:Maksimum polimer miktarı

ÖNSÖZ

Eğlenceli ve yoğun geçen bir dönem sona erdi. Bu süreç bana başarıyı, çalışmayı sevmeyi, araştırmayı, sorgulamayı ve bitmek bilmeyen azim ile yoluma devam etmeyi öğretti.

Başta maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili aileme ve eşime, tez çalışmam süresince bilgilerini benimle paylaşan, değerli danışman hocalarım Doç. Dr. Seda Beyaz ve Yrd. Doç. Dr. Berna Bülbül'e, tecrübelerinden sık sık faydalandığım sayın Doç. Dr. Taner Tanrısever'e, Nanozeta-ZS ölçümleri için laboratuvarını bize açarak çalışmamıza yön veren sayın Prof. Dr. Mehmet Doğan'a, lüminesans ölçümleri sırasında vaktini bize ayıran sayın Prof. Dr. Ali Teke, Yrd. Doç. Dr. Remziye Tülek ve Burak Çoban'a teşekkürlerimi iletiyorum.

1. GİRİŞ

Kapsamlı literatür incelemelerinde holmiyum ortovanadat (HoVO_4) nanoparçacıklarının sentezi üzerine çalışmalar [1-5] son yıllarda artış gösterirken, polimer ile nanokompozitlerinin sentezi üzerine çalışmaların yapılmadığı ve buna bağlı olarak bu konudaki kaynakların yetersiz olduğu görülmüştür.

Relaksasyon süresinin (uyarılmış halden temel hale geri dönebilme) kısa olması sebebiyle elektrik-elektronik, veri transfer sistemlerinde kullanımı ile öne çıkan lantanit serisinden olan Holmiyum'un [4], görünür bölge ve yakın ır bölgede spektrum bandlarına sahip olmasından dolayı lazer uygulamalarında da [6,7] kullanımına büyük ilgi vardır. Ortovanadatlı bileşiklerinin seçilmiş olma sebebi ise ortovanadat gruplarının lüminesans özelliği güçlendirmesidir [8].

HoVO_4 nanoparçacıkları literatürde ultrasonik irradasyon [1], hidrotermal sentez [2-4] ve nitrat metodu [5] gibi bazı metotlarla sentezlenmiştir. Fakat yüksek sıcaklığa veya bazı özel koşullara ihtiyaç duyulmuştur. Son zamanlarda ortovanadat ve lantanit iyonlarının alkali çözelti içinde ortak çöktürme metodu ile basit, kolay ve hızlı şekilde sentezi nadir toprak metallere olan gadolinyum (Gd)'un ortovanadatlı (GdVO_4) nanoparçacıklarının sentezi için yapılmaya başlamıştır [9,10]. Bununla birlikte bu yöntem ile iyi bir kristalin elde etmek oldukça zordur. Fakat çalışma grubumuz tarafından bazı özellikleri iyileştirilen ortak çöktürme yöntemi ile HoVO_4 kristalin nanoparçacıklar basit ve ekonomik bir şekilde sentezlenebilmektedir [11].

Poli (metil metakrilat) (PMMA) üstün optik özellikleri ile diğer plastikler içinde ayrı bir öneme sahiptir. Şeffaf, beyaz ve ışık geçirgenliği %92 dir. Bu özelliği ile cama göre alternatif bir polimer malzeme olarak görülmektedir. Fakat uzun mesafelerde, özellikle IR bölgesinde ışık geçirgenliği azalmaktadır. Bu sebeple PMMA'nın kullanım alanları kısıtlanır. Özellikle plastik optik fiber (POF) yapımında ilk tercih sebebi olarak kullanılan PMMA standart telekomünikasyon dalga boylarında (1500 nm) meydana gelen zayıflama nedeniyle kısa mesafe (560-650 nm) uygulamaları ile sınırlı kalmaktadır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde PMMA'nın optik özelliğini geliştirmek amacıyla optik fiber uygulamalarında lantanit kompleksler kullanılmıştır [12]. Lantanit-PMMA nanokompozitleri yapılmış [13-17], fakat HoVO_4 ile ilgili böyle bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Tan vd. [18] optik amplifikatörler, dalga kılavuzları, lazerler ve implante edilebilir tıbbi cihazları içeren potansiyel uygulamalar için infrared-kızıl ötesi bölgede güçlü ışımaya yapan $\text{CeF}_3:\text{Yb-Er}$ 'nin PMMA ve PS (polistiren) ile nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Öncelikle $\text{CeF}_3:\text{Yb-Er}$ nanoparçacıklarının sentezini yapmışlar ardından ise hazır alınan PMMA'yı kloroformda çözüp belirli oranlarda nanoparçacıklar ile karıştırıp nanokompozitlerini elde etmişlerdir.

Musbah vd. [19] yaptığı bir çalışmada lazer sistemleri ve optik iletişim cihazları da dahil olmak üzere çeşitli fotonik uygulamalar için PMMA- Y_2O_3 (Eu^{+3}) nanokompozitlerinin optik ve mekanik özelliklerini incelemiştir. Farklı konsantrasyonlarda Eu^{+3} iyonu Y_2O_3 ile karıştırılarak nanofosfor tozlarını hazırlamış, ardından hazır olarak alınan PMMA ile bu nanoparçacıkları laboratuvar mikseri kullanarak nanokompozitlerini yapmıştır. Nanokompozitteki nanofosfor yoğunluğu arttıkça lüminesans emisyon spektrum yoğunluğu arttığını bildirmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin lazer sistemleri ve optik iletişim cihazları gibi çeşitli uygulamalarda kullanımı uygun olduğu öne sürülmüştür.

Wiglusz vd. [13] PMMA matriksi içine gömülü Eu^{+3} iyonu katkılı nanokristalin sentezi yapmış ve optik özelliklerini incelemiştir. Şeffaf ve parlak yapıdaki fonksiyonel nanokompozitlerin optoelektronik uygulamalar için potansiyel teşkil ettiği görülmüştür. Çalışma kapsamında önce Eu^{+3} katkılı hidroksiapatitlerin (HA) sentezi deiyonize su ile stokiometrik oranda hazırlanarak yapılmıştır. PMMA/ Eu^{+3} :HA nanokompozitleri çözelti karıştırma metodu ile hazırlanmıştır. Polimerizasyon MMA'nın benzoil peroksit ile radikal polimerizasyonu ile yapılmıştır. MMA ve HA-Eu çözeltileri 1 saat boyunca karıştırılmış, 30 saat sonikatörde bekletilmiştir. Daha sonra benzoil peroksit ilave edip polimerizasyon başlatılmış, polimerizasyon $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 saat sürmüştür. Bu çalışmada polimer matriksi içerisine atılan nanoparçacıkların stabilizasyonu TTA (tenoiltrifloroaseton) ile sağlanmıştır. TTA'nın (TTA'sız olana göre) ışık iletimini %20 oranında arttırdığı görülmüştür.

Althues vd. [14], in situ polimerizasyonu ile $YVO_4:Eu$ /polimer nanokompozitlerinin sentezini yapmıştır. Bu çalışmada iki farklı yöntem kullanılmıştır. Birincisi MMA içine $YVO_4:Eu$ dispersiyonları konularak sulu dispersiyonun polar olmayan çözücüye faz aktarımı yapılarak ters emülsiyon polimerizasyonu ile mikroemülsiyonlar oluşturulmuştur. Dispersiyonun stabilizasyonu lauril akrilat (LA) ile sağlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin 600 nmdeki ışık geçirgenliği %90 olarak ölçülmüş. Mükemmel optik özelliklere sahip bu nanokompozitler UV bölgede fotoluminesans etki göstermiştir. MMA ile stokiyometrik oranda hazırlanan $Y(NO_3)_3$ ve $Eu(NO_3)_3$ içeren sulu tuz çözeltileri $MMA-Na_3VO_4$ ile karıştırılıp ilave edilerek mikroemülsiyon oluşturulmuştur. İkinci bir mikroemülsiyon (faz) ise Na_3VO_4 sulu fazı hazırlanarak iki mikroemülsiyon 50 °C 'de 10 dakika karıştırılmıştır. İkinci deneyde ise nitrat tuzları yerine YCl_3 ve $EuCl_3$ kullanılmıştır. Elde edilen $YVO_4:Eu$ nanoparçacıkları lauril akrilat (sitrata ile stabilize edilmiş parçacıklar) fotopolimerizasyonu ile polimerize edilmiştir.

Prajzler vd. [20] tarafından yapılan bir çalışmada polimer katmanlara dop edilen nadir toprak iyonlarının optik ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamında PMMA ve 1090 nm, 1310 nm, 1550 nm'de düşük optik kayıplara sahip olan epoksi novalak reçine (ENR) ile birlikte iki farklı polimer kullanılmıştır. Bu polimerlere holmiyumun da aralarında bulunduğu birtakım nadir toprak iyonlarını dop etmiştir. Nadir toprak iyonlarının polimerlere katılmasının sebebi, nadir toprak iyonlarının 1530 nm, 1470 nm ve 1600 ile 2100 nm civarında bu polimerler ile benzer emisyon bantlarına sahip olması olmuştur. Ho^{+3} iyonu bu çalışmada yardımcı katkı olarak kullanılmıştır. PMMA birkaç gün kloroformda dağılması için bırakılıp, silikon ve cam kalıplara dökülüp kurutulmuş ve dop için hazır hale getirilmiştir. Sonrasında farklı oranlarda nadir toprak iyonları ilave edilmiştir. Nadir toprak iyonları ile katılanmış, PMMA ve ENR tabakaları spin kaplama veya kuvarz yüzey üzerine yerleştirilen kalıba dökülüp hazırlanmıştır.

Bu çalışmada; $HoVO_4$ nanoparçacıkları oldukça basit ve ekonomik bir yöntemle sentezlenmiş ve $HoVO_4$ nanoparçacıklarının sudaki yüzey özellikleri incelenmiştir. Bunun yanında, $PMMA-HoVO_4$ nanokompozitlerinin emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile sentezi yapılarak oluşan ürünün özellikleri incelenmiş ve optik uygulamalar için alternatif oluşturacak, yeni bir nanokompozit malzeme geliştirilmeye çalışılmıştır.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1 Nadir Toprak Elementleri

Lantanitler olarak da adlandırılan genelde 4f (lantanit) ve 5f (aktinit) elementleri grubunu içeren nadir toprak elementleri (Rare-Earths Elements; REE-NTE) periyodik tabloda özel bir grubu oluştururlar. Nadir toprak elementleri içerisinde yer alan lantanitler atom numarası 57 olan Lantanyum (La) ile başlayıp, Lutecium'a (Lu) kadar devam eden, kimyasal olarak benzer özellikler gösteren elementleri içermektedir. Ayrıca atom numarası 39 olan yitriyum (Y) ve atom numarası 21 olan skandiyum (Sc)'un nadir toprak elementleriyle kimyasal özelliklerinin benzerlik göstermesi bunların lantanitler grubunda yer almısına sebep olmuştur.

Lantanitlerin çoğu +3 değerliklidir. Değerlik orbitalleri $4f^1$ den $4f^{14}$ e kadar gitmektedir. 4f orbitallerinin çekirdeğe uzaklığının küçük olmasından dolayı 4f orbitalinde bulunan elektronlar çevresel etkilerden korunur. Nadir toprak iyonları optik ve magnetik uygulamalarının yanında farklı dalga boylarında ışımaya veren malzemeler olarak da bilinmektedir ve farklı uygulamalarda kullanılmaktadır [21]. Başlangıçta metal oksitler gibi doğal oluşumlarından dolayı "nadir toprak elementleri" olarak tanımlansa da, bunlar çok nadir değildir. Benzer iyonik yarıçapa bağlı olarak yüksek bir yüke sahip olan Ln^{3+} iyonları, Ca^{2+} inhibitörleri veya sondaları gibi davranabilir [22].

Nadir toprak iyonlarının elektronik yapısına bakıldığında 4f elektronları tarafından tam dolu olmadığı görülür. Lantan (La) haricindeki nadir toprak elementlerinde elektron değişimi 4f orbitalinde gerçekleşir (Tablo 2.1). Lantanitlerin dolmamış 4f kabuğundaki karmaşık elektron konfigürasyonundan dolayı ışımaya özellikleri fazla çalışılmamıştır. Sahip olduğu 4f alt tabakasının karmaşık elektron yapısından dolayı karakterize edilmesi zorlaşmış, kendisinden daha yüksek baş kuantum sayısında bulunan yörünge elektronları tarafından perdelenmiş, analizlerde eksik ve kayıp ortaya çıkmıştır. Lantanit iyonlarının birçoğunun morötesi ve görünür

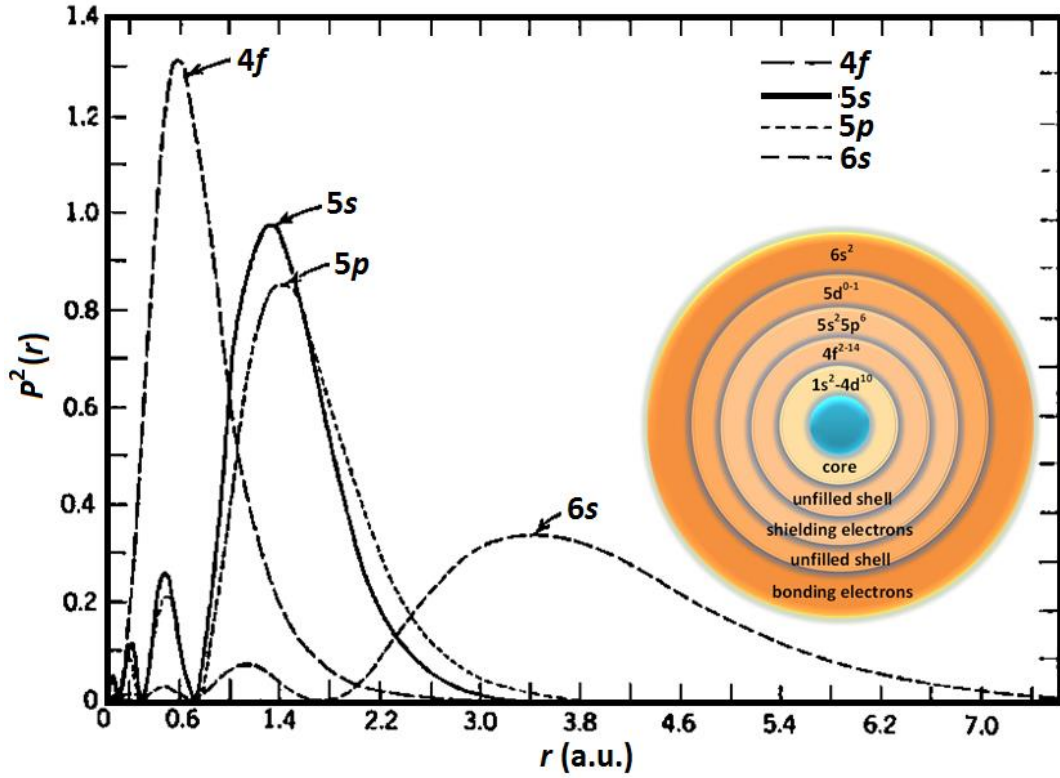
bölgede soğurma (absorpsiyon) yaptığı bilinmektedir [23]. Bu soğurma spektrum bandları dar ve karakteristiktir [24,25].

Tablo 2.1: Nadir toprak elementlerinin temel hal elektron dağılımı ve kristal yapıları.

Atom Numarası	Element	Elektronik Yapı	Kristal Yapı
21	Skandiyum(Sc)		hcp
39	Yitrium (Y)		hcp
57	Lantan(La)	[Xe]5d ¹ 6s ²	dhcp
58	Seryum(Ce)	[Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²	fcc
59	Praseodimyum(Pr)	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	dhcp
60	Neodimyum(Nd)	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	dhcp
61	Prometyum(Pm)	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	dhcp
62	Samaryum(Sm)	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	rhomb
63	Europiyum(Eu)	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	bcc
64	Gadolinyum(Gd)	[Xe]4f ⁸ 5d ⁰ 6s ²	hcp
65	Terbiyum(Tb)	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	hcp
66	Disprosyum(Dy)	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	hcp
67	Holmiyum(Ho)	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	hcp
68	Erbiyum(Er)	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	hcp
69	Tulyum(Tm)	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	hcp
70	İterbiyum(Yb)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	fcc
71	Lutesyum(Lu)	[Xe]4f ¹⁵ 5d ⁰ 6s ²	hcp

Bu geçişlerden dolayı ultraviyole, görünür ve yakın kızılötesi bölgelerde dar absorpsiyon (emilim) pikleri görülür [20].

4f elektronları optik geçişlerden sorumlu olup 5s²5p⁶ radyal uzantıya sahip elektronik kabuk ile zayıf bir şekilde pertüblenerek dış alanlardan korunur. Absorpsiyon/emisyon spektrumuna ait Şekil 2.1’de bu radyal uzantıya sahip iki elektronik kabuğun atomik doğası açıklanmaktadır. Nadir toprak elementlerinin katı hal özelliklerinin tanımlanmasında nadir toprak elementlerin de bulunan serbest iyonların dalga fonksiyonları da önemli bir etkidir [26,27].



Şekil 2.1: 4f, 5s, 5p ve 6s enerji seviyelerine ait radyal dalga fonksiyonu (Gd+ için verilen örnek bir hesaplamadır).

2.1.1 Holmiyum (Ho)

Holmiyum “Ho” sembolü ile gösterilip periyodik tabloda lantanit serisinde yer alan kimyasal bir elementtir. Oda sıcaklığında güçlü paramanyetik ve lüminesans özelliğe sahiptir [2,11].

Tuzları açık sarı renginde olup, görünür ışıktan mor ötesi ışığa kadar ve yakın kızıl ötesi bölgelerinde karakteristik keskin soğurma spektral bantlarına sahiptir. Atom numarası 67 olan Holmiyum’un, Ho^{3+} iyonu halinde 4f orbitalinde 11 elektronu bulunur. Ho^{3+} iyonu için elektronik konfigürasyon eşitlik (2.1)’de gösterilmiştir.



Paramanyetizma

Maddelerde manyetizmayı atomik düzeyde yüklü parçacıkların (elektronların) hareketleri oluşturmaktadır. Bunlar elektronun spin hareketi ve elektronun atom çekirdeğinin etrafında dönmesi yani yörüngesel hareketidir.

Bir malzemenin manyetik özelliğini sahip olduğu manyetik dipol momentlerin büyüklüğü belirler. Paramanyetik maddeler düşük bir manyetik doygunluğa (süperparamanyetizmaya göre) sahiptir. Bu doygunluk, sürekli manyetik dipol moment atomlarından veya iyonlarından dolaydır. Bu momentler birbirleriyle zayıf etkileşimde bulunurlar ve manyetik alan içerisinde olmadıkları durumda gelişmiş güzel yönelim gösterirler [28].

