

**ÇÖZELTİ PLAZMA SİSTEMİYLE
VANADYUM BİLEŞİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra AKCAL

Danışman

Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

İkinci Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs 2020

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇÖZELTİ PLAZMA SİSTEMİYLE VANADYUM
BİLEŞİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kübra AKCAL

Danışman

Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

İkinci Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN

KİMYA ANABİLİM DALI

Mayıs 2020

TEZ ONAY SAYFASI

Kübra AKCAL tarafından hazırlanan “Çözelti Plazma Sistemiyle Vanadyum Bileşiklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 13/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN

Başkan : Prof. Dr. Sabri ÇEVİK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Doç. Dr. İbrahim DEMİR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Bekir ORUNCAK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zeynep ALKAN ALKAYA
Uşak Üniversitesi, Banaz Meslek Yüksek Okulu

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

13/08/2020

Kübra AKCAL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇÖZELTİ PLAZMA SİSTEMİYLE VANADYUM BİLEŞİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kübra AKCAL

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sabri ÇEVİK

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN

Vanadyum bileşiklerinin çözelti plazma (ÇP) sisteminde oluşan ve çözelti ortamına yayılan radikal, iyon ve elektronlarla etkileşimini incelemek tezin ana amacıdır. Literatürde ÇP yöntemiyle herhangi bir indirgen kimyasal madde bulunmaksızın altın ve gümüş iyonlarının metalik formda nanoparçacıklar oluşturduğu bilinmektedir. Bu sebeple ÇP yöntemiyle metalik vanadyum ya da vanadyum oksit nanoparçacıklarının sentezi amaçlanmaktadır.

2020, vii + 65 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vanadyum bileşikleri, Vanadyum oksit, Çözelti plazma sistemi, Nanopartiküller.

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

INVESTIGATION OF THE VANADIUM COMPOUND WITH SOLUTION PLASMA SYSTEMS

Kübra AKCAL

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Sabri ÇEVİK

Co-Supervisor: Asst. Prof. Mehmet ÖZKAN

The main objective of this thesis is to investigate the interaction of vanadium compounds with radicals, ions and electrons which are formed in Solution Plasma Process (SPP). In the first part, it has been observed that gold and silver ions form nanoparticles in metallic form without any reducing reagent by SPP. For this reason, it is aimed to synthesize metallic vanadium or vanadium oxide nanoparticles by SPP.

2020, vii + 65 pages

Keywords: Vanadium compounds, Vanadium oxide, Solution plasma process, Nanoparticles.

TEŞEKKÜR

Lisans ve Lisansüstü eğitimlerim sürecinde bilgi, tecrübe ve çalışmaları ile beni yönlendiren ve her daim yanımda olan, her türlü manevi desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Sabri ÇEVİK hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Sabri ÇEVİK ve Dr. Öğr. Üyesi Mehmet ÖZKAN'a, ayrıca her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm Fizik Bölümü öğretim üyesi Dr. Öğr. Üyesi Bekir ORUNCAK'a ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ders aldığım, desteğini gördüğüm, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinin hepsine teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca, her şartta maddi ve manevi destek ve anlayışlarıyla yanımda olan annem ve babama teşekkürlerimi sunarım.

Kübra AKCAL
AFYONKARAHİSAR 2020

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Niçin Yeni Sentez Yöntemlerine Gerek Sinim Vardır?	1
1.2 Plazma Sistemleri ve Çözelti Plazma Sistemi	2
1.3 Nanoparçacıkların Sentezinin Önemi	11
1.4 Tez Çalışmasının Amacı	13
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	14
2.1 Vanadyum.....	14
2.1.1 Vanadyum Oksitler	16
2.1.2 Vanadyum Oksit Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	16
2.1.2.1 Vanadyum(II) Oksit	16
2.1.2.2 Vanadyum(III) Oksit	17
2.1.2.3 Vanadyum(IV) Oksit.....	18
2.1.2.4 Vanadyum(V) Oksit	19
2.1.2.5 İzopolioksovanadatlar	20
2.1.2.6 Nanotanecikli Vanadyum Oksitler	21
2.2 Vanadyum Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri	26
2.2.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi.....	27
2.2.2 Mikrodalga Sentez Yöntemi	29
2.2.3 Sol Jel Sentez Yöntemi	31
3. MATERYAL ve METOT	32
3.1 Materyal	32
3.2 Sentez.....	32
3.2.1 Çözelti Plazma Sistemi	32
3.3 Karakterizasyon Teknikleri ve Cihazlar	34

4. BULGULAR	36
4.1 Vanadyum(III) Klorür Bileşiminin İncelenmesi.....	36
4.2 Vanadyum(III) Oksit Bileşiminin İncelenmesi.....	39
4.3 Oksovanadyum(IV) Asetilasetonat Bileşiminin İncelenmesi	40
4.4 Oksovanadyum(IV) Sülfat Hidrat Bileşiminin İncelenmesi	40
4.5 Sodyum Metavanadat Bileşiminin İncelenmesi.....	45
4.6 Amonyum Metavanadat Bileşiminin İncelenmesi.....	45
4.7 Sodyum Pirovanadat Bileşiminin İncelenmesi	46
4.8 Vanadyum(V) Oksit Bileşiminin İncelenmesi.....	47
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	48
6. KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	65

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

GHz	Gigahertz
pH	Hidrojenin gücü
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
kV	Kilovolt
MHz	Megahertz
m	Metre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
mM	Milimolar
ng	Nanogram
nm	Nanometre
°C	Santigrad
THz	Terahertz

Kısaltmalar

AC	Alternatif akım
AÇMO	Açık çerçeveli metal organik
CVD	Kimyasal buhar yoğunlaştırma
ÇP	Çözelti plazma
DC	Doğru akım
EDX	Elementel analiz
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopi
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi
HR	Hidrojenle indirgeme
LIB	Li-iyon pilleri
MOF	Metal organik kafes(çerçeve)
NC	Nanokristaller
NIB	Na-iyon pilleri
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SMT	Yarı iletken-metalik faz geçişi
TEM	Transmisyon (geçirimli) elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
USP	Ultrasonik sprey piroliz
XRD	X-Işınları kırınım deseni

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Doğal kolloidlerin ve nanoparçacıkların boyut alanları (McNaught ve Wilkinson 1997).....	12
Şekil 2.1 Vanadyum(III) kompleks bileşiğinin bir indirgen vasıtasıyla vanadyum(II) oksit nanotellerine (nanowires) dönüşümü ve vanadyum(II) oksitin kristal yapısı (Jabor vd. 2008).....	17
Şekil 2.2 Oksovanadyum(V) türlerinin pH bağlı oluşum grafiği (Livage 1998).....	21
Şekil 3.1 Çözelti İçinde Plazma Oluşturma Sistemi şematik gösterimi	33
Şekil 3.2 Çözelti İçinde Plazma Oluşturma Sisteminin fotoğrafı	33
Şekil 4.1 15 mM VCl_3 çözeltisinin ÇP sistemi sonucunda elde edilen vanadyum oksit bileşiğin/karışımın FTIR spektrumu.	37
Şekil 4.2 5 mM $VO(acac)_2$ çözeltisinin ÇP sistemi sonucunda elde edilen yeni bileşiğin FTIR spektrumu.	41
Şekil 4.3 10 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ çözeltisinin ÇP sistemi sonucunda elde edilen katı maddenin FTIR spektrumu.	42
Şekil 4.4 Elde edilen katı maddelerin FTIR spektrumları (Yeşil: ÇP sisteminde 10 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ çözeltisi; Kırmızı: ÇP sisteminde 15 mM VCl_3 çözeltisi; Siyah: ÇP sisteminden 5 mM $VO(acac)_2$ çözeltisi).....	43
Şekil 4.5 V_xO_y olarak nitelenen bileşiğin XRD kırınım deseni.	43
Şekil 4.6 V_xO_y olarak nitelenen bileşiğin XRD kırınım deseni	44
Şekil 4.7 Vanadyum oksit karışımlarına ait X ışınları kırınım desenleri (Chalotra vd. 2020).	44

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasına başlamadan önce, suda çözünebilen altın ve gümüş bileşiklerinin çeşitli derişim, gerilim ve sürelerde atmosferik basınç altında dışarıdan herhangi bir kimyasal etki yapılmaksızın çözelti plazma (ÇP) sisteminde nasıl çalışıldığı incelenmiştir. Bu tez çalışmasında suda çözünebilen veya çok azda olsa suda çözünebilen farklı derişimdeki basit vanadyum bileşiklerinin atmosferik basınç altında dışarıdan herhangi bir etki yapılmaksızın ÇP sisteminde plazmada oluşan taneciklerle (elektronlar, iyonlar, radikaller vb.) vanadyum türlerinin etkileşiminin incelenmesi amaçlanmıştır.

Plazma oluşumundaki deşarjlar çok sayıda sistemde yaygın olarak kullanıldığı bilinmesine karşın vanadyum türlerine uygulanması henüz yaygın değildir. Çözeltideki vanadyum türlerinin sıvı ortamda ve atmosferik basınç altında plazmada oluşan taneciklerle etkileşip etkileşmediği bu çalışmada sistematik olarak incelenmeye çalışılmıştır. Aynı zamanda su arıtımı ve kirleticilerin yok edilmesinde plazma sistemleri kullanılabilir. Sıvı ortamda elektrik deşarjıyla oluşan plazmanın ortamdaki kimyasal türlere olan etkisinin sistematik incelemesi henüz tamamlanmamıştır. Çözücü ortamına herhangi bir indirgen ya da yükseltgen ilave edilmeden plazma da oluşan elektronların gümüş, altın gibi iyonları indirgeyerek nanotanecikli metal fazlarının sentezlenebildiği bilindiğine göre bu tür etkilerin çözülmüş vanadyum türlerine olan etkisini incelemek literatür açısından ve ÇP sistemi açısından önem arz etmektedir. Böylelikle teknolojinin geliştiği ve ihtiyaçların arttığı günümüzde artık yeni sentez yöntemleriyle yeni maddelerin veya nanomateriyallerin üretimi/sentezi/oluşturulması dikkat çekici olacaktır.

1.1 Niçin Yeni Sentez Yöntemlerine Gereksinim Vardır?

Nüfusun sürekli artması ve bilimin kendini sürekli olarak yenilemesi insanların ihtiyaçlarını da gün geçtikçe artırmaktadır. Gelişen ve sürekli değişen teknoloji sayesinde sorunlarımızı çözecek yeni madde ve malzemelere gereksinim vardır. Klasik sentez yöntemleri yeni maddelerin sentezi için kullanılmaya devam etmekte, bununla birlikte nanotanecikli maddelerin sentezi için yeni sentez teknikleri arayışı sürmektedir.

Günümüz literatürüne giren yeni bileşiklerin ve materyallerin farklı sentez tekniklerinin arayışı sonucunda ortaya çıktığı görülmektedir. Özellikle nanoteknolojiyle ilgili yayınlarda bu durum oldukça belirgindir. Vanadyum içeren bileşiklerin tıp alanından malzeme bilimine, katalizden manyetizmaya, adsorpsiyondan analitik çalışma alanlarına kadar birçok alanda uygulama alanlarına sahip olması, yeni vanadyum bileşiklerinin sentezine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir (Chen vd. 2006, Rehder 1999, Weckhuysen, Keller 2003, Suber vd. 1997, Alaerts vd. 2007).

Yeni sentez tekniklerinin geliştirilmesiyle bu amaca hizmet edilmesi mümkün olabilir. Literatürde yaygın görülen; Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma (Chemical Vapor Deposition, CVD), Hidrojenle İndirgeme (Hydrogen Reduction, HR), Asal Gaz Yoğunlaştırma (Inert Gas Condensation), Mikroheterojen Sistemlerden Nanopartikül Üretim (Microheterogeneous Systems for Nanoparticles Synthesis), Alev Sentezi (Spray Pyrolysis Technique for Nanoparticles Synthesis), Mekanik Aşındırma (Mechanic Grinding), Ultrasonik Sprey Piroлиз (Ultrasonic Spray Pyrolysis, USP) yöntemleri nanopartiküllü taneciklerin elde edilmesinde kullanılmaktadır (Alaerts vd. 2007, Su vd. 2009, Wanga vd. 2009, Wang vd. 2011, Suryanarayana ve Koch 2000, Liu vd. 2015, Abd-Alghafour vd. 2016).

Bu çalışmada kullanılan ÇP sisteminden başarı elde edilmesi, ÇP sisteminin yukarıda belirttiğimiz yöntemlerden birisi gibi değerlendirilmesine sebep olabileceği öngörülmüştür.

1.2 Plazma Sistemleri ve Çözelti Plazma Sistemi

Eski zamanlardan beri Yunan Filozofu Empedokles (MÖ 490-460) her şeyin dört elementten oluştuğunu öne sürdü; toprak, su, hava ve ateş. Her madde bunlar arasında dönüşümle oluşturulabilirdi. Bu dört elementin katı, sıvı, gaz ve ateş (enerji veya plazma) olarak yorumlanması durumunda esasen doğrudur. 1929'da Amerikan Kimyacı Irving Langmuir, elektrik gaz deşarjları sırasında elektron bulutunun salınımlarını tanımlamaya çalışırken plazma terimini ilk kullanan kişi oldu (Malik vd. 2013). Plazma, maddenin dördüncü hali olarak da bilinir. Sıcaklık arttıkça bir madde katı, sıvı, gaz ve son olarak plazma haline dönüşür. Moleküller, gaz atomları oluşturmak için ayrışana

kadar ısıtılarak ve daha sonra plazma durumunda serbestçe hareket eden gaz parçacıklarının bir karışımı ile daha enerjili hale gelir. Bu parçacıkların bazıları nötr veya negatif iyon yüklü taneciklerdir. Rastgele her yönde serbestçe hareket ederler (Malik vd. 2013, Hooshmand vd. 2013).

Plazma yüksek enerjili elektronlar, nötronlar, fotonlar, iyonlar, radikaller içeren gaz fazı gibi düşünülebilir. Plazma sadece doğal yollarla meydana gelmez, yapay olarak elde edilebilir. Endüstride, laboratuvarlarda ve diğer yerlerde yapay olarak üretilir. En iyi bilinen doğal plazmalara Dünya atmosferinde oluşan yıldırımlar ve kuzey ışıkları örnek olarak verilebilir. Yapay plazma; fırınlar, elektromanyetik ve mekanik termal (şok dalgası, ultrason) yöntemlerle, alev, gerilim vb. yollarla elde edilebilir (Khelifa vd. 2016, Liu vd. 2006, Özkan ve Sakarya 2019, Özkan ve Akyüz 2017).

Plazmanın içinde daha önce moleküler halde bulunan her kimyasal tür parçalanarak kendisini oluşturan elementlerin iyonlarına dönüşerek iyonik bir karışım halini alır ve yüksek enerji sayesinde gaz haline geçer. Özetle oldukça reaktif olan bu karışım negatif yüklü serbest elektronlar ve iyonik türler içerir. Plazmanın sıcaklıklarına göre; termal (sıcak) ve termal olmayan (soğuk) plazma olarak basitçe iki temel sınıfa ayrılır (Khelifa vd. 2016, Liu vd. 2006, Nehra vd. 2008).

Termal plazmalar, üretilen tüm türlere (elektronlar, iyonlar ve reaktif türler) atıfta bulunur ve termal denge halindedir. Daha spesifik olarak serbest elektronlar içeren gaz karışımına enerji verilerek üretilir ve aşırı sıcaktır. Bu elektronlar içeri girdiğinde plazma karışımındaki diğer iyonlarla bir termal denge kurulur ve plazma oluşur. Bu plazmalar birkaç bin Kelvin sıcaklığına ulaşabilir ve termal plazma olarak adlandırılır (Bonizzoni ve Vassallo 2002). Termal olmayan plazmalar ortam sıcaklığında çalışır ve tipik olarak vakum koşulları altında oluşur (Goodwin vd. 2003). Öte yandan, termal olmayan plazmalarda oluşan iyonlar ve reaktif türler oda sıcaklığında veya ona yakın sıcaklıkta kalır. Termal olmayan atmosferik basınç plazmaları, iyonlar ve reaktif türler nedeniyle son yıllarda yapılan araştırmalarda kullanım sayısı artış göstermiştir. Bu çalışmalarda termal olmayan plazmanın çevre, endüstri, ilaç, malzeme ve yarı iletkenler gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamalara sahip olduğu gösterilmiştir (Khelifa vd.

2016, Liu vd. 2006, Park vd. 2012). Plazmada oluşan reaktif kimyasal türler yüzeyde ve biyolojik bir ortamda karmaşık ve ilginç/tahmin edilemeyen kimyasal etkileşimi başlattığı düşünülmektedir. Bu etkileşimler gaz katkısı, çevre ve numunenin durumu gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Elektronların sıcaklığı, iyonlara göre çok daha yüksektir. Plazma harici elektrik alanları ve arka plan gazları ile çarpışmalı süreçlerle devamlı hale getirilir (Wagenaars vd. 2012, Maletic vd. 2012, Murakami vd. 2013, Waskoenig vd. 2010, Niemi vd. 2009, Graves 2012).

Plazma kimyası veya kısmen iyonize edilmiş bir gazdaki maddelerin kimyasal süreci, asetilenin yüksek sıcaklıkta elektrik arkıyla metandan ticari olarak üretildiği 1900'lerin başından beri bilinmektedir ve kullanılmaktadır. Yarım yüzyıl boyunca nispeten uykuda kaldıktan sonra, plazma kimyası uzay çalışmalarının başlamasıyla beraber yeni malzemelere duyulan ihtiyaçtan dolayı 1960'larda plazma çalışmalarına ilgi duyulmaya başlamıştır. Plazma 1970'li yıllarda gelişen yarı iletken endüstrisiyle düşük sıcaklık, düşük basınç, denge dışı plazma kimyasını plazma dağlama (plasma etching) ve plazma polimerizasyonu gibi uygulamalara sahip güçlü bir bilim alanı haline gelmiştir. Aynı zamanda endüstriyel, metalurjik ve seramik işlemler, cevherlerin ve diğer malzemelerin işlenmesi için ana enerji kaynakları olarak petrol ve doğal gazın azalan mevcudiyeti, nükleer enerji ve kömürden gelen elektrik gücüne alternatif bir enerji kaynağı olarak kabul edilmesine neden olmuştur (Reed 1967, Freeman 1969).

Plazma içerisinde bulunan yüklü parçacıkların hareket etmesi ile oluşan manyetik alanlar ortamdaki yüklü parçacıklara kuvvet uygulayarak farklı etkileşimlere yol açabilir. Bu etkileşimler sonucu ortamda elektromanyetik dalgalar oluşabilir (Malik vd. 2013). Farklı plazma üretim yöntemleri ve çok çeşitli plazma kaynakları plazmada birden fazla özellik ve varyasyon oluşturur. Plazma yoğunluğu, sıcaklığı, basıncı ve elektrik alanı gibi temel özellikleri farklı deşarj, güç kaynağı, çalışma sıcaklığı ve basıncı ile değiştirilebilir. Bu yüzden çok çeşitli teknik uygulamalar ile gelecek vaat eden bir teknolojiye götürür (Conrads 2000).

Plazma, boşalmaya/deşarja neden olan elektrik alanının doğasına göre sınıflandırılabilir. Temel olarak doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) deşarjları olarak

sınıflandırılabilirler. DC deşarjları sabit bir akımla (ark, ışıma) sürekli olabilir veya darbeleri bir periyodik rejimde (darbeleri korona) sürdürülebilir. Darbeleri DC deşarjları, görev döngülerini değiştirerek ve atmosferik basınçta soğuk plazmalar için gücü artırarak plazma rejiminin ve plazmanın oluşumunun daha iyi kontrol edilmesini sağlar. Uygulanan voltaja ve deşarj akımına bağlı olarak farklı plazma doğru akım deşarj tiplerini gösterir. Townsend deşarjı, düşük deşarj akımında oluşturulan kendi kendine devam eden deşarjdır. Bir kızdırma deşarjına geçiş, voltaj düşüşü ve akımda bir artış ile işaretlenir. Çok yüksek akımlarda, deşarj kızdırma-ark geçişine maruz kalır (Paulmier ve Fulcheri 2005).

Doğrudan deşarjlar arasında korona ışıması (glow), flamalar (streamers), ark ve kıvılcımlar bulunur. Burada radikaller doğrudan sıvı içinde üretilir ve optimal akı (flux) ile sonuçlanır (Joshi vd. 2009, Sugiarto vd. 2002). Bununla birlikte, doğrudan deşarjların sınırlandırılması suyun büyük çarpışma frekansı ile ilişkili yüksek bozulma alanından kaynaklanmaktadır (Wetz vd. 2006).

Birçok yazar mikro-kabarcıkların ve boşlukların sıvılardaki plazma üretimi için bir gereklilik olduğuna inanmaktadır (Bruggeman ve Leys 2009). Ancak Starikovskiy ve ark. nanosaniye altı yüksek voltaj darbeleri uygulanırsa plazma deşarjlarının doğrudan kabarcıklar olmadan tuttuğunu gösteren kanıtlar sunmuşlardır. Sudaki doğrudan deşarjlar, suyun sterilize edilmesi amacıyla yapılan araştırmalardaki ilk yaklaşımlardan birisidir (Starikovskiy vd. 2011). Birçok korona ve flamalardan farklı olarak ark ve kıvılcım deşarjları, elektrotlar arası boşluğu doldurur. Bu deşarjlar yüksek akımdır ve verilen enerjinin çoğu bir yarı termal plazmaya neden olan deşarj kanalının ısıtılmasına yönlendirilir. Bu deşarjlar, mikroorganizmalar olarak antimikrobiyal etkiye sahip olan ve hücrelere önemli ölçüde zarar veren güçlü şok dalgaları üretir (Fridman 2008).

