

Amorf ve nano-boyutlu $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu

Berna BÜLBÜL*

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

Geliş Tarihi (Received Date): 14.05.2019

Kabul Tarihi (Accepted Date): 09.09.2019

Özet

Bu çalışmada ilk defa amorf ve nano-yapılı $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ bileşiği, tamponlu-çöktürme yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlendi. Sentezlenen bileşiğin FTIR spektrumunda, 1393 cm^{-1} ($[\text{BO}_3]$ asimetrik gerilme), 935 cm^{-1} ($[\text{BO}_3]$ simetrik gerilme) ve 681 cm^{-1} ($[\text{BO}_3]$ düzlem dışı bükülme) dalga sayılarında üç temel titreşim bandı gözlemlendi. Bu titreşim bantları, $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin kimyasal yapısında, düzlem üçgen $[\text{BO}_3]$ gruplarının bulunduğunu ortaya koydu. XRD analizi ile sentezlenen ürünün amorf özellikte olduğu belirlendi. ICP-MS kullanılarak bileşikteki Ho/B oranı 1.02 olarak hesaplandı. TG/DTG eğrisinde, 303K ve 523 K sıcaklık aralığındaki, yaklaşık % 17.5'lik ilk kütle kaybı, bileşiğin yapısında 2.8 mol kristal su bulunduğunu gösterdi. 523 K ve 693 K sıcaklık aralığındaki ikinci kütle kaybı ise, $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ nano-parçacıklarının yüzeyinde yaklaşık % 4 oranında PEG-2000 moleküllerinin tutunduğunu ortaya koydu. Nano-parçacıkların SEM ve TEM fotoğrafları ile ortalama parçacık boyutu ve standart sapmasının $15 \pm 6 \text{ nm}$., şeklinin ise küresele benzer özellikte olduğu ispatlandı. Enerji bant aralığı 5.3 eV olarak hesaplandı. Sentezlenen $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin ve polimerler ile hazırlanan nano-kompozitlerinin malzeme bilimi ve tıp alanlarındaki uygulamalarda kullanılması öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Holmiyum borat, nano-yapı, amorf, tamponlu-çöktürme yöntemi.

Synthesis and characterization of amorphous and nano-sized $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ compound

Abstract

In this study, amorphous and nano-structured $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ compound was successfully synthesized for the first time by the buffered-precipitation method. Three

* Berna BÜLBÜL, bernabulbul@balikesir.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-0508-4878>

basic vibration bands were observed in the wave numbers of 1393 cm^{-1} (asymmetric stretching $[\text{BO}_3]$), 935 cm^{-1} ($[\text{BO}_3]$ symmetric stretching) and 681 cm^{-1} ($[\text{BO}_3]$ out-of-plane bending) in the FTIR spectrum of the synthesized compound. These vibration bands revealed that trigonal plane $[\text{BO}_3]$ groups were present in the chemical structure of the $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ compound. It was determined that the synthesized product was amorphous by XRD analysis. The Ho/B ratio in the compound was calculated as 1.02 using by ICP/MS. The initial mass loss of about 17.5% in the temperature range of 303K and 523K showed 2.8 mol crystal water in the structure of the compound in the TG/DTG curve. The second mass loss in the 523 K and 693 K temperature range revealed that about 4% of the PEG-2000 molecules were retained on the surface of $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ nano-particles. The mean particle size of the nano-particles was 15 nm with 6nm standard deviation and the shape was similar to the sphere according to the SEM and TEM photographs. The Band-gap energy was calculated as 5.3 eV. It is envisaged that the synthesized $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ compound and the nano-composites prepared with the polymers will be used in the applications of material science and medicine.

Keywords: Holmium borate, nano-structure, amorphous, buffered-precipitation method.

1. Giriş

Lantanit borat bileşikleri, doğrusal olmayan optik (NLO) özelliğe, termal kararlılığa, yüksek optik zarar eşiğine, ultraviyole ışın geçirgenliğine ve güçlü ışıldaama şiddetine sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle, vakum boşalım lambalarında ve plazma gösteri panellerinde yaygın bir şekilde kullanılırlar [1].

Lantanit boratlar ve hidratlı lantanit boratlar ($\text{Ln}_x\text{B}_y\text{O}_z/\text{Ln}_x\text{B}_y\text{O}_z\text{H}_t$), düzlem üçgen $[\text{BO}_3]$ veya düzgün dörtyüzlü $[\text{BO}_4]$ gruplarından oluşabildikleri gibi bu grupların kompleks şekillerde bir araya gelmesiyle de oluşabilirler [2]. Kimyasal formüllerindeki Ln/B (Lantanit/Bor) mol oranına bağlı olarak farklı bileşimlere sahiptirler. Kapalı formüllerinde aynı Ln/B oranına sahip lantanit borat bileşiklerinin farklı kristal yapıları mevcuttur. Meyer' in terminolojisine göre bu kristal yapılar α , β ve γ gibi yunan harfleri ile isimlendirilir [3]. Lantanit boratlar, kristal yapılarında hidroksil ve/veya su molekülü içerip içermemelerine göre de ikiye ayrılırlar. Literatürde yüksek bor oranından başlayarak düşük bor oranına doğru var olan mikro yapı-susuz borat bileşikleri şunlardır; α/β LnB_5O_9 [4-5], $\text{Ln}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$ [6], $\alpha/\beta/\gamma/\delta$ LnB_3O_6 [7, 8, 9, 10], $\text{Ln}_4\text{B}_{10}\text{O}_{21}$ [11], α/β $\text{Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ [12-13], $\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ [14], $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$ [15], $\pi/\mu/\lambda/\beta/\nu/\chi$ LnBO_3 [16, 17, 18, 19, 20, 21], H- LnBO_3 [22], $\text{Ln}_{8.66}\text{O}_8(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ [23], $\text{Ln}_{17.33}\text{O}_{16}(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$ [24], Ln_3BO_6 [17], $\text{Ln}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$ [25], $\text{Ln}_{31}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_3(\text{BO}_4)_6$ [26]. Kristal yapılarında su içeren mikro yapı lantanit borat bileşikleri ise şunlardır; $\text{LnB}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LnB}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_5$, $\text{LnB}_6\text{O}_9(\text{OH})_3$ [27-28], $\text{LnB}_5\text{O}_8(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [29], $\text{Ln}_2\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ [30] ve $\text{Ln}_4\text{B}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_{12}$ [31].