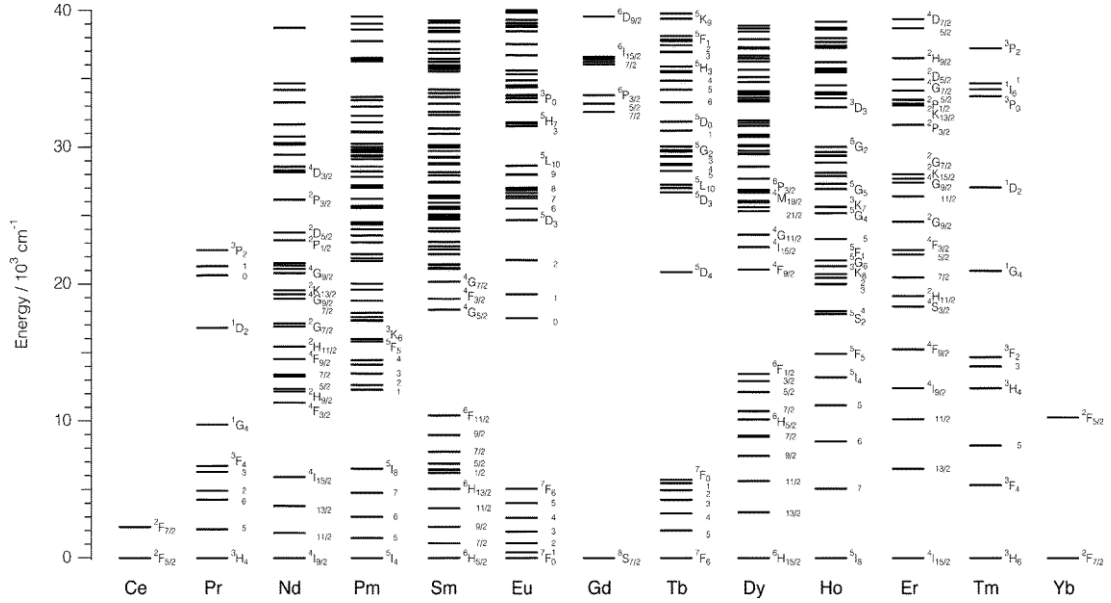
Nadir toprak elementlerinde eşleşmemiş elektronlar 4f orbitalinde bulunur. 4f orbitali çekirdeğe çok yakındır. 5s ve 5p orbitalleri doludur ve çekirdeğe uzaktır. 4f elektronlarına sahip nadir toprak elementleri atom içerisinde gömülmüş olup, 5s ve 5p kabukları tarafından korunmuştur (bkz. Şekil 2.1). Nadir toprak elementlerinin manyetik momentleri hem orbital hem de spin açısal momentumundan gelir. Bu elementlerin daha büyük paramanyetik tepkileri vardır. Bunun sebebi 4f ve 5s elektronlarının çekirdekten farklı mesafelerde bulunmasıdır [29].

Lüminesans

Lüminesans çeşitli fiziksel etkiler ile oda sıcaklığında ışığın yayımlanması anlamına gelmektedir. Lüminesans maddelerin elektronları, enerji ile uyarılır ve bu uyarılan elektronlar ışık olarak dışarıya verilir. Işık, ultraviyole (UV), görünür bölge ve kızılötesi (IR) bölgedeki elektromanyetik dalgaları içermektedir. Lüminesans özellikleri incelerken floresans ve fosforesans kavramlarını da bilmek gerekir. Maddenin fosforesans özellik göstermesi için maddenin ışığa uyarımı kesildiğinde ışımının hala devam etmesi gereklidir. Floresans ise tam tersi durumla açıklanmaktadır. Floresans ve fosforesans olayları kısaca fotolüminesans terimi ile genelleştirilmiştir [30].

Lantanitler uyarılmış halden ilk hale geri dönerken emisyon uğrar. Aynı iyonlara sahip olmasına rağmen 4f elektronuna sahip olmayan Sc^{+3} , Y^{+3} , La^{+3} nadir toprak elementleri emisyon göstermezler. Yani diyebiliriz ki lantanitlerin optik

özelliği 4f kabuğunda bulunan elektronların emisyonudur. Laporte seçim kuralına göre f-f enerji geçişleri yasaklı geçişlerdir. Nadir toprak serisinde elementlerin elektronik konfigürasyonları, kristal yapıları ve yüzey yapıları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu sebeple dikkate alınmalıdır [31]. Lantanit iyonlarına ait enerji seviyesi diyagramları Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Lanthanit iyonlarının enerji seviye diyagramları.

Holmiyum 448 nm’de 5G_6 , 535 nm’de 5F_4 , 639 nm’de 5F_5 , 900 nm ile 1300 nm arasında ve 1152 nm’de 5I_6 geçişlerine karşılık gelen transmisyon spektrumuna sahiptir [20]. Ayrıca 590 nm ($^5S_2, ^4F_4 \rightarrow ^5I_8$) ve 650 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) geçişlerine katkı sağlarken NIR bölgede ise 750 nm ($^5I_4 \rightarrow ^5I_8$) ve 800 nm ($^5I_4 \rightarrow ^5I_8$) geçişlerine katkı sağlayabilir.

2.2 Holmiyum Ortovanadat (HoVO₄)

2.2.1 Vanadat Grupları

Periyodik tabloda 5B grubunda yer alan vanadyum ‘V’ simgesi ile gösterilir. Bileşik oluştururken birçok özellikleri ile fosfora (P) benzemektedir. Oksijen ile birleştiğinde ‘vanadat’ ($V_xO_y^{-z}$) iyonlarını oluşturur. Vanadat iyonlarının oluşturduğu

bileşikler lüminesans özellik gösterirler. Farklı pH değerlerinde farklı kristal yapılarına sahiptir. Bu yapıların bir kısmı Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Farklı pH gruplarına ait vanadat iyonları ve kristal yapıları.

Vanadat iyonları	Kristal yapı
VO_4^{3-}	tetrahedral
$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	tetrahedral (köşeli)
$\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$	tetrahedral (köşeli, halkalı)
$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	tetrahedral (köşeli)
$\text{V}_5\text{O}_{14}^{3-}$	tetrahedral (kenarlı, köşeli)
$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	oktahedral (kenarlı, köşeli)

Vanadyum pH 9-12 arasında HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$; pH 4-9 arasında H_2VO_4^- , $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$, pH 2-4 arasında H_3VO_4 , $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$; pH’13 de ise VO_4^{3-} iyonlarına dönüşür.

2.2.2 HoVO_4 Nanoparçacıklarının Sentezi

HoVO_4 nanoparçacıkları literatürde çeşitli yöntemler ile sentezlenmiştir. Bu yöntemler ultrasonik irradasyon, hidrotermal sentez ve nitrat metodudur. Çalışma grubumuz tarafından ise ilk defa HoVO_4 nanoparçacıkları ortak çöktürme yöntemi ile basit ve ekonomik bir şekilde sentezlenmiştir .

Hidrotermal Sentez

Hidrotermal sentez için literatürde birçok farklı tanım yapılmış ve farklı teknikler geliştirilmiştir. Genel olarak bu yöntemi kapalı bir sistemde meydana gelen sıcaklık ve basınç için kesin bir alt limit olmayan sulu çözücüler veya mineralleştiricilerin bulunduğu heterojen bir reaksiyon olarak tanımlayabiliriz [32,33]. Normal şartlarda çözünmeyen maddeler, bu yöntemde yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılarak çözülür.

Mahapatra vd. [3] hidrotermal yöntem ile lantanit ortovanadat nanoparçakları sentezi yapmıştır. Ayrıntılı bilgiler içermeyen bu deneysel çalışmada çözelti pH'ı 12 ile 13 arasında tutulmuştur. Sentez için vanadyum kaynağı olarak V_2O_5 veya $NaVO_3$ kullanımı önerilmiştir. Ayrıca oksitler, sülfatlar, florürler veya nitrat formlarının kullanılabilmesi söylenilmiştir. V_2O_5 veya $NaVO_3$ 1M'lık NaOH çözeltisi içerisinde çözülerek süspansiyon elde edilmiştir. Tüm kimyasallar teflon ile kaplanmış reaktöre aktarılıp 48-72 saat 180 °C'deki etüvde bekletilerek sentez gerçekleştirilmiştir.

Liu vd. [4] $HoVO_4$ nanoparçacıklarının sentezi için oleik asit destekli hidrotermal yöntem geliştirmiştir. Bu yöntem kolloidal nadir toprak ortovanadat ($LnVO_4$) nanokristaller hazırlamak için basit bir yöntem olmuştur. Sentezlenen nanokristallerin çoğunun morfolojisi birbirine benzerlik göstermiştir. Bu sentezde NaOH ve NH_4VO_3 kimyasalları sulu çözeltiye eklenerek Na_3VO_4 çözeltisi elde edilmiştir. Ardından oleik asit ve etanol ile karıştırılmış solüsyon güçlü karıştırma sırasında bu sulu çözeltiye ilave edilmiştir. Oleik asit miktarının bir kısmı NaOH ile reaksiyona girmiş ve sodyum oleat oluşmuştur. Ardından bu karışıma $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ sulu çözeltisi ilave edilerek biraz karıştırıldıktan sonra otoklav içerisine eklenmiş ve 140 °C'de 8 saat süre ile bekletilip teflon kalıba aktarılmıştır.

Ultrasonik irradyasyon (sonokimyasal metod)

Sonokimya, ultrases dalgaları ile ilişkilendirilebilir. Termokimya (ısı) ve piezokimya (basınç) gibi sıvı bir ortam varlığında çok kısa sürede ortama çok fazla ısı enerjisi verilir. Bu yöntemde ortam sıcaklığı, dış basınç, çözücünün yüzey gerilimi ve ortam gazı gibi bazı parametrelere dikkat edilmelidir. Sonik sistemler hazırlanırken çoğunlukla ultrasonik banyo veya prop tipi piezoelektrik transdüserler kullanılır. Bunlar ultrasonik irradyasyon için daldırılmalı ultrasonik sistemlerdir. En basit sonokimyasal reaktörlerden olan ultrasonik banyo tipi reaktörlerin temizleme amaçlı olarak laboratuvarlarda kullanımı yaygındır. Sonokimyasal metod biyoteknoloji uygulamaları, ilaç sektörü, polimerleşme reaksiyonları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Çoğunlukla ultrases etkilerine maruz kalan moleküller parçalanarak serbest radikaller üretirler, bu da reaksiyonun hızını arttırır [34,35].

Lantanit ortovanadat nanoparçacıkları, $Ln(NO_3)_3$ ve NH_4VO_3 sulu çözeltisinden kolay bir şekilde herhangi bir sürfaktan kullanmadan ultrasonik

irradiasyon yolu ile sentezlenebilmiştir. Bu çalışmada $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisi, (Ln_2O_3) lantanit oksitlerin seyreltilmiş nitrik asit çözeltisinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Çözelti içerisindeki su buharlaştırılmıştır. NH_4VO_3 , HNO_3 sulu çözeltisinde çözülmüş, karıştırma altında $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisine damlatılmıştır. Hazırlanan bu yeni çözelti, reaksiyon solüsyonuna daldırılmış ve bir yüksek yoğunluklu ultrasonik prob ile oda koşullarında ultrasonik irradiasyona tabi tutulmuştur. Sonikasyon sırasında sıcaklık $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltilmiştir [1].

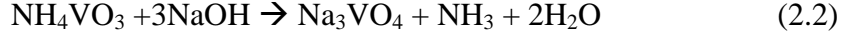
Nitrat metodu

Fang vd. [5], nadir toprak ortovanadat katalizörlerini nitrat yöntemi (-N) ile hazırlamıştır. Bu yöntem ile nadir toprak oksidi, HNO_3 çözeltisi içerisinde çözülmüş, sonrasında $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de NH_4VO_3 çözeltisine ilave edilmiştir. Oluşan çökelti karıştırılarak kuruyana kadar buharlaştırılmış ve $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca kurutulmuştur. Elde edilen katı, ince toz halinde getirilip ve $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat süreyle kalsine edilmiştir.

Ortak çöktürme yöntemi

Bu yöntemde sulu çözeltideki birden fazla iyon, ortam bazikleştirilerek çöktürülür. Ortamın pH'ı amonyum hidroksit, sodyum hidroksit, üre, dimetil oksalat gibi bazik solventlerle ayarlanmaktadır [35]. Nanoparçacıkların oluşum sürecini iyonik şiddet, karıştırma hızı, ortam sıcaklığı, pH, konsantrasyon gibi parametreler etkiler. Bu yöntem ile çok fazla ürün kısa sürede ve basit bir şekilde elde edilebilir. Bu nedenle ortak çöktürme yöntemi endüstriyel üretim için oldukça avantajlıdır.

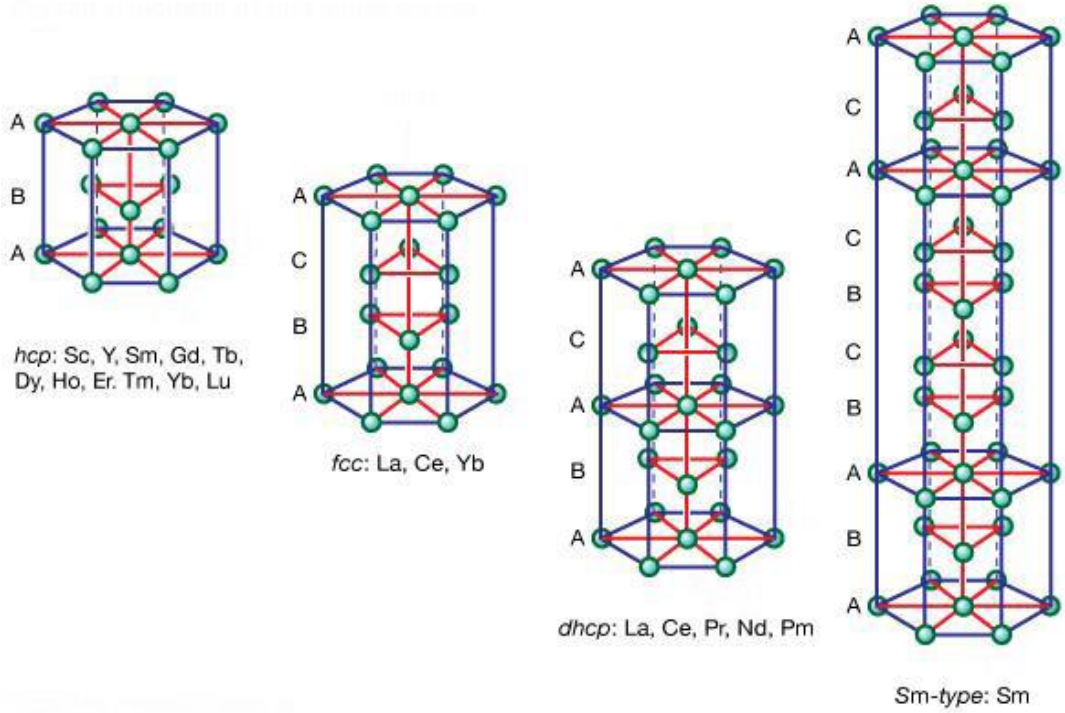
Çalışma grubumuz tarafından sentezi yapılan HoVO_4 nanoparçacıklarının sentezi oda sıcaklığında ve açık havada gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerlerinde farklı kristal yapılarına sahip olan vanadyum iyonu için pH kritik bir parametre olduğundan ortam pH'ı dikkatli bir şekilde ayarlanmalıdır (bkz. Tablo 2.2). Bu sebeple sentez sırasında ortam pH'ı 13'e ayarlanarak sentez gerçekleştirilmiştir. NaOH ve NH_4VO_3 sulu çözeltisi uygun şartlarda karıştırılarak ortovanadat çözeltisi hazırlanmış ardından holmiyum nitrat tuzu ($\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) hazırlanan ortovanadat çözeltisine belirli bir karıştırma hızında ilave edilmiştir [11]. HoVO_4 'ün oluşum reaksiyonu (2.2) ve (2.3) nolu eşitliklerde verilmiştir.



Sulu vanadat çözeltisinin pH değeri sentez için kritik öneme sahiptir. Ve dar aralıkta kontrol edilmelidir. pH yüksek olduğunda reaksiyon gerçekleşmez. Düşük pH'da ise koloidal çözeltinin rengi sarıya dönerek polivinadat türevlerini oluşturur [36].

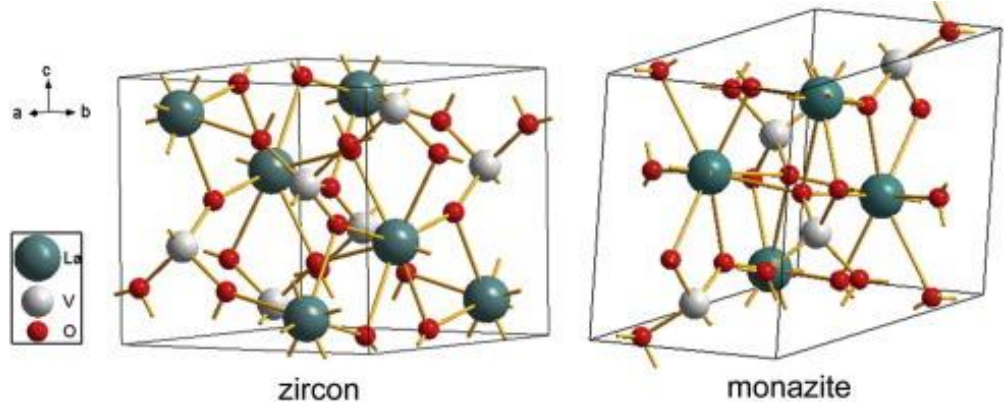
2.2.3 Kristal Yapısı

Oda sıcaklığında çoğunlukla nadir toprak elementlerinin hekzagonal (altıgen) yakın paketlenmiş (hcp) yapıda olduğu görülmektedir. Diğerlerinin çift c-eksenli hcp (dhcp) yapısında, yüz merkezli kübik (fcc), vücut merkezli kübik (bcc) ve eşkenar dörtgen (Sm tipi) yapılarında olduğu görülmektedir (bkz. Tablo: 2.1). İki boyutlu altıgen bir ızgarada üç eşit olmayan alanı A,B,C şeklinde tanımlarsak hcp yapısı ABAB, dhcp yapısı ABAC, fcc yapısı ABC ve sm-tipi yapısı ABABCBCAC şeklinde tanımlanabilir [31]. (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Hekzagonal (altıgen) kafese dayalı kristal yapılar için geleneksel birim hücreler (Lantanitlerin kristal yapıları ve birim hücreleri).

Lantanit ortovanadatlar ise monoklinik (m-) monazit türü ve tetragonal (t-) zirkon tipi olmak üzere iki polimorfda kristalleşir. Genellikle Ln^{+3} iyonları zirkon yapısının 8'i tetragonal faz, 9'u da monazit yapıli ortavanadata karşı güçlü bir eğilim gösterir. Burada yüksek oksijen koordinasyon sayısı ağır basmaktadır. Bu nedenle monozit yapısı termodinamik açıdan kararlıdır. Diğer ortovanadatlar zirkon tipinde bulunur [1,37]. Bu yapıda Ln^{+3} iyonları D_{2d} simetri ile koordinasyon ortamında bulunmaktadır. Lantanit ortovanadatlarına ait zirkon ve monazit tipli kristal yapıları Şekil 2.4'de görülmektedir.



Şekil 2.4: Lantanit ortovanadatlara ait kristal yapılar.

2.2.4 Kullanım Alanları

Lantanit parçacıkları paramanyetik ve lüminesans özellik göstermekte olup sağlık ve sanayi sektörlerinde kullanımına çok sık rastlanmaktadır. Sağlık alanında; manyetik rezonans görüntüleme (MRG), nano tıpta tedavi ve teşhis yöntemlerinde (ekonomik lüminesans lambalar, ışık yayan diyotlar), biyomedikal uygulamalarda, lazer uygulamalarında kullanılmaktadır. Sanayi alanında; televizyon ve bilgisayar ekranları, optik fiberler, optik yükseltgeçler, optik hafıza cihazlarında kullanılmaktadır [9,23,27,36,37]. Nadir toprak elementlerinin (NTE), güçlü lüminesans karakterlerinden dolayı dop edilip kullanılması oldukça yaygındır [40,41]. Tüm bunların yanında katalizör olarak da kullanımı görülmektedir [5].