Plazmaya çarpabilecek üç temel elektrik deşarjı vardır: korona, parıltı ve ark. Bu deşarjlar akım ve voltaj ile nasıl ilişkili olduğunu göstermektedir. Atmosferik basınçlı plazma sıvı birikimi (atmospheric pressure plasma liquid deposition) sisteminde ışıma deşarjıyla plazma oluşturulur. Bu deşarj düşük akımlar ve ara gerilimler şeklinde olur. Parlama deşarjları termal değildir. Termal plazmalar; elektrik akımı, mikrodalgalar,

radio dalgaları dahil olmak üzere çeşitli kaynaklarla üretilebilir. Ortam basıncında bir katot ve bir anot arasındaki taşıyıcı gazın varlığında anot ve katot arasında boşlukta yüksek enerjili bir ark deşarjıyla plazma oluşturulur (Bonizzoni, Vassallo 2002).

Aktarmasız ark plazması (nontransferred arc) ve aktarmalı ark plazması (transferred arc) olmak üzere iki temel termal plazma jeneratörü türü vardır. Aktarmasız bir ark plazmasında elektrot duvarları içinde katot gömülüdür. Plazma püskürtme tabancalarında kullanılan teknolojik türdür. Plazma püskürtme teknolojisi, genellikle metalik veya seramik karışımlarda kullanılır (Pfender 1999).

Biyomalzemeler alanında araştırmacılar, biyo uyumluluğu artırmak için metalleri hidroksiapatit ile kaplayarak implante ortopedik bir cihazla kemik hücrelerine yapışması için plazma sprej teknolojisini kullanmışlardır (McPherson vd. 1995).

İhmal edilemez sayıda şarj taşıyıcının varlığı plazmayı elektriksel olarak iletken hale getirir, böylece elektromanyetik alanlara güçlü tepki verir. Bu, plazmayı bir elektrik yalıtkanı olan nötr gazdan ayıran ana özelliktir. Gaz gibi plazma da bir kap içine alınmadıkça belirli bir şekle veya belirli bir hacme sahip değildir. Gazdan farklı olarak, manyetik alanın etkisinde filamentler, kirişler ve çift katmanlar gibi yapılar oluşturabilir. Plazma yarı-nötr (quasi-neutral) olmasına rağmen pozitif yük taşıyıcıların toplam yoğunluğunun negatif yük taşıyıcıların toplam yoğunluğuna eşit olduğu anlamına gelir (Malik vd. 2013).

Su ve organik sıvılara güçlü elektrik alanlarının uygulanması, uzun yıllar boyunca elektrik iletim süreçlerinde önemi ve çeşitli pratik uygulamaları çevre için araştırılmış ve geliştirilmeye devam etmektedir. Son zamanlarda sıvı fazlı elektrik deşarj reaktörleri biyoloji, kimya, elektrokimya uygulamaları, içme suyu ve atık su arıtımı dahil olmak üzere birçok kimyasal süreçlerde uygulanabilmektedir. Genellikle suya uygulanan güçlü elektrik alanları (elektrohidrolik deşarj) hem kimyasal hem de fiziksel işlemleri başlatır. Temel elektrohidrolik deşarj türlerinden ikisi öncelikle sistemde biriken enerji miktarına göre değişir (Locke vd. 2006).

Gazların ve sıvıların içinde sıvıların saflaştırılması için atmosferik basınç altında plazmalarının kullanımı, çok sayıda araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Buna rağmen sıvı sudaki plazma üretiminin kullanışı hala sınırlıdır. Sıvılardaki elektrik deşarjlarını içeren onlarca yıllık çalışmalara rağmen henüz bu sistemlerdeki plazma oluşumunun fiziksel ve kimyasal yönden analizleri hala tam olarak anlaşılammıştır. Örneğin, sıvının yayılma akışının elektrik alanı üzerinde karmaşık etkileri vardır. Ek olarak, sıvı maddenin kendisi buharlaşarak süresiz sıvı-buhar dengesine yol açabilir. Her iki durumda sıklıkla dikkate değer hidrodinamik etkilere yol açabilir. Bu yüksek gerilim deşarjlarının sıvı ortam üzerindeki kimyası, plazmada üretilen türler devam eden deşarjları etkileyebilir. İki önemli örnek, deşarjı etkileyen yüklü tür üretimi yoluyla sıvı iletkenliğinde bir artışı içerir. Bazı sıvılarda (su gibi) görülen ikinci, daha karmaşık bir senaryo, yüksek voltajlı bir elektrot çevresindeki birkaç molekül katmanı için moleküler yoğunluğun iki katına çıkarılması veya üç katına çıkarılması anlamına gelir (Gucker 2015).

Genel olarak, denge dışı plazma durumunda elektron sıcaklığı iyon sıcaklığından daha yüksektir. Bununla birlikte, çözeltili sıcaklığı yaklaşık olarak oda sıcaklığında tutulmasına rağmen plazmanın merkezindeki sıcaklık hala yüksektir, yani yaklaşık 4000 K'dir. Dolayısıyla plazmanın merkezi ile plazma-çözeltili arayüzü arasında bir sıcaklık gradyanı bulunur. Bu sıcaklık gradyanı son derece büyüktür. Çünkü plazma yoğunlaşmış bir faz olarak sıvı ile çevrilidir. İyonlar, elektronlar, radikaller ve fotonlar dahil olmak üzere aktive edilmiş parçacıklarla söndürülür ve daha sonra devre dışı bırakılır. Bu türler belirli kimyasal reaksiyonları indüklemek için yeterli enerjiye sahiptir, ancak fiziksel değişiklikleri yapamazlar. Böylece oda sıcaklığında sıra dışı yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları gerçekleşebilir (Tachibana 2006, Banno vd. 2016, Motohiro vd. 2015).

Laboratuvarlarda, gaz deşarj plazmaları en yaygın olarak nötr bir gaz ya da gaz karışımına doğrudan veya alternatif akım verilerek yapılır (Liu vd. 2006, Benstaali vd. 1998, Nehra vd. 2008). Gazlardaki plazma deşarjları araştırılırken sıvılardaki bozulma henüz gelişmekte olan bir alandır (Kolb vd. 2008). Plazmanın sıvı su ile etkileşimi ve reaktifliğin çözeltiliye taşınması henüz tam olarak anlaşılammıştır (Gucker vd. 2014).

Sıvı sudaki plazmanın birçok yönü; bozunma, başlatma dahil; flama yayılımı, yüksek elektrik alanlarının sıvılar üzerindeki etkileri tam olarak aydınlatılamamıştır (Samukawa vd. 2012).

Teknolojik uygulamalar için düşük sıcaklıkta plazma üretmenin ve sürdürmenin en yaygın yolu nötr bir gaza elektrik alanı uygulamaktır. Serbest yüklü parçacıklar elektrik alanı tarafından oluşturulur ve hızlandırılır. Diğer atomlar, moleküller veya elektrot yüzeyleriyle çarpışırken yeni yüklü parçacıklar oluşturulabilir. Bu yüklü parçacıkların çoğalmasına yol açar ancak bazı yük taşıyıcı kayıpları da meydana gelse de sonunda denge oluşturulur ve kararlı hal plazması oluşur. Elektrik enerjisi uygulanarak üretilen plazmaya ayrıca elektrik gazı deşarjı denir. Başlangıçta elektrotlar arasında bir gaz boşluğu içeren bir devre bir kapasitörün “deşarj” sürecini tanımlar. Elektrik alanı yeterince büyükse arıza meydana gelir, gaz bir iletken olur ve kapasitör deşarj olur (Paulmier, Fulcheri 2005).

Termal plazma teknolojisi son on yılda gelişmiş bir disiplinlerarası bilime dönüşmüştür. Başlıca uygulama alanları metalurjide ekstraksiyon, eritme ve rafine etme, alaşım üretme, plazmayla kimyasal sentez, plazma kimyasal buhar biriktirme/çöktürme, plazma ve ark püskürtmeyle atıkların imhası ve ileri seramiklerin plazmayla sentezlerini içeren işlemlerdir. Nanometre boyutlarında parçacıkların plazma yöntemleriyle sentezi son plazma uygulamalarından biridir ve hala gelişiminin erken aşamasında sayılır (Boulos 1991, Boulos 1992).

Termal plazmalar tüm plazmalar arasında en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve son derece sıcaktır (Heberlein 2002). Plazma alevinin ucu yaklaşık 2000 K sıcaklığa ulaşabilir, plazma alevinin iç çekirdeği 30.000 K sıcaklığı aşabilir. Bu tür aşırı çalışma sıcaklıkları nedeniyle, plazma jeti tipik metalik veya seramik parçacıkları eritebilir. Plazma alevi içine sokulur. Bir substrat plazma alevinin içine ince bir film halinde bırakılır. Buna rağmen plazma alevi içindeki ısı, kaplanmış bir substratın sıcaklığını nadiren 150 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara ulaştırır (Bonizzoni, Vassallo 2002). Substrat plazma alevinden önemli ölçüde daha soğuktur ancak termal plazma uygulamaları biyomalzemeler alanındaki teknoloji uygulamalarını ciddi şekilde kısıtlamıştır. Bu

teknoloji yoğunlukla ortopedik ve diş araştırmalarında biyomalzemelerin modifiye edilmesi için kullanılır. Modifiye edilen substratlar zorlu çalışma sıcaklıklarına dayanabilmektedir (McPherson vd. 1995).

Yüksek ısı yoğunluğu ile birleştirilmiş yüksek enerji yoğunluğu, yüksek reaktiviteye ve 10^5 - 10^7 K/s sırasıyla malzeme ısıtma ve söndürme oranlarına yol açar. Dahası, enerjinin bir yanma prosesi yoluyla değil plazmanın elektriksel birleştirme yoluyla üretilmesi, reaksiyon karışımlarının kimyasının ve spesifik enerji seviyesinin bağımsız kontrolü için ek avantajlar sağlar. Bunlar, yüksek sıcaklıklarda benzersiz ve geliştirilmiş özelliklere sahip malzemelerin hızlı sentezine izin veren termal plazma işlemlerinin benzersiz ve önemli özellikleridir (Boulos 1991, Boulos 1992).

Termal olmayan atmosferik basınçlı plazmaları düşük basınçta üretilen daha geleneksel termal olmayan plazmalar ile karşılaştırırken bazı avantajları vardır. Vakum aparatı, biyolojik sistemlerin doğrudan işlenmesine izin veren açık bir sistem tasarımı ve ortam atmosferinde çalışma gerektirmez. Teknolojik düşük sıcaklıklı bir plazma üretmek ve sürdürmek için nötr bir besleme gazına bir elektrik alanı uygulanır, serbest yükler hızlandırılır, gazdaki atomlar ve moleküller çarpışır, plazma jet tutuşturulur ve plazma aktif hale gelir (Lu, Laroussi 2006, Walsh vd. 2012).

Çalışma sıcaklığı nedeniyle, termal olmayan plazmalar biyomateryalleri değiştirmek için daha yaygın olarak kullanılabilir. Atomik seviyede çarpışma sıklığı daha düşük olduğu için daha düşük bir sıcaklıkta çalışabilirler, bu da plazmanın veya daha spesifik olarak iyonik türlerin ortam sıcaklığında veya yakınında kalmasını sağlar (Swallow, Dobbyn 2004).

Termal olmayan plazmalar, termal plazmalar üzerinde birçok avantaja sahiptir ancak teknolojinin bazı dezavantajları vardır. Örneğin, yüzey modifikasyonları vakum basınçları gerektiği için bir yığın işleminde yapılmalıdır. Bir yığın işleminde modifikasyonlar yapılması gerektirdiğinden filmin kimyası değişebilir (Goodwin vd. 2005).

Hem fiziksel hem de kimyasal faktörler, kimyasal reaksiyonların istenilen biçimde gerçekleşmesi için önemli olabilir. Örneğin atık bileşenleri deşarj yoluyla doğrudan bozunabilir (piroliz reaksiyonları, fotoliz reaksiyonları, doğrudan elektron darbe çarpışmaları) veya bunlar tarafından üretilen birincil ve ikincil moleküller, iyonik veya radikal türlerin bir veya daha fazlası ile reaksiyonlar yoluyla dolaylı olarak parçalanabilir/bozunabilir. Doğal olarak bu reaksiyonlar sisteme enerji girişinin yoğunluğuna ve ayrıca reaksiyon ortamının bileşimine bağlı olacaktır (Locke vd. 2006).

Özet olarak, elektrik deşarj/plazma işleminin potansiyel avantajları (örneğin; su, su üstünde hava, aynı anda su ve gazda elektrik deşarjları) şunlardır:

- a) Plazmayla yüksek miktarda ve tipte doğrudan yerinde üretilen reaktif kimyasal türler (fotonlar, iyonlar, elektronlar, moleküller ve radikaller dahil olmak üzere) sayesinde harici olarak temin edilen hidrojen peroksit, ozon gibi diğer yüksek derecede reaktif madde kaynaklarına olan gereksinimi ortadan kaldırır.
- b) Plazma işlemleri gaz fazı reaksiyonlarının sıvıya transfer edilerek gaz fazı reaksiyon ürünlerinin söndürülmesini, sıvı fazda oluşan ve daha sonra gazla aktarılan türlerin reaksiyonları yoluyla gaz fazı reaksiyonlarının arttırılmasını ve kolaylaştırılmasını sağlar.
- c) Plazmayla reaktif türlerin gazdan emilmesi ve uçucu sıvı fazlı reaksiyon ürünlerinin gaz fazına aktarılması yoluyla sıvı-faz reaksiyonlarının arttırılması ve kolaylaştırılması sağlanabilir.
- d) Gaz ve sıvı faz reaksiyonlarının eş zamanlı kolaylaştırılması ve arttırılması sağlanabilir.
- e) Uygulanan elektrik alanlarının ve gaz/sıvı akış hızlarının ayarlanmasıyla nispi miktarlardaki reaktif türlerin kontrolü yapılabilir.
- f) Gaz/sıvı ara yüzündeki deşarj elektrodu elektrohidrokinamik akış ve yüksek voltaj yoluyla gaz enjekte edildiğinde kabarcık boyutunun azaltılması yoluyla gaz/sıvı kütle aktarım hızlarının arttırılması gerçekleştirilebilir.
- g) Deşarjın homojen olmayan deşarj kanalında lokalize UV ışığı, şok dalgaları ve varsayılan süperkritik koşulların üretimi sıra dışı etkileşimlere sebep olabilir.
- h) Kombine darbeli elektrik deşarjıyla plazma katalitik etkide bulunabilir (aktif karbon, zeolitler, fotokatalizörler, geçiş metalleri ve elektrotlar üzerine

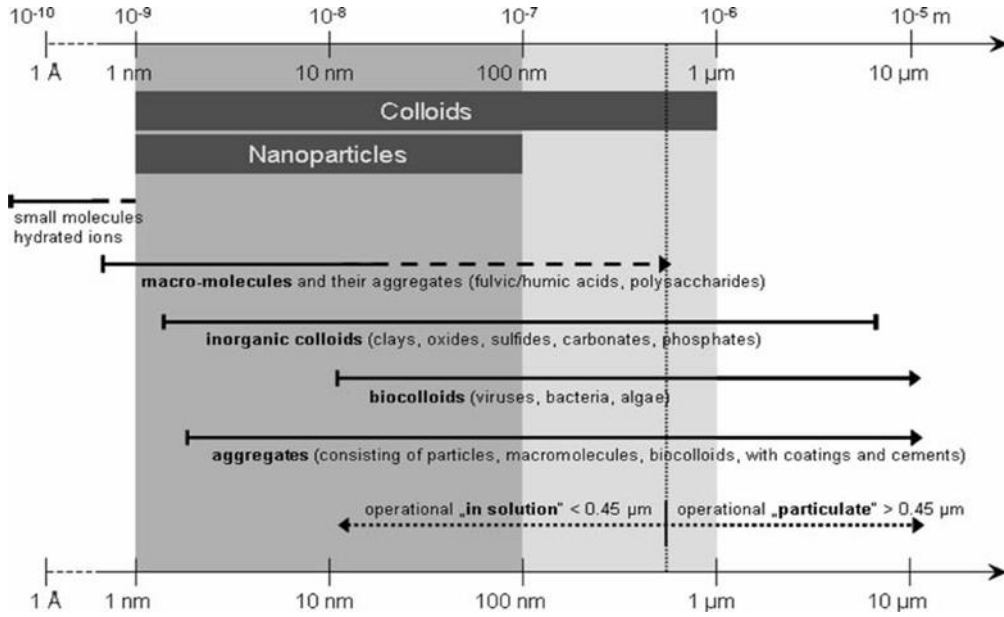
kaplanmış olanlar da dahil olmak üzere diğer heterojen katalizörler) (Locke vd. 2006).

Bu çalışmada kullanılan ÇP sistemi sıvı fazlı plazma belirli bir tür atmosferik plazma olmasına rağmen atmosferik plazmanın özelliklerinden farklılık gösterir. Akışkan, kıvılcım, ark ve kızdırma deşarj plazmaları gibi çeşitli sıvı fazlı plazma türleri ve bunların çeşitli oluşturma yöntemleri bulunmaktadır. Sulu çözeltide bir kıvılcım-geçiş plazması gösterilir ve bir indirgeyici ajan olmadan nanoparçacıklar üretilebilir. Bu plazmaya çözelti plazması (ÇP) adı verilmektedir. Çözelti dengede olmayan bir plazmadır ve çözeltinin özelliklerinde plazma içeriğindeki radikallerin, elektronların ve iyonların etkisiyle değişime sebep olur. Çözelti plazması, hassas nanomalzemelerin sentezi için potansiyel kullanıma sahip gözükmektedir.

Gaz fazı işlemleri durumunda, geniş alanlı plazmalar üretilerek geniş alanlı işlemler gerçekleştirilir. Ancak, çözelti plazma işleme durumunda büyük hacimli plazmalar sıvı içinde anlamsızdır. Çünkü çözelti plazma işlemi için en önemli bölge "gaz-sıvı veya plazma-sıvı arayüzü"dür. Böylece az miktarda madde içeren çözeltilerde plazma sistemi uygulanabilir.

1.3 Nanoparçacıkların Sentezinin Önemi

Nanopartiküller genellikle 100 nm'den daha küçük bir boyuttaki tanecikli maddeler olarak tanımlanırlar. Bu tanım onları doğal partiküllere (havayla taşınan parçacıklar) benzer bir boyut alanına yerleştirir ve bunlar kolloidal partiküllerin bir alt kümesi olarak düşünülebilir (Scenih 2005). Dünyadaki katı maddelerin önemli bir kısmı kolloidlerin ve nanoparçacıkların boyut aralığında bulunabilir. Son yirmi yılda bilim adamları, kolloidlerin ve nanoparçacıkların her yerde bulunduğunu göstermiştir (McCarthy ve Zachara 1989). Tanımlı nanopartiküller, IUPAC tarafından "kolloidler" olarak tanımlanan şeyin bir alt kısmında bulunur (McNaught ve Wilkinson 1997) (Şekil 1.1). Bir nesnenin basit bir uzamsal boyutuna dayanan kolloidlerin ve nanoparçacıkların tanımı, çevrede bulunan kolloidlerin ve nanoparçacıkların çeşitliliği çok farklı sayıda olduğundan ve çevresel kolloidal sistemlerin bileşimi karmaşık ve heterojendir.



Şekil 1.1 Doğal kolloidlerin ve nanoparçacıkların boyut alanları (McNaught ve Wilkinson 1997).

Nanoteknoloji ve nanoparçacıkların ticari uygulamalarda kullanımına ilgi hızla artmıştır. Bununla birlikte, ortamdaki tasarlanmış nanoparçacıkların durumu ve davranışları hakkında çok az şey bilinmektedir. Moleküllerin nanoparçacıkların yüzeyine tutunabilme ve daha önce yerleştirilmiş diğer moleküller ile yer değiştirebilme kabiliyeti, nanoparçacıkların kimyasının dikkatli bir şekilde incelenmesi gerektiğinin ve öngörülebilir bulunabilmenin önemli olduğunu ortaya çıkarmıştır (Christian vd. 2008).

Her ne kadar nanoparçacıkların molekülleri temsil ettiğini düşünmek cazip gelse de aslında karmaşık karışımlardır. Evrenin en basit durumları, malzemenin en az iki farklı yönünün etkileşimleri düşünülmelidir. Bir boya gibi ışığı absorbe edebilir, diğer küçük bir molekül gibi çözünmüş gibi görünseler de gerçek davranışları çoğu zaman farklıdır ve genellikle malzemenin farklı bileşenlerinin sonucudur. Herhangi bir nanoparçacık son derece yüksek bir yüzey alanına/hacim oranına sahip olacaktır. Bu, nanoparçacıkların alışılmadık bazı özelliklerinin sebeplerinden birisidir. Bununla birlikte, nanoparçacıkların yüksek yüzey alanı aynı zamanda verilen yüzeyin malzemenin önemli bir bileşeni olduğu anlamına gelmektedir. Böylece en basit nanoparçacık bile çekirdek malzemeden belirgin şekilde farklı olan yüzey kimyasına sahip olacaktır (Paparazzo 1992).