Fiber Optik Teknolojisi

NTE katkılı fiberlerin entegre optik dalga klavuzları 1300 ve 1600 nm'de optik iletişim sistemlerinde zayıf sinyallerin güçlendirilmesi için kullanılmaktadır. Nadir toprak elementlerinin emisyon bandında üretilen sinyal aynı frekansta radyasyonun emisyonunu uyararak optik iletişim sinyalini yüksek kazanım, yüksek verimlilik ve düşük gürültü ile çoğaltır. Optik iletişim için bu özellikler oldukça avantajlıdır [27].

Biyomedikal teknolojide yakın IR bölgede spektrum bandlarına sahip olmasından dolayı, yapısında 'İtriyum Alüminyum Garnet'(YAG) kristali içeren Holmiyum dop edilmiş YAG lazerlerin kullanımı oldukça yaygındır.

Lazer ışınının dağılmaması ve yön verilebilme özelliği sayesinde mesafe ölçümlerinde ve fiber optik teknolojisinde lazerlerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu özellik sayesinde düşük kayıp, yüksek enerji nakli gerçekleştirilmektedir [42]. Buna bağlı olarak tıpta lazer uygulaması ile birçok alternatif ürün geliştirilmiştir. Bunların başında gaz lazerler, kristal lazerler, yarı iletken lazerler gelmektedir [43]. Tıpta kullanılan bazı lazer çeşitleri ve dalga boyları Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Tıpta kullanılan lazerler ve dalga boyları.

Lazer	Dalga Boyu
Argon	488 nm-514,5 nm(mavi-yeşil)
Helyum-Neon	632,8 nm (kırmızı)
Kripton	647,1 nm (kırmızı)
Neodmiyum: Ytrium Alüminyum Garnet	1064 nm (yakın kızılötesi)
Potasyum-Titanil-Fosfat	532 nm (yeşil),
CO ₂	10,6 nm (uzak kızılötesi)
Boya	400-700 nm (görünen renkler)
Diyot	800 nm civarı (çok yakın kızılötesi)
Holmiyum: Ytrium Alüminyum Garnet	2100 nm (orta kızılötesi)
Erbiyum: Ytrium Alüminyum Garnet	2940 nm (orta kızılötesi)
Excimer	193 nm, 248 nm, 308 nm, 350 nm (morötesi)

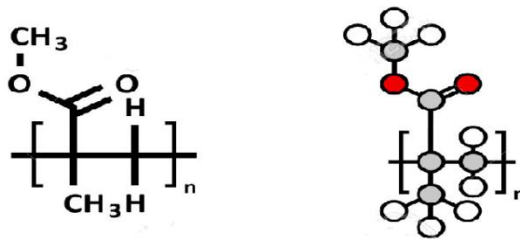
Holmium: Yttrium-Aluminum-Garnet (Ho:YAG) Lazer ve Neodymium: Yttrium-Aluminum-Garnet (Nd:YAG) Lazer’ler özellikle ürolojik cerrahide sıklıkla kullanılırlar. YAG kristali kısaltması Yttrium Alüminyum Garnet (Y₃Al₅O₁₂) adıyla bilinmektedir. Son yıllarda YAG kristaline dopant madde olarak neodyum yerine holmiyum veya erbiyum konulup farklı dalga boylarında lazerler elde edilmiştir [44]. Bu lazerler suyun absorpsiyon tepe noktasına (1910 nm) çok yakın olup dokuda ve taş kırma işlemlerinde kullanılabilir [45].

Bağışıklık sistemine bağlı rahatsızlıklar

Lantanitlerin hücresel fonksiyonlar üzerinde önleyici etkileri olduğu görüşleri vardır. Bu konuda ortaya konmuş bazı çelişkili varsayımlar devam etmektedir. Fakat lenfosit aktivasyonunu, nötrofil kemotaksisini ve agregasyonunu, Kupffer hücre aktivitesini, mast hücrelerinden histamin salınımını, serotoninin indüklediği vasküler geçirgenliğin azaltılmasını ve karrajenin neden olduğu iltihaplanmayı azalttığı yapılan araştırmalarda bildirilmiştir [22]. Buna bağlı olarak lantanitlerin düşük dozlarda bağışıklık sistemine bağlı bazı rahatsızlıkları olumlu yönde etkilediği görüşü savunulabilir.

2.3 Poli (Metil Metakrilat)

Poli (metil metakrilat) (PMMA) hidrofobik, doğrusal yapıya sahip bir polimerdir. Metil metakrilat monomerinden çeşitli polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenir. Yüksek saydamlıkta ve çizilmeye karşı dayanıklı termoplastik bir polimer olması nedeniyle cama göre alternatif malzeme olarak tercih edilir. Aynı zamanda UV direnci ve hava etkisiyle aşınmaya karşı gösterdiği direnç ile polikarbonat (PC)'a alternatif olarak kullanılmaktadır. Genellikle akrilik cam, pleksiglas, perpeks, akrilat, lucite ve çeşitli ticari isimler ile bilinir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 95-125 °C arasındadır. Şekil 2.5'de kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.5: PMMA'nın kimyasal yapısı.

PMMA mekanik ve kimyasal özelliklerinden dolayı en çok kullanılan polimerlerden biridir. Uçak camları, aydınlatma, mimari ve ulaşım gibi sektörlerin

yanında biyouyumlu olması yönüyle tıbbi malzemelerin yapımında, protezlerde, gıda işlemlerinde, lamba ve merceklerde kullanılmaktadır [16].

PMMA kolay sentezlenmesi, ekonomik olması, yüksek optik saydamlığa sahip olması ve sert hava koşullarına karşı dayanımı sebebiyle iyi bir polimer optik fiber (POF) malzemesidir. Fakat IR bölgesinde yüksek zayıflama seviyeleri gösterir. Yüksek absorpsiyon kayıplarının başlıca nedeni germe (ν) ve eğilme titreşimlerine bağlı C-H bağ emilimidir [46]. Yüksek optik zayıflamanın yanı sıra PMMA'nın diğer bir dezavantajlı durumu su emme kapasitesinin yüksek olmasıdır [47]. Bu durumlar PMMA'nın optik performansının düşmesine neden olur. Bu kusurlardan dolayı saçılmalar olabilir.

2.3.1 PMMA'nın Optik Veri Transferinde Kullanımı

Polimer optik fiber (POF)

Optik fiber teknolojisinde cam ve plastik olmak üzere iki tip malzeme kullanılmaktadır. Plastik malzeme olarak genelde PMMA tercih edilmektedir. Fakat PMMA'nın uzun mesafelerdeki ışık iletiminde zayıflamalar görülmektedir. Bu da PMMA'nın kısa mesafelerde kullanımı ile sınırlı kalmasına yol açar. Ayrıca bu durum fiber optik teknolojisinde uzun mesafelerde cam fiberlerin kullanımının yaygınlaşmasına neden olmuştur. Plastik fiberlerde ışığın cam fiberlere göre yaklaşık olarak 100 ile 1000 kat arasında zayıfladığı tespit edilmiştir.

PMMA'nın zayıflama seviyeleri 570 nm'de 50-80 dB/km ve 660 nm'de 100-200 dB/km'dir. Ayrıca veri iletişiminin dalga boyu aralığındaki zayıflama değeri çok yüksektir (105 dB / km) [48]. Bu zayıflama genel olarak bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik etmenlere bağlıdır. IR ve UV yutması ile OH⁻ (nem) yutması bu kayıpların nedenleri arasındadır.

Optik fiber teknolojisinde optik iletişim, üç farklı dalga boyu kullanılarak yapılmaktadır. Optik fiberlerin ilk kullanılmaya başlandığı zamanlarda (1966) 850 nm (1. Optik pencere)'lik ışık dalga boyu kullanılmıştır. Sonrasında 1975 yılında 1310 nm (2. Optik pencere)'lik ışık dalga boyu kullanılmaya başlamıştır. 1987 yılına gelindiğinde ışık dalga boyu 1550 nm (3. Optik pencere) olan ışık kullanılmaya

başlamış, optik iletim için 3. Optik pencerenin ağırlıklı olarak kullanımı yaygınlaşmıştır. 3. optik pencerenin kullanımının yaygınlaşma sebebinin temel nedeni kilometre başına düşen ışığın kayıplarının minimum olmasıdır. Hesapsal verilere göre 1. Optik pencerede 20 dB/km daha sonra 4 dB/km , 2. Optik pencerede 0.40-0.36 dB/km ve 3. Optik pencerede 0.22-0.15 dB/km zayıflamıştır.

Veri iletişimde yaklaşık 1000 dB/km'de POF kayıpları meydana gelmektedir. Geliştirilmiş üretim yöntemleri ile bu kayıplar 650 nm'de 150 dB/km'ye ulaşılmıştır. Buna kıyasla silis elyafları telekomünikasyon dalga boylarında (1300/1550 nm) 1 dB/km'nin altındaki zayıflama seviyelerine ulaşmaktadır. PMMA'nın standart telekomünikasyon dalga boylarında (1500 nm'de 104-105 dB/km) meydana gelen zayıflama nedeniyle POF en çok kullanılan zayıflama pencerelerinde (560-650 nm) kullanılmıştır. Halen kısa mesafeli veri iletişim ağında 650 nm'de PMMA-POF zayıflama seviyelerinin en düşük olduğu alternatifler kullanılmaktadır. Günümüzdeki otomobiller POF veri yolu ile donatılmıştır [49]. Plastik fiberlerde ışığın cam fiberlere göre yaklaşık olarak 100 ile 1000 kat arasında zayıfladığı tespit edilmiştir.

2.3.2 PMMA'nın Sentez Yöntemleri

2.3.2.1 Emülsiyon Polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu suda çözünmeyen monomerin emülsiyon yapıcı ajanlar yardımıyla emülsiyon halinde yayılarak polimerleştirilmesi esasına dayanır. Bu polimerizasyon sistemi emülsiyon ortamını (dispersiyon fazı) sağlayıcı su, su içinde kısmen çözünen bir monomer, suda iyi çözünen bir başlatıcı ve emülgatör'den (emülsiyon yapıcı bir madde) oluşmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonu başladığı ortamdaki bileşenlerin varlığı ve fiziksel olarak davranışlarına bağlı olarak üç grupta incelenir. Bunlar şu şekildedir: Klasik emülsiyon polimerizasyonu, ters emülsiyon polimerizasyonu ve emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonudur.

2.3.2.2 Klasik Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonu, sulu çözeltilerdeki bir monomer veya monomer karışımının emülgatör varlığında serbest radikal zincir polimerizasyonu ile polimerleşmesidir. Bu polimerleşme reaksiyonu ile elde edilen ürün **lateks** olarak adlandırılır.

Emülgatörler (Surfaktan)

Teknik olarak 'amfibiller' olarak bilinen emülgatörler kimyasal bileşikler sınıfında yer alır. Polar (dipol veya yüklü grup) ve apolar (hidrokarbon veya haloalkan zinciri) olmak üzere molekülünde iki farklı uç vardır. Bu uçlar iki faz arasındaki yüzey gerilimini azaltırlar. Emülsiyon yapıcı yüzey aktif bir maddedir ve hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Bu maddelerin bir kısmı misel denilen küçük kolloidal tanecikler oluştururlar, bir kısmı ise suda moleküler halde çözünüp çözelti içerisinde dinamik bir denge oluştururlar. Miseli oluşturan moleküllerin hidrokarbon ve iyonik iki ucu bulunmaktadır. Hidrokarbon uç miselin içinde, iyonik uçlar ise suya doğru yönelim gösterirler.

2.3.2.3 Ters Emülsiyon Polimerizasyonu

Ters emülsiyon polimerizasyonu, bir emülgatör varlığında hidrofilik monomerlerin sulu çözeltisinin yağ bazlı bir ortamda emülsiyon edilmesi ile hazırlanır. Yöntemde suda yada yağda çözünebilir başlatıcılar kullanılabilir. Yağ fazında emülgatörlerin oluşturduğu miseller, sudaki yapılarının tersidir. Apolar kısımlar dışarıda, polar kısımları içeride olacak şekilde düzenlenen *ters misellerin* içerisinde polimerizasyon ilerler ve polimerik boncuklar meydana gelir.

2.3.2.4 Emülgatörsüz Emülsiyon Polimerizasyonu

Klasik emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan emülgatör burada kullanılmaz. Sistem kendi emülgatörünü zaman içinde monomerlerin polimerleşmesi ile oluşan oligomerik türler sayesinde üretir. Bu nedenle klasik emülsiyon polimerizasyonuna göre, bu yöntemde polimerik boncukların oluşumu daha yavaştır. Ayrıca emülgatör olmadığı için yüzey yükü sadece monomer ve başlatıcıdan

geldiğinden, boncuklar klasik emülsiyon polimerizasyonuna göre büyüktür. Elde edilen lateksler monodispers, temiz yüzeyle ve tanecik yüzeyinin kimyasal yapısı ve yükü ile kararlı haldedir. Yöntem ile saf PMMA boncukları elde edilebildiğinden, boncuklardan emülgatörü uzaklaştırma sıkıntısı yoktur, elde edilen lateksler temizdir.

Lantanit-PMMA Nanokompozitleri

Nanokompozitler; organik polimer, metal veya seramik matris materyallerin içerisine nano veya moleküler boyutlu parçacıkların karıştırılması ile meydana gelir. Nanoparçacıkların matris içerisine eklenmesi ile mevcut malzemenin mekanik, elektriksel, manyetik ve optik gibi birçok özelliğini değiştirir. Nanokompozitler oluşturulurken en önemli etkenlerden bir tanesi sentez yöntemlerinin doğru seçilmesidir.

Bir nanokompozitin özelliği, inorganik ve polimer matris arasındaki arayüzey davranışlarından etkilenir. İnorganik nanoparçacıklar ile polimer matrisi arasında oluşturulabilen güçlü bir ara yüzey etkileşimi, yeni malzemenin farklı ve beklenmedik özelliklere sahip olmasını sağlayabilir [16].

Sentez Teknikleri

Nanoparçacıklar genellikle şeffaf polimerler için katkı maddesi olarak kullanılabilir. Nanokompozitlerin hazırlanması için en uygun yöntemlerden bir tanesi in situ (yerinde polimerizasyon) polimerizasyonudur [14]. Daha önce farklı yöntemlerle lantanit-PMMA nanokompozitleri yapılmıştır [13-17]. HoVO_4 nanoparçacıkları kullanılarak PMMA- HoVO_4 nanokompozitleri in situ polimerizasyonu ile ilk defa bu çalışma ile sentezlenmiştir.

Nanokompozitlerin sentezi, PMMA'nın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu sırasında HoVO_4 nanoparçacıklarının polimerizasyon içerisine belirli oranlarda ve zaman aralıklarında ilave edilmesi ile yapılmıştır.

Uygulama Alanları

Nanoparçacıkların PMMA matrisinin içerisine dahil edilmesi özellikle optik uygulamalar için oldukça önemlidir. Nanoparçacıkların polimer içerisinde homojen

bir şekilde dağılması ile yüksek şeffaflığa sahip hafif, optik nanokompozit malzeme oluşturulur [13].

PMMA iletişim sınıfı polimer fiber optiklerin çekirdeğini oluşturmak için yaygın olarak kullanılan ve polimer optoelektronik cihazlar ve entegre dalga kılavuzları için alt tabaka olarak kullanılan ucuz bir polimerdir [50]. Genellikle PMMA gibi POF malzemelerin ışığa duyarlılığı yüksektir. Bu da POF optik ağında belirli süre sonunda ışık kayıplarına yol açar [51].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Holmiyum Nitrat ($\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Analitik saflıkta olup Merck şirketinden tedarik edilmiştir.

Amonyum Metavanadat (NH_4VO_3): Analitik saflıkta olup Merck şirketinden tedarik edilmiştir.

Metil metakrilat (MMA): Polimerizasyon için gerekli olan metil metakrilat %99'un üzerinde saflıkta olup Merck (Merck800590) şirketinden tedarik edilmiştir. İnhibitörü uzaklaştırmak için metil metakrilat %5'lik NaOH çözeltisi ile üç defa yıkanmıştır. Baz ortamında yıkaması yapılan metil metakrilatı baz ortamından uzaklaştırmak için 3 defa deiyonize su ile yıkanmıştır. Monomer içerisindeki suyu uzaklaştırmak için ise bol miktarda susuz Na_2SO_4 ilave edilmiştir. Dibe çöküp katılan Na_2SO_4 üzerindeki berrak metil metakrilat temiz ve kuru bir balona alınarak buzdolabında saklanmıştır.

Potasyum persülfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$): Polimerizasyonu başlatıcı potasyum persülfat Merck (Merck105090) şirketinden alınmış olup saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

Azot Gazı: Azot gazı reaksiyon ortamına saflaştırma yapılmadan gönderilmiştir.

Sodyum sülfat (Na_2SO_4): Monomerin saflaştırılmasında kullanılan sodyum sülfat analitik saflıkta Merck (Merck-106647) şirketinden alınarak kullanılmıştır.

Hidrokinon: Reaksiyon verimlerinin belirlenmesinde kullanılan hidrokinon Merck şirketinden alınmış olup, saflaştırılmadan kullanılmıştır.

Sodyum hidroksit (NaOH): Analitik saflıkta olup Merck (Merck-106467) şirketinden tedarik edilmiştir.

3.2 Deneylerin Yapılışı

3.2.1 HoVO₄ Nanoparçacıklarının Sentezi

Holmiyum ortovanadat (HoVO₄) nanoparçacıkları ortak çöktürme yöntemi ile oldukça kolay bir şekilde sentezlenmiştir. 0.480 g NaOH 20 ml'lik deiyonize su içerisinde çözülüp üzerine 0.468 g NH₄VO₃ eklenmiştir. Normalde amonyum metavanadat oda sıcaklığında az çözünen bir tuzdur. pH 13'ün üzerine çıkarılarak metavanadat iyonları ortovanadat iyonlarına dönüştürülmüş ve bu şekilde daha çok çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen ortovanadat çözeltisi 100 ml'lik bir reaksiyon balonuna aktarılmıştır. Ayrı bir beherde uygun stokiyometrik orandaki 1,764 g Holmiyum nitrat tuzu (Ho(NO₃)₃.5H₂O) 20 ml saf su içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti reaksiyon balonu içerisindeki ortovanadat çözeltisine 2000 rpm'lik karıştırma hızında hızlı bir şekilde ilave edilmiştir.

Nanoparçacık sentezi için kurulan reaksiyon sistemi, reaksiyon ortamının karıştırılmasında kullanılan mekanik karıştırıcıya, 100 ml'lik tek boyunlu cam balon cam bir karıştırıcı ile monte edilerek oluşturulmuştur. Reaksiyon sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: HoVO₄ nanoparçacıklarının sentezinde kullanılan reaksiyon sistemi.

3.2.1.1 HoVO₄ Nanoparçacıklarının Kararlı Sulu Dispersiyonlarının Hazırlanması

Ortak çöktürme yöntemi ile sentezlenen HoVO₄ nanoparçacıkları reaksiyon balonundan alınmış ve etanol ile yıkanıp santrifüj cihazı ile 3 kez 5 dakika 5000 rpm’de çöktürülmüştür. Ardından 1 kere deiyonize su ile yıkanıp tekrar aynı işlemler uygulanarak HoVO₄ nanoparçacıkları safsızlıklardan giderilmiştir. Ardından üzerine 500 ml deiyonize su ilave edilerek kararlı sulu dispersiyon hazırlanmıştır (Şekil 3.2). Böylece PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerinin sentezi için gerekli olan HoVO₄ nanoparçacıklarının kararlı sulu dispersiyonları deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. En son çözeltinin pH’ı 9.68 ölçülmüştür. Hazırlanan dispersiyon haftalarca çökmeden kalabilmiştir. Karakterizasyonlarda kullanmak için üzerinden bir miktar alınıp 70 °C’de 5 saat süreyle etüvde kurutulup, toz hali elde edilmiştir.



Şekil 3.2: HoVO₄ nanoparçacıklarının kararlı sulu dispersiyonu.

Ayrıca 500 ml’ye seyreltilmiş olan çözeltinin içerisindeki HoVO₄’ün gram cinsinden miktarını belirlemek için sulu çözeltinin içerisinde 20 ml kadar pipet yardımı ile çekilip darası alınmış beherin içine konulmuştur. Ardından 70 °C’de yaklaşık 5 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Elde edilen 20 ml HoVO₄ toz numunesinin tartım sonucu 35 mg (0,035 g) bulunmuştur. 500 ml’lik sulu çözelti içerisindeki HoVO₄ miktarı ise 875 mg (0,875 g) olarak hesaplanmıştır. Böylece HoVO₄ nanoparçacıklarının kolloidal çözelti içerisindeki derişimi **1750 ppm**’dir.

3.2.2 PMMA-HoVO₄ Ortovanadat Nanokompozitlerinin Sentezi

3.2.2.1 Yerinde Polimerizasyon (In situ) Yöntemiyle Sentezi

PMMA-HoVO₄ nanokompozitleri metil metakrilatın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu için işlem basamakları şu şekildedir;

-Deneye başlamadan önce termometre sıcaklığının 70 °C göstermesine dikkat edilmiştir.

-Deney sırasında sıcaklığı 70 °C'de sabitlemek için termostat kullanılmıştır.

-Reaktör içindeki suyun ısınması beklenirken bir yandan sistemden azot gazı geçirilmiş, sentez boyunca da ara verilmeden azot gazı geçişi devam etmiştir.

-İstenilen sıcaklığa ulaşıncaya belirlenen miktarda monomer (metil metakrilat) reaktöre konmuştur.

-Reaktöre metil metakrilat konulmasıyla birlikte sıcaklık düşüşü gerçekleştiği için reaktörün tekrar dengeye ulaşması beklenmiştir.

-Bazı deneylerde HoVO₄ dispersiyonu polimerizasyon başlamadan, bazılarında ise başladıktan sonra ilave edilmiştir.

-Polimerizasyonun başlatıcısı olarak seçilen potasyum persülfat 30 ml deiyonize suda çözülüp reaktöre ilave edilmiş. Ardından tekrar 10 ml deiyonize su ile yıkanarak kap çeperlerinde kalan kalıntıların reaktöre aktarımı sağlanmıştır.

-Başlatıcının konması ile reaksiyon başlamıştır. Yapılan her polimerizasyon için aynı adımlar izlenmiştir. Ve polimerizasyon başladığı andan itibaren reaksiyon 90 dakika boyunca devam etmiştir.

-Toplam hacim 490 ml olarak sabit tutulmuştur.

-Tüm polimerizasyonlar manyetik karıştırıcı ile belirli bir karıştırma hızında yapılmış olup HoVO₄ nanoparçacıklarının bu manyetik alandan etkilenmediği düşünülmüştür.

-Bazı deneylerden polimerizasyon ortamından çeşitli zaman aralıklarında 5'er ml numuneler alınıp içinde hidrokinon bulunan beherlere konularak tartılmıştır.

Polimerizasyon için kurulan reaktör sistemi ise şu şekildedir: Polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi için kullanılan ve 500 ml'lik üç girişli reaktöre, inert bir atmosfer ortamı sağlamak amacıyla azot girişi, azot gazının dışarı atılırken su ve monomerlerin buharlaşmasını önleyecek bir soğutucu, sistemin sıcaklığının ölçülebilmesi için 0.1 °C hassaslığında termometre ve reaksiyon ortamında karışmayı sağlamak için manyetik balık yerleştirilmiştir. Aynı zamanda azot gazının geçişini izlemek için reaktöre bağlı soğutucunun ucu, içinde bir miktar su bulunan kaba, kauçuk hortum kullanarak yerleştirilmiştir.



Şekil 3.3: Polimerizasyon için kullanılan reaktör sistemi.

Sentezlenen latekslerin sentez şartları Tablo 3.1'de toplanmıştır.

Tablo 3.1: Emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyonu ile yapılan nanokompozitlerin sentez reçeteleri.

Ç.NO	Çalışma Zamanı (dk)	Sıcaklık (°C)	MMA (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	HoVO ₄ (ml)	Eklenme Zamanı (dk)	Toplam Hacim (ml)
1	90	70	9.4	0.2576	-	-	490
2	90	70	9.4	0.2576	140	0	490
3	90	70	9.4	0.2576	140	2-3	490
4	90	70	9.4	0.5152	140	0	490

Reaksiyon sisteminin kurulmasında ve polimerizasyon reçetelerinin oluşturulmasında Seda Beyaz'ın doktora tezinden [28] faydalanılmıştır.

3.2.2.2 Karıştırma (Blending) Yöntemiyle Sentezi

Blending adı verilen yöntem ayrı ayrı sentezi yapılan numunelerin 1:1 (ml) oranında karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. İşlem basamakları şu şekildedir:

-HoVO₄ nanoparçacıklarının sulu dispersiyonu ve 1 nolu çalışmadaki sentez reçetesine bağlı kalarak sentezlenen PMMA lateksinden 5'er ml numuneler çekilip bir beherin içine konulmuştur (bkz. Tablo 3.1).

- Manyetik karıştırıcıda 15 dk manyetik bar yardımı ile oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

3.2.2.3 Dönüşüm Eğrilerinin ve Reaksiyon Verimlerinin Bulunması

Bulunan dönüşüm eğrileri ve reaksiyon verimlerinin değerleri 1 ve 2 nolu çalışmaları kapsamaktadır (bkz Tablo 3.1). Bu çalışma numaraları ile sentezlenen latekslerin dönüşüm eğrileri ve reaksiyon verimleri diğer çalışma numaraları için referans kabul edilmiştir.

Polimerizasyon sırasında belirli zaman aralıklarında hidrokinoon içeren behere alınan 5 ml'lik numunenin suyu 70 °C'de etüvde uçurulmuştur. Beher tekrar tartılarak beherin içinde bulunan katı miktar belirlenmiştir. Reaksiyon verimi aşağıdaki denklemlerden hesaplanmıştır.

Reaktörden alınan numune miktarı eşitlik (3.1)'de verilen denklem yardımı ile hesaplanmıştır.

$$m_N = m_{N,B} - m_{B,B} \quad (3.1)$$

olup m_N , alınan numune miktarı; $m_{B,B}$, boş beherin kütlesi; $m_{N,B}$, boş beher ve reaktörden alınan numunenin toplam kütlesidir.

Monomer-Başlatıcı-Su Sistemi

Oluşan polimer miktarı;

$$m_P = m_{B,B+P} - m_{B,B} \quad (3.2)$$

olup buradaki P indisi polimeri simgeler.

Alınan numune içinde oluşacak polimer miktarı, monomerin kütlesi ve katılan başlatıcı kütlelerinin toplamıdır. Bu sebeple beher içinde bulunabilecek maksimum polimer miktarı eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$m_{MaxP} = \left(\frac{M_M + M_B}{M_M + M_{Su} + M_B} \right) \times M_N \quad (3.3)$$

Burada M harfi ile gösterilen büyüklükler reaktöre konulan maddelerin toplam kütlelerini gösterir. M_M reaktöre konulan toplam monomer kütlelerini; M_B , reaktöre konulan toplam başlatıcı kütlelerini; M_{Su} reaktöre konulan toplam su kütlelerini göstermektedir.

Buradan yüzde dönüşüm için;

$$\%Verim = \left(\frac{m_P}{m_{MaxP}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

eşitliği yazılabilir.

Monomer-Başlatıcı-HoVO₄-Su Sistemi

Ortama sulu HoVO₄ nanoparçacıkları eklendiğinde yukarıdaki hesaplamaları tekrar düzenlemek gerekir. Bu tip hesaplamalar için beher içinde bulunabilecek maksimum polimer miktarı için eşitlik (3.5);

$$m_{MaxP} = m_N \left(\frac{M_M + M_B + M_{HoVO_4}}{M_M + M_{Su} + M_B + M_{HoVO_4 \text{ sivi}}} \right) - m_N \left(\frac{M_{HoVO_4}}{M_M + M_{Su} + M_B + M_{HoVO_4 \text{ sivi}}} \right) \quad (3.5)$$

şeklinde olacaktır. Bu eşitlikte ilk terim alınan numune içindeki HoVO₄ ve polimerin kütlesi, ikinci terim alınan numunedeki HoVO₄ miktarını gösterir.

Alınan numunedeki polimer miktarı ;

$$m_P = m_{B.B+P} - m_{B.B} - m_N \left(\frac{M_{H_2O} V_{O_4}}{M_M + M_{Su} + M_B + M_{H_2O} V_{O_4} \text{ sivi}} \right) \quad (3.6)$$

İle hesaplanabilir. Böylece yüzde dönüşüm için;

$$\%Verim = \left(\frac{m_P}{m_{MaxP}} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

yazılabilir.

Yukarıda belirtilen eşitlikleri kullanarak belirli zaman aralıklarında 90 dakika boyunca alınan numunelerden elde edilen zaman-dönüşüm değerleri Tablo 3.2’de belirtilmiştir.

Tablo 3.2: Çalışmalarda hesaplanan zaman-dönüşüm verileri (Ç.No: 1; Saf PMMA sentezi ve Ç.No:2; Nanoparçacıkların polimerizasyona ‘sıfırıncı’ dakika ilavesi).

Çalışma No:1

t/dk	m _{B.B}	m _{N.B}	m _{B.B+P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	% Verim
2	51.6452	56.2722	51.6478	4,6270	0,0026	0,099377	2,616294
4	49.9998	54.7122	50.0200	4,7124	0,0202	0,101211	19,95823
6	49.6802	54.3327	49.7242	4,6525	0,0440	0,099925	44,03308
8	49.9548	54.5235	50.0112	4,5687	0,0564	0,098125	57,47767
10	48,0350	52,6759	48,1116	4,6409	0,0766	0,099676	76,84919
15	49,0439	53,6087	49,1331	4,5648	0,0892	0,098041	90,98207
25	50,6733	55,4275	50,7711	4,7542	0,0978	0,102109	95,77985
40	35,1070	39,7905	35,2055	4,6835	0,0985	0,100591	97,92158
60	28,8537	33,5630	28,9535	4,7093	0,0998	0,101145	98,6704
90	29,0128	33,7675	29,1137	4,7547	0,1009	0,102120	98,80542

Çalışma No:2

t/dk	m _{B,B}	m _{N,B}	m _{B,B+P}	m _N	m _P	m _{MaxP}	% Verim
5	31,2838	36,000	31,3123	4,7165	0,026127	0,10160532	25,71373
8	47,5932	52,239	47,6375	4,6458	0,041962	0,10008226	41,9276
11	49,2542	54,0005	49,311	4,7463	0,054412	0,10224729	53,21561
14	31,3392	36,101	31,4069	4,7618	0,065304	0,10258119	63,66052
17	33,9318	38,705	34,0057	4,7732	0,071498	0,10282678	69,53245
20	30,2961	35,0005	30,3724	4,7044	0,073933	0,10134465	72,95166
30	49,829	54,6685	49,9162	4,8395	0,084765	0,10425505	81,30505
45	29,4484	34,2600	29,5395	4,8116	0,088679	0,10365401	85,55256
60	32,9839	37,8183	33,0788	4,8344	0,092467	0,10414518	88,78681
90	26,7742	31,334	26,8672	4,5598	0,090705	0,0982296	92,34016

3.2.2.4 Polimerizasyonda Kullanılan HoVO₄ Nanoparçacıklarının Miktarının Belirlenmesi

Polimerizasyon sisteminde Tablo 3.1’de belirtilen sentez reçetelerine bağlı kalarak reaktöre eklenen HoVO₄ nanoparçacıklarının sulu dispersyonlarının miktarına zetapotansiyometrik ölçümler ile belirlenen yüzey yükleri incelenerek karar verilmiştir. Buna göre farklı derişimlerde HoVO₄ nanoparçacıklarının sulu solları hazırlanmıştır. Derişime bağlı olarak artan ve(ya) azalan yüzey yükü değerleri HoVO₄’ün sudaki davranışlarını belirlemede referans olmuştur. Buna bağlı izoelektrik nokta tayini yapılarak net bir sonuç elde edilmiştir.

3.3 Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon

3.3.1 HoVO₄ Nanoparçacıkları

HoVO₄ nanoparçacıklarına ait numuneler, XRD, VSM, Zetapotansiyometri, FT-IR, HRTEM gibi tekniklerle karakterize edilmiştir.

3.3.1.1 X-Işını Kırınım Cihazı (X-Ray Diffractometer, XRD)

Bu cihaz ile numune üzerine gönderilen ışınlar, her bir taneciğin kristalin yapısına bağlı olarak farklı şiddetlerde yansıtılmaktadır. Böylece kristalin yapıları belirlenmektedir. HoVO₄ nanoparçacıklarına ait toz numunelerinin kristalin ve faz çalışmaları Rigaku Rint 2200 marka Cu Ka radyasyonlu (1.54059 Å) X ışınları kırınım cihazı kullanarak 30 mA ve 40 kV de gerçekleştirilmiştir. JCPDS veri kartları kullanılarak mevcut yapı ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca piklerin yarı maksimum açı genişliğini (B değeri) bulmak için kırınım grafiği XFit programı kullanılarak fit edilmiş ve B değeri Pseudo-Voight fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. Böylece Scherrer formülü [1] (bkz eşitlik 3.8) ile kristal boyutu kabaca hesaplanmıştır.

$$D_{(XRD)} = \frac{0,94\lambda}{B(2\theta) \cos \theta} \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte λ ; X ışınları dalga boyu(0,15405 nm), $B(2\theta)$; pikin yarı maksimum genişliği, θ ; pikin açısıdır. Burada en şiddetli pikin açısı alınarak nanokristalin boyutu hesaplanmıştır [52].

3.3.1.2 Titreşimli Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)

HoVO₄ nanoparçacıklarına ait toz numunelerinin manyetik özellikleri ADE-EV9 Model VSM cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir. Mıknatıslanma ölçümleri oda sıcaklığında ± 20 kOe'lik manyetik alan uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Manyetik alan içerisindeki parçacığın manyetizasyonu birim kütle başına manyetik moment (emu/g) olarak ifade edilmiştir.

Sentezlenen HoVO₄ nanoparçacıklarının histeris eğrilerinden elde edilen verileri kullanarak mol duyarlılık(alınganlık) (χ_{mol}), numunelerin doyum manyetizasyon (M_S) değerleri ve Bohr magneton sayısı (μ_{eff}/μ_B) hesaplanmıştır.

3.3.1.3 Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi Spektroskopi (FT-IR)

FT-IR analizi ile HoVO_4 yapısını oluşturan moleküllerin bağları ve fonksiyonel grupları belirlenmiştir. FT-IR analizleri $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında 65 model Perkin Elmer FT-IR spektroskopisi ile ölçülmüştür. Ölçüm yapılırken numunelerin toz hali kullanılmıştır.

3.3.1.4 Zetapotansiyometre (Zetasizer Nano ZS)

Bu cihaz ile HoVO_4 nanoparçacıklarının sulu çözelti içerisindeki yüzey yükü dağılımları Malvern marka zetasizer Nano ZS cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Ölçüm, farklı derişimlerde hazırlanan HoVO_4 dispersiyonlarının 10 ml'lik ölçüm tüplerine pastör pipeti yardımı ile koyularak yapılmıştır. Bu sırada ölçüm tüpüne koyulan sulu dispersiyonların tüp içerisinde hava kabarcığı yapmamasına dikkat edilmiştir.

3.3.1.4.1 Polimerizasyonda Kullanılan HoVO_4 Nanoparçacıklarının Yüzey Yükünün Belirlenmesi ve İzoelektrik Nokta Tayini

HoVO_4 nanoparçacıkları suda çok iyi dispers olabilmektedir (bkz. Şekil 3.2). Yüzey yükü azalan parçacıkların kararlılıklarını koruyamayarak agregasyona uğramaları beklenir. Böylece nanoparçacıkların boyutları büyür ve şekilleri değişir. Bu çalışma ile ilk olarak HoVO_4 'ün yüzey kimyası çalışmalarını yapmak, ikinci olarak ise sulu ortamda gerçekleştirilen polimerizasyon için HoVO_4 nanoparçacıklarının sistem içerisinde agregasyonunu önleyerek başarılı bir nanokompozit sentezi gerçekleştirmek amaçlanmıştır.

HoVO_4 nanoparçacıklarının sulu dispersiyonlarının farklı derişimlerdeki yüzey yükü değişim değerlerine bakılarak izoelektrik nokta tayini yapılmıştır. Bunun için stok dispersiyondan (1750 ppm) bir mikropipet yardımıyla çeşitli miktarlarda alınarak, 25 mL lik balon jojelere konulmuş ve üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Farklı derişimlerdeki dispersiyonların zeta potansiyeli ölçülerek grafik edilmiş ve grafik denkleminde izoelektrik nokta belirlenmiştir.

3.3.1.5 Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (High-Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)

HoVO₄ nanoparçacıklarına ait toz numunelerinin HRTEM fotoğrafları, 200 kV'de çalışan JEOL-2100 markalı cihaz kullanılarak çekilmiştir. Görüntüler Gatan Model 794 yavaş tarama CCD kamera ve Gatan Model 833 Orius SC200D CCD kamera ile çekilmiştir. Karbon destekli film kaplı bakır TEM ızgaraları kullanıldı. Nanoparçacıkların elektron mikroskobu çekimleri için HoVO₄'ün sulu dispersiyonu 100 kattan fazla su ile seyreltilmiştir. Image J programı kullanılarak nanoparçacıkların uzunluk ve genişlikleri belirlenmiştir.

3.3.2 PMMA-HoVO₄ Ortovanadat Nanokompozitleri

PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerine ait numuneler FT-IR, Zetapotansiyometri, TEM, SEM gibi tekniklerle karakterize edilmiştir.

3.3.2.1 Fourier Dönüşümlü Kırmızı Ötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR, PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerinin fonksiyonel gruplarının tayini için kullanılmıştır. FT-IR analizleri 500-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında 65 model Perkin Elmer FT-IR spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 3.1'de belirtilen sentez reçetelerine bağlı kalarak sentezlenen nanokompozitlerin yapısındaki değişimler bu cihaz ile tayin edilmiştir. Ölçüm yapılırken numunelerin toz hali kullanılmıştır.

3.3.2.2 Zetapotansiyometre (Zetasizer Nano ZS)

Polimerizasyona farklı zamanlarda ilave edilen HoVO₄ nanoparçacıkların ve başlatıcı derişiminin arttırılmasının lateks içindeki polimerik boncukların ortalama parçacık çapı, boyut dağılımları ve yüzey yükündeki değişimleri Malvern marka Zetasizer NanoZS cihazı ile belirlenmiştir.

3.3.2.2.1 PMMA-HoVO₄ Nanokompozitlerinin Ortalama Boyut ve Yüzey Yüğü Dağılımlarının Belirlenmesi

Sentezlenen lateksler 2-3 damla polistirenörnek kabına konulup, 3 ml saf su ile seyreltilip, cihazın ölçüm bölmesine yerleştirilmiştir. Dinamik ışın saçılması metoduyla belirlenen latekslerdeki polimerik boncukların Z-ortalama parçacık çapları (D_L), dağılımları (PDI) ve yüzey yükleri (mV) belirlenmiştir. Ölçümler sırasında ölçümün güvenilir olması için dispersiyonun homojen ve berrak olmasına ve hava kabarcığı olmamasına dikkat edilmiştir.