Birçok durumda nanoparçacık yüzeyinin kesin bileşimi, son uygulamalarıyla yakından ilişkilidir. Örneğin, biyolojik sistemlerle etkileşime girecek şekilde tasarlanmış bir nanoparçacık, kısa zincirli peptitler gibi yüzeyine bağlı uygun fonksiyonel gruplara sahip olacaktır. Aslında birçok durumda yüzey işlevselliği, doğru özellikleri gösteren nanopartiküller üretmek için kritik öneme sahiptir. Bu genellikle birçok nano parçacığın, süspansiyon haline getirildikten ve çökteldikten sonra benzersiz özelliklerini kaybetmesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, tercih edilen ortamda askıya alınan nanoparçacıkların hazırlanması için büyük çabalar sarf edilmektedir (Christian vd. 2008).

Bu tür uygulamalara genellikle parçacıkların dağılmasını kolaylaştıran bir kaplamaya sahip nanoparçacıkların hazırlanması örnek olarak verilebilir. Bazı durumlarda bu kaplamalar, yüzey ile geçici Van der Waals etkileşimleri oluşturan ve serbest yüzey aktif madde molekülü ile dengesiz olan yüzey aktif maddeler formunda olabilirler. Diğer durumlarda bir molekül veya iyon, partikülün/taneciğin yüzeyine bağlanır; böylece partikül/tanecik süspansiyonunun kararlılığı sağlanabilir. Bu nedenle bir nanoparçacık iki veya üç katmana ayrılabilir; genellikle işlevselleştirilebilen bir yüzey ve kasıtlı olarak eklenebilen bir kabuk malzemesinin bulunması zorunludur (Christian vd. 2008).

1.4 Tez Çalışmasının Amacı

Vanadyum bileşiklerinin çözelti plazma (ÇP) sisteminde oluşan ve çözelti ortamına yayılan radikal, iyon ve elektronlarla etkileşimini incelemek tezin esas amacıdır. Literatürde ÇP yöntemiyle herhangi bir indirgen kimyasal madde bulunmaksızın altın ve gümüş iyonlarının metalik formda nanoparçacıklar oluşturduğu bilinmektedir.

Bu sebeple ÇP yöntemiyle metalik vanadyum ya da vanadyum oksit nanoparçacıklarının sentezi amaçlanmaktadır. Ayrıca bu tez çalışması, ÇP sisteminin yeni bir sentez yöntemi olarak kullanılıp kullanılmayacağını incelenmesini de içermektedir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Vanadyum

Vanadyum, 0 ile +V aralığındaki yükseltgenme basamaklarında bulunan çelik grisi, korozyona dayanıklı bir metaldir. Metalik olarak vanadyum doğada bulunmaz ve en yaygın bileşiklerinde +III, +IV ve +V yükseltgenme basamağındadır. Sertliği ve alaşım oluşturma kabiliyeti nedeniyle vanadyum (yani ferrovanadyum), makine ve aletlerde kullanılan sert çelik alaşımlarının ortak bir bileşenidir. Vanadyum, yüksek gerilme mukavemeti, sertlik ve yağ direnci gibi fiziksel özellikleri nedeniyle neredeyse sadece demir ve demir dışı alaşımlarda kullanılan ürünler açısından önemlidir. Demir çelik endüstrisindeki vanadyum tüketimi, dünya çapında üretilen vanadyum içeren ürünlerin yaklaşık % 85'ini temsil etmektedir. Her yerde bulunan vanadyum; tren raylarında, alet takımlarının çeliklerinde, katalizörlerde, havacılığa uzanan çeşitli ticari uygulamalar için demir, titanyum, nikel, alüminyum, krom ve diğer metallerle birlikte çok çeşitli çelik alaşımlarında kullanılır (Barceloux ve Barceloux 1999).

En yüksek yükseltgenme basamağında (+V) bulunan vanadyum, hücre dışı vücut sıvılarında (VO_3^-) formunda bulunurken ancak en yaygın hücre içi formu (VO_2^+) iyonudur. Çoğu gıda, düşük konsantrasyonlarda vanadyum (<1 ng/g) içermesine rağmen insanların için vanadyumun başlıca maruz kalma kaynağıdır. Toz içinde vanadyum oksit bulunmasının bir sonucu olarak kazan temizleme işlemleri sırasında havada yüksek derişimlerde vanadyum bulunabilir (Barceloux ve Barceloux 1999).

Akciğerler çözünür vanadyum bileşiklerini (V_2O_5) iyi emer, ancak vanadyum tuzlarının gastrointestinal sistemden emilimi zayıftır. Vanadyumun böbrekler tarafından atılımı, idrarda 20-40 saatlik biyolojik yarılanma ömrü ile hızlıdır. Vanadyum muhtemelen önemli bir eser elementtir, ancak insanlarda bir vanadyum eksikliği hastalığı tespit edilmemiştir. Vücut geliştirme ile uğraşan bireyler için 60 mg vanadil sülfat/gün kadar kullanılan yaygın bir takviye maddesidir. *In vitro* ve hayvan çalışmaları, vanadat ve diğer vanadyum bileşiklerinin glikoz taşıma aktivitesini arttırdığını ve glikoz metabolizmasını geliştirdiğini göstermiştir (Barceloux ve Barceloux 1999).

Vanadyum en az iki açıdan özeldir:

- a) Tetrahedral geometriye sahip vanadat (+V) anyonunun fosfat anyonuna benzerliği; vanadat iyonları böylelikle fosfat tarafından başka şekilde işlevselleştirilebilen çeşitli fizyolojik substratlarla etkileşime girebilme kapasitesine sahiptir. Fizyolojik bir ortamda yükseltgenme basamakları +V, +IV ve +III arasında kolayca geçiş yapabilir. Vanadat ve fosfat arasındaki benzerlik, vanadyum bileşiklerinin maltolat ve pikolinat gibi taşıyıcı ligandlarla antidiyabetik potansiyelini ayrıca vanadyumun kardiyovasküler ve nöronal kusurlarda araboluculuğunu açıklayabilir. Daha karmaşık vanadyum koordinasyon bileşiklerinin, örneğin parazitik tropikal hastalıkların tedavisinde diğer potansiyel tıbbi uygulamaları da koordinasyon kürelerinin çeşitliliğiyle zenginleştiği düşünülmektedir.
- b) Geçiş metali olan vanadyumun koordinasyon küresi tetrahedral koordinasyonun ötesine diğer geometrilere sahip kararlı bileşiklere sahip olduğunun bilinmesidir. Bu tür bileşiklerin uygulama alanları zenginleşmeye sebep olmaktadır (Rehder 2015).

Atık malzemelerden (ferrovanadyum, vanadyum pentaoksit veya çeşitli kimyasallar) vanadyumun geri kazanılması kalsiyumla indirgeme, özütleme, solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi çeşitli işlemlerle gerçekleşir. Alüminyum ve magnezyum metalinin izabe tesislerinden ve rafinerilerden geri kazanılması esnasında vanadyumlu bileşikler üretilebilmektedir (Moskalyk ve Alfantazi 2003).

Genel olarak, vanadyum bileşiklerinin toksisitesi düşüktür. Pentavalent bileşikler en toksiktir ve vanadyum bileşiklerinin toksisitesi genellikle değerlik arttıkça artar. Vanadyum bileşiklerinin toksik etkilerinin çoğu, sistemik toksisite yerine gözlerin ve üst solunum yollarının lokal tahrişinden kaynaklanır. Vanadyum tozuna maruz kalmanın açıkça belgelenen tek etkisi rinit, hırıltılı solunum, burun kanaması, konjonktivit, öksürük, boğaz ağrısı ve göğüs ağrısı ile karakterize üst solunum yolu tahrişidir. Vaka çalışmaları, vanadyum bileşiklerine ağır maruz kaldıktan sonra astımın başlangıcını tanımlamıştır. Ancak bugüne kadar yapılan klinik çalışmalarda, vanadyuma maruz kalan işçilerin astım prevalansının arttığı tespit edilmemiştir (Barceloux ve Barceloux 1999).

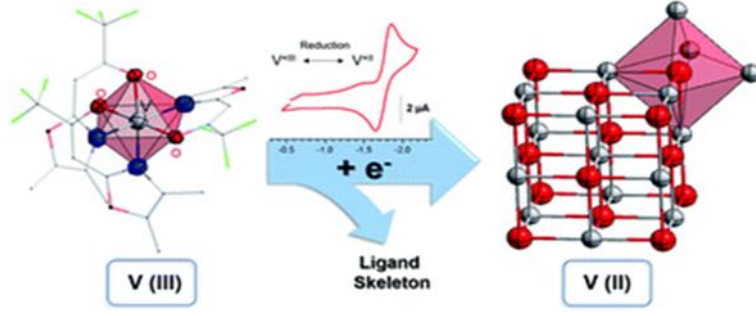
2.1.1 Vanadyum Oksitler

Vanadyum oksitler mükemmel elektriksel, optik ve manyetik özelliklerinden dolayı önemli uygulama alanlarına sahiptir. Ayrıca vanadyum oksitler manyetik anahtarlarda, gaz sensörlerinde, elektrotermal kromik ekranlarda ve enerji depolama cihazlarında kullanılan maddelerden birisidir. Bir geçiş metali olan vanadyumun; vanadyum pentaoksit (V_2O_5), vanadyum dioksit (VO_2 veya V_2O_4), vanadyum trioksit (V_2O_3) ve vanadyum(II) oksit (VO) gibi farklı yükseltgenme basamaklarında bulunan oksit bileşikleri vardır. Bunların yanı sıra poliooksovanadatlar ve heteropoliokso metalatlarda da vanadyum ve oksijen bağı bulunur. Bu sınıf bileşikler bu çalışmanın kapsamı dışındadır (Wu vd. 2020).

2.1.2 Vanadyum Oksit Bileşiklerinin Sınıflandırılması

2.1.2.1 Vanadyum(II) Oksit

Cam, optik ve seramik uygulamaları için uygun vanadyum kaynağının oksit formlarından biridir. Oksit bileşikleri elektriği iletmezler. Bununla birlikte bazı perovskit yapıları oksitler, katı oksit yakıt hücrelerinin ve oksijen üretim sistemlerinin katodunda elektronik iletken olarak uygulama alanına sahip olabilirler. Tipik olarak sulu çözeltilerde (suda) çözünmezler ve son derece kararlıdır. Seramik yapıların ve kil kapların üretimi gibi basit uygulama alanlarında, gelişmiş elektronik cihazlarda, iyonik iletkenlik sergiledikleri yakıt hücrelerinde, havacılık ve elektrokimyasal uygulamalarda olduğu gibi ileri teknolojilerde kullanım alanlarına sahiptirler. Metal oksit bileşikleri, bazik anhidritlerdir. Bu nedenle asitlerle ve redoks reaksiyonlarında güçlü indirgen bileşikler olarak reaksiyona girebilirler. Vanadyum oksit genellikle yüksek saflıkta, mikron altı ve nanoyapılı formlarında bulunabilir (Kysar vd. 2017). Vanadyum(II) oksit nanoyapılar mükemmel elektrokimyasal özellikleri, yüksek yüzey alanları nedeniyle süper kapasitörler ve elektrokataliz için umut verici malzemelerdir (Şekil 2.1). Metastabil (ararakarlı, kinetik kararlı) VO nanoyapılarının morfolojisi ve kimyasal bileşimi toz X-ışını kırınımı, TGA, TEM ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi verileriyle gösterilmiştir (Ojelere vd. 2018).



Şekil 2.1 Vanadyum(III) kompleks bileşiğinin bir indirgen vasıtasıyla vanadyum(II) oksit nanotellerine (nanowires) dönüşümü ve vanadyum(II) oksitin kristal yapısı (Jabor vd. 2008).

2.1.2.2 Vanadyum(III) Oksit

Vanadyum(III) oksit (V_2O_3), hem asidik hemde bazik ortamlardaki kararlılığı nedeniyle elektrokimyasal uygulamalar için potansiyel aday bir bileşik olarak kabul edilmektedir (Hassan vd. 2018, Zhang vd. 2017). V_2O_3 oksijen eksikliği fazı, daha aktif bölgeler sağlayarak elektrokimyasal uygulamalar için verimliliği ve kararlılığı artıracaktır. V_2O_3 'ün sentezi, oksijenin mevcudiyetine ve sentez sıcaklığına bağlı olan hızlı faz geçişleri nedeniyle hassastır. Nano V_2O_3 yapıları elektrokimyasal ve fotokatalitik performansı daha da artıracığı düşünülmektedir. Nano V_2O_3 yapılarını sentezlemek için farklı kimyasal yollar benimsenmiştir (Mjeiri vd. 2017, Bahlawane ve Lenoble 2014). V_2O_3 nanoparçacıkları, bir otoklavda başlangıç maddesi olarak sodyum metavanadat ($NaVO_3$) kullanılarak 500 °C'de 4 saat sürede hidrotermal yöntemle sentezlenebilmiştir (Chalotra vd. 2020).

V_2O_3 sıcaklık değişimlerine bağlı olarak "metal yarı iletken (izolatör)" faz geçişine uğrar, bu sebeple manyetik duyarlılık, iletim ve iletkenlikte ani bir değişiklik sayesinde geniş uygulama alanlarına sahip olur. Bu özellikler, V_2O_3 'i yüksek sıcaklıkta çalışması gereken uygulama alanları için umut verici bir malzeme yapar. Ayrıca nano V_2O_3 yapıların sensörler, elektromanyetik bileşenler, katalizörler, süper kapasitörler ve lityum iyon pillerde kullanım alanlarına sahip olmasını sağlayabilir (Han vd. 2015, Kündel vd. 2013, Jiang vd. 2015, Hua vd. 2018).

2.1.2.3 Vanadyum(IV) Oksit

Hem vanadyum dioksit (VO_2) hem de vanadyum tetraoksit (V_2O_4) olarak bilinen vanadyum(IV) oksit, vanadyum pentaoksit ile vanadyum(III) oksitin reaksiyonundan elde edilebilir. Mobil elektronik cihaz ve araç uygulamaları gibi enerji depolama sistemlerine yönelik artan talebi karşılamak için acilen yüksek performanslı piller gereklidir. Bununla birlikte, en son teknolojiye sahip alkali metal iyon pillerin döngüsel kararlılığı ve özgül kapasitesi hala yetersizdir. Ayrıca uygun katot malzemesinin bulunmamasıyla sınırlıdır. Çeşitli uygulanabilir alternatif malzemeler arasında vanadyum oksit; çoklu yükseltgenme basamaklarına sahip (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} ve V^{5+}), düşük maliyetli, yüksek özgül kapasite ve geniş kullanılabilirlik nedeniyle umut verici bir malzeme olarak kabul edilmektedir (Wang vd. 2018, Fang vd. 2018, Wang vd. 2018). Şimdiye kadar Li-iyon pillerinde (LIB) ve Na-iyon (NIB) piller için VO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , $\text{V}_{10}\text{O}_{24}$ gibi bir dizi vanadyum oksit kullanılmıştır. Hidrotermal sentez yöntemiyle vanadyum folyo üzerinde VO_2 nanokemer (nanobelt) dizilerinin doğrudan büyütüldüğü bir çalışmada, VO_2 nanokemer (nanobelt) dizileri Li/Na iyon piller için katot malzemesi olarak başarıyla kullanılmıştır (Wei vd. 2020).

VO_2 , elektromanyetik yapılarda değiştirilebilir bir performans elde etmek için uygun bir malzemedir. Vanadyum dioksit (VO_2) yaygın olarak incelenen tipik bir termokromik maddedir. VO_2 , 68 °C'lik kritik bir geçiş sıcaklığında (T_c) otomatik tersinir yarı iletken-metalik faz geçişi (SMT) özelliğine sahiptir. Bu özellik VO_2 'yi termokromik akıllı kaplamalar için iyi bir malzeme yapar (Chang vd. 2018). Ayrıca VO_2 'in otomatik tersinir yarı iletken-metalik faz geçişi özelliğiyle THz'li hıza sahip bilgisayar bileşenlerinde uygulama alanına sahip olduğu da bildirilmiştir (Kargar vd. 2020).

Gömülü iletken nanokeskin silisyum uçlarına sahip VO_2 nanokristallerine dayanan serbest duran dikey dirençli nanoanahtarlar geliştirilmiştir (Prinz vd. 2020). Katılarda elektrik iletimi, elektronların veya iyonların uzun menzilli göçü ile gerçekleşir. Genellikle bir malzemenin iletkenliğinin yük taşıyıcısı bu türlerden biri veya ikisi birlikte olabilir; yani elektronlar (elektronik iletkenler) veya iyonlar (iyonik iletkenler). Bununla birlikte, bazı materyallerde hem elektronik hem de iyonik iletkenlikler

önemlidir. Vanadyum oksitler bu tür maddelere örnek olarak verilebilir (Lee ve Greenblatt 1994).

2.1.2.4 Vanadyum(V) Oksit

Vanadyum pentaoksitin (V_2O_5) ana kullanımını metal alaşımlarının üretimidir. Demir-vanadyum ve alüminyum-vanadyum ana alaşımları (örn. otomotiv çelikleri, jet motorları ve uçak gövdeleri için), tercihen düşük ateşleme kaybı, düşük kükürt toz içeriği ve erimiş oksidin yüksek yoğunluğu nedeniyle vanadyum pentaoksit kaynaşmış pullardan üretilir. Ayrıca V_2O_5 ; naftalin veya orto-ksilenden fitalik anhidrit, sikloheksanolden adipik asit üretimi, heterojen ve homojen katalitik işlemlerde yükseltgenme katalizörü, propandan akrilik asit ve etanolden asetaldehit üretiminde katalizör olarak kullanılır. Selülozdan oksalik asit ve antrasenden antrakınon üretiminde küçük miktarlar kullanılır. V_2O_5 , mikroelektronikte önemli bir kullanım bulamamıştır, ancak birincil ve ikincil (şarj edilebilir) lityum pillerdeki katotlarda, yüksek basınç için kırmızı fosforlarda bazı uygulamaları vardır. V_2O_5 kısaca az veya çok miktarda emaye, elektrik, elektronik, metalurji, cam, petrokimya, boya ve seramik endüstrilerinde ya doğrudan kimyasal ham madde ya da katalizör olarak birçok kullanım alanına sahiptir. Bütün bunlara ek olarak hidrokarbonlardan hidrojen üretimi için endüstriyel işlemlerde, bir korozyon inhibitörü, kaynak elektrotları için bir kaplama maddesi, camda ultraviyole emici, depolarizer, sarı ve mavi pigment, bir fotoğraf geliştirici (fotoğrafik malzeme üzerinde anti-statik katmanlar için koloidal çözelti) madde olarak kullanılır. Ayrıca vanadyum bileşiklerinin (karbürler, nitrürler, karbonitrürler, silisitler, halojenürler, vanadatlar ve vanadyum tuzları) üretimi için başlangıç malzemesi olarak kullanılır (Senthilingam ve Cotton 2015).

Islak kimya yöntemleri, olağan katı hal sentezlerine kıyasla çok sayıda avantajları vardır. Sulu reaktiflerden yeni açık yapılar elde edilmiştir. Çözeltide iyonik türlerin kendi kendine etkileşmesinden (self assembly) kaynaklanırlar. Vanadyum oksit jelleri ve solları, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ pH=2 civarında elde edilebilir. Bükülmüş şerit benzeri bir yapıya sahiptirler ve sıvı kristal davranışı sergilerler. $V_2O_5 \cdot nH_2O$ jellerinden biriken kserojel (kuru jel, xerogel) katmanları, yeni melez organik-inorganik nanokompozitler verecek şekilde interkalasyon için çok yönlü entegre yapılar olarak davranırlar. $[VO_6]$

düzgünsekiz yüzlü, $[VO_5]$ kare piramitli ve $[VO_4]$ düzgündörtüyüzlü yapılardan poliooksovanadat yapıları elde edilebilmektedir (Livage 1998).