3.3.2.3 Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM)

PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerinin parçacık morfolojisi ve boyutunu veren mikrofotografları JEOL TEM-1400-EDX marka geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak çekilmiştir. Tablo 3.1'de belirtilen 1 nolu çalışma için bu karakterizasyon yapılmıştır. Ölçüm sırasında yüksek hızda gönderilen elektronlar nedeniyle polimerik boncukların eridiği görülmüş bu sebeple diğer çalışmalar için gerekli görülmemiştir.

3.3.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Polimerizasyon sırasında ortama katılan HoVO₄ nanoparçacıklarının PMMA'nın yüzey ve kesit yapılarında meydana getirdiği değişiklikleri SEM ile fotoğraflanmıştır. SEM fotoğrafları, 20 kV'de çalışan JEOL SEM-7100-EDX marka taramalı elektron mikroskopu kullanılarak çekilmiştir. Ayrıca Image J bilgisayar programı kullanılarak elde edilen fotoğraflardan ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.

3.3.3 Lüminesans Analizi

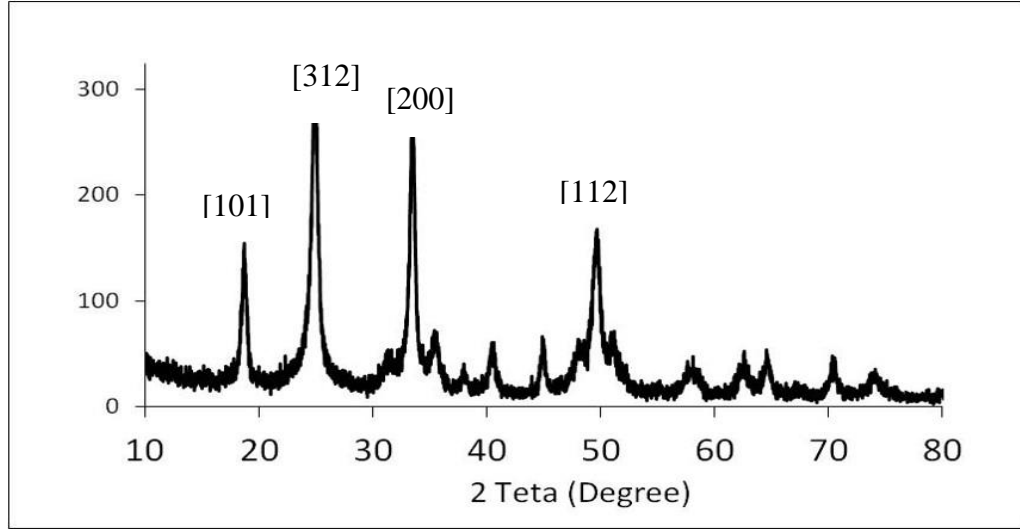
PMMA, HoVO₄ nanoparçacıkları ve PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerine ait toz numunelerinin lüminesans ölçümleri PL sistemi (zaman ölçümlü düşük fotolüminesans sistemi) ile Teledyne Tekmar US12201001Atomx markalı cihaz kullanılarak yapılmıştır. Ölçüm sırasında üç farklı akım (1.8A;2.5A;3.2A) kullanılarak lüminesans ölçümler alınmıştır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 HoVO₄ Nanoparçacıklarının Özellikleri

4.1.1 XRD Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Ortak çöktürme yöntemi ile oda koşullarında sentezlenen HoVO₄ nanoparçacıklarının, Şekil 4.1'deki XRD grafiği incelendiğinde kristalin yapıda olduğu görülmektedir. HoVO₄ nanoparçacıkları, JCPDS veri kartları (Kart numarası:82e1973) ile karşılaştırılmış ve zirkon tipi tetragonal HoVO₄ yapısı ile aynı olduğu görülmüştür. Bu yapıya ait veriler; $a = b = 7,122 \text{ \AA}$, $c = 6.289 \text{ \AA}$ olup bu iyonlar için aynı kristal yapılar bildirilmiştir [1].

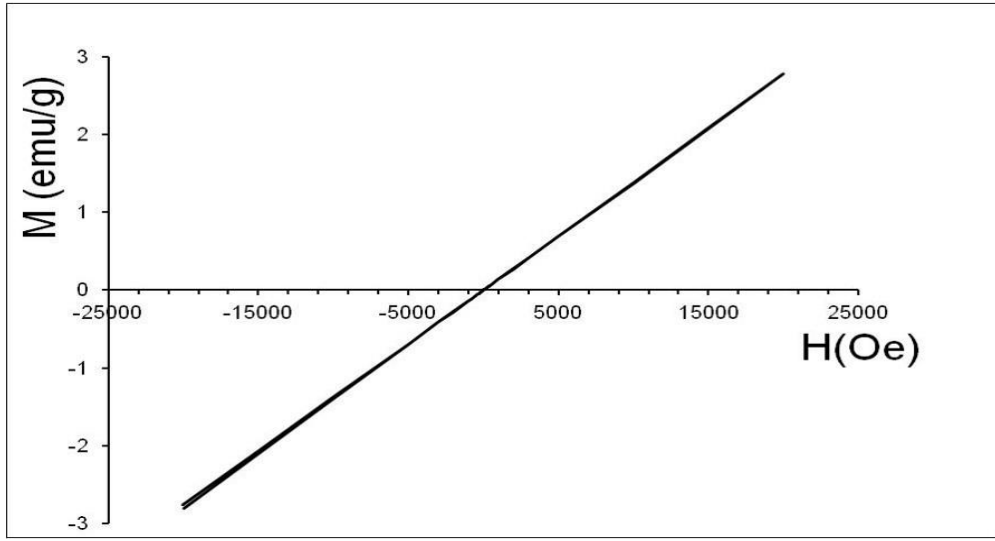


Şekil 4.1: HoVO₄ nanoparçacıklarının x-ışınları kırınım grafiği.

Bu kristaldeki en şiddetli pikler (101), (200), (112) ve (312) yönlenmelerine aittir. Scherrer formülü ile hesaplanan kristal boyutu hesaplamasında $13.03 \pm 1.81 \text{ nm}$ bulunmuştur.

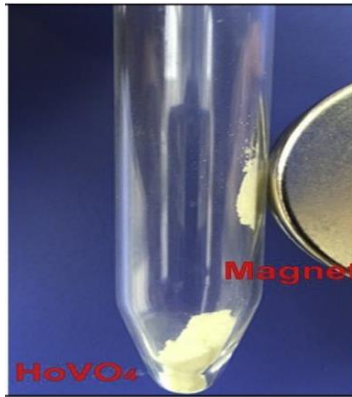
4.1.2 VSM Sonuçları ve Elde Edilen Veriler

VSM cihazından elde edilmiş histerisis eğrisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. HoVO_4 nanoparçacıklarının VSM analizinde histeris döngüsüne bakıldığında doyum manyetizasyonu yüksek nanoparçacıkların 293 K’da güçlü bir paramanyetik özellik gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.2: HoVO_4 nanoparçacıklarının 293 K’da VSM’den alınmış histerisis döngüsü.

Bu nanoparçacıkların Şekil 4.3de gösterildiği gibi basit bir neodyum mıknatısı ile kolayca çekilebiliyor olması nanoparçacıkların yüksek manyetik duyarlılığa sahip olduğunu göstermektedir.

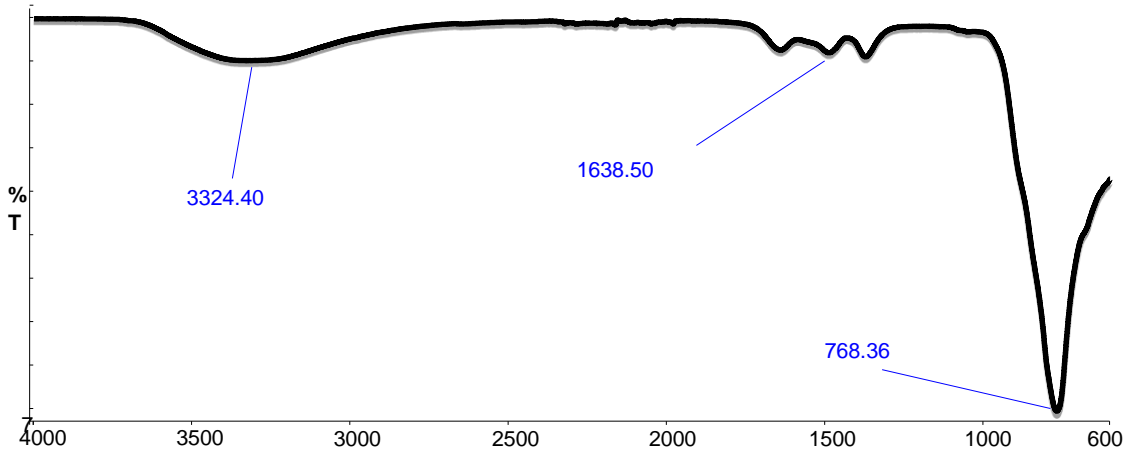


Şekil 4.3: HoVO_4 nanoparçacığının neodyum mıknatısı ile çekilmesi.

Deneysel VSM verileri kullanılarak hesaplanan mol duyarlılık (alınanlık) (χ_{mol}) ($(\text{cm}^3/\text{mol}) \times 10^{-1}$), numunelerin doyum manyetizasyon (M_s) (emu/g) değerleri ve Bohr magneton sayısı (μ_{eff}/μ_B) sırasıyla; 4.8, 2.34 ve 8.82 dir.

4.1.3 FT-IR Analiz Sonuçları

HoVO₄ nanoparçacıklarına ait 600 cm⁻¹ – 4000 cm⁻¹ aralığındaki FT-IR spektrumu Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Buna göre HoVO₄ nanoparçacıkları 768 cm⁻¹ civarında VO₄⁻¹ grubunun varlığını gösteren spesifik ve şiddetli V-O titreşim bandına sahiptir. Ayrıca 3324 cm⁻¹ ve 1638 cm⁻¹ civarındaki absorpsiyon bantları suyun O-H germe ve bükme titreşimleri ile açıklanabilir [1]. Çünkü sulu çözelti içerisinde hazırlanan nanoparçacıkların yüzeyinde su moleküllerini tutması beklenmektedir [4,53].



Şekil 4.4: HoVO₄ nanoparçacıklarının FT-IR spektrumu.

4.1.4 Zetapotansiyel Sonuçları

4.1.4.1 Polimerizasyonda Kullanılan HoVO_4 Nanoparçacıkları ve Dispersiyonun Özellikleri

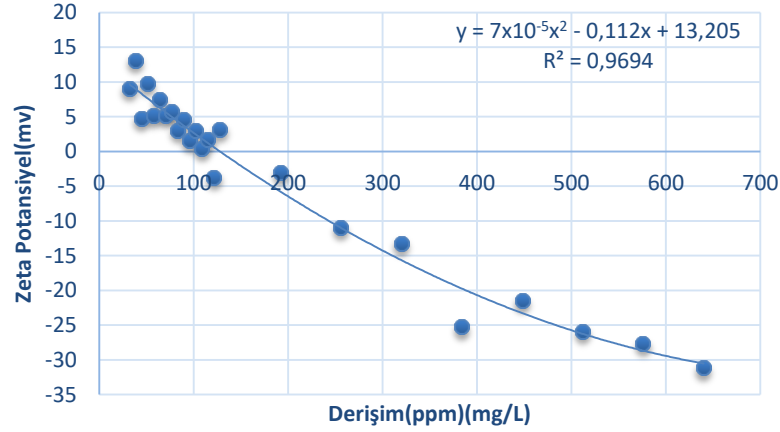
HoVO_4 nanoparçacıklarının farklı derişimlerdeki sulu dispersiyonlarının yüzey yükü değişimleri (mV) Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Numunelerin farklı derişimlerde sıvı içerisinde ölçülen yüzey yükleri.

Zeta Potansiyel(mV)	Derişim(ppm)
+9,06	32
+13,1	38,4
+4,72	44,8
+9,82	51,2
+5,2	57,6
+7,41	64
+5,23	70,4
+5,76	76,8
+3,04	83,2
+4,59	89,6
+1,51	96
+2,94	102,4
+0,358	108,8
+1,72	115,2
-3,75	121,6
+3,16	128
-3,1	192
-11	256
-13,2	320
-25,3	384
-21,5	448
-25,9	512
-27,7	576
-31,2	640

Tablo 4.1’de de görüldüğü gibi farklı derişimlerde HoVO_4 nanoparçacıklarının yüzey yükleri derişim değistikçe farklılık göstermektedir. Nanoparçacıkların dispersiyondaki miktarları 640 ppm’den 32 ppm’e kademe

kademe düşürüldüğünde, yüzey yükleri -31,2 mV den, önce sıfıra düşmüş daha sonrasında pozitif değerlere geçmiş ve +9.06 mV'ya kadar çıkmıştır. Tablo 4.1'de görülen değerler kullanılarak Şekil 4.5'de gösterilen bir polinom grafik çizilmiş ve bu grafiğin denkleminde izoelektrik nokta hesaplanmıştır. Buna göre zeta potansiyeli sıfır olan derişim, yani izoelektronik derişim, şekil 4.5 bulunan fonksiyondan hesaplanmıştır ve 128.16 ppm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.5: HoVO₄ nanoparçacıklarına ait izoelektrik nokta tayini.

Böylece HoVO₄ nanoparçacıklarının suda koloidal olarak en kararsız olduğu derişimin yaklaşık 128 ppm olduğu söylenebilir. Tablo 4.1'deki veriler incelenerek polimerizasyon sistemi içerisinde HoVO₄ nanoparçacıklarının son derişimlerinin 500 ppm olacak şekilde ayarlanmasına karar verilmiştir.

Buna göre 490 ml'de sentezlenen polimerizasyon reaktörünün içerisinde 500 ppm HoVO₄ olmalıdır. Çünkü bu derişimde nanoparçacıkların yüzey yükleri (-25 mV civarı) yüksektir. Böylece onlar birbirlerine yapışıp çökmezler (aglomerasyon) ve polimerizasyon bunların etrafında devam edebilir.

HoVO₄ nanoparçacıklarının kararlı sulu dispersiyonları hazırlanırken polimerizasyona katılacak HoVO₄ nanoparçacıklarının derişimi 1750 ppm olarak hesaplanmıştır. Son derişimin ise izoelektronik nokta tayini yapılarak 500 ppm (M₁) olmasına karar verilmiştir. Buradan eşitlik (4.1) kullanılarak polimerizasyona katılacak olan 490 ml (V₁) içerisindeki HoVO₄

nanoparçacıklarının ml cinsinden miktarı bulunarak, 1750 ppm (M_2)'lik stok numuneden **140 ml** (V_2) çözelti çekilmesine karar verilmiştir.

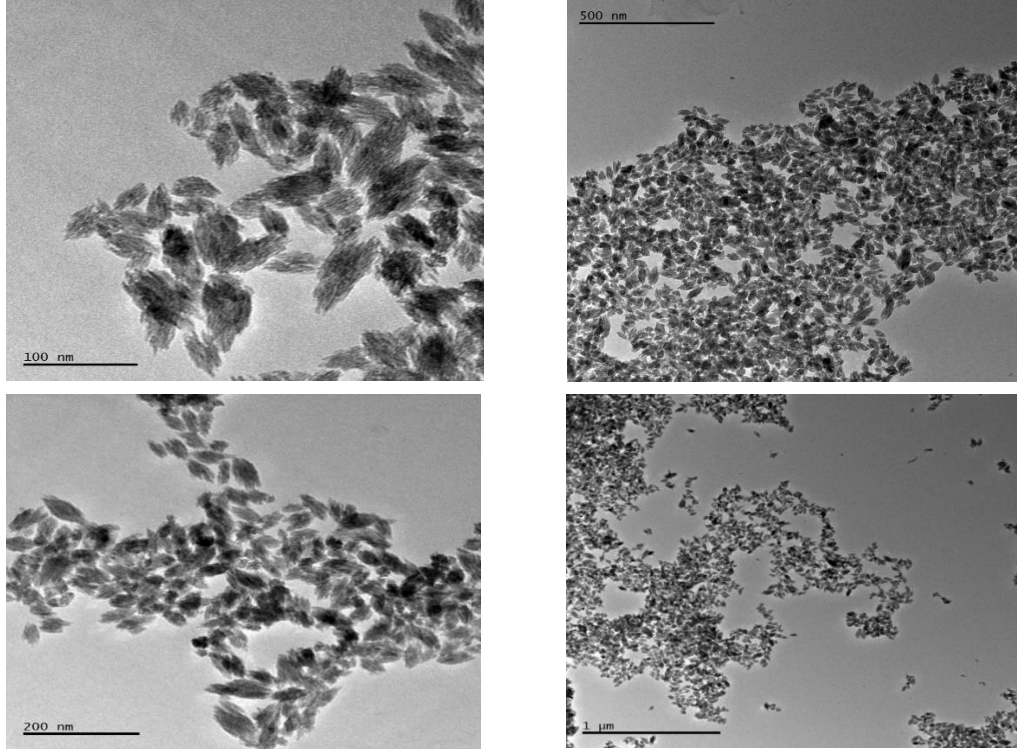
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad (4.1)$$

Polimerizasyon sistemine eklenen HoVO_4 nanoparçacıklarının gram cinsinden miktarıda yine oran-orantı formülünden **0,245 g (245 mg)** olarak bulunabilir (4.2)

$$490 \text{ ml} \times 500 \text{ mg} = 1000 \text{ ml} \times \mathbf{245 \text{ mg}} \quad (4.2)$$

4.1.5 HRTEM (Yüksek çözünürlüklü TEM) Analiz Sonuçları

HoVO_4 nanoparçacıklarının şekil ve boyut özelliklerinin ortaya çıkarılmasında yüksek çözünürlüklü TEM cihazı kullanılmıştır. Mikrofotoğraflardan görüldüğü gibi HoVO_4 nanoparçacıkları nanoyaprak yada nanoelips şekillerine sahiptir (Şekil 4.6). Ayrıca Image J programı kullanarak yaklaşık 350 tane nanoparçacığın uzunluk ve genişlikleri ölçülmüş ve uzunlukları $61.77 \pm 18.54 \text{ nm}$, genişlikleri ise $31.78 \pm 7.12 \text{ nm}$ olarak bulunmuştur. Bu boyutlar XRD analizinde hesaplanan kristal boyutlara ($13.03 \pm 1.81 \text{ nm}$) göre oldukça büyüktür. Böylece parçacıkların birden fazla kristalden oluştuğu ve polikristalin bir yapıda olduğu söylenebilir ki bu durum daha önce bazı çalışmalarda da rapor edilmiştir[1,10].

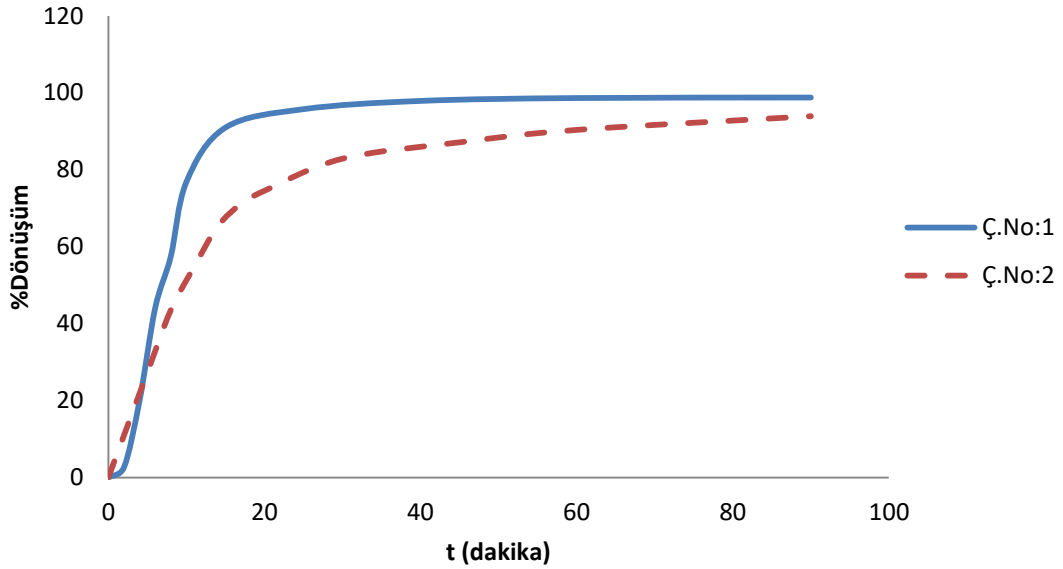


Şekil 4.6: HoVO₄ nanoparçacıklarının HRTEM fotoğrafları.