2.1.2.5 İzopolioksovanadatlar

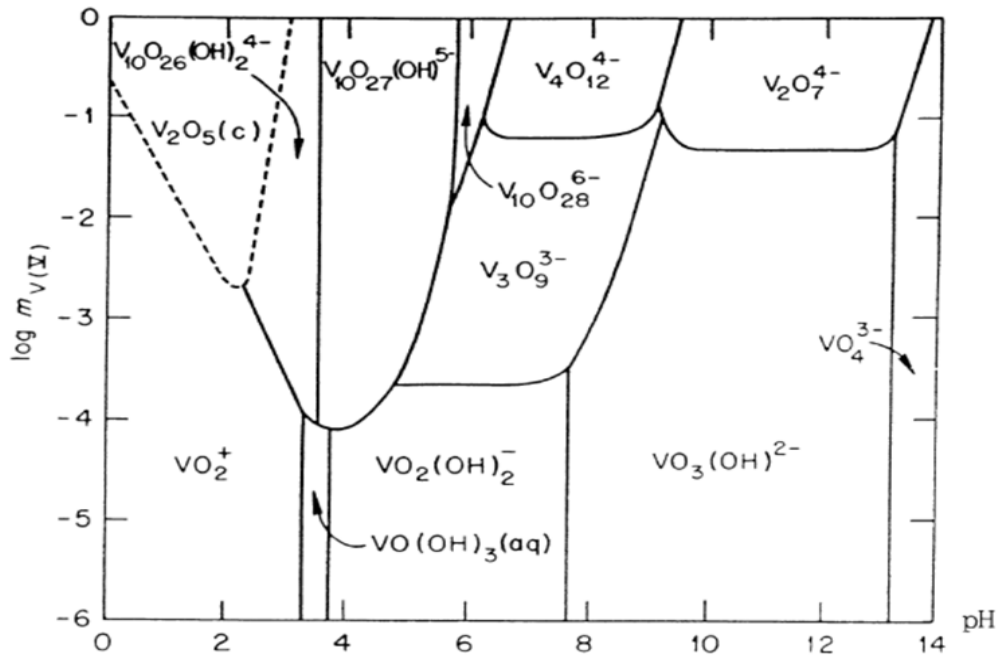
Katı hal reaksiyonları yoluyla oksit malzemelerin sentezi genellikle yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu tepkimelerde sadece güçlü iyono-kovalent bağlar bileşiklerinin oluşumu söz konusudur ve bunlar termodinamik olarak kararlı yapılar içerir. Sol-gel veya hidrotermal sentez yöntemleriyle 1990 yıllarının başından itibaren çok sayıda poliooksovanadat anyonları içeren bileşiklerde sentezlenmiştir. Bu "chimie douce" yaklaşımı kimyasal sentezlerde (çökeltme, sol-gel kimyası veya hidrotermal sentezler gibi ıslak kimya yöntemleri) yaygın olarak kullanılmaya devam etmiştir. Sıvı fazın, genellikle sulu bir çözeltinin varlığı, küçük iyonik veya moleküler türlerin difüzyonunu/etkileşimini destekler. Böylelikle bu tür reaktiflerin homojen bir şekilde karıştırılması, çözeltide moleküler düzeyde çok bileşenli maddelerin (polioksometalat veya supramoleküler yapılar) çok daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağlayabilir (Livage 1998).

Islak kimya yöntemlerinin esas avantajlarından biri, zayıf etkileşimlerin (hidrojen bağları, Van der Waals, hidrofilik-hidrofobik etkileşimler, vb.) düşük sıcaklıkta kırılmamasıdır. Bu zayıf etkileşimler moleküler reaktiflerin kendi kendine etkileşmesi (self-assembly) ve vanadyum oksit ağ yapısının oluşumu sırasında önemli bir rol oynayabilirler. Kimyasal koşullarda (pH, karşı iyon, kalıp "template: templat" vb.) küçük değişiklikler yeni supramoleküler oluşturacak etkileşimlere veya farklı nanoyapıların oluşmasına yol açabilir (Solé-Daura vd. 2019, Nunes vd. 2012, Khan vd. 2001, Kanoo vd. 2011).

Sulu vanadyum kimyası V^{+V} , "chimie douce" sentezinin sunduğu sayısız olasılık için iyi bir örnektir. Vanadyum, büyük yükseltgenme basamağında zincir metavanadatlarından $[VO_3^-]_n$, tabakalı oksitlere $[V_2O_5]$ ve kompakt polianyonlara $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ kadar çok çeşitli yapılar içeren birçok izopolivanadat oluşturur. $[V_{15}O_{36}]^{5-}$ gibi polianyonik yapılar içi boş kafeslerde kapsüllenerek elde edilmiştir. Böyle zengin bir yapısal kimya, vanadyumun çeşitli koordinasyon geometrilerine ($[VO_6]$, $[VO_5]$, $[VO_4]$) ve

yükseltgenme basamaklarına (V^V , V^{IV}) sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Lin vd. 2018, Livage 1998).

Bu çalışmada izopolioksovanadatlar merkezde yer almamaktadır. Sulu bir çözeltiden bir polioksovanadat ağının oluşma olasılığı bulunduğu için kısa bir tanıtım olarak eklenmiştir. Şekil 2.2’de vanadyum(V) iyonları derişimine karşılık pH grafiğinde hangi oksovanadyum türlerinin oluştuğu gösterilmiştir. Reaksiyon şartları değiştirilerek farklı polioksovanadat iyonları veya vanadyum oksitler sentezlenebilir. Bu grafikte sadece genel bir çerçeve çizilmektedir. Bu tür yapılar V–O–V bağları içerdiği için burada kısaca tanıtılmıştır. Fosfat, arsenat, borat veya diğer geçiş metali katyonlarını içeren heteropolivanadatlar burada tartışılmayacaktır.



Şekil 2.2 Oksovanadyum(V) türlerinin pH bağlı oluşum grafiği (Livage 1998).

2.1.2.6 Nanotanecikli Vanadyum Oksitler

Bu kısımda kısa bir literatür özeti sunulacaktır. Detaya girilmeksizin vanadyum içeren nanotanecikli yapılar hakkında yapılan çalışmaların içeriği kısaca özetlenecektir. Böylelikle bu tez çalışmasının yapılma amacı ve yeni sentez yöntemlerine neden gereksinim duyulduğu daha iyi anlaşılacaktır.

Hee Jo Song ve arkadaşlarının (2016) *Nature Science Reports* dergisinde yayınlanan “Enhanced lithium storage in reduced graphene oxide supported m-phase vanadium(IV) dioxide nanoparticles” başlıklı çalışmada vanadyum(IV) oksit nanoparçacıklarını lityum iyon piller için elektrot malzemesi olarak kullanmayı amaçlanmıştır.

Jiaying Wang ve arkadaşlarının (2017) *International Journal of Nanomedicine* dergisinde yayınlanan “A functionalized surface modification with vanadium nanoparticles of various valences against implant-associated bloodstream infection” başlıklı çalışmada implant ile ilişkili kan dolaşımı enfeksiyonuna karşı çeşitli yükseltgenme basamağındaki vanadyum oksit nanoparçacıklarının etkisi incelenmiştir.

P. S. Simas ve arkadaşlarının (2017) *Electrocatalysis* dergisinde yayınlanan “Carbon modified with vanadium nanoparticles for hydrogen peroxide electrogeneration” başlıklı çalışmada karbon üzerindeki vanadyum nanoparçacıklarının (V_2O_5) peroksit reaksiyonlarındaki katalizör etkisi incelenmiştir.

Naser Zamani ve arkadaşlarının (2017) *Journal of Nanophotonics* dergisinde yayınlanan “Control of electromagnetically induced transparency via a hybrid semiconductor quantum dot–vanadium dioxide nanoparticle system” başlıklı çalışmada vanadyum nanoparçacıklarının elektriksel ve optik alan özellikleri incelenmiştir.

Taylor Moot ve arkadaşlarının (2016) *Advanced Optical Materials* dergisinde yayınlanan “Designing plasmon-enhanced thermochromic films using a vanadium dioxide nanoparticle elastomeric composite” başlıklı çalışmada enerji kayıplarını önlemek için termokromik özellik gösteren vanadyum(IV) oksit nanoparçacıkları incelenmiştir.

Wu Zhang ve arkadaşlarının (2020) *Advanced Optical Materials* dergisinde yayınlanan “Electrochromic battery displays with energy retrieval functions using solution-processable colloidal vanadium oxide nanoparticles” başlıklı çalışmada nanoyapılı vanadyum oksitin elektrokromik materyal olarak kullanılması incelenmiştir.

Filipe Natalio ve arkadaşlarının (2012) *Nature Nanotechnology* dergisinde yayınlanan “Vanadium pentoxide nanoparticles mimic vanadium haloperoxidases and thwart biofilm formation” başlıklı çalışmasında denizlerde kirliliği önlemek için vanadyum nanoparçacıklarının kullanılabilirliği araştırılmıştır.

S. Guimond ve arkadaşlarının (2006) *Topics in Catalysis* dergisinde yayınlanan “Vanadium oxide surfaces and supported vanadium oxide nanoparticles” başlıklı çalışmasında vanadyum oksit nanoparçacıklarının yüzeylerinin karakterizasyonu incelenmiştir.

Jingting Zhu ve arkadaşlarının (2015) *American Chemical Society Applied Material Interfaces* dergisinde yayınlanan “Vanadium dioxide nanoparticle-based thermochromic smart coating: high luminous transmittance, excellent solar regulation efficiency, and near room temperature phase transition” başlıklı çalışmasında termokromik özelliğe sahip akıllı vanadyum(IV) oksit nanoparçacıklarının yüzeye kaplanarak kullanılması incelenmiştir.

Shangjun Ding ve arkadaşlarının (2013) *American Chemical Society Applied Material Interfaces* dergisinde yayınlanan “Tunable assembly of vanadium dioxide nanoparticles to create porous film for energy-saving applications” başlıklı çalışmasında enerji tasarrufu sağlamak için vanadyum(IV) oksit nanoparçacıkları kullanılmıştır.

Bilal Wasmi ve arkadaşlarının (2015) *International Ozone Association* dergisinde yayınlanan “Synthesis of vanadium pentoxide nanoparticles as catalysts for the ozonation of palm oil” çalışmasında sentez tepkimelerinde katalizör olarak vanadyum(V) oksit nanoparçacıklarını kullanmayı denemişlerdir.

Wei Jin ve arkadaşlarının (2014) *Materials Letters* dergisinde yayınlanan “Enhanced ethanol sensing characteristics by decorating dispersed Pd nanoparticles on vanadium oxide nanotubes” başlıklı çalışmasında vanadyum içeren nanoyapıları gaz sensörü olarak kullanılmıştır.

C. Arun Paul ve arkadaşlarının (2019) *Materials in Electronics* dergisinde yayınlanan “Exploration of organic additives-assisted vanadium pentoxide (V_2O_5) nanoparticles for Cu/n- V_2O_5 /p-Si Schottky diode applications” başlıklı çalışmada Cu/n- V_2O_5 /p-Si Schottky diyot uygulamaları için organik madde katkılı vanadyum pentoksit nanoparçacıkları incelenmiştir.

Claes G Granqvist ve arkadaşlarının (2002) *Physics* dergisinde yayınlanan “Thermochromic vanadium-dioxide-based thin films and nanoparticles: Survey of some buildings-related advances” başlıklı çalışmada vanadyum nanoparçacıklarının termokromik camlarda kullanımını araştırılmıştır.

Julie Besnardiere ve arkadaşlarının (2016) *Inorganic* dergisinde yayınlanan “Nanoparticles of low-valence vanadium oxyhydroxides: reaction mechanisms and polymorphism control by low-temperature aqueous chemistry” çalışmada vanadyum(IV) oksit ve vanadyum hidroksioksit nano yapılarının özellikleri araştırılmıştır.

Yunlong Yang ve arkadaşları (2017) *Nano-Micro Letters* dergisinde yayınlanan “Novel hybrid nanoparticles of vanadium nitride/porous carbon as an anode material for symmetrical supercapacitor” başlıklı çalışmada vanadyum nitrid/karbür (VN/C) hibrid nanoparçacıkları sentezlemiş ve anot malzemesi olarak kullanımını incelemişlerdir.

K. Vijay ve arkadaşlarının (2018) *Indian Journal of Animal Research* dergisinde yayınlanan “Antioxidant status in STZ-induced diabetic rats treated with vanadium pentoxide nanoparticles” başlıklı çalışmada vanadyum pentaoksit nanoparçacıklarının fareler üzerinde antioksidan özelliği incelenmiştir.

Baoying Fang ve arkadaşlarının (2015) *Optical Materials* dergisinde yayınlanan “Optical properties of vanadium dioxide thin film in nanoparticle structure” başlıklı çalışmada VO_2 nanoparçacıklarının termo-optik etkisi ve kızılötesi optik özellikleri,

akıllı pencerelerde kullanılabilen özelliklere sahip bir optik malzeme olarak incelenmiştir.

A. Simo ve arkadaşlarının (2016) *Ceramics International* dergisinde yayınlanan “Room temperature volatile organic compound gas sensor based on vanadium oxide 1-dimension nanoparticles” başlıklı çalışmasında vanadyum(IV) oksit nanoparçacıklarının oda sıcaklığında gaz sensörü olma özelliği incelenmiştir.

W. W. Li ve arkadaşlarının (2011) *The Journal of Physical Chemistry* dergisinde yayınlanan “External electric field manipulations on structural phase transition of vanadium dioxide nanoparticles and its application in field effect transistor” başlıklı çalışmasında vanadyum dioksit nanoparçacıklarının faz değişikliğine bağlı olarak elektriksel alanda etkisi incelenmiştir.

Dustin Bauer ve arkadaşlarının (2019) *Electrochimica Acta* dergisinde yayınlanan “Mixed molybdenum and vanadium oxide nanoparticles with excellent high-power performance as Li-ion battery negative electrodes” başlıklı çalışmasında lityum iyon pillerde vanadyum nanoparçacıkları elektrot maddesi olarak kullanılmıştır.

Mohammad Al Zoubi ve arkadaşlarının (2008) *Journal of Material Science* dergisinde yayınlanan “Sol-gel synthesis of vanadium pentoxide nanoparticles in air- and water-stable ionic liquids” başlıklı çalışmasında havaya ve suya karşı kararlı vanadyum nanoparçacıkları sentezlenmiştir.

Roberto Teghil ve arkadaşlarının (2009) *Journal of Physical Chemistry* dergisinde yayınlanan “Nanoparticles and thin film formation in ultrashort pulsed laser deposition of vanadium oxide” başlıklı çalışmasında vanadyum nanoparçacıkları lazer elde etmek için kullanılmıştır.

Shammy Raj ve arkadaşlarının (2016) *Materials Technology* dergisinde yayınlanan “Facile synthesis of vanadia nanoparticles and assessment of antibacterial activity and

cytotoxicity” başlıklı çalışmasında vanadyum oksit nanoparçacıklarının antibakteriyel özelliklere sahip olduğu araştırılmıştır.

B. Renganathan ve arkadaşlarının (2013) *Optics Communications* dergisinde yayınlanan “Fiber optic gas sensors with vanadium oxide and tungsten oxide nanoparticle coated claddings” başlıklı çalışmasında vanadyum oksit ve tungsten oksit nanoparçacık içeren fiber optik gaz sensörleri üretilmeye çalışılmıştır.

See How Ng ve arkadaşlarının (2009) *Physical Chemistry Chemical Physics* dergisinde yayınlanan “Flame spray-pyrolyzed vanadium oxide nanoparticles for lithium battery cathodes” başlıklı çalışmasında lityum iyon pillerde vanadyum oksit nanoparçacıkları kullanılmıştır.

Haining Ji ve arkadaşlarının (2018) *Materials Chemistry* dergisinde yayınlanan “Inkjet printing of vanadium dioxide nanoparticles for smart windows” başlıklı çalışmasında enerji tasarrufu sağlayan akıllı optik malzemelerde vanadyum nanoparçacıkları kullanılmıştır.

Kwang-Seok Kim ve arkadaşlarının (2019) *Materials and Design* dergisinde yayınlanan “Intense pulsed light sintering of vanadium dioxide nanoparticle films and their optical properties for thermochromic smart window” başlıklı çalışmasında termokromik akıllı optik malzemeler için vanadyum dioksit filmleri hazırlanmıştır.

Juliana S. Souza ve arkadaşlarının (2019), *Journal of Nanoparticle Research* dergisinde yayınlanan “Microwave-assisted synthesis of bismuth vanadate nanoflowers decorated with gold nanoparticles with enhanced photocatalytic activity” başlıklı çalışmasında altın ve vanadyum nanoparçacıklarının fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

2.2 Vanadyum Bileşiklerinin Sentez Yöntemleri

Vanadyum bileşiklerinin sentezinde geleneksel yöntemlerin yanı sıra son yıllarda hidro-/solvo-termal ve mikrodalga sentez yöntemi sıklıkla kullanılmaktadır. Çözücüsü su olmayan yöntemlere solvotermal ve çözücüsü su olan yöntemlere hidrotermal sentez

yöntemi denir. ÇP sisteminin yeni bir sentez yöntemi olarak kullanılabilmesinin önemini ortaya koymak amacıyla aşağıda bu sentez yöntemleri hakkında çok kısaca bilgi verilmiştir.

2.2.1 Hidrotermal Sentez Yöntemi

Hidrotermal terimi; jeologların, belirli minerallerin ve kayaların oluşumunu incelemek için doğadaki hidrotermal koşulları taklit veya simüle ettiği 19. yüzyılın ortalarından itibaren başlayan jeolojik çalışmalardan doğmuştur. Bu sebeple yaklaşık iki yüzyıldır tek kristal formunda kimyasal türler elde etmek için hidrotermal sentez yöntemi uygulanmaya devam etmektedir (White vd. 2009, Rajput 2015).

Hidrotermal sentez yöntemi reaksiyon sistemini ısıtmak, yüksek basınç altında tutmak (veya buhar basıncını arttırarak), kaynama noktasının üzerinde yüksek basınçlı bir reaksiyon ortamı oluşturmak için özel tasarlanmış kapalı reaksiyon kaplarında gerçekleştirilir (Xue vd. 2016).

Hidrotermal sentez yöntemi, doğada bazı cevherlerin oluşum sürecini simüle ederek geliştirilen bir tür yumuşak kimyasal sentez yöntemidir. Belirli organik reaksiyonları tamamlamak, insan yaşam ortamını tehlikeye sokan bazı organik atık malzemeleri işlemden geçirmek, bazı seramik materyalleri nispeten düşük bir sıcaklıkta sentezlemek, ultra ince aglomerlenmiş veya daha az aglomerli kristalize seramik tozları hazırlamak amacıyla hidrotermal sentez yöntemi kullanılmaktadır (Athayde vd. 2016, Yuan vd. 2016).

Hidrotermal koşullar altında kristalimsi büyümenin ana aşamaları şöyle özetlenebilir: İlk olarak; reaktifler hidrotermal ortamda çözülür, çözeltiye iyonlar veya moleküler gruplar şeklinde geçer. İkinci olarak; iyonlar veya moleküller, ısıtıcının üst ve alt kısımları arasındaki sıcaklık farkı ile ayrılır. İyonlar veya moleküler gruplar, tohum kristalinin bir aşırı doymuş çözelti oluşturmak üzere büyüdüğü düşük sıcaklıktaki bölgeye taşınır. Üçüncü olarak; iyonlar veya moleküler gruplar büyüme arayüzünde adsorbe edilir, ayrıştırılır ve desorbe edilir. Dördüncü olarak; adsorbe edilen maddeler arayüzde hareket eder. Sonunda çözülmüş madde kristalleşir. Hidrotermal koşullar

kristallerin kristal morfolojisi ve büyüme koşullarıyla yakından ilgilidir (Penn ve Banfield 1999, Sekiguchi vd. 2000).

Hidrotermal yöntemler metal ve ligand karışımlarını belirli koşullar altında kristalin veya nano boyutta taneciklere dönüştürebilir. Bir başka deyişle çözücünün kaynama noktasının üzerinde ve yüksek basınç altında tek kristal, mikrokristal veya nanotanecikli ürünler elde etmek için çeşitli metal iyonları ile ligand(lar)ı tepkimeye sokmak için uygun ortamı sağlayabilir. Ancak bu sentez yöntemi tamamen kapalı bir sistem olduğu için tepkime esnasında dışarıdan müdahale yapamama gibi bir engel içerir. (Cheng vd. 1995).

Sonuç olarak hidro-/solvo-termal yöntem birçok üstünlüğe sahiptir. Literatürde MOF yapılı, koordinasyon polimerleri, moleküler koordinasyon bileşikleri, polioksometalatlar, heteropolioksometalatlar, oksitler gibi birçok bileşik türünün sentezinde bu yöntem kullanılmıştır (Roble vd. 2019).

Modern malzeme bilimi ve molekül mühendisliği gibi alanlarda uygulama alanı olan bu sentez yönteminin temel teorisi daha da geliştirilecektir. Eş zamanlı olarak multidisipliner çalışmaların kesişmesiyle birlikte, hidrotermal yöntemin diğer yöntemlerle etkinleştirilmesi bu gelişimi hızlandıracaktır ve yaygın kullanımını sağlayacaktır (Zhou vd. 2016).

Geleneksel olarak, birçok geçiş metal oksidi sentezlemek için yüksek sıcaklık sentez teknikleri kullanılmıştır. Bu yöntemler, termodinamik olarak kararlı malzemelerin oluşmasına neden olur. Bununla birlikte, çok sayıda açık çerçeve yapıların ve katmanlı ara kararlı (metastabil) fazlarda atomların, iyonların veya moleküllerin interkalasyonu (tabakalar veya gözenekler arasına yerleşme) için bu yöntem kullanılmaktadır. Bu malzemeler genellikle yüksek sıcaklıklarda sentezlenen oksitlerde görülmeyen yeni ve ilginç morfolojilere sahip olmasını sağlamaktadır (Livage 2010, Yue vd. 2019, Chen vd. 2010).