4.2 PMMA-HoVO₄ Ortovanadat Nanokompozitleri ve Özellikleri

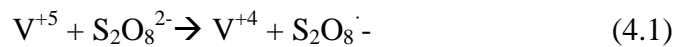
Çalışmada PMMA-HoVO₄ nanokompozitleri iki farklı yöntemle sentezlenmiştir. Birincisi HoVO₄ nanoparçacıklarının polimerizasyon karışımına katıldığı “*in situ polimerizasyon*” yöntemi diğeri ise önceden sentezlenmiş PMMA lateksi ile HoVO₄ dispersiyonlarının birbirlerine karıştırıldığı “*blending*” yöntemidir. Birinci yöntemde HoVO₄ dispersiyonları polimerizasyon karışımına, polimerleşme başlamadan (Ç.No:2) veya başladıktan sonra reaksiyonun 2. dakikasında 140 ml/dk hızla (Ç.No:3) konulmuştur. Ayrıca nanoparçacık dispersiyonları başlatıcı miktarı iki kat artırılmış (Ç.No:4) polimerizasyon sistemine de reaksiyon başlamadan konulmuştur. Böylece çalışma boyunca; sentezlenen PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerinin özellikleri üzerine yöntem etkisi, başlatıcı etkisi ve nanoparçacık eklenme zamanı etkisi tartışılmıştır. Bunlardan başka; HoVO₄ nanoparçacıklarının PMMA polimerizasyon kinetiğine etkisi de incelenmiştir.

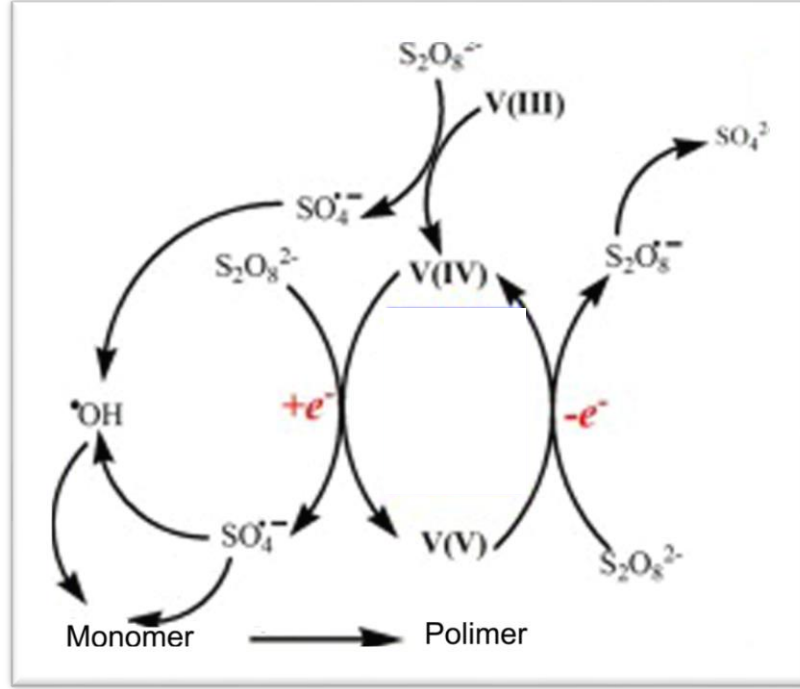
4.2.1 HoVO₄ Nanoparçacıklarının Polimerizasyon Kinetiğine Etkisi



Şekil 4.7: HoVO₄ nanoparçacıklarının reaksiyon kinetiğine etkisi.

1 ve 2 nolu çalışmalara ait % verim değerleri kullanılarak polimerizasyonun zamana bağlı oluşturulan kinetik eğrisi Şekil 4.8’de verilmiştir. Saf PMMA’nın 15. dakikadan itibaren dönüşümü %90’a ulaşmıştır. 90 dakika sonunda ise neredeyse %99’u bulmuştur. Polimerizasyon başlamadan çözelti ortamına eklenen HoVO₄ nanoparçacıklarının polimerizasyonu yavaşlattığı ve 90 dakika sonundaki dönüşüm oranını düşürdüğü görülmektedir. Bu durum başlatıcının etkinliğinin azaldığını ve radikal sonlanmalarının arttığını göstermektedir. HoVO₄ nanoparçacıkları bir zincir transferci gibi davranarak ortamdaki radikalik türleri sonlandırmış olabilir, benzer bir durum manyetit nanoparçacıkları için yapılan çalışmalarda da tespit edilmiştir [28]. Bunun yanı sıra yaptığımız literatür araştırmaları bir HoVO₄-K₂S₂O₈ reaksiyonu olabileceğini ortaya çıkarmış ve Şekil 4.7’de görüldüğü gibi vanadyum türlerinin persülfat iyonlarını aktive etmekte kullanıldığını göstermiştir [54,55]. Özellikle aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi VO₄⁻³ iyonu persülfat iyonları ile reaksiyona girerek eşitlik (4.3)’deki redoks reaksiyonu vermektedir.[54,55].





Şekil 4.8: Vanadyum iyonlarının persülfat aktivasyonu.

Polimerizasyonun yavaşlamasına neden olabilecek bir başka etki ise tuz etkisidir [56]. Polimerizasyona ilave edilen HoVO₄ nanoparçacıkları aslında yüklü büyük iyonlar şeklinde davranıp, polimerizasyon sırasındaki yük dengesini bozmuş olabilir.

4.2.2 HoVO₄ Nanoparçacıklarının Polimerizasyona İlave Edilme Zamanlarının Etkisi

Bu etkiyi inceleyebilmek için Ç.No:2 ve Ç.No:3 sentezleri yapılmıştır. Nanoparçacık dispersiyonlarının reaksiyon ortamına eklenmesi aşamasında %Dönüşüm-Zaman grafiğinden faydalanılmıştır (bkz. Şekil 4.8). Saf PMMA'nın (Ç.No:1) polimerleşme reaksiyon hızının 2-3. dakikalarda hızlandığı görülmüştür; bu ilk parçacık oluşumlarının bitmesinden hemen sonra meydana gelen folekülasyon dönemini gösterir. Folekülasyon döneminde ortama atılan nanoparçacıklar foleküller arasında kalır ve parçacıklar olgunlaştığında HoVO₄ içeren lateksler sentezlenebilir [56]. Böylece Ç.No:3 de nanoparçacık dispersiyonları polimerizasyon

başladıktan 2 dk sonra hızlı bir şekilde (140 ml/dk) büret yardımıyla polimerizasyon ortamına ilave edilmiştir.

4.2.2.1 Parçacık Boyutları ve Morfoloji

Tablo 4.2’de özetlenen DLS analiz sonuçlarına göre, 3 nolu çalışmanın parçacık boyutu (244.8 nm) 2 nolu çalışmanın parçacık boyutundan (401.5 nm) daha küçük iken PDI değeri (0.206) 2 nolu çalışmadan (0.032) daha yüksektir. Polimerik boncukların yüzey yük kaynağından biri olan sülfat radikallerinin ortamdaki diğer radikaller ile yada zincir transferci ajanlarla sonlandırılması, daha büyük polimerik boncukların oluşmasına neden olabilir. Gerçekten de Ç.No:2’nin boyutu aynı şartlarda sentezlenmiş PMMA lateksinin boyutundan büyüktür (Tablo 4.2).

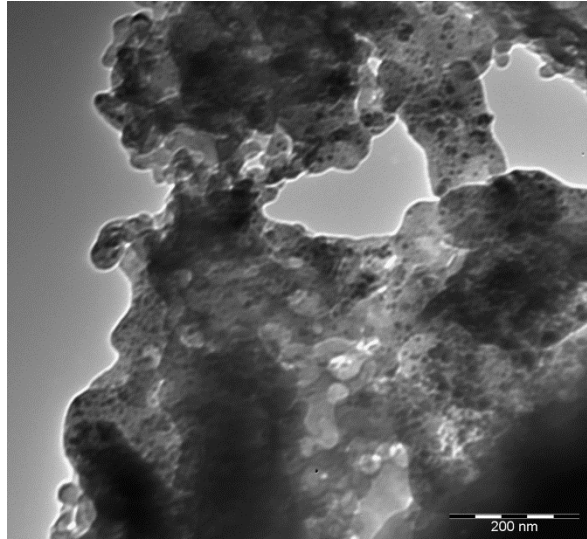
Radikallerin en etkin olduğu 1. evre geçtikten sonra ilave edilen HoVO_4 nanoparçacıklar radikaller ile daha az karşılaşır ve radikal etkinliği önemli derecede azalmadığından daha küçük polimerik boncuklar (Ç.No: 3) sentezlenmiştir. Bu boncukların daha yüksek yüzey yüküne sahip olduğunu Tablo 4.2’de ki DLS analiz sonuçlarında da görebiliriz. Saf PMMA’ya göre de daha küçük parçacık boyutuna sahip olmaları nanoparçacıkların birer çekirdek gibi davranmaları ile de açıklanmıştır [56]. Dikkat çekici bir başka sonuç sonradan ilave edilen nanoparçacıkların sistemdeki türlerin kolloidal dengesini bozması ve daha polidispers bir lateksin oluşmasına neden olmasıdır.

Tablo 4.2: Lateks içindeki boncukların Z-ortalama hidrodinamik çapları ve yüzey yükü dağılımları.

Çalışma No	D_L (nm)	PDI	Zeta (mV)
1	262.4	0.005	-42.5
2	401.5	0.032	-36.8
3	244.8	0.206	-37.5
4	502.5	0.055	-48.8

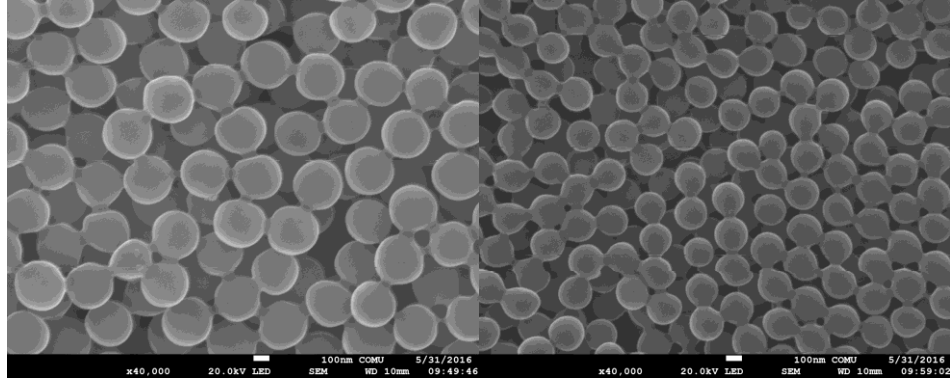
Sentezlenen nanokompozit latekslerin morfolojik yapılarını tayin etmek için Şekil 4.9’de gösterilen HRTEM görüntüleri alınmıştır. Fakat HRTEM cihazında

yüksek hızda gönderilen elektronlar polimerik boncukların erimesine neden olmuştur. Bu eriyikte HoVO_4 nanoparçacıkları rastgele hareket etmişolabileceklerinden fotoğrafta görünen morfolojik yapı sentez sonucu elde edilen yapıyı tam olarak temsil edemez. Bu yüzden HRTEM resimleri morfolojik karakterizasyon için yeterli değildir. Bununla birliktebu resimlerden başka önemli bir sonuç ortaya çıkmıştır. Kullanılan HoVO_4 nanoparçacıklarının boyutu polimerizasyondan sonra beklenmedik bir şekilde 66.7 nm'den 20 nm'ye azalmış ve şekli küreselleşmiştir. Bu HoVO_4 nanoparçacıklarının polimerizasyondaki radikaller ile reaksiyona girdiğinin bir başka açık sonucudur. Ayrıca oluşan polimerin analiz boyunca hemen erimesi, HoVO_4 ün zincir transferci olarak davranmasının bir sonucu olarak kısa polimerik zincirlerin oluşmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.9: 2 No'lu çalışmaya ait lateksin HRTEM ile çekilen görüntüsü.

Daha iyi bir morfolojik karakterizasyon için elektron yoğunluğu ve hızı daha az olan SEM kullanılmıştır. Şekil 4.10'daki SEM fotoğrafları incelendiğinde 2 ve 3 nolu çalışmalarda polimerik boncukların erimeği ve yüzeylerinin temiz olduğu görülmüştür. Böylece HoVO_4 nanoparçacıklarının bu boncukların içinde olduğu söylenebilir. Bununla birlikte nanoparçacıkların boncuk içindeki dağılımlarını bilmek zordur.



(A)

(B)

Şekil 4.10: HoVO₄ nanoparçacıklarının boncuk morfolojisine etkisi (A); Ç.No:2, (B); Ç.No:3.

SEM ile elde edilmiş fotoğraflardan Image J bilgisayar programı ile toplamda 20 parçacığın ortalama parçacık boyutu hesaplanmış ve bu değerlerden yola çıkılarak standart sapmalar belirlenmiştir. 2 ve 3 nolu çalışmanın SEM'den elde edilen parçacık boyutları sırasıyla 321 ± 13.43 nm ve 213.5 ± 10.29 nm olarak belirlenmiştir. Bu değerler Tablo 4.2'de gösterilen DLS sonuçları ile uyumludur.

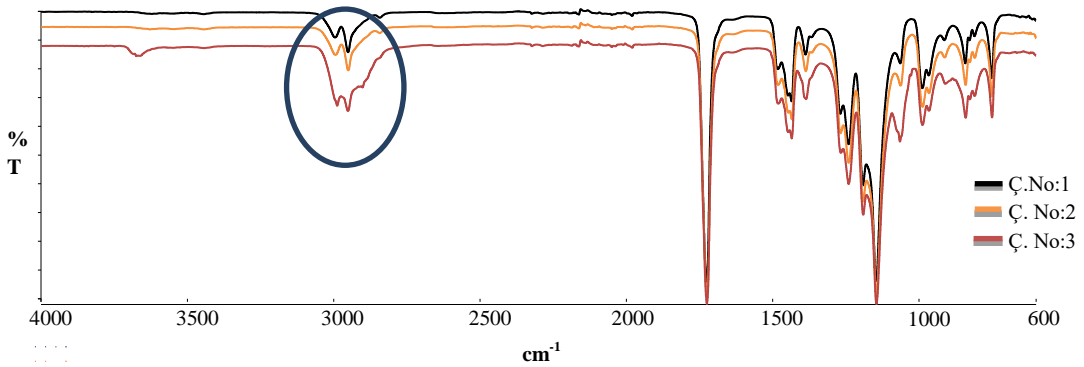
4.2.2.2 FTIR Analizi

Polimerizasyona nanoparçacıkların ilave edilme zamanları farklı olan 2 ve 3 nolu çalışmalara ait FT-IR spektrumları, nanoparçacık konmadan sentezlenen saf PMMA'yı içeren 1 nolu çalışmanın spektrumu ile birlikte Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Sentezlenen tüm ürünlerin FT-IR analizinde, PMMA'nın karakteristik spektrum pikleri [57] görülmüştür (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Sentezlenen PMMA'nın FT-IR spektrum pikleri.

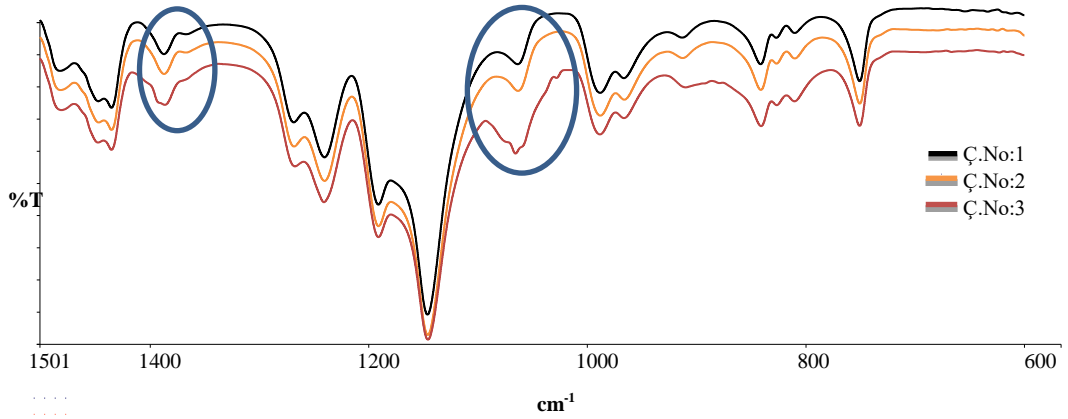
Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Grup Titreşim Türü
2996, 2850	C-H gerilme, CH ₃
2950	C-H gerilme, CH ₂
1725	C=O gerilme, ester grubu
1146, 1240, 1191	C-O-C ester gerilme bandı
1387, 750	α -CH ₃ grubu gerilme
1435	C-H eğilme, CH ₃
1063, 988, 841	Karakteristik PMMA absorpsiyon pikleri

HoVO₄ nanoparçacıklarının karakteristik piki olan 760 cm⁻¹ civarındaki V-O titreşimini PMMA'nın bu bölgedeki yoğun pikleri nedeniyle görmek zordur. Bununla birlikte özellikle 3 nolu çalışmanın FT-IR spektrumunda 2850-3000 cm⁻¹ aralığındaki piklerde saf PMMA'ya göre bir genişleme olduğundan bu pikleri temsil eden C-H gerilmelerinin HoVO₄'den etkilendiği söylenebilir. Bu etkinin nanoparçacıklar polimerizasyon başladıktan sonra ilave edildiğinde daha belirgin olması HoVO₄ nanoparçacıklarının sadece radikaller ile değil oligomerik türler ile de reaksiyona girmiş olabileceğini gösterebilir.



Şekil 4.11: 1, 2 ve 3 nolu çalışmalarda sentezlenen ürünlerin FT-IR spektrumları.

Daha iyi bir inceleme için Şekil 4.12'de 1, 2 ve 3 nolu çalışmaların FT-IR spektrumları piklerin yoğun bulunduğu ve değişimlerin görüldüğü 1600 ile 600 cm⁻¹ aralığı büyütülerek yeniden verilmiştir.



Şekil 4.12: Ç.No:1, Ç.No:2 ve Ç.No:3'e ait yakınlaştırılmış FT-IR spektrumu.

Polimerizasyon başlamadan ortama eklenen HoVO_4 nanoparçacıklarının (Ç.No:2) PMMA yapısında herhangi bir değişikliğe yol açmadığı ancak 3 nolu çalışmada 1387 cm^{-1} ve 1063 cm^{-1} piklerinde genişleme ve yeni pik oluşumları görülmüştür. Bu pikler $\alpha\text{-CH}_3$ grubundaki titreşimler ve PMMA zincirinin karakteristik titreşimlerini temsil eder. Böylece sonradan ilave edilen HoVO_4 nanoparçacıklarının PMMA ile daha iyi bir etkileşime girdiği söylenebilir.