Hidrotermal sentez, yer kabuğunda kompleks minerallerin doğal oluşumunu taklit eden sulu bir karışımdaki reaktantlara ısı ve basınç uygulanmasını içerir. Su, hem kapalı yüksek basınçlı çelik kaptaki hem basınç üretici madde olarak hem de tepkenler ve ürünler için çözücü görevi görür. Genellikle bu sentez yöntemi, “chimie douce” yöntemlerini tutmak için düşük sıcaklıklı bir sentez yöntemi olarak kabul edilen 150-200 °C'de gerçekleşir. Bu yöntemin avantajı, birçoğu benzersiz yapılara sahip kararlı ve arakararlı bileşiklerin sentezlenebilmesidir. Kapalı bir sistem olması sebebiyle deney üzerinde görsel kontrol eksikliği ve güçlüğü de dahil olmak üzere dezavantajları vardır. Hidrotermal sentez yöntemi sıcaklık, ısıtma süresi, tepkenlerin mol oranı, çözünürlükleri, toplam hacmi, pH gibi koşullara oldukça duyarlıdır (Chirayil vd. 1997, Chirayil, Zavalij vd. 1997).

Hidrotermal sentez yönteminin popüleritesinin başlıca nedenleri şöyle özetlenebilir:

- a) Metastabil (arakararlı, kinetik olarak kararlı) ve benzersiz katı hal bileşiklerinin oluşumu.
- b) Daha çevreci, yüksek saflık ve kristal kalitesi.
- c) Çözelti veya arayüz reaksiyonların kolay kontrolü.
- d) Tepkime sıcaklığı, tepkenlerin türünü veya ilave kalıp maddeleri (template), mol oranı gibi unsurları değiştirerek değişik topolojik özelliklere sahip yapıların sentezi.
- e) Düşük sıcaklık ve hızlı reaksiyonlarla üretim maliyetinin azaltılması (Kianfar 2019).

2.2.2 Mikrodalga Sentez Yöntemi

Mikrodalga elektromanyetik alanlarla ilişkili bir elektromanyetik enerji şeklidir. Mikrodalga, 1 m ila 1 mm aralığında dalga boyuna 300 MHz ila 300 GHz arasında frekansa sahip elektromanyetik bir dalgayı ifade eder. Mikrodalga ortamın yüzeyine ışımlandığında küçük bir kısmı yansır, çoğu ortama nüfuz eder, ortam tarafından yavaşça emilir ve ısı enerjisine dönüşür. Kızılötesi ve radyo dalgaları arasında yalnızca 900 MHz ile 2.45 GHz'de frekans aralığındaki mikrodalgalar ısıtma için kullanılabilir. Mikrodalgalar malzemeler/maddeler ile etkileşimine göre malzemeler üç tip olarak

nitelendirilebilir: mikrodalga şeffaf malzemeler, mikrodalga emici malzemeler ve mikrodalga yansıtıcı malzemeler. Elektromanyetik dalgalar bir ortamla karşılaşınca dalgalar yansiyabilir, emilebilir, iletilebilir veya bunların herhangi bir kombinasyonu gerçekleşebilir. Elektromanyetik dalga ile ortam arasındaki etkileşimin türü malzeme özelliklerine dayanır (Thostenson ve Chou 1999).

Mikrodalga hidrotermal yöntemi, son yıllarda katı hal bileşikleri hazırlamak için geliştirilen yeni bir sentez yöntemidir. Bu yöntemde ısıtma amaçlı mikrodalga fırınlar kullanılır. Ancak bu yöntem geleneksel hidrotermal sentez yönteminden farklıdır. Mikrodalga hidrotermal yöntemi, mikrodalgaların ve su sıcaklığının avantajlarını tamamen uygulayan hidrotermal ve mikrodalga yöntemlerinin bir birleşimidir. Bu yöntem geleneksel hidrotermal yöntemle karşılaştırıldığında numune ne kadar büyük olursa olsun mikrodalgalar her kısma nüfuz edebilir. Her kısım aynı anda ısıtılabilir, ısı iletimi önlenemez, sıcaklık farkı ortaya çıkabilir ve reaksiyon hızı büyük ölçüde iyileştirilebilir (Crane vd. 2013, Sun vd. 2016, Zhao vd. 2016).

Mikrodalga hidrotermal yöntemi, geleneksel hidrotermal yöntemle karşılaştırıldığında hızlı bir ısıtma hızı, homojen ve hassas bir ısıtma özelliğine sahiptir. Böylece küçük tanecik büyüklüğü dağılımı ve homojen bir morfolojiye sahip nanopartiküller hızlı bir şekilde hazırlanabilir. Bu nedenle yüksek reaksiyon sıcaklık farkı ve uzun reaksiyon süresi olan reaksiyonlar için mikrodalga hidrotermal metodu uzun süre alan veya sıcaklık farkına duyarlı bileşikler/malzemeler hazırlamak için kullanılabilir (Yang ve Park 2019).

Ek olarak, mikrodalga hidrotermal yöntemi, nano veya mikro boyutta taneciklerin hazırlanması için büyük potansiyele sahip bir yöntemdir. Mikrodalga destekli sentez yöntemi, genellikle geleneksel hidrotermal yöntemlerden daha hızlı, daha basit ve daha ekonomiktir. Mikrodalga hidrotermal yöntemi, katı hal bileşiklerinin sentezi için önemli araştırma ve uygulama potansiyeline sahiptir. Ayrıca mikrodalga destekli sentez yöntemleri genellikle geleneksel hidrotermal yöntemlerden daha hızlı, daha basit ve daha ekonomiktir (Marschilok vd. 2016, Ramesh vd. 2012).

2.2.3 Sol Jel Sentez Yöntemi

Sol- jel prosesi, bir sol ya da jeli orta basamak olarak kullanıp geleneksel hazırlama metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltilerden bir katı hal bileşiğinin hazırlanmasında kullanılan sentez yöntemidir (Znaidi 2010, Niederberger ve Pinna 2009, Livage 1997).

Sol-jel prosesi, bir sıvı faz içerisinde bulunan katı taneciklerden oluşan koloidal süspansiyonların(sol) ve sonrasında sürekli bir faz içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarının (jel) oluşmasını içerir. Bu yöntem koloidal boyuttaki kristal olmayan tanecikleri kullanarak sulu ya da susuz ortamda metal oksitlerin kararlı bileşiklerinin oluşturulmasında kullanılır. Sol-jel sentezlenmesi zamana bağlı olarak işlem adımları ile oluşur. İlk işlem çözelti hazırlama adımıdır. Bu adım çeşitli başlangıç maddeleri uygun çözücüler ile homojen çözelti oluşturularak hazırlanır. Sol-jel yönteminin diğer adımları; hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme yıkama ve olgunlaştırma şeklindedir (Glezer ve Lev 1993, Livage, 1991).

Sol- jel tekniği hem inorganik hem de organik-inorganik hibrit polimerlerin elde edilmesinde çok kullanışlı bir yöntemdir. Bu tekniğin temel avantajı tüm prosesin oldukça ılımlı koşullarda yürütülmesidir (Li vd. 2004).

Sol-jel prosesinin uygun koşullarda çok rahatlıkla gerçekleştirilebilmesi, istenilen tüm formlarda farklı özelliklerde ürün elde edilebilmesi bu yöntemin her açıdan farklı alanlarda kullanılabilirliğini artırmıştır (Li vd. 2004, Aurobind vd. 2006, Beteille vd. 1998).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

Bu tez çalışmasında kullanılan bütün kimyasallar herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın ticari kaynaklardan (Sigma, Aldrich, Fluka, Alfa Easar) satın alındığı gibi kullanılmıştır.

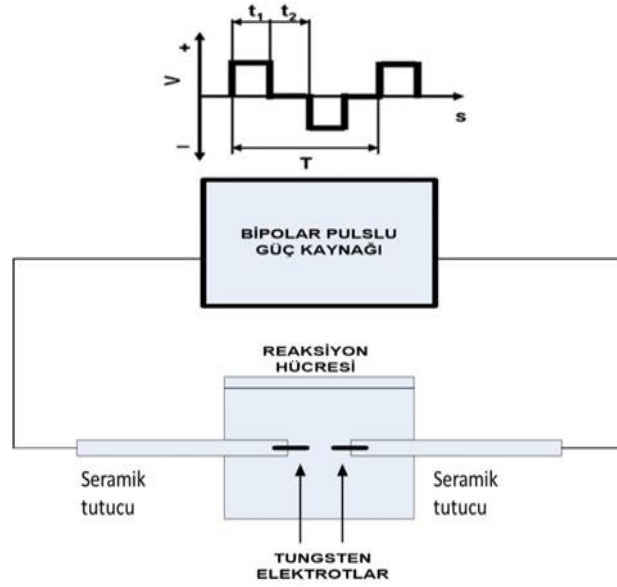
3.2 Sentez

Sentez çalışmalarında ÇP sisteminin etkisini karşılaştırabilmek amacıyla aynı derişimde hazırlanan üç çözeltiye üç farklı sentez stratejisi uygulanmıştır. Birinci çözelti (kontrol deneyleri) hiçbir işlem uygulanmadan kendiliğinden çözücüsünün buharlaşması amacıyla çeker ocak içerisine bırakılmıştır. İkinci çözeltiye aşağıda detayları verilen ÇP sisteminde plazma oluştuktan sonra otuz dakika süreyle plazmaya tabi tutulmuştur. Üçüncü çözeltiye ise 35-40 °C sıcaklık aralığında doksan dakika manyetik karıştırıcı ısıtıcıda ısıtılmış, gözlem yapılmış ve çözücüsünün buharlaşması için çeker ocak içerisine bırakılmıştır. Elde edilen ürünler analitik olarak incelenmiştir.

3.2.1 Çözelti Plazma Sistemi

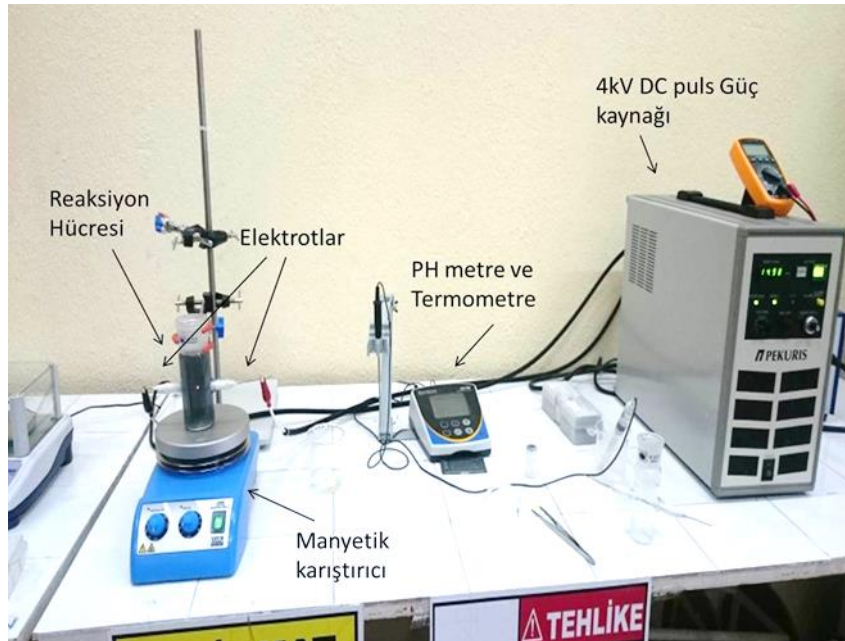
Çözelti içinde plazma üretimi için gerekli olan sistem Şekil 3.1'deki gibidir. Sistem cam bir reaksiyon hücresinden, 4 kV luk bir DC güç kaynağından ve elektrotlardan oluşmaktadır. Cam reaksiyon hücresi kullanım amacına göre çeşitli hacimlerde olabilir. Kullanılacak olan DC güç kaynağı özel bir sistemdir, bipolar (çift kutuplu) pulsludur ve bu güç kaynağında uygulanan gerilim, puls genişliği, frekans kolaylıkla kontrol edilebilir. Uygulanacak gerilim kV, frekans kHz, puls genişliği mikro saniye mertebesinde olup, elektrot olarak tungsten elektrotlar kullanılmıştır. Tungsten yüksek e- akımı, yüksek kararlılık, yüksek kimyasal direnç sağlamaktadır. Ayrıca yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu için çözelti içersine elektrotlardan karışacak element parçalarının sınırlı miktarda kalmasını sağlamaktadır. Elektrotlar arası mesafenin kolayca ayarlanabilmesi için seramik tutucu kullanılmıştır. Seramik plazma şartlarında yüksek erime sıcaklığına ve elektriksel yalıtkanlık özelliğine sahiptir. Erime sıcaklığının yüksek olması, çözelti içerisinde oluşacak safsızlık problemini en aza indirmemizi

sağlarken, elektriksel yalıtkanlık özelliğide çözeltilerinde elektrot yüzeylerinin elektriksel yalıtımını sağlamaktadır.



Şekil 3.1 Çözelti İçinde Plazma Oluşturma Sistemi şematik gösterimi.

Deney esnasında kullanılan sistemin fotoğrafı Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Çözelti İçinde Plazma Oluşturma Sisteminin fotoğrafı.

3.3 Karakterizasyon Teknikleri ve Cihazlar

Sentezler sonucunda elde edilen bileşiklerin karakterizasyonunda aşağıdaki teknikler kullanılmıştır:

Fourier dönüşümü kızılötesi (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*: FTIR) spektroskopisi

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Manganometrik titrasyon

Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopi (*Field Emission Scanning Electron Microscope*: FESEM)

Elementel Analiz (EDX)

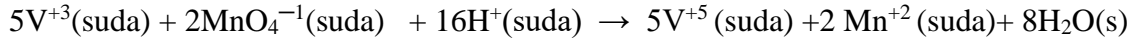
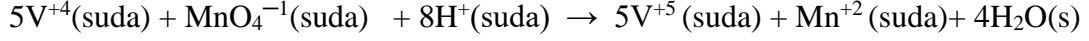
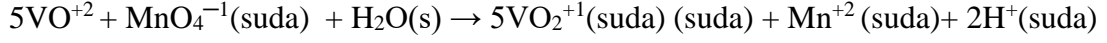
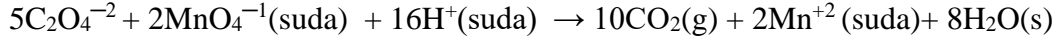
X-Işınlar Kırınım Deseni Çekimi (XRD toz)

FTIR spektroskopisi, tepkimeler sonucunda oluşan ürünlerde yer alan kimyasal bağları/fonksiyonel grupları tespit etmek için kullanıldığı gibi bileşiğin parmak izini almak içinde kullanılmaktadır (Berthomieu ve Hienerwadel 2009, Levin ve Bhargava 2005). Bu çalışmada bu iki unsurdan etkin bir şekilde yararlanılarak elde edilen katı haldeki ürünlerin FTIR spektrumu alınarak inceleme yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen maddeler öncelikle analitik yönden FTIR spektroskopisi yardımıyla değerlendirilir, ürünün içeriği ve yapısı hakkındaki ilk bilgilere ulaşılır. Bu bilgiler doğrultusunda bileşik için gerekli görülürse diğer analitik yöntemlere geçilir.

Termogravimetrik analiz işlemleri uygulanarak bileşiğin termal özellikleri belirlenir. Yeterli miktarda ürün varsa oda sıcaklığı manyetik hassasiyet ölçümü yardımıyla da bileşiğin içerdiği metalin yükseltgenme basamağı belirlenir. Bu çalışmada yeterli miktarda ürün elde edilemediğinden bu yöntem yerine manganometrik titrasyon (manganometri) kullanılarak metalin yükseltgenme basamağı belirlenmiştir. Bu yöntem kantitatif bir analiz yöntemidir. Sırasıyla, bir çözeltideki bir maddenin konsantrasyonu bir titrant ilavesiyle belirlenir.

Manganometri bir indikatör kullanılmadan gerçekleşen bir redoks titrasyonudur. Çünkü MnO_4^- iyonlarının çok kırmızı-mor (menekşe) renkte ve Mn^{2+} iyonlarının renksiz olması sebebiyle indikatör kullanılması gerekmez. Titrant ($KMnO_4$: $Na_2C_2O_4$ ile

ayarlanır) bilinen bir konsantrasyona sahiptir ve vanadyum bileşiminin bilinen derişimdeki çözeltisiyle asidik ortamda 70-80 °C'de titrasyon yapılır. Aşağıda bu titrasyona ait redoks tepkimesi verilmiştir.



Titrasyon sonucunda bileşimin veya karışımın indirgenmiş vanadyum içerip içermediği kesinlikle söylenebilir. Hatta elementel analiz sonuçlarına göre bileşimin basit veya moleköl formülü de belirlenebilir.

X-Işınları kırınım deseni çekimiyle (XRD toz) karışımın hangi maddelerden oluştuğunu hem nitel hem de nicel olarak bilgi verebildiği gibi saf maddeler için parmak izi özelliği taşımaktadır. Ürünlerin en azından kristal veya nanoyapılı olması gerekmektedir. Amorf maddeler için bu teknik kullanılamaz.

SEM veya FESEM görüntüleri nanoyapıların fiziksel yapılarını incelemek için kullanılır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) biyoloji, kimya, fizik, malzeme biliminde ve diğer multi disiplinler bilimlerde yaygın olarak kullanılan geleneksel elektron mikroskopi yöntemidir. SEM ve FESEM nanoteknolojideki en güçlü ve manevra kabiliyetli olan araçlardan bir tanesidir. Bu taramalı elektron mikroskopları ürünlerin mikroyapısı, morfolojisi, kimyasal bileşimin incelenmesi ve analizi için bilgiler sunar. SEM-EDX analiziyle ürünlerin elementel analizi gerçekleştirilmiştir.

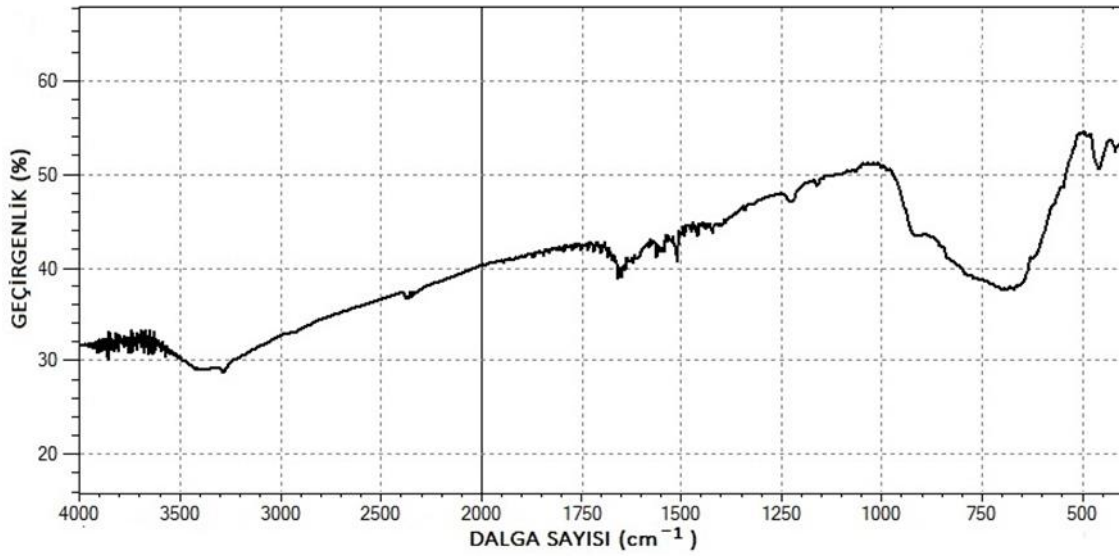
4. BULGULAR

ÇP plazma sisteminde ticari kaynaklardan temin edilen vanadyum bileşikleri üç farklı yöntemde incelenmiştir. Dolayısıyla ÇP plazma sisteminin sentez amaçlı kullanılıp kullanılmayacağı ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu çalışmada belirli derişimde vanadyum bileşiklerinin sulu çözeltileri hazırlanmış ve eşit hacimde ayrı ayrı üç farklı kaba konmuştur. Kaplardan birisinin ağzı açık bırakılarak çözücüsünün buharlaşması sağlanmıştır. İkinci kap ÇP sisteminde çalışılmıştır. Bu çalışma esnasında sıcaklık kontrolü yapılarak su banyosuna buz eklenerek çözeltilerin aşırı ısınması engellenmiş ve sıcaklık belirli aralıkta tutulmuştur. Son kaptaki çözelti ise ÇP sistemindeki sıcaklığa paralel olacak biçimde manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda ısıtılmıştır. Gözlemler kayda geçirilmiş ve analitik çalışmalar yapılmıştır. Aşağıda yapılan çalışmalar ve gözlemler sunulmuştur.

4.1 Vanadyum(III) Klorür Bileşiminin İncelenmesi

Üç adet 150 ml 15 mM vanadyum(III) klorür (VCl_3) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzölmüştür. Çözeltinin başlangıçta rengi açık kahve-yeşildir. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltinin rengi zamanla maviye renge dönmüş ve çözücü buharlaştıktan sonra VCl_3 'ün çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı 24,5 °C olarak ölçölmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığı kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmış ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla 35-40 °C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan 14 dakika sonra çözeltilde plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçölmüştür ve ortalama sıcaklık 35 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözelti renginde açılma gözlenmiş ve zamanla çözelti rengi açık maviye dönüşür. Cihazın seramik elektrotlarında siyah madde birikintisi oluşmuş ve falçayla kazınarak bu madde toplanarak analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Vanadyum(III) klorür ile ÇP

sisteminde yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünün FTIR spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginin açıldığı mavi renge döndüğü gözlenmiştir. Ancak bu ısıtma sürecinde katı madde oluşumu gözlenmemiştir. Çözücünün buharlaşması sonucunda oluşan katı madde üzerinde analitik çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 4.1 15 mM VCl_3 çözeltisinin ÇP sistemi sonucunda elde edilen vanadyum oksit bileşiğinin/karışımının FTIR spektrumu.

Üç adet 150 ml 10 mM VCl_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzülmüştür. Çözeltinin başlangıçta rengi açık kahve-yeşildir. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltinin rengi zamanla açık mavi renge dönmüş ve çözücü buharlaştıktan sonra koyu renkte katı maddenin (VCl_3) çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı 27,65 °C olarak ölçülmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığı bir ara 62,8 °C’ye kadar çıktığı gözlenmiştir. Ancak hızlı bir şekilde sıcaklığı düşürmek için buz ilavesi yapılmıştır. Sıcaklık ortalamasını 35-40 °C aralığında tutulmaya çalışılmıştır. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi

çalıştırıldıktan 35 dakika sonra çözeltilerde plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür ve ortalama sıcaklık 38,8 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözelti renginin rengi açık yeşile dönmüştür. ÇP sistemi çalışırken elektrot yüzeyinde katı madde birikmesi gözlenmemiştir. Çeker ocağa bırakılan çözeltinin renginin üç gün sonra maviye dönmeye başladığı ve koyu renkli katı madde çökmeye başladığı gözlenmiştir. Bu madde süzülerek analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu maddenin 15 mM VCl₃ çözeltisinin ÇP sisteminde çalışılması esnasında elde edilen maddeyle aynı olduğu FTIR spektrumuyla tespit edilmiştir. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Çeker ocakta ağzı açık olarak bırakılan bu çözeltinin renginin açıldığı ve mavi renge döndüğü gözlenmiştir. Çözücünün buharlaşması sonucunda oluşan katı madde üzerinde analitik çalışmalar yapılmıştır.

Üç adet 150 ml 5 mM VCl₃ çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzülmüştür. Çözeltinin başlangıçta rengi açık sarı rentedir. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltinin rengi zamanla açık yeşil renge dönmüş ve çözücü buharlaştıktan sonra koyu renkte katı maddenin (VCl₃) çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı 25,1 °C olarak ölçülmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Sıcaklık ortalamasını 35-40 °C aralığında tutulmaya çalışılmıştır. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan 3 dakika sonra çözeltilerde plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür ve ortalama sıcaklık 35,4 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözelti renginin rengi açık yeşile dönmüştür. ÇP sistemi çalışırken elektrot yüzeyinde katı madde birikmesi gözlenmemiştir. Çeker ocağa bırakılan çözeltinin renginin açılmaya başladığı gözlenmiş ve koyu renkli katı madde çökmeye başlamıştır. Bu madde süzülerek analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı maddenin miktarının derişimle doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca

elde edilen madde miktarı 5 mg'ı geçmemiştir. Bu maddenin stereomikroskop altında mikrokristal formda olduğu tespit edilmiştir. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Çeker ocakta ağız açık olarak bırakılan bu çözeltinin renginin açık sarı renge dönüştüğü gözlenmiştir. Çözücünün buharlaşması sonucunda oluşan katı madde üzerinde analitik çalışmalar yapılmıştır.

4.2 Vanadyum(III) Oksit Bileşiğinin İncelenmesi

Üç tane 150 mL 5 mM vanadyum(III) oksit (V_2O_3) çözeltisi hazırlanmıştır. Bileşiğin çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle düşük derişimde çalışılmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzölmüştür. Çözeltinin rengi yeşildir. Çözeltiilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağız açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltide çözücü buharlaştıktan sonra V_2O_3 katısıyla beraber sarı renkte bir başka katı çökmüştür. Bu maddeler için herhangi bir analitik çalışma yapılmamıştır. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı 22,9 °C olarak ölçölmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla 35-40 °C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan 17 dakika sonra çözeltide plazmanın oluştuğı çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçölmüştür ve ortalama sıcaklık 36,2 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözeltinin renginde değışiklik gözlenmemiştir. ÇP işlemi uygulanan çözelti süzölmüş ve herhangi bir katı madde elde edilmemiştir. Süzöntü çeker ocak içerisine ağız açık bir şekilde bırakılmış ve çözücü buharlaştıktan sonra ısıl işlem uygulanmayan çözeltide olduğu gibi aynı katı maddeler çökmüştür. Bu sebeple bu maddelerle analitik çalışma yapılmamıştır. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginin önemli ölçüde değışmediğı ve çöken maddenin V_2O_3 olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak V_2O_3 çözeltileri ÇP sisteminden etkilenmemiştir.

4.3 Oksovanadyum(IV) Asetilasetonat Bileşiğinin İncelenmesi

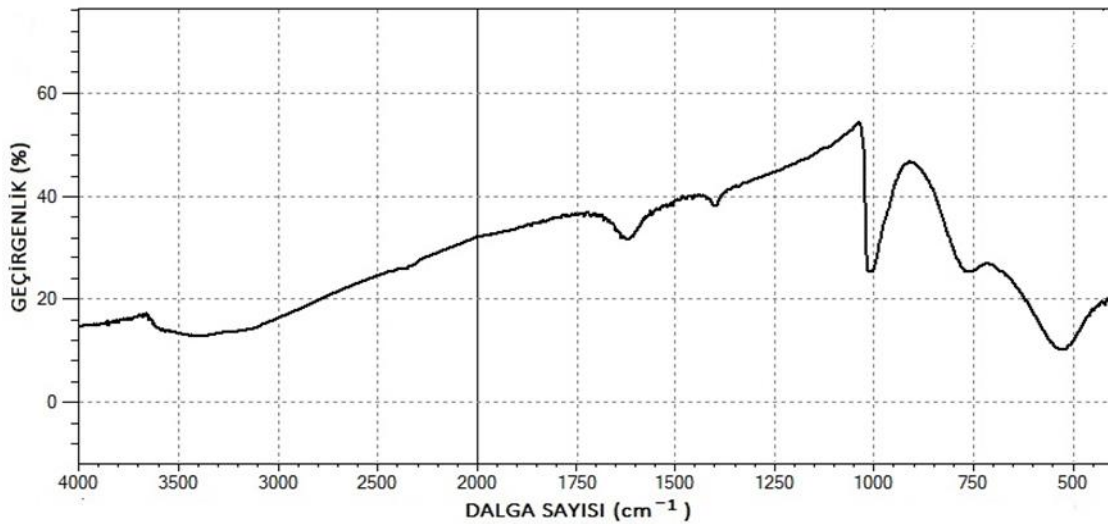
Üç tane 150 ml 5 mM oksovanadyum asetilasetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) çözeltisi hazırlanmıştır. Bileşiğin çözünürlüğünün düşük olması sebebiyle düşük derişimde çalışılmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzölmüştür. Çözeltilerin başlangıçta rengi açık yeşildir. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltide çözücü buharlaştıktan sonra koyu renkte katı maddenin çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı 24,8 °C olarak ölçölmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla 35-40 °C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan 12 dakika sonra çözeltide plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçölmüştür ve ortalama sıcaklık 25,3 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözeltinin renginde koyulaşma gözlenmiştir, bu çözelti süzöldükten sonra çeker ocak içerisinde ağzı açık bırakılmıştır. Koyu renkli katı maddenin çöktüğü gözlenmiştir. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginin koyulaştığı ve koyu renkli katı madde oluşumu gözlenmiştir. Bu üç sistemde oluşan bu katı maddenin aynı bileşik/karışım olduğu FTIR spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Şekil 4.2'de bu katı maddenin FTIR spektrumu gösterilmiştir. Sonuç olarak, ÇP sisteminde $\text{VO}(\text{acac})_2$ ile yapılan deneyler, $\text{VO}(\text{acac})_2$ ile yapılan diğer sistemlerde de aynı biçimde bozunduğu söylenebilir. Ayrıca ÇP sisteminin herhangi bir etkide bulunmadığı söylenebilir.

4.4 Oksovanadyum(IV) Sülfat Hidrat Bileşiğinin İncelenmesi

Üç tane 150 ml 5 mM oksovanadyum sülfat ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzölmüştür. Çözeltilerin başlangıçta rengi mavidir. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltide

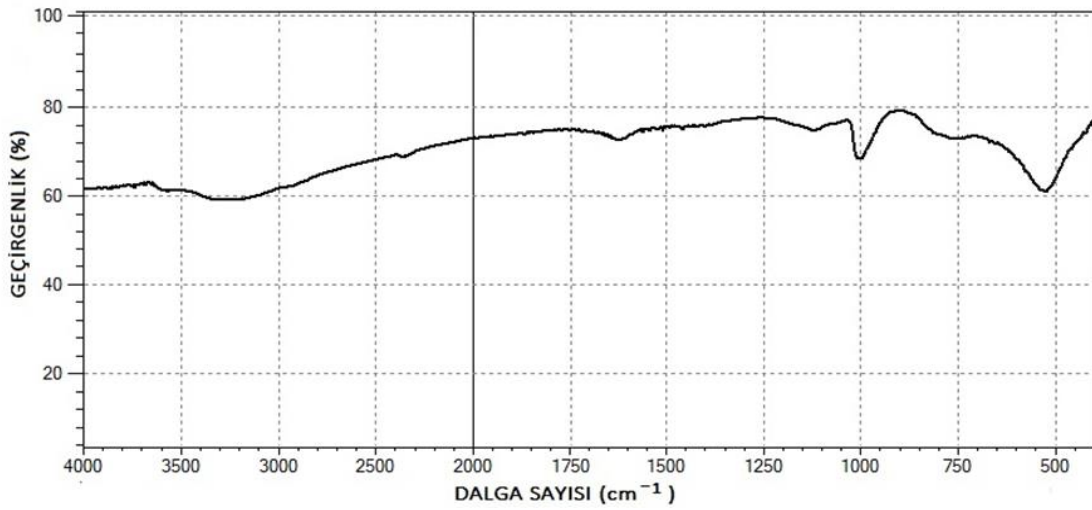
çözücü buharlaştıktan sonra mavi renkte katı maddenin ($\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı $25,6 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla $35\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluşuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan kısa süre içerisinde çözeltide plazmanın olduğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür ve ortalama sıcaklık $37,3 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır.

Çözeltinin rengi mavi-yeşil renge döndüğü ve çökelek olduğu gözlenmiştir. Bu çözelti süzülükten sonra çeker ocak içerisinde ağzı açık bırakılmış, koyu renkli katı maddenin tekrar olduğu gözlenmiştir. Bu katı maddeler üzerinde analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üçüncü çözelti $35\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginde önemli bir değişim olmamıştır. Çözücünün buharlaşması sonucunda mavi renkli $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ çökmüştür.



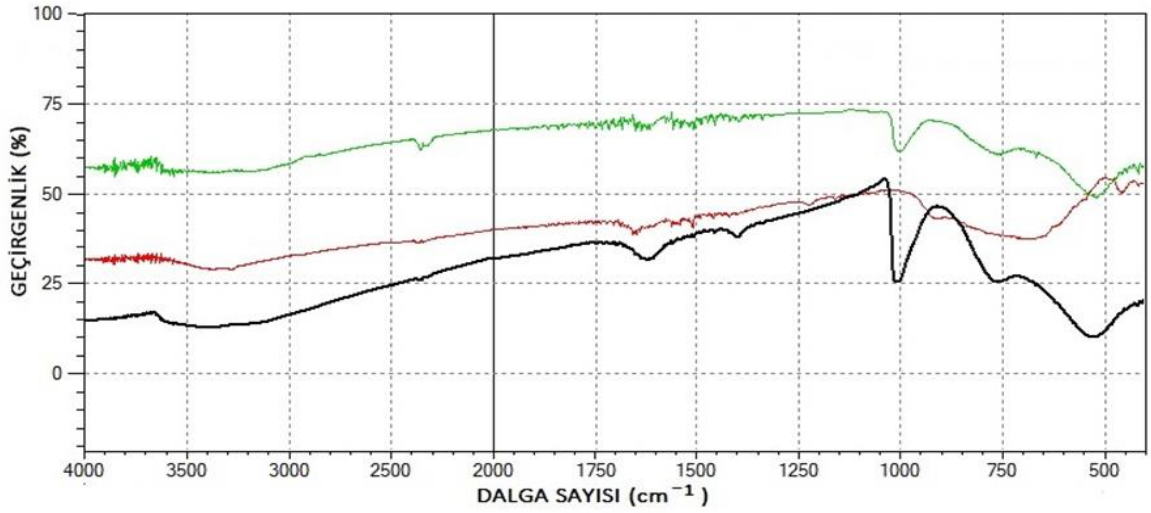
Şekil 4.2 5 mM $\text{VO}(\text{acac})_2$ çözeltisinin ÇP sistemi sonucunda elde edilen yeni bileşiğin FTIR spektrumu.

10 ve 15 mM $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerinde yukarıdaki gibi işlemler uygulanmıştır ve yukarıdaki verilere uygun sonuçlar elde edilmiştir. ÇP sisteminin uygulandığı deneylerden elde edilen maddelerin FTIR spektrumları Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Bu madde süzülerek analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen madde miktarları (~10 mg) düşük olmasına rağmen ÇP sisteminin sentez amaçlı kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu maddenin SEM analizleri yapılarak incelenmiştir (Şekil 4.5).



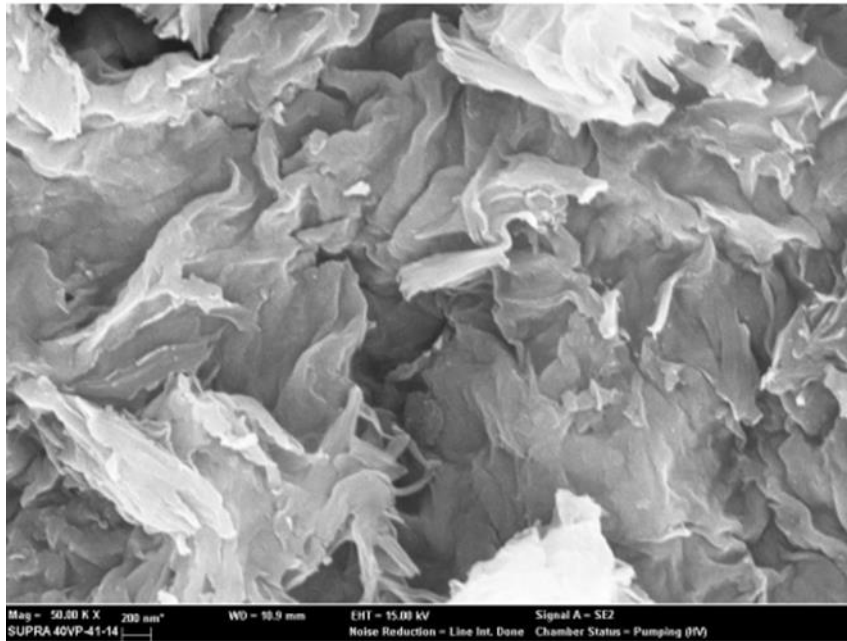
Şekil 4.3 10 mM $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin ÇP sistemi sonucunda elde edilen katı maddenin FTIR spektrumu.

$\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, VCl_3 ve $\text{VO}(\text{acac})_2$ deneylerinden elde edilen katı maddelerin FTIR spektrumları Şekil 4.4'te karşılaştırılmıştır. $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{VO}(\text{acac})_2$ deneylerinden elde edilen ürünlerin içeriğinin aynı madde olduğu sonucuna varılabilir. İlginç olan durum $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ÇP sisteminde bu maddeyi oluşturabilirken, $\text{VO}(\text{acac})_2$ için aynı durum geçerli değildir.



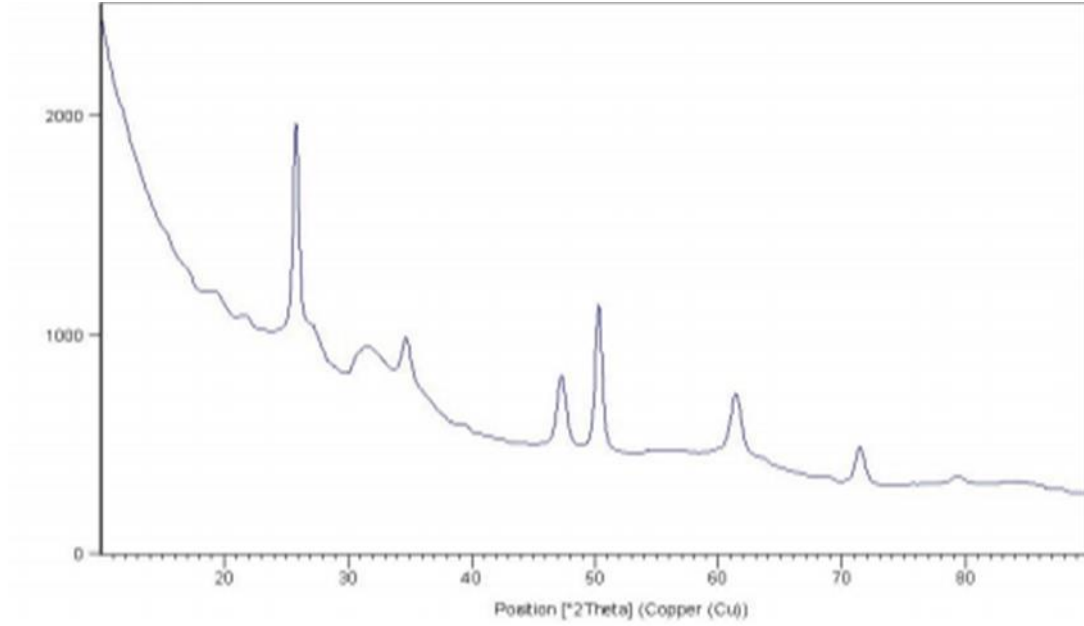
Şekil 4.4 Elde edilen katı maddelerin FTIR spektrumları (**Yeşil:** ÇP sisteminde 10 mM $VOSO_4 \cdot xH_2O$ çözeltisi; **Kırmızı:** ÇP sisteminde 15 mM VCl_3 çözeltisi; **Siyah:** ÇP sisteminde 5 mM $VO(acac)_2$ çözeltisi).

Deney sonunda çözelti tabanına çöken vanadyum oksit partiküllerinin FESEM – EDX analizi sonucunda saf bir vanadyum oksit bileşiği olmadığı anlaşıldığı yanında vanadyum oranının %59 ile %75 arasında değişirken oksijen oranının %23 ile %40 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu nedenle ürün V_xO_y olarak formülize edilmiştir. 50 kx büyütmede ve 200 nm skalda çöken ürünün nano boyutta yaprak görünümünde yapılar oluşturduğu Şekil 4.5’te görülmektedir.

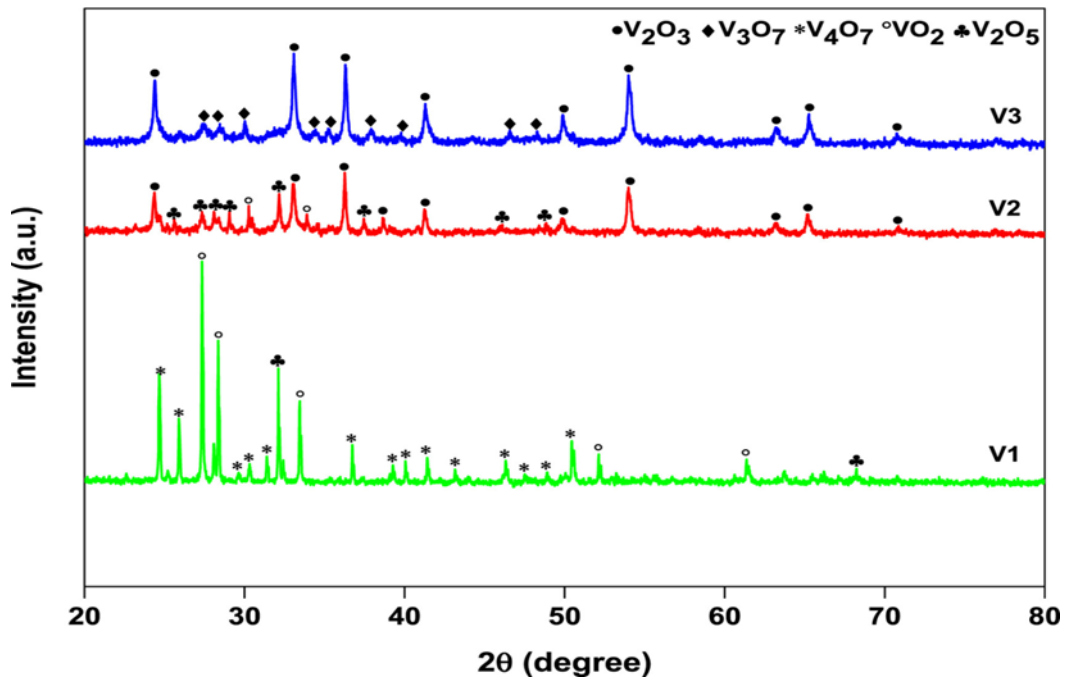


Şekil 4.5 V_xO_y olarak nitelenen bileşiğin XRD kırınım deseni.