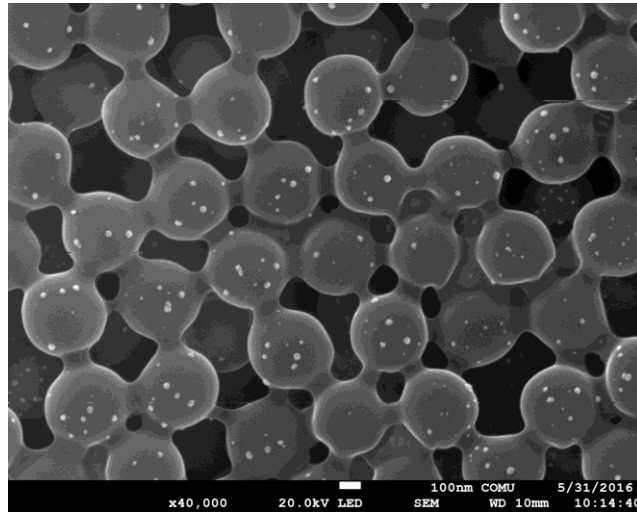
4.2.3 Başlatıcı Derişiminin Etkisi

Polimerizasyon sistemine ve ürüne başlatıcı derişiminin etkisinin incelemek için 4 nolu çalışma yapılmıştır (bkz. Tablo 3.1). Burada $0,2576 \text{ g}$ olan başlatıcı miktarı $0,5152 \text{ g}$ yapılarak 2 katına çıkartılmıştır ve HoVO_4 dispersiyonu polimerizasyon başlamadan ilave edilmiştir.

4.2.3.1 Parçacık Boyutları ve Morfoloji

Latekslerin DLS analizi sonuçlarına göre, 4 nolu çalışmanın boyutu (502.5 nm) 2 nolu çalışmanın parçacık boyutundan (401.5 nm) daha büyük olarak elde edilmiştir. Böylece başlatıcı miktarı arttığında polimerik boncukların boyutunun büyüdüğü görülmüştür. Başlatıcı miktarının belirli miktarlarda arttırılması, polimerik

boncukları kararlı tutan yüzey yükünü arttırdığından daha küçük çaplı parçacıkların oluşumunu sağladığı çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir. Ancak daha fazla ilavesinin tuz etkisi yarattığı ve boncukların büyümesine neden olduğu Tanrısever [58] tarafından gösterilmiştir. Sistemde yer alan HoVO_4 nanoparçacıkları polimerizasyon sisteminin yeterince iyonik şiddetini arttırdığından başlatıcının biraz artırılması tuz etkisinin görülmesine neden olmuştur. Şekil 4.13'deki SEM fotoğraflarından başlatıcıdan gelen tuzların birleşerek kristalleştiğini görülmektedir. SEM analizi sonucu, 2 nolu çalışmanın fotoğraflarından elde edilen ortalama boncuk çapı $321 \pm 13,43$ nm iken, daha çok başlatıcı kullanılmış 4 nolu çalışmanın ortalama boncuk çapı $381,9 \pm 24,71$ nm olarak hesaplanmıştır. Böylece parçacık boyutunun büyüdüğü SEM fotoğrafları tarafından da doğrulanmıştır.

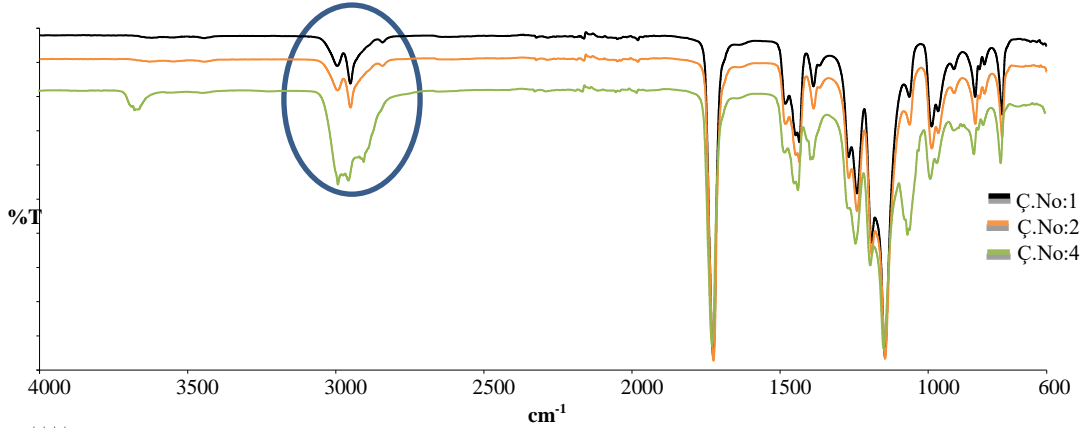


Şekil 4.13: Ç.No: 4'ün SEM fotoğrafı.

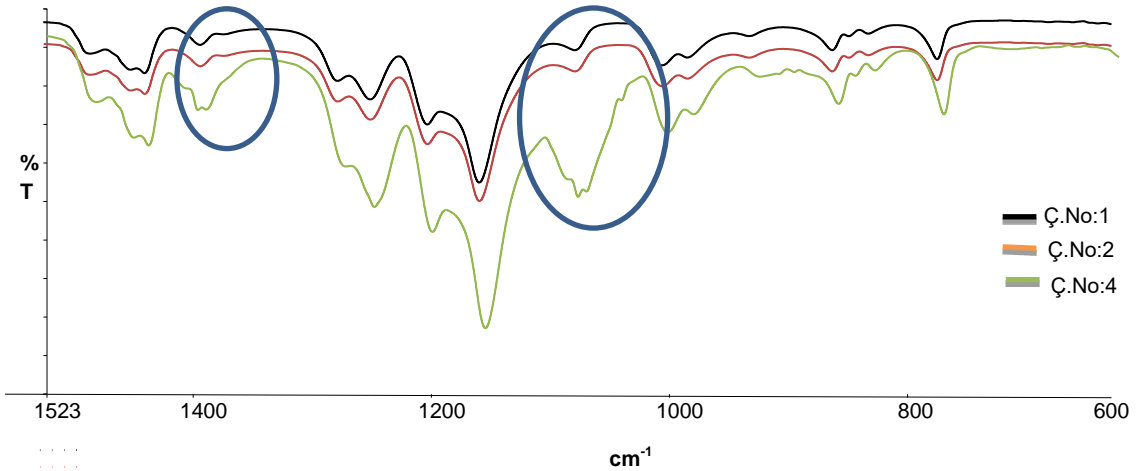
4.2.3.2 FT-IR Analizi

Şekil 4.14'de 1, 2 ve 4 nolu çalışmanın $600-4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmış FT-IR spektrumları görülmektedir. Buna göre başlatıcının iki kat artırılması C-H bağlarındaki titreşimleri temsil eden $2850-3000 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerin şiddetini ve genişliğini arttırmıştır. Buna ilave olarak, Şekil 4.15'de görüldüğü gibi, αCH_3 titreşimlerini temsil eden 1387 cm^{-1} 'deki pik genişlemiş ve hafifçe çatallaşmıştır. Ayrıca PMMA'nın karakteristik absorpsiyon bandlarından olan 1100 cm^{-1} civarındaki pik de önemli derecede genişlemiş ve şiddetlenmiştir. Bütün bu

değişimler HoVO_4 ve persulfat radikalleri ile olan reaksiyonların HoVO_4 -PMMA etkileşimini arttırdığını gösterebilir.



Şekil 4.14: Ç.No: 1, Ç.No:2 ve Ç.No: 4'e ait FT-IR spektrumu.



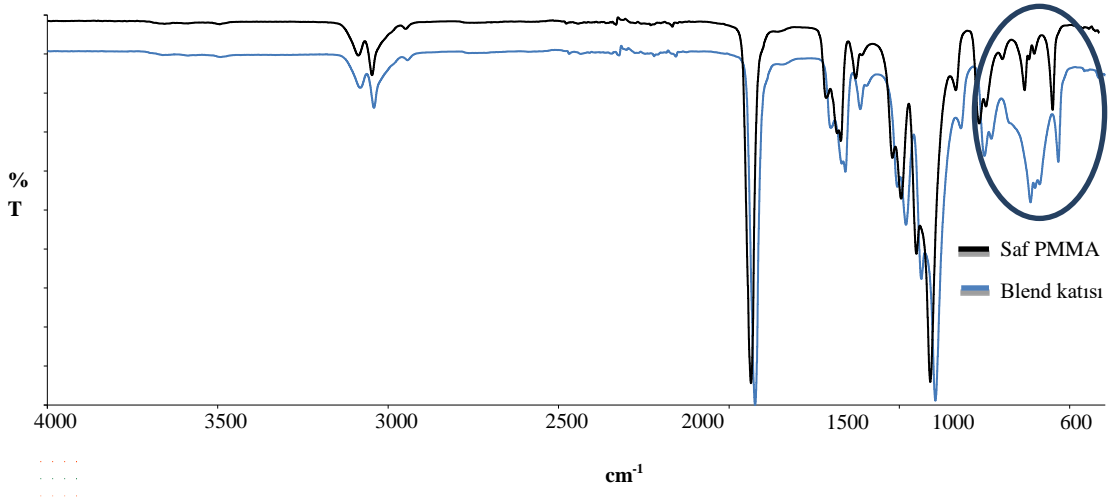
Şekil 4.15: Ç.No: 1, Ç.No:2 ve Ç.No:4'e ait yakınlaştırılmış FT-IR spektrumu.

4.2.4 Yöntem Etkisi (Blending Yöntemi)

Polimerizasyon sistemine ilave edilen HoVO_4 nanoparçacıklarının ortamdaki radikalik türlerle olan reaksiyonu fark edilince başka bir nanokompozit üretim yöntemi olan karıştırma (*Blending*) yöntemi de yapılmıştır. Burada HoVO_4 nanoparçacıklarının dispersiyonu ile saf PMMA lateks 1:1 hacim oranında oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

4.2.4.1 FT-IR Sonuçlar

.No:1'den elde edilen PMMA lateksinin ve blending yöntemiyle elde edilmiş PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerinin 4000 cm⁻¹ – 600 cm⁻¹ aralığındaki FT-IR spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir. Beklendiği gibi, “*in situ polimerizasyon*” yöntemiyle elde edilen rnlerin FT-IR analizinde ortaya çıkan değişimlerin hiç biri blending yöntemiyle elde edilen ürünün FT-IR spektrumunda yoktur. Bununla birlikte HoVO₄'n karakteristik piki olan ve V-O bağlarının 768 cm⁻¹'deki titreşimini temsil eden pik *blending* yöntemiyle elde edilmiş PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerinin FT-IR spektrumunda çok net bir Şekilde görülmektedir. Böylece aynı etkinin diğer yöntemle elde edilen nanokompozitlerde görülmemesi, aslında nanoparçacıkların ortamda radikal tarafından tktildiğini ve deşişimlerinin azaldığını işaret etmektedir.



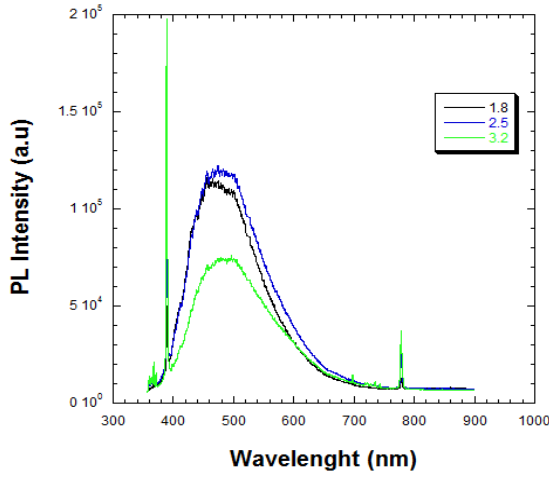
Şekil 4.16: Ö.No:2'den elde edilen PMMA lateksinin ve blending yöntemiyle elde edilmiş nanokompozitlerin FT-IR spektrumları.

4.2.5 Lüminesans Sonuçları

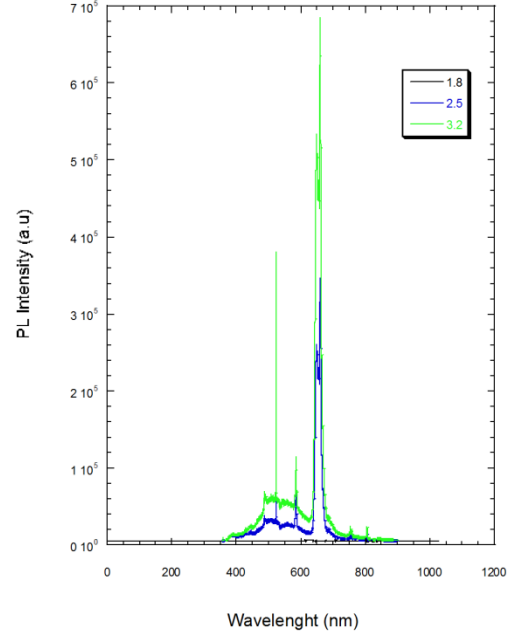
Saf PMMA, HoVO₄ ve diğer bütün malzemelere 349 nm dalgaboyunda lazer uyarması yapılarak oda koşullarında farklı akımlara karşı lüminesans karakterizasyonu yapılmıştır. Kullanılan optik filtre 340 nm ile 1000 nm arasında çalışmaktadır. Fotolüminesans spektroskopisi kullanılarak elde edilen emisyon spektrumları Şekil 4.17'de görülmektedir.

Şekil 4. 17 (A)'deki fotolüminesans spektrumundan görüldüğü gibi PMMA UV bölgede ışığı güçlü bir şekilde absorblayarak 520 nm dalgaboyunda geniş band spektrumu göstermiştir. Işıma yapan bölgelerde dalga boyu farklılaşmıştır. Geniş bandlar ligandlar için genellikle yakın UV ve görünür bölgede meydana gelen geçişler için $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri olabilir.

Lantanid iyonları için direkt $f \rightarrow f$ geçişleri laporte seçim kuralları ile yasaklanmıştır ve absorpsiyon katsayıları oldukça düşüktür. Bu nedenle güçlü absorpsiyon katsayılarına sahip ve UV bölgede ışığı iyi absorblayabilecek malzemeler seçilerek kompleks haline getirilir. Absorblanan enerji yük aktarım mekanizması ile Ho^{+3} iyonuna aktarılarak keskin pikler şeklinde karakteristik lüminesans elde edilebilir. Holmiyum metali 448 nmde $^5\text{G}_6$, 535 nmde $^5\text{F}_4$, 639 nm de $^5\text{F}_5$, 900 nm ile 1300 nm arasında ve 1152 nm de $^5\text{I}_6$ geçişlerine karşılık gelen (bkz. Şekil 2.2) transmisyon spektrumuna sahiptir [20]. VO_4 gruplarından kaynaklı bazı kaymalar olsa da karakteristik pikler belirgin şekilde gözlemlenmiştir. Şekil 4.17 (B)'de görüldüğü gibi Ho^{+3} iyonu ile alınan lüminesans ölçümleri sonucunda 2 adet görünür bölge ve 2 adet NIR bölgede olmak koşulu ile 4 adet karakteristik lüminesans pikleri elde edilmiştir. Görünür bölgede elde edilen bu pikler 590nm ($^5\text{S}_2, ^4\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) ve 650 nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$) katkı sağlarken NIR bölgede ise 750 nm ($^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) ve 800 nm ($^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) geçişlerinede katkı sağlayabilir.



A

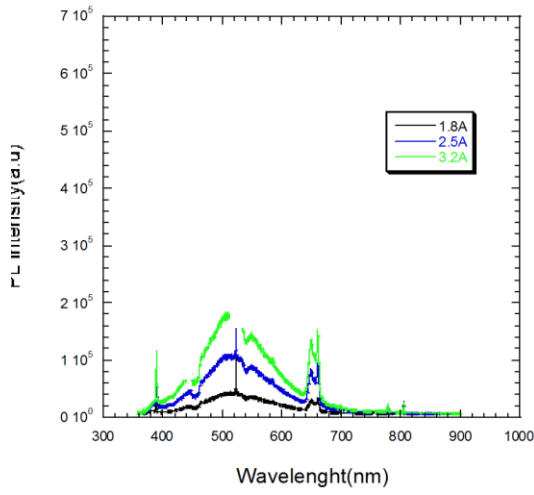


B

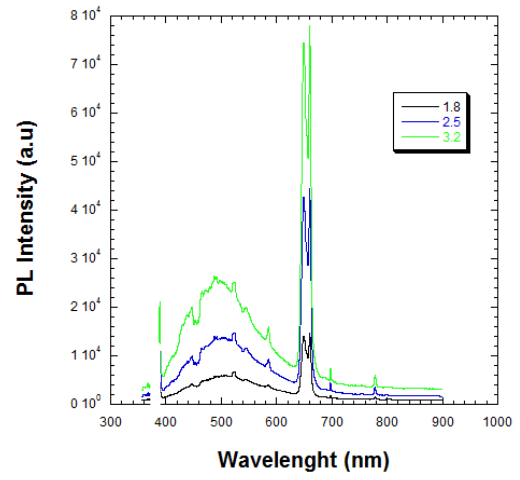
Şekil 4.17: Sentezlenen saf PMMA (A) ve HoVO₄ nanoparçacıklarının (B) 1.8, 2.5 ve 3.2 A’de alınmış fotoluminesans spektrumları.

Şekil 4.18’de sentezlenen bütün PMMA-HoVO₄ nanokompozitlerin fotoluminesans spektrumları görülmektedir. Genel olarak PMMA ile benzer dalga boylarına sahip lüminesans bölgeleri PL verimliliğini arttırmış olabilir. Bununla birlikte karakteristik Ho piki olan 650 nm’deki geçiş şiddetinin her kompozitte farklı olduğu tespit edilmiştir. HoVO₄ nanoparçacıklarını polimerizasyona reaksiyon başlamadan ilave edildiğinde (Ç.No:2) 650 nm’deki ışınma şiddetinin azaldığını, bu azalmanın daha çok başlatıcı ilavesi olan Ç.No:4’de ise daha da belirgin olduğunu Şekil 4.17 (A) ve (C)’de görebiliriz. Buna ek olarak Şekil 4.17 (C)’deki PMMA’ya ait olan geniş bant şiddetinin artması ilginç ve önemli bir sonuçtur. Böylece eşitlik 4.1’deki reaksiyonun oluşan kompozitlerin optik özelliklerini de etkilediği anlaşılmaktadır.

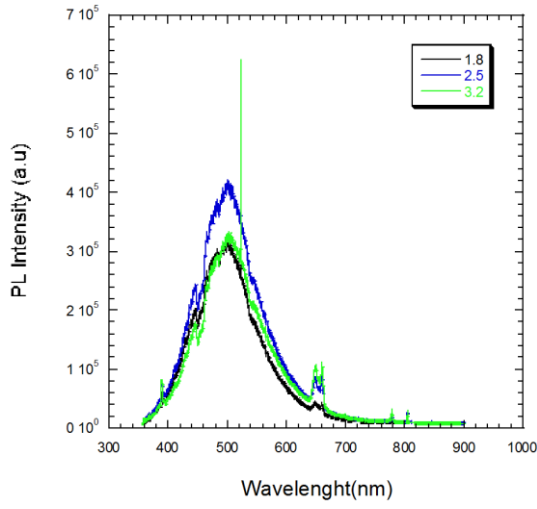
Şekil 4.18 (B)’de, HoVO₄ radikal etkinliğinin azaldığı dakikalarda polimerizasyon sistemine ilave edildiğinde 650 nm’deki şiddetin azalmadığı aksine PMMA’nın ışınmasını da kuvvetlendirdiği görülmektedir. Blending yönteminde ise her iki türün ışınma şiddeti oranlarında herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 4.18 (D)).