Şekil 4.6'de V_xO_y olarak formülize edilen maddenin XRD kırınım deseni verilmiştir. Bu kırınım deseni Şekil 4.7'deki bilinen vanadyum oksitlerin XRD kırınım desenleriyle karşılaştırıldığında hiç birisiyle uyum sağlamadığı görülmüştür. Bu sebeple bu vanadyum oksit V_xO_y olarak nitelendirilmiştir.



Şekil 4.6 V_xO_y olarak nitelenen bileşiğin XRD kırınım deseni.



Şekil 4.7 Vanadyum oksit karışımlarına ait X ışınları kırınım desenleri (Chalotra vd. 2020).

4.5 Sodyum Metavanadat Bileşiminin İncelenmesi

Üç tane 150 ml 5 mM sodyum metavanadat (NaVO_3) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzülmüştür. Çözeltilerin başlangıçta rengi çok açık sarı renktedir. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltide çözücü buharlaştıktan sonra renksiz katı maddenin (NaVO_3) çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı $25,3\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla $35\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan kısa süre sonra çözeltide plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür ve ortalama sıcaklık $30,8\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözeltinin açık sarı renginde koyulaşma gözlenmiştir. Bu çözelti süzöldükten sonra çeker ocak içerisinde ağzı açık bırakılmış, renksiz katı maddenin çöktüğü gözlenmiştir ve bu madde üzerinde analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üçüncü çözelti $35\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginin önemli ölçüde değişmediği ve renksiz maddenin çöktüğü gözlenmiştir. 10 ve 15 mM NaVO_3 ile benzer deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda benzer sonuçlar ve aynı renksiz madde (NaVO_3) elde edilmiştir. Dolayısıyla NaVO_3 çözeltileri ÇP sisteminden etkilenmemiştir.

4.6 Amonyum Metavanadat Bileşiminin İncelenmesi

Üç tane 150 mL 5 mM amonyum metavanadat (NH_4VO_3) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzülmüştür. Çözeltilerin başlangıçta rengi çok açık sarı renktedir. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltide çözücü buharlaştıktan sonra renksiz katı maddenin (NH_4VO_3) çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı

28,3 °C olarak ölçülmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla 35-40 °C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan kısa süre sonra çözeltide plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür ve ortalama sıcaklık 33,4 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözeltinin açık sarı renginde koyulaşma gözlenmiştir, bu çözelti süzöldükten sonra çeker ocak içerisinde ağzı açık bırakılmış, açık sarı renkli katı maddenin çöktüğü gözlenmiştir ve bu madde üzerinde analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginin önemli ölçüde değişmediği ve renksiz maddenin çöktüğü gözlenmiştir. 10 ve 15 mM NH_4VO_3 ile benzer deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda benzer sonuçlar ve aynı renksiz madde (NH_4VO_3) elde edilmiştir. Dolayısıyla NH_4VO_3 çözeltileri ÇP sisteminden etkilenmemiştir.

4.7 Sodyum Pirovanadat Bileşiğinin İncelenmesi

Üç tane 150 mL 5 mM sodyum pirovanadat ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti, çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzölmüştür. Çözelti başlangıçta renksizdir. Çözeltiye birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltide çözücü buharlaştıktan sonra renksiz katı maddenin ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$) çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı 22,9 °C olarak ölçülmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla 35-40 °C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan kısa süre sonra çözeltide plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür ve ortalama sıcaklık 39,5 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözeltinin renginde değişiklik gözlenmemiştir. Bu çözelti

süzüldükten sonra çeker ocak içerisinde ağzı açık bırakılmış, renksiz maddenin ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$) çöktüğü gözlenmiştir ve bu madde üzerinde analitik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika süreyle ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginin önemli ölçüde değişmediği ve renksiz maddenin çöktüğü gözlenmiştir. 10 ve 15 mM NaVO_3 ile benzer deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda benzer sonuçlar ve aynı renksiz madde ($\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$) elde edilmiştir. Dolayısıyla $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ çözeltileri ÇP sisteminden etkilenmemiştir.

4.8 Vanadyum(V) Oksit Bileşiğinin İncelenmesi

Üç tane 150 mL 5 mM vanadyum(V) oksit (V_2O_5) çözeltisi hazırlanmıştır. Çözeltilerdeki çözünmemiş maddelerden kurtulmak amacıyla analitik süzgeç kâğıdında süzülmüştür. Vanadyumun bu oksitinin çözünürlüğü düşüktür. Gerçekte çözeltinin derişimi 5 mM'dan çok daha düşüktür. Çözeltilerden birisi çözücünün buharlaşması için ağzı açık vaziyette çeker ocağın içine bırakılmıştır. Bu çözeltide çözücü buharlaştıktan sonra sarı-turuncu renkli katı maddenin ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) çöktüğü gözlenmiştir. İkinci çözelti ÇP sisteminde çalışılmıştır. Çözeltinin başlangıç sıcaklığı 24,8 °C olarak ölçülmüştür. Çalışma esnasında sıcaklığını kontrol altında tutmak için soğuk su banyosu kullanılmıştır ve aralıklarla su banyosuna buz eklenmiştir. Çözeltinin sıcaklığının en fazla 35-40 °C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir. ÇP sisteminde skala 6 (plazma oluşana kadar, oluştuktan sonra 4), puls 2, frekans 15 kHz ve manyetik karıştırıcının karıştırma hızı 6 olarak ayarlanmıştır. ÇP sistemi çalıştırıldıktan kısa süre sonra çözeltide plazmanın oluştuğu çıplak gözle gözlenmiştir. Her beş dakikada bir çözeltinin sıcaklığı ölçülmüştür ve ortalama sıcaklık 37,2 °C'dir. Plazma oluşumundan itibaren otuz dakika süreyle ÇP sistemi çalıştırılmıştır. Çözeltinin renginde değişiklik gözlenmemiş ve sarı-turuncu renkli $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 'nin çöktüğü gözlenmiştir. Süzüntüden herhangi bir katı madde elde edilmemiştir. Üçüncü çözelti 35-40 °C aralığında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda doksan dakika ısıtılmış ve gözlem yapılmıştır. Bu çözeltinin de renginin önemli ölçüde değişmediği ve süzüntüden çözücünün buharlaşması sonucunda $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 'nin çöktüğü gözlenmiştir. Dolayısıyla V_2O_5 çözeltileri ÇP sisteminden etkilenmemiştir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada vanadyum bileşiklerine uygulanan ÇP sisteminin açık ve net olarak sentez veya nanotancikli madde/malzemelerin hazırlanmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ancak bu sistemin yeni olması ve daha farklı parametrelerle farklı maddeler için uygulanabileceği kanaatine ulaşılmıştır.

Bir kimyasal değişimin meydana gelmesi için termodinamik ve kinetik parametrelerin uygun olması gerekmektedir. Bu çalışmada termodinamik parametreleri her bir deney setinde eşdeğer olması için önlemler olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çünkü sıcaklık artışı kimyasal değişimi için en önemli parametre olduğu düşünülerek deneylerde sıcaklık sabit tutulmaya çalışılmıştır. Özellikle ÇP sistemi deneylerinde elektronlar, iyonlar, radikaller vb. taneciklerin vanadyum türleriyle etkileşmesi amaçlanmıştır. Elde edilen veriler ışığında plazmanın oluşturduğu bu tanecikler çözelti ortamında bulunan vanadyum türlerini, gümüş ve altında olduğu gibi vanadyum nanotanciklerine dönüştürememiş olsa da vanadyum oksitin nanopartiküllerini oluşturabildiği gözlenmiştir.

Çözelti plazma sisteminin derişim, süre, gerilim, pH, templat vb. parametreleri dikkate alarak daha çok sayıda deneyler yapılabileceği bilinmektedir. Bunların sistematik olarak yapılması süre gerektirdiğinden bu çalışma esnasında gerçekleştirilememiştir. Bu sebeple bu tür çalışmaların yapılmasını önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Abd-Alghafour N M, Ahmed N M, Hassan Z, Mohammad S M, Bououdina M, Ali M K M, 2016, Characterization of V₂O₅ Nanorods Grown by Spray Pyrolysis Technique, *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, 27, 4613–4621.
- Alaerts L, Kirschhock C E A, Maes M, Veen M A, Finsy V, Depla A, Martens J A, Baron G V, Jacobs P A, Denayer J F M, De Vos D E, 2007, Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene With The Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47, *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 4293–4297.
- Athayde D D, Souza D F, Silva A M, Vasconcelos D, Nunes E H, Costa J C D, Vasconcelos W L, 2016, Review of Perovskite Ceramic Synthesis and Membrane Preparation Methods, *Ceramics International*, 42, 6555–6571.
- Aurobind S V, Amirthalingam K P, Gomathi H, 2006, Sol-Gel Based Surface Modification of Electrodes for Electro Analysis, *Advances in Colloid and Interface Science*, 121, 1–7.
- Bahlawane N, Lenoble D, 2014, Vanadium Oxide Compounds: Structure, Properties, and Growth From The Gas Phase, *Chemical Vapor Deposition*, 20, 299–311.
- Banno M, Kanno K, Yui H, 2016, Development of Direct Gas Injection System For Atmospheric-Pressure In-Solution Discharge Plasma For Plasma Degradation and Material Syntheses, *RSC Advances*, 6, 16030–16036.
- Barceloux D G, Barceloux D, 1999, Vanadium, *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology*, 37, 265–278.
- Bauer D, Ashton T E, Brett D J L, Shearing P R, Matsumi N, Darr J A, 2019, Mixed Molybdenum and Vanadium Oxide Nanoparticles With Excellent High-Power Performance As Li-Ion Battery Negative Electrodes, *Electrochimica Acta*, 322, 134695.

- Benstaali B, Moussa D, Addou A, Brisset J L, 1998, Plasma Treatment of Aqueous Solutes: Some Chemical Properties of A Gliding Arc in Humid Air, *The European Physical Journal Applied Physics*, 4, 171–179.
- Berthomieu C, Hienerwadel R, 2009, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, *Photosynthesis Research*, 101, 157–170.
- Besnardiere J, Petrissans X, Ribot F, Briois V, Surcin C, Morcrette M, Buissette V, Mercier T L, Cassaignon S, Portehault D, 2016, Nanoparticles of Low-Valence Vanadium Oxyhydroxides: Reaction Mechanisms and Polymorphism Control by Low-Temperature Aqueous Chemistry, *Inorganic Chemistry*, 55, 11502–11512.
- Beteille F, Livage J, Roux C, Chatry M, Davidson P, 1998, Sol- Gel Synthesis of Oxide Materials, *Acta Materialia*, 46, 743–750.
- Bonizzoni G, Vassallo E, 2002, Plasma Physics and Technology; Industrial Applications, *Vacuum*, 64, 327–336.
- Boulos M I, 1991, Thermal Plasma Processing, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19, 1078.
- Boulos M I, 1992, RF Induction Plasma Spraying: State of The Art Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1, 33–40.
- Bruggeman P, Leys C, 2009, Non-Thermal Plasmas in and in Contact With Liquids, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 053001.
- Chalotra S, Mir R A, Kaur G, Pandey O P, 2020, Oxygen Deficient V_2O_3 : A Stable and Efficient Electrocatalyst For Her and High Performance Edlcs, *Ceramics International*, 46, 703–714.
- Chang T, Cao X, Bao S, Ji S, Luo H, Jin P, 2018, Review on Thermochromic Vanadium Dioxide Based Smart Coatings: From Lab To Commercial Application, *Advances in Manufacturing*, 6, 1–19.
- Chen K, Merritt D R, Howard W G, Schmidt C L, Skarstad P M, 2006, Hybrid Cathode Lithium Batteries For Implantable Medical Applications, *Journal of Power Sources*, 162, 837–840.

- Chen Y, Yang G, Zhang Z, Yang X, Hou W, Zhu J J, 2010, Polyaniline-Intercalated Layered Vanadium Oxide Nanocomposites One-pot Hydrothermal Synthesis and Application in Lithium Battery, *Nanoscale*, 2, 2131–2138.
- Cheng H, Ma J, Zhao Z, Qi L, 1995, Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles, *Chemistry Materials*, 7, 663–671.
- Chirayil T G, Boylan E A, Mamak M, Zavalij P Y, 1997, $\text{NMe}_4\text{V}_3\text{O}_7$: Critical Role of pH in Hydrothermal Synthesis of Vanadium Oxides, *Chemical Society, Chemical Communications*, 33.
- Chirayil T, Zavalij P Y, Whittingham M S, 1997, Synthesis and Characterization of A New Vanadium Oxide, $\text{TMAV}_8\text{O}_{20}$, *Journal Materials Chemistry*, 7, 2193–2195.
- Christian P, Von der Kammer, F, Baalousha M, Hofmannmedia T, 2008, Nanoparticles: Structure, Properties, Preparation and Behaviour in Environmental, Article in *Ecotoxicology*.
- Conrads S M, 2000, Plasma Generation and Plasma Sources, *Plasma Sources Science and Technology*, 9, 441.
- Crane C A, Pantoya M L, Weeks B L, 2013, Spatial Observation and Quantification of Microwave Heating in Materials, *Review of Scientific Instruments*, 84, 084705.
- Ding S, Liu Z, Li D, Zhao W, Wang Y, Wan D, Huang F, 2013, Tunable Assembly of Vanadium Dioxide Nanoparticles to Create Porous Film For Energy-Saving Applications, *Applied Materials Interfaces*, 5, 1630–1635.
- Fang B, Li Y, Tong G, Wang X, Yan M, Liang Q, Wang F, Qin Y, Ding J, Chen S, Chen J, Zheng H, Yuan W, 2015, Optical Properties of Vanadium Dioxide Thin Film in Nanoparticle Structure, *Optical Materials*, 47, 225–230.
- Fang D, Ji Y, Wang C, Zhou Z, Luo Z, Huang J, Yi J, 2018, Cobalt-Doped V_2O_5 Nanowire Arrays on Ti Foil For Enhanced Lithium-Ion Storage, *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 567–576.
- Freeman M P, 1969, Chemical Research in Streaming Thermal Plasmas, *Advances in High Temperature Chemistry*, 2, 151–202.

- Fridman A, 2008, Plasma Chemistry, New York: Cambridge University Press.
- Fridman G, Brooks A D, Balasubramanian M, Fridman A, Gutsol A, Vasilets V N, Ayan H, Frieman G, 2007, Comparison of Direct and Indirect Effects of Non-Thermal Atmospheric-Pressure Plasma on Bacteria, Plasma Processes and Polymers, 4, 358.
- Glezer V, Lev O, 1993, Sol-Gel Vanadium Pentoxide Glucose Biosensor, Journal of The American Chemical Society, 115, 2533–2534.
- Goodwin A J, Leadley S R, O'Neill L, Duffield P J, McKechnie M T, Pugh S, 2005, Inventors, Coating compositions, Patent No. WO 2005/110626 A2.
- Goodwin A J, Leadley S, Swallow F, Dobbyn P, 2003, Inventors An Atmospheric Pressure Plasma Assembly, Patent No. WO03/086031A1.
- Granqvist C G, Ji Y X, Montero J, Niklasson G A, 2016, Thermochromic Vanadium-Dioxide-Based Thin Films and Nanoparticles: Survey of Some Buildings-Related Advances, Journal of Physics: Conference Series, 764, 012002.
- Graves D B, 2012, The Emerging Role of Reactive Oxygen and Nitrogen Species in Redox Biology and Some Implications For Plasma Applications To Medicine And Biology, Journal of Physics D: Applied Physics, 45, 263001.
- Gucker S N, 2015, Plasma Discharges in Gas Bubbles in Liquid Water: Breakdown Mechanisms and Resultant Chemistry, A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of The Requirements For The Degree of Doctor of Philosophy in The University of Michigan, Nuclear Engineering and Radiological Sciences, 27, 272.
- Gucker S N, Sommers B S, Foster J E, 2014, Plasma Production in Isolated Bubbles, IEEE Transactions on Plasma Science, 42, 2636–2637.
- Guimond S, Haija A, Kaya S, Lu J, Weissenrieder J, Shaikhutdinov S, Kuhlenbeck H, Freund H J, Döbler J, Sauer J, 2006, Vanadium Oxide Surfaces and Supported Vanadium Oxide Nanoparticles, Topics in Catalysis, 38, 1–3.

- Han L, Zeng L, Wei M, Li C M, Liu A, 2015, A V_2O_3 -Ordered Mesoporous Carbon Composite With Novel Peroxidase-Like Activity Towards The Glucose Colorimetric Assay, *Nanoscale*, 7, 11678–11685.
- Hassan N, Riaz J, Qureshi M T, Razaq A, Rahim M, Toufiq A M, Shakoor A, 2018, Vanadium Oxide (V_2O_3) For Energy Storage Applications Through Hydrothermal Route, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 16021–16026.
- Heberlein J, 2002, New Approaches in Thermal Plasma Technology, *Pure and Applied Chemistry*, 74, 327–335.
- Hooshmand N A, Rahimpour M R, Jahanmiri A, Taghvaei H, Shirazi M M, 2013, Hexadecane Cracking in A Hybrid Catalytic Pulsed Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 4443–4449.
- Hua K, Li X, Fang D, Yi J, Bao R, Luo Z, 2018, Electrodeposition of High-Density Lithium Vanadate Nanowires For Lithium-Ion Battery, *Applied Surface Science*, 447, 610–6.
- Jabor J K, Stösser R, Feist M, Neubauer P, Meisel M, 2008, *Inorganic Chemistry*, 47, 9293–9302.
- Ji H, Liu D, Cheng H, Zhang C, 2018, Inkjet Printing of Vanadium Dioxide Nanoparticles For Smart Windows, *Journal Materials Chemistry C*, 6, 2424.
- Jiang L, Qu Y, Ren Z, Yu P, Zhao D, Zhou W, Wang L, Honggang Fu H, 2015, In Situ Carbon-Coated Yolk-Shell V_2O_3 Microspheres For Lithium-Ion Batteries, *ACS Applied Materials Interfaces*, 7, 1595–601.
- Jin W, Yan S, Chen W, Yang S, Zhao C, Dai Y, 2014, Enhanced Ethanol Sensing Characteristics by Decorating Dispersed Pd Nanoparticles on Vanadium Oxide Nanotubes, *Materials Letters*, 128, 362–365.
- Joshi R P, Kolb J F, Xiao S, Schoenbach K H, 2009, Aspects of Plasma in Water: Streamer Physics and Applications, *Plasma Processes and Polymers*, 6, 763.

- Kanoo P, Ghosh A C, Maji T K, 2011, A Vanadium (VO^{2+}) Metal-Organic Framework: Selective Vapor Adsorption, Magnetic Properties and Use as a Precursor for a Polyoxovanadate, *Inorganic Chemistry*, 50, 5145–5152.
- Kargar R, Rouhi K, Abdolali A, 2020, Reprogrammable Multifocal Thz Metalens Based on Metal–Insulator Transition of VO_2 -Assisted Digital Metasurface, *Optics Communications*, 462, 125331.
- Khan M I, Tabussum S, Zheng C, 2001, Mixed-Metal Oxide Phases Containing Decavanadate Clusters: Synthesis and Crystal Structures of $\{(\text{H}_2\text{O})_2\text{K}-\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3-\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$), *Journal of Cluster Science*, 12, 583–604.
- Khelifa F, Ershov S, Habibi Y, Snyders R, Dubois P, 2016, Free-Radical-Induced Grafting From Plasma Polymer Surfaces, *Chemical Reviews*, 116, 3975–4005.
- Kianfar E, 2019, Recent Advances in Synthesis, Properties and Applications of Vanadium Oxide Nanotube, *Journal Microchemical*, 145, 966–978.
- Kim K S, Son E W, Youn J W, Kim D U, 2019, Intense Pulsed Light Sintering of Vanadium Dioxide Nanoparticle Films and Their Optical Properties For Thermo-chromic Smart Window, *Materials and Design*, 176, 107838.
- Kündel J, Pontiller P, Müller C, Obermeier G, Liu Z, Nateprov A A, Hörner A, Wixforth A, Horn S, Tidecks R, 2013, Direct Observation of The Lattice Precursor of The Metal-To-Insulator Transition in V_2O_3 Thin Films By Surface Acoustic Waves, *Applied Physical Letters*, 102, 101904.
- Kolb J F, Joshi R P, Xiao S, Schoenbach K H, 2008, Streamers in Water and Other Dielectric Liquids, *Journal Physical D: Applied Physical*, 41, 234007.
- Kysar J S, Wignes F L, Sekhar P K, 2017, Growth Mechanism of Vanadium(II) Oxide Nanowires, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 16, 1–10.
- Lee J, Greenblatt M, 1994, The Metal-Insulator Transition in V_2O_4 , *Journal of Chemical Education*, 71, 375–380.