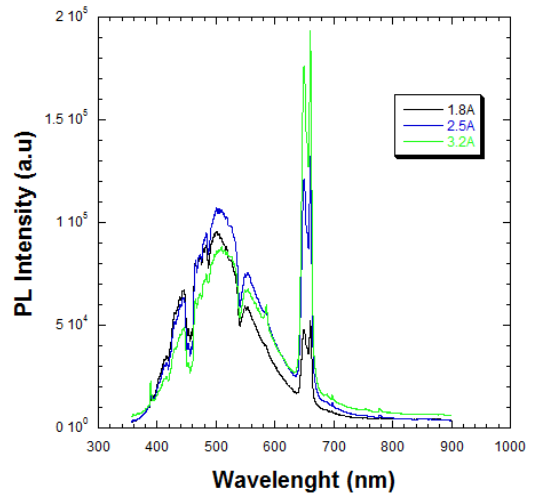
A



B



C



D

Şekil 4.18: Sentezlenen (A): Ç. No:2, (B):Ç.No:3, (C): Ç.No:4 ve (D):Blending, PMMA-HoVO₄nanokompozitlerinin 1.8, 2.5 ve 3.2 A'de alınmış fotoluminesans spektrumları.

5. GENEL DEĞERLENDİRME

HoVO₄ nanoparçacığının tek seferde basit ve ekonomik bir şekilde ortak çöktürme yöntemi ile sentezi bu tezin en önemli aşamalarından bir tanesi olmuştur. Paramanyetik ve farklı bölgelerde ışımaya yapma özelliğine sahip lüminesans karakterli, suda dispers olabilen nanokristalin HoVO₄ nanoparçacıklarının bu özelliklerinden faydalanarak yeni bir nanokompozit malzeme geliştirilmeye çalışılmıştır.

Holmiyum ortovanadat nanoparçacıklarının yapısal, manyetik ve lüminesans özellikleri araştırılmıştır. Oda sıcaklığında 4.87×10^{-1} (cm³/mol) mol duyarlılığına sahip HoVO₄ nanoparçacıkları güçlü bir paramagnetizmayı göstermiştir. XRD’de alınan verilere göre zirkon tipi tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Scherrer formülü ile hesaplanan kristal boyutu hesaplamalarında 13.03 ± 1.81 nm bulunarak iyi bir kristalin olduğu görülmüştür. TEM görüntülerinden ise uzunlukları 61.77 ± 18.54 nm, genişlikleri ise 31.78 ± 7.12 hesaplanmıştır. FT-IR sonuçlarında 800-810 cm⁻¹ aralığında VO₄ gruplarından gelen V-O adsorpsiyon bandı doğrulanmıştır.

Polimerizasyonda kullanılan HoVO₄ nanoparçacıklarının suda kararlı dispersiyonları hazırlanmış, polimerizasyona katılacak olan miktar deneysel olarak zetapotansiyometrik ölçümler ile izoelektrik nokta tayini yapılarak belirlenmiştir. HoVO₄ nanoparçacıklarının yüzey yükü çalışmaları ve izoelektrik nokta tayini ilk kez yapılmıştır. İzoelektrik nokta tayini ile sudaki davranışları belirlenen nanoparçacığın kararlılığı yüksek olan 500 ppm’de çözeltilerinin hazırlanması gerektiği ön görüşüne varılmıştır. Böylece nanoparçacıklar polimerizasyon için uygun hale getirilmiştir.

Hazırlanan kararlı sulu HoVO₄ dispersiyonları metil metakrilatın emülgatörsüz emülsiyon polimerizasyon sistemine çeşitli zamanlarda ilave edilmiştir. Bunun yanında yöntemin etkinliğini daha net görmek ve kıyaslama yapmak amacı ile blending yöntemi de denenmiştir.

Elde edilen nanokompozitlerin zetapotansiyometre ile ölçülen PDI değerlerinin 0,032 ile 0,206 arasında değiştiği, ortalama boyut dağılımlarının ise

244,8nm ile 502,5nm arasında olduğu görülmüştür. Dağılımlarının 0,032 PDI değerine sahip 2 nolu çalışmada en iyi olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinden hesaplanan ortalama boyut dağılımlarının ise 213,5nm ile 381,9nm arasında olup en küçük parçacık çapı 213,5nm değerine sahip olan 2 nolu çalışmada görülmüştür.

Nanoparçacıkların polimerizasyon hızına etkisi araştırılmıştır. HoVO_4 nanoparçacıklarının polimerizasyon sistemi içerisinde zincir transferci etkisi yaparak kısa zincirli polimer oluşumuna sebep olduğu görülmüş ve polimerizasyon verimi düşmüştür. Nanoparçacıkların polimerizasyon veriminde meydana getirdiği düşmenin potasyum persülfat başlatıcısı ile VO_4^{3-} iyonları arasında meydana gelen bir reaksiyondan kaynaklandığı bulunmuştur. Bu reaksiyonun etkileri oluşan ürünlerin polimer zincirinde ve luminesans özelliklerinde de görülmüştür.

Alınan SEM görüntülerinden HoVO_4 'ün PMMA lateks boncuk yapısının içerisine girdiği belirlenmiştir. Ancak boncuklar içerisindeki dağılımı TEM analizinde eriyen polimerler yüzünden net olarak bulunamamıştır. PMMA'nın blending yöntemi ile yapılan nanokompozitinin luminesans ve FT-IR sonuçlarına bakıldığında diğerlerinden farklı olduğu görülmektedir. PMMA sentezi sırasında ortama katılan HoVO_4 'ün tamamen PMMA ile etkileşime girdiği fakat blending yöntemiyle hazırlanan nanokompozitin birbirleri ile etkileşime girmediği görülmüştür.

Sunulan bu çalışma ile optik özellikleriyle dikkat çeken PMMA ve benzer noktalarda emisyon spektrumuna sahip luminesans özellikteki HoVO_4 nanoparçacıklarının nanokompozitleri yapılarak, PMMA'nın optik özelliklerini ve çevre şartlarına (güneş, nem, ısı) dayanıklılığını arttırarak üstün özellikli, yeni teknolojik malzeme geliştirilmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre oluşturulan bu nanokompozitlerin optik uygulamalar için kullanımına uygun olabileceği görüşü savunulabilir. Luminesans karakterdeki iki malzemenin nanokompozitlerinin oluşturulması ile birlikte HoVO_4 nanoparçacıkları PMMA'nın luminesans karakterini değiştirdiği luminesans ölçümler ile görülmüştür. Buradan da anlaşılmaktadır ki bu çalışmanın ortaya atılmasında sahip olunan temel düşünce ve izlenen yol umut vadetmektedir. Aynı zamanda HoVO_4 nanoparçacıklarının PMMA ile nanokompozitlerinin yapılması üzerine bir çalışmaya rastlanmamış olması bu

konuda gösterilecek tek kaynak olarak motivasyonu yüksek bir çalışma olduğu düşünölmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Yu, C., Yu, M., Li, C., Zhang, C., Yang, P. and Lin, J., "Spindle-like lanthanide orthovanadate nanoparticles: Facile synthesis by ultrasonic irradiation, characterization, and luminescent properties", *Cryst. Growth Des.*, 9 (2), 783-791, (2009).
- [2] He, H., Zhang, Y., Zhu, W., Zheng, A. and Fang, Z., "Controlled synthesis, characterization, mechanism, and photoluminescence property of nanoerythrocyte-like HoVO_4 with high uniform size and morphology", *Journal of crystal growth*, 329 (1), 71-76, (2011).
- [3] Mahapatra, S. and Ramanan, A., "Hydrothermal synthesis and structural study of lanthanide orthovanadates, LnVO_4 (Ln = Sm, Gd, Dy and Ho)", *Journal of Alloys and Compounds*, 395 (1-2), 149-153, (2005).
- [4] Liu, J. and Li, Y., "General synthesis of colloidal rare earth orthovanadate nanocrystals", *J. Mater. Chem.*, 17, 1797-1803, (2007).
- [5] Fang, Z. M., Hong, O., Zhou, Z. H., Dai, S. J., Weng, W. Z. and Wan, H. L., "Oxidative dehydrogenation of propane over a series of low-temperature rare earth orthovanadate catalysts prepared by the nitrate method", *Catal. Lett.*, 61, 39-44, (1999).
- [6] Aboumarzouk, O. M., Somani, B. K. and Monga, M., "Flexible Ureteroscopy and Holmium:YAG Laser Lithotripsy for Stone Disease in Patients with Bleeding Diathesis: a Systematic Review of the Literature", *Review Article*, 38 (3), 298-306, (2012).
- [7] Şen, S., Kunt, G. E. ve Ceylan, G., "Lazerler ve protez öncesi uygulama alanları", *EÜ Diş hek. Fak. Der.*, 31, 1-8, (2010).
- [8] Singh, N. S., Ningthoujam, R. S., Phaomei, G., Singh, S. D., Vinu, A. and Vatsa, R. K., "Re-dispersion and film formation of $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) nanoparticles: particle size and luminescence studies", *Dalton Trans.*, 41, 4404-4412, (2012).
- [9] Abdesselem, M., Schoeffel, M., Maurin, I., Ramodiharilafy, R., Autret, G., Clément, O., et. al., "Multifunctional Rare-earth vanadate

nanoparticles: luminescent labels, oxidant sensors, and MRI contrast agents”, *ACS nano*, 8 (11), 11126-11137, (2014).

- [10] Jovanović, D. J., Antić, Ž., Krsmanović, R. M., Mitrić, M., Đorđević, V., Bártoová, B., et al., “Annealing effects on the microstructure and photoluminescence of Eu^{3+} -doped GdVO_4 powders”, *Opt. Mater.*, 35 (10), 1797-1804, (2013).
- [11] Bülbül, B. and Beyaz, S., “Strong paramagnetic crystalline LnVO_4 (Ln: Gd, Tb, Dy, Ho, Er) nanoparticles synthesized by a fabricating method”, *Materials chemistry and physics*, 173, 200-204, (2016).
- [12] Kuriki, K., Koike, Y. and Okamoto, Y., “Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes”, *Chem. Rev.*, 102 (6), 2347-2356, (2002).
- [13] Wiglusz, R. J., Bednarkiewicz, A. and Strek, W., “Synthesis and optical properties of Eu^{3+} ion doped nanocrystalline hydroxyapatite embedded in PMMA matrix”, *Journal of rare earths*, 29 (12), 1111-1116, (2011).
- [14] Althues, H., Simon, P. and Kaskel, S., “Transparent and luminescent YVO_4 : Eu /polymer nanocomposites prepared by in situ polymerization”, *J. Mater. Chem.*, 17, 758-765, (2007).
- [15] Boyer, J. C., Johnson, N. J. J. and van Veggel, F. C. J. M., “Upconverting Lanthanide-Doped NaYF_4 -PMMA Polymer Composites Prepared by in Situ Polymerization”, *Chem. Mater.*, 21 (10), 2010–2012, (2009).
- [16] Chai, R., Lian, H., Li, C., Cheng, Z., Hou, Z., Huang, S., et al., “In Situ Preparation and Luminescent Properties of CeF_3 and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ Nanoparticles and Transparent $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ /PMMA Nanocomposites in the Visible Spectral Range”, *J. Phys. Chem C.*, 113 (19), 8070–8076, (2009).
- [17] Tan, M. C., Patil, S. D. and Riman, R. E., “Transparent Infrared-Emitting $\text{CeF}_3:\text{Yb-Er}$ Polymer Nanocomposites for Optical Applications”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (7), 1884–1891, (2010).
- [18] Tan, M. C., Patil, S., D. and Riman, R. E., “Transparent infrared-emitting $\text{CeF}_3:\text{Yb-Er}$ polymer nanocomposites for optical

- applications”, *ACS Applied Materials&Interfaces*, 2 (10), 1884-1891, (2010).
- [19] Musbah, S. S, Radojević, V. J., Borna, N. V., Stojanović, D. B., Dramićanin, M., D., Marinković, A. D., et al., “PMMA-Y₂O₃ (Eu⁺³) nanocomposites:optical and mechanical properties”, *J. Serb. Chem. Soc.*, 76 (8), 1153-1161, (2011)
- [20] Prajzler, V., Lyutakov, O., Huttel, I., Oswald, J. and Jerabek, V., “Optical and spectroscopic properties of polymer layers doped with rare earth ions”, (eds: N. Costa and A. Cartaxo), *Advances in Lasers and Electro Optics*, Croatia; 838, (2010).
- [21] Pepe, Y., “Tm₂O₃ ve Er₂O₃ katkılı TeO₂-GeO₂ cam malzemelerin yapısal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2014).
- [22] Fricker, S. P., “The therapeutic application of lanthanides”, *Chem.Soc. Rev.*, 35, 524-533, (2006).
- [23] Bünzli, J. C. G. and Piguet, C., “Taking advantage of luminescent lanthanide ions”, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 1048-1077, (2005).
- [24] Karaçoban, B., “Bazı lantanit atomlarının atomik yapı hesaplamaları”, Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Sakarya, (2011).
- [25] Özarslan, S., “Ağır atomlarda atomik yapı hesaplamaları”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Konya, (2012).
- [26] İngin, S., “Ho³⁺ katkılı CsCdCl₃ kristalinde yüksek enerjiye dönüşüm mekanizmasının araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, İstanbul, (2015).
- [27] Rivera, V. A. G., Ferri, F. A. and Marega, E., “Localized surface plasmon resonances: Noble metal nanoparticle interaction with Rare-Earth ions”, (eds: K. Y. Kim), *Plasmonics-principles and applications*, Croatia: Intech, (2012)

- [28] Beyaz, S., “Süperparamanyetik nano-manyetit içeren lateks eldesi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2009).
- [29] Cooper, B. G., “Is there experimental evidence for the model of discrete intervals and orbital distances for electrons around the atomic nucleus?”,(31.Sep.2017),<https://physics.stackexchange.com/questions/186837>, (2015).
- [30] Çınar, E., “Uzun ışıklı lantanit katkı nano taneciklerin sentezi, karakterizasyonu ve lüminesans özelliklerinin incelenmesi”, yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Adana, (2012).
- [31] Barrett, S. D. and Dhesi, S. S.,*The Structure of Rare-Earth Metal Surfaces*, London: Imperial College Press, (2001).
- [32] Ay, B., ”Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi ,UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya anabilim Dalı, Adana, (2011).
- [33] Somiya, S. and Roy, R., “Hydrothermal synthesis of fine oxide powders”, *Bull. Mater. Sci.*, 23 (6), 453-460, (2000)
- [34] Özsev, T., “Boraks çözeltilerinde Probertit Çökmesine Ultrases Dalgalarının Etkisinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2007).
- [35] Okkay, H., “Ultrases yöntemi kullanılarak katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, (2013).
- [36] Huignard, V., Buissette, G., Laurent, T., Gacoin and J. P., Boilot, ”Synthesis and Characterizations of YVO₄:Eu Colloids”, *Chem. Mater.*, 14, 2264–2269, (2002).
- [37] Jia, J., Sun, L. D., You, L. P., Jiang, X. C., Luo, F., Pang, Y. C., et al., “Selective synthesis of monazite- and zircon-type LaVO₄ nanocrystals”, *J. Phys. Chem. B*, 109 (8), 3284–3290, (2005).

- [38] Bouzigues, C., Gacoin, T. and Alexandrou, A., "Biological applications of rare-earth based nanoparticles", *ACS Nano*, 5, 8488-8505, (2011).
- [39] Zhang, L., Hu, Z., Lin, Z. and Wang, G., "Growth and spectral properties of Nd³⁺:LaVO₄ crystal", *Journal of crystal growth*, 260 (3-4), 460-463, (2004).
- [40] Wang, G., Peng, Q. and Li, Y., "lanthanide-doped nanocrystals:synthesis, optical-magnetic properties and applications", *Acc. Chem. Res.*, 44 (5), 322-332, (2011).
- [41] Yin, W., Zhou, L., Gu, Z., Tian G., Jin, S., Yan, L., et al., "Lanthanide-doped GdVO₄ upconversion nanophosphors with tunable emissions and their applications for biomedical imaging", *J. Mater. Chem.*, 22, 6974-6981, (2012).
- [42] Niemz, M. H., "*Lazer-Tissue Interactions-Fundamentals and Applications*", Berlin;Springer, 58-149, (2007).
- [43] Önem, K., Şanlı, Ö ve Esen, T., "Ürolojide Lazer Kullanımı:Günümüzdeki Durumu ve Gelecekteki Konumu", *Türkiye Klinikleri Üroloji Özel Dergisi*, 3, 12-3, (2010).
- [44] Başal, Ş. ve Eroğul, O., "Geçmişten Günümüze Lazer ve Teknik Özellikleri", *Turkiye Klinikleri J Urology-Special Topics*, 3, 1-11, (2010).
- [45] Kourambas, J., Delvecchio, F. C. and Preminger, G. M., "Low-power holmium laser for the management of urinary tract calculi, structures, and tumors", *J. Endourol*, 15, 529-32, (2001).
- [46] Kaino, T., Fujiki, M. and Jinguji, K., "Preparation of Plastic Optical Fibers", *Review of the Electrical Communication Laboratories*, 32(3), 478-488, (1984).
- [47] Roussis, P. P., "Diffusion of water vapour in polymethyl methacrylate", *Journal of membrane science*, 15 (2), 141-155, (1983).
- [48] Dupuis, A., Guo, N., Gao, Y., Godbout, N., Lacroix, S., Dubois, C., et al., "Prospective for biodegradable microstructured opticals fibers", *optics letters*, 32 (2), 109-111, (2007).
- [49] Harbach, N. G., "Fiber bragg gratings in polymer optical fibers", Ph.D Thesis, *Federal Institute of Technology, Zurich*, (2008).

- [50] Scully, P. J., Jones, D. and Jaroszynski, D. A., “Femtosecond laser irradiation of polymethylmethacrylate for refractive index gratings”, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 5 (4), 92-96, (2003).
- [51] Luo, Y., Yan, B., Zhang, Q., Peng, G. D., Wen, J. and Zhang, J., “Fabrication of polymer optical fibre (POF) gratings”, *sensors*, doi:10.3390/s17030511, (2017).
- [52] Abdullah M. and Khairurrijal, K., “Derivation of scherrer relation using an approach in basic physics course”, *J. Nano Saintek*, 1 (1), 28-32, (2008).
- [53] Weng, X., Yang, Q., Wang, L., Xu, L., Sun, X. And Liu, J. “General synthesis and self-assembly of lanthanide orthovanadate nanorod arrays”, *Cryst. Eng. Comm.*, 15, 10230-10237, (2013).
- [54] Fang, G., Wu, W., Deng, Y. and Zhou, D., “Homogenous activation of persulfate by different species of vanadium ions for PCBs degradation”, *Chemical Engineering Journal*, 323, 84–95, (2017).
- [55] Fang, G., Wu, W., Liu, C., Dionysiou, D.D., Deng, Y., Zhou, D., “Activation of persulfate with vanadium species for PCBs degradation: A mechanistic study”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 1–11, (2017).
- [56] Can, S. and Tanrisever, T., “A new investigation with the salting out effect on emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate”, *J. App. Polym. Sci.*, 103, 2494-2500, (2007)
- [57] Duan, G., Zhang, C., Li, A., Yang, X., Lu, L. and Wang, X., “Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template”, *Nanoscale Res Lett*, doi: 10.1007/s11671-008-9123-7, (2008).
- [58] Tanrisever, T., Okay, O. and Sönmezoğlu, İ., “Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate”, *J. of Applied Poly. Sci*, 61, 485-493, (1996).