- Levin I W, Bhargava R, 2005, Fourier Transform Infrared Vibrational Spectroscopic Imaging: Integrating Microscopy and Molecular Recognition, *Annual Review of Physical Chemistry*, 56, 429–474.
- Li W W, Zhu J J, Liang J R, Hu Z G, Liu J, Chen H D, Chu J H, 2011, External Electric Field Manipulations on Structural Phase Transition of Vanadium Dioxide Nanoparticles and Its Application in Field Effect Transistor, *The Journal of Physical Chemistry*, 115, 23558–23563.
- Lin C C, Lin W H, Huang S C, Hu C W, Chen T Y, Hsu C T, Yang H, Haider A, Lin Z, Kortz U, Stimming U, Chen H, 2018, Mechanism of Sodium Ion Storage in $\text{Na}_7[\text{H}_2\text{PV}_{14}\text{O}_{42}]$ Anode For Sodium-Ion Batteries, *Advanced Materials Interfaces*, 5, 1800491.
- Liu C J, Zou J, Yu K, Cheng D, Han Y, Zhan J, Ratanatawanate C, Jang B W L, 2006, Plasma Application For More Environmentally Friendly Catalyst Preparation, *Pure and Applied Chemistry*, 78, 1227–1238.
- Liu X, Liu Y, Su J, Li M, Guo L, 2015, Facile Preparation of BiVO_4 Nanoparticle Film by Electrostatic Spray Pyrolysis For Photoelectrochemical Water Splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 12964–12972.
- Livage J, 1997, Sol-Gel Processes, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2, 132–138.
- Livage J, 2010, Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides, *Materials*, 3, 4175–4195.
- Livage J, 1991, Vanadium Pentoxide Gels, *Chemistry Materials*, 3, 578–593.
- Livage J, 1998, Synthesis of Polyoxovanadates Via “Chimie Douce”, *Coordination Chemistry Reviews*, 178, 999–1018.
- Li W, Fries D P, Malik A, 2004, Sol–Gel Stationary Phases For Capillary Electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52.
- Locke B R, Sato M, Sunka P, Hoffman M R, Chang J S, 2006, Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma For Water Treatment, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 882–905.

- Lu X P, Laroussi M, 2006, Dynamics of an Atmospheric Pressure Plasma Plume Generated by Submicrosecond Voltage Pulses, *Journal of Applied Physics*, 100, 063302.
- Maletic D, Puac N, Lazovic S, Malovic G, Gans T, Schulz-von der Gathen V, Lj Petrovic Z, 2012, Detection of Atomic Oxygen and Nitrogen Created in A Radio-Frequency-Driven Micro-Scale Atmospheric Pressure Plasma Jet Using Mass Spectrometry, *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 54, 12.
- Malik M A, Hughes D, Malik A, Xiao S, Schoenbach K H, 2013, Study of The Production of Hydrogen and Light Hydrocarbons by Spark Discharges in Diesel, Kerosene, Gasoline and Methane, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 271–279.
- Marschilok A C, Huang J, Takeuchi E S, Takeuchi K J, 2016, Microwave-Assisted Synthesis of Silver Vanadium Phosphorus Oxide, $\text{Ag}_2\text{VO}_2\text{PO}_4$: Crystallite Size Control and Impact on Electrochemistry, *Chemistry Materials*, 28, 2191–2199.
- McCarthy J F, Zachara J, 1989, Subsurface Transport of Contaminants, *Environ Sci Technol*, 23, 496–502.
- McNaught A D, Wilkinson A, 1997, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*.
- McPherson R, Gane N, Bastow T J, 1995, Structural Characterization of Plasma-Sprayed Hydroxylapatite Coatings, *Journal of Materials in Medicine*, 6, 327–334.
- Mjejri I, Rougier A, Gaudon M, 2017, Low-Cost and Facile Synthesis of The Vanadium Oxides V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 and Their Magnetic, Thermochromic and Electrochromic Properties, *Inorganic Chemistry*, 56, 1734–1741.
- Moot T, Palin C, Mitran S, Cahoon J F, Lopez R, 2016, Designing Plasmon-Enhanced Thermochromic Films Using A Vanadium Dioxide Nanoparticle Elastomeric Composite, *Advanced Optical Materials*, 4, 578–583.
- Moskalyk R R, Alfantazi A M, 2003, Processing of Vanadium: A Review *Minerals Engineering*, 16, 793–805.

- Motohiro B, Kenta K, Yuu S, Hiroharu Y, 2015, Nanosecond Time-Resolved Microscopic Spectroscopy For Diagnostics of an Atmospheric-Pressure Discharge Plasma Formed in Aqueous Solution, *Journal Applied Physics*, 54, 066101.
- Murakami T, Niemi K, Gans T, O'Connell D, Graham W G, 2013, Interacting Kinetics of Neutral and Ionic Species in an Atmospheric-Pressure Heliumoxygen Plasma With Humid Air Impurities, *Plasma Sources Science and Technology*, 22, 4.
- Natalio F, Andre R, Hartog A F, Stoll B, Jochum K P, Ron Wever R, Tremel W, 2012, Vanadium Pentoxide Nanoparticles Mimic Vanadium Haloperoxidases and Thwart Biofilm Formation, *Nature Nanotechnology*.
- Nehra V, Kumar A, Dwivedi H K, 2008, Atmospheric Non-Thermal Plasma 107 Sources, *International Journal of Engineering*, 2, 53–68.
- Ng S H, Patey T J, Buchel R, Krumeich F, Wang J, 2009, Flame Spray-Pyrolyzed Vanadium Oxide Nanoparticles For Lithium Battery Cathodes, *Faculty of Engineering and Information Sciences*, 11, 3748–3755.
- Niederberger M, Pinna N, 2009, *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*, Springer Dordrecht Heidelberg London, 7–16.
- Niemi K, Reuter S, Graham L M, Waskoenig J, Gans T, 2009, Diagnostic Based Modeling For Determining Absolute Atomic Oxygen Densities in Atmospheric Pressure Helium-Oxygen Plasmas, *Applied Physics Letters*, 95, 151504.
- Nunes G G, Bonatto A C, Albuquerque C G, Barison A, Ribeiro R R, Back D F, Andrade A V C, Sá E L, Pedrosa F O, Soares J F, Souza E M, 2012, Synthesis, Characterization and Chemoprotective Activity of Polyoxovanadates Against DNA Alkylation, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 108, 36–46.
- Ojelere O, Graf D, Ludwig T, Vogt N, Klein A, Mathur S, 2018, Reductive Transformation of V(III) Precursors Into Vanadium(II) Oxide Nanowires, *Dalton Transactions*, 47, 6842–6849.
- Özkan M, Akyüz A Ö, 2017, Degradation of Polyvinylpyrrolidone by Solution Plasma Process, *Acta Physica Polonica A*, 131, 343–345.

- Özkan M, Sakarya A, 2019, Çözelti Plazması Yöntemiyle Sentezlenen Gümüş Nanoparçacık Boyutuna Gerilim ve Çalışma Süresinin Etkisi, *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 6, 606–612.
- Paparazzo E, 1992, Evidence of Si-OH Species on The Surface of Aged Silica, *Journal Vacuum Science and Technology*, 10, 2892–2896.
- Park G Y, Park S J, Choi M Y, Koo I G, Byun J H, Hong J W, Sim J Y, Collins G J, Lee J K, 2012, Atmospheric-Pressure Plasma Sources For Biomedical Applications, *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 043001.
- Paul C A, Shree B S, Preethi T, Chandrasekaran J, Mohanraj K, Senthil K, 2019, Exploration of Organic Additives-Assisted Vanadium Pentoxide (V_2O_5) Nanoparticles For Cu/n- V_2O_5 /p-Si Schottky Diode Applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 20989–20996.
- Paulmier T, Fulcheri L, 2005, Use of Non-Thermal Plasma For Hydrocarbon Reforming, *Journal Chemical Engineering*, 106, 59–71.
- Penn R L, Banfield J F, 1999, Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates Under Hydrothermal Conditions: Insights From Titania, *Geochim Cosmochim Acta*, 63, 1549–1557.
- Pfender E, 1999, Thermal Plasma Technology: Where Do We Stand and Where Are We Going?, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 19, 1–31.
- Prinz V Y, Mutilin S V, Yakovkina L V, Gutakovskii A K, Komonov A I, 2020, A New Approach to The Fabrication of VO_2 Nanoswitches With Ultra-Low Energy Consumption, *Nanoscale*, 12, 3443–3454.
- Raj S, Kumar S, Chatterjee K, 2016, Facile Synthesis of Vanadia Nanoparticles and Assessment of Antibacterial Activity and Cytotoxicity, *Materials Technology*, 31, 562–573.
- Rajput N, 2015, Methods of Preparation of Nanoparticles—A Review, *International Journal of Advances in Engineering and Technology*, 7, 1806–1811.

- Ramesh T, Shinde R S, Murthy S R, 2012, Nanocrystalline Gadolinium Iron Garnet For Circulator Applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 3668–3673.
- Rao K J, Vaidhyanathan B, Ganguli M, Ramakrishnan P A, 1999, Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves, *Chemistry of Materials*, 11, 882–895.
- Rehder D, 1999, The Coordination Chemistry of Vanadium As Related to Its Biological Functions, *Coordination Chemistry Reviews*, 182, 297–322.
- Rehder D 2015, The Role of Vanadium in Biology, *Metallomics*, 7, 730–742.
- Reed T B, 1967, Plasmas For High Temperature Chemistry, *Advances in High Temperature Chemistry*, Academic Press, 1.
- Renganathan B, Sastikumar D, Raj S G, Ganesan A R, 2014, Fiber Optic Gas Sensors With Vanadium Oxide and Tungsten Oxide Nanoparticle Coated Claddings, *Optics Communications*, 315, 74–78.
- Roble M, Rojas S, Wheatley R, Wallentowitz S, Cabrera A, Diaz-Droguett D, 2019, Hydrothermal Improvement For 3R-CuFeO₂ Delafossite Growth by Control of Mineralizer and Reaction Atmosphere, *Journal of Solid State Chemistry*, 271, 314–325.
- Samukawa S, Rauf S, Bruggeman P, Whitehead J C, Gutsol A F, Kortshagen U, Sommerer T, Czarnetzki U, Mason N J, Kushner M J, Boeuf J P, Starikovskaia S, Murphy A B, Kroesen G, Tachibana K, Hori M, 2012, The 2012 Plasma Roadmap, *Journal of Physics D Applied Physics*, 45, 253001.
- Scenihr, 2005, Request For A Scientific Opinion on The Appropriateness of Existing Methodologies To Assess The Potential Risks Associated With Engineered and Adventitious Nanotechnologies.
- Sekiguchi T, Miyashita S, Obara K, Shishido T, Sakagami N, 2000, Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals and Their Optical Characterization, *Journal of Crystal Growth*, 214, 72–76.
- Senthilingam M, Cotton S, 2015, Vanadium Oxides, Royal Society of Chemistry.

- Simas P S, Antonin V S, Parreira L S, Hammer P, Silva F L, Kronka M S, Valim R B, Lanza M R V, Santos M C, 2017, Carbon Modified With Vanadium Nanoparticles For Hydrogen Peroxide Electrogeneration, *Electrocatalysis*, 8, 311–320.
- Simo A, Kaviyarasu K, Mwakikunga B, Mokwena M, Maaza M, 2017, Room Temperature Volatile Organic Compound Gas Sensor Based on Vanadium Oxide 1-Dimension Nanoparticles, *Ceramics International*, 43, 1347–1353.
- Solé-Daura A, Almudena Notario-Estévez A, Carbó J J, Poblet J M, Graaf C, Monakho K Y, Xavier López X, 2019, How Does The Redox State of Polyoxovanadates Influence The Collective Behavior in Solution? A Case Study With $[I@V_{18}O_{42}]^{q-}$ ($q=3, 5, 7, 11, \text{ and } 13$), *Inorganic Chemistry*, 58, 3881–3894.
- Song H, Choi M, Kim J C, Park S, Lee C W, Hong S H, Byung-Kook Kim B K, Kim D W, 2016, Enhanced Lithium Storage in Reduced Graphene Oxide supported M-Phase Vanadium(IV) Dioxide Nanoparticles, *Scientific Reports*, 6, 30202.
- Souza J S, Hirata F T H, Corio P, 2019, Microwave-Assisted Synthesis of Bismuth Vanadate Nanoflowers Decorated With Gold Nanoparticles With Enhanced Photocatalytic Activity, *Journal Nanopart Research*, 21, 35.
- Starikovskiy A, Yang Y, Cho Y, Fridman A, 2011, Non-Equilibrium Plasma in Liquid Water: Dynamics of Generation and Quenching, *Plasma Sources Science and Technology*, 20, 024003.
- Su Q, Huang C K, Wang Y, Fan Y C, Lan B A L W, Wang Y Y, Liu X Q, 2009, Formation of Vanadium Oxides With Various Morphologies By Chemical Vapor Deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 475, 518–523.
- Suber L, Bonamico M, Synthesis V F, 1997, Magnetism and X-ray Molecular Structure of The Mixed-Valence Vanadium(IV/V)-Oxygen Cluster $[VO_4\subset(V_{18}O_{45})]^{9-}$ *Inorganic Chemistry*, 36, 2030–2033.
- Sugiarto A T, Ohshima T, Sato M, 2002, Advanced Oxidation Processes Using Pulsed Streamer Corona Discharge in Water, *Thin Solid Films*, 407, 174–178.
- Sun J, Wang W, Yue Q, 2016, Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies, *Materials*, 9, 231–255.

- Suryanarayana C, Koch C C, 2000, Nanocrystalline Materials-Current Research and Future Directions *Hyperfine Interactions*, 130, 5–44.
- Swallow F, Dobbyn P, 2004, Inventors Plasma Generating Electrode Assembly. Patent No. WO 2004/068916 A1.
- Tachibana K, 2006, Current Status of Microplasma Research, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, 1, 145–155.
- Teghil R, Alessio L D, Bonis A D, Galasso A, Ibris N, Salvi A M, Santagata A, Villani P, 2009, Nanoparticles and Thin Film Formation in Ultrashort Pulsed Laser Deposition of Vanadium Oxide, *Journal Physical Chemistry A*, 113, 14969–14974.
- Thostenson E T, Chou T W, 1999, Microwave Processing: Fundamentals and Applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30, 1055–1071.
- Vijay K, Suresh R, Loganathasamy K, Narayanan V, Pratheepa K, Venkataraman K, Pandiyan V, 2018, Antioxidant Status in Stz-Induced Diabetic Rats Treated With Vanadium Pentoxide Nanoparticles, *Indian Journal of Animal Research*.
- Wagenaars E, Gans T, O'Connell D, Niemi K, 2012, Two-Photon Absorption Laser-Induced Fluorescence Measurements of Atomic Nitrogen in A Radio-Frequency Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 042002.
- Walsh J L, Olszewski P, Bradley J W, 2012, The Manipulation of Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Plasma Jets, *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 034007.
- Wang J, Zhou H, Guo G, Cheng T, Peng X, Mao X, Li J, Zhang X, 2017, A Functionalized Surface Modification With Vanadium Nanoparticles of Various Valences Against Implant-Associated Bloodstream Infection, *International Journal of Nanomedicine*, 12, 3121–3136.
- Wang K, Zhang Y, Liu L, Xi J, Wu Z, Qiu X, 2018, Broad Temperature Adaptability of Vanadium Redox Flow Battery-Part 3: The Effects of Total Vanadium

- Concentration and Sulfuric Acid Concentration, *Electrochimica Acta*, 259, 11–19.
- Wang Q, Xu J, Zhang W, Mao M, Wei Z, Wang L, Cui C, Zhu Y, Ma J, 2018, Research Progress on Vanadium-Based Cathode Materials For Sodium Ion Batteries, *Journal Materials Chemistry*, 6, 8815–8838.
- Wang S, Lu Z, Wang D, Li C, Chen C, Yin Y, 2011, Porous Monodisperse V_2O_5 Microspheres As Cathode Materials For Lithium-Ion Batteries, *Journal Materials Chemistry*, 21, 6365–6369.
- Wanga B, Konstantinova K, Wexler D, Liu H, Wang G X, 2009, Synthesis of Nanosized Vanadium Pentoxide/Carbon Composites by Spray Pyrolysis For Electrochemical Capacitor Application, *Electrochimica Acta*, 54, 1420–1425.
- Waskoenig J, Niemi K, Knake N, Graham L M, Reuter S, Gathen V S, Gans T, 2010, Diagnostic-Based Modeling on A Micro-Scale Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *Pure and Applied Chemistry*, 82, 1209–1222.
- Wasmi B, Al-Amiery A A, Kadhum A A H, Takriff M S, Mohamad A B, 2016, Synthesis of Vanadium Pentoxide Nanoparticles As Catalysts For The Ozonation of Palm Oil, *Ozone Science and Engineering*, 38, 36–41.
- Weckhuysen B M, Keller D E, 2003, Chemistry Spectroscopy and The Role of Supported Vanadium Oxides in Heterogeneous Catalysis *Catalysis Today*, 78, 25–46.
- Wei T, Li Q, Yang G, Wang C, 2020, Towards Highly Stable Li/Na-Ion Batteries Based on Vertically Aligned VO_2 Nanobelt Arrays, *Journal of Alloys and Compounds*, 827, 154276.
- Wetz D, Mankowski J, McCauley D, Dickens J, Kristiansen M, 2006, The Impact of Water Conductivity, Electrode Material and Electrode Surface Roughness on The Pulsed Breakdown Strength of Water.
- White R J, Luque R, Budarin V L, Clark J H, Macquarrie D J, 2009, Supported Metal Nanoparticles on Porous Materials *Methods and Applications*, *Chemical Society Reviews*, 38, 481–494.

- Wu H, Zhang Z, Qin M, Wang Q, Cao Z, Yu Y, Jia B, Qu X, 2020, Solution Combustion Synthesis of Crystalline V_2O_3 and Amorphous V_2O_3/C As Anodic For Lithium-Ion Battery, *Journal of The American Ceramic Society*, 103, 2643–2652.
- Xue Y, Li C, Sun Z, Yao G, Zheng S, 2016, A Facile Synthesis of G-C₃N₄/TiO₂ Hybrid Photocatalysts by Sol–Gel Method and Its Enhanced Photodegradation Towards Methylene Blue Under Visible Light, *Advanced Powder Technology*, 27, 330–337.
- Yang G, Park S-j, 2019, Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review, *Materials*, 12, 1177–1188.
- Yang Y, Shen K, Liu Y, Tan Y, Zhao X, Wu J, Niu X, 2017, Novel Hybrid Nanoparticles of Vanadium Nitride/Porous Carbon As an Anode Material For Symmetrical Supercapacitor, *Nano-Micro Letters*, 9, 6.
- Yuan W, Yuan P, Liu D, Yu W, Laipan M, Deng L, Chen F, 2016, In Situ Hydrothermal Synthesis of A Novel Hierarchically Porous TS-1/Modified-Diatomite Composite For Methylene Blue (MB) Removal by The Synergistic Effect of Adsorption and Photocatalysis, *Journal Colloid Interface Science*, 462, 191–199.
- Yue L, Wang X, Sun T, Liu H, Li Q, Wu N, Guo H, Yang W, 2019, Ni-MOF Coating MoS₂ Structures by Hydrothermal Intercalation As Highperformance Electrodes For Asymmetric Supercapacitors, *Journal Chemical Engineering*, 375, 121959.
- Zamani N, Hatef A, Nadgaran H, Keshavarz A, 2017, Control of Electromagnetically Induced Transparency Via A Hybrid Semiconductor Quantum Dot–Vanadium Dioxide Nanoparticle System, *Article in Journal of Nanophotonics*, 11, 036011.
- Zhang W, Li H, Al-Hussein M, Elezzabi A Y, 2020, Electrochromic Battery Displays With Energy Retrieval Functions Using Solution-Processable Colloidal Vanadium Oxide Nanoparticles, *Advanced Optical Materials*, 8, 1901224.
- Zhang X, Wang J G, Liu H, Wei B, 2017, Facile Synthesis of V_2O_5 Hollow Spheres As Advanced Cathodes For High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Materials*, 10, 77–86.

- Zhao R, Li Y, Chan C K, 2016, Synthesis of Jarosite and Vanadium Jarosite Analogues Using Microwave Hydrothermal Reaction and Evaluation of Composition-Dependent Electrochemical Properties, *Journal Physical Chemistry C*, 120, 9702–9712.
- Zhou Z, Bowland C C, Patterson B A, Malakooti M H, Sodano H A, 2016, Conformal BaTiO₃ Films With High Piezoelectric Coupling Through an Optimized Hydrothermal Synthesis, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 21446–21453.
- Zhu J, Zhou Y, Wang B, Zheng J, Ji S, Yao H, Luo H, Jin P, 2015, Vanadium Dioxide Nanoparticle-Based Thermo-chromic Smart Coating: High Luminous Transmittance, Excellent Solar Regulation Efficiency and Near Room Temperature Phase Transition, *ACS Applied Materials Interfaces*, 7, 27796–27803.
- Znaidi L, 2010, Sol–Gel-Deposited ZnO Thin Films: A Review, *Materials Science and Engineering B*, 174, 18–30.
- Zoubi M A, Farag H K, Endres F, 2009, Sol–Gel Synthesis of Vanadium Pentoxide Nanoparticles in Air-And Water-Stable Ionic Liquids, *Journal Materials Science*, 44, 1363–1373.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Kübra AKCAL
Doğum Yeri ve Tarihi : AFYONKARAHİSAR, 09.03.1992
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon / e-posta) : 0(555)176 20 46 / k.akcal_205@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Afyon Cumhuriyet Lisesi (2005 – 2009)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Böl., (2009 – 2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

: Ağrı Dağı Anadolu Lisesi (2017 – Devam Ediyor)