Nadir toprak boratların ışıldaama özellikleri, onu oluşturan parçacıkların boyutundan ve şeklinden güçlü bir şekilde etkilenir. Parçacık şekli açısından mükemmel yüzeye ve küresel şekle sahip olan parçacıklar düzgün ışık şiddeti dağılımına sahiptirler. Lantanit boratların mikro-boyutlu tek kristalleri optikte yaygın bir şekilde kullanılırken, yarı-kristal özelliğe sahip olanları da yapıcı girişim özellikleri nedeniyle artan bir ilgiye sahiptirler [32]. Yarı-kristal malzemelerin teknolojik uygulamalardaki sınırlamaları dar

bir dalga boyu bölgesinde ışınım yapma özellikleri yüzündendir. Bunun nedeni içerdikleri kristal yapı kusurları ve kristal alan simetrileridir [33]. Lantanit boratların parçacık büyüklüklerindeki azalış, düşük kristal özellik ve yüzey kusurları, bu malzemelerin ışıltama şiddetlerinde azalmaya neden olabilir. Lantanit boratların elde edildikleri sentez koşullarına bağlı olarak optimum ışıltama özelliklerini koruyabildikleri ideal parçacık büyüklükleri vardır [34].

Anorganik kimyacılar dünden bugüne genellikle kristal yapı malzemeleri sentezleme ve üretme çabasında oldular. Mikro-boyutlara sahip olanların sentezinde pek çok farklı sentez yöntemleri kullanıldı. Geleneksel katı-hal yöntemleri [16] ve yüksek sıcaklık/yüksek basınç [31] yöntemi bu metotlardan bazılarıdır. Nano-boyutlu ve kristal lantanit boratların sentezinde ise solvotermal/hidrotermal [35] yöntem en çok kullanılan metotlardan oldu. Literatürde lantanit borat bileşiklerinin mikro-boyutta sentezi ile ilgili çok fazla kaynak olmasına rağmen, nano-boyutlu sentezine ilişkin sınırlı sayıda kaynak vardır. Henkes ve ark. [34] tarafından yapılan çalışmada, polivinil pirolidon varlığında, uygun stokiometrik oranlarda hazırlanan lantanit nitrat/asetat ve NaBH_4 çözeltileri birbirlerine eklendi. Reaksiyon sonucunda amorf özellikteki öncül maddenin çöktüğü, amorf ürünün $700\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 90 dk ile 120 dk arasında hava ortamında kül fırınında ısıtıldığında nano-boyutlu lantanit ortoboratların elde edildiği görüldü. Xu ve ark. [35] tarafından yapılan başka bir çalışmada, hazırlanan nadir toprak klorürler ile sodyum hidroksit çözeltileri ortam pH' ı 14 olduğunda birbirine eklendi. Çöken öncül madde $180\text{ }^\circ\text{C}$ de 12 saat boyunca otoklavda ısıtıldığında, nano-tel yapısındaki $\text{Ln}(\text{OH})_3$ bileşiklerinin oluştuğu, elde edilen bu bileşiklerin saf su ortamında, otoklav içinde, $180\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 12 saat boyunca borik asit ile muamele edildiğinde nano ve mikro-boyutta lantanit ortoboratların elde edildiği görüldü.

Amorf-nano malzemeler kristal yapı malzemelere göre çok daha kolay işlenebilme, film haline getirilebilme ve polimerler ile ideal kompozit oluşturabilme yeteneğine sahiptir. Özellikle paramanyetik ve optik özelliğe sahip, amorf, nano ve eş-boyutlu lantanit boratların sentezi; malzeme ve tıp alanındaki uygulamalar açısından oldukça önemlidir. Biyolojik görüntüleme ve etiketleme bu malzemelerin tıptaki uygulamalarından bazılarıdır [36]. Bununla birlikte bu bileşiklerin biyolojik sistemdeki rolleri ile ilgili literatürde hiçbir veri bulunmamaktadır. Parçacık boyutları 100 nm ' nin altında olan, amorf, düzgün ve yuvarlak parçacık şekline sahip manyetik ve optik lantanit boratların sentezlenebilmesi, bu bileşiklerin biyolojik sistemdeki rollerinin bilinmesi açısından oldukça önemlidir.

Adını Stockholm'den alan holmiyum, lantanitler serisi elementleri arasında olağandışı manyetik, optik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Elektropozitifliği oldukça yüksektir. Genellikle bileşiklerinde artı üç yükseltgenme basamağında bulunur. Yüksek manyetik özelliği sayesinde manyetik kutup bileşeni olarak yaygın kullanıma sahiptir. Çeşitli tıbbi uygulamalarda katı hal lazerleri olarak holmiyumdan yararlanır. Nötronları kuvvetli bir şekilde absorbe edebilir. Filyon ürünü olan nötronları emme kabiliyeti yüzünden nükleer reaktörlerde sıkça kullanılır [37].

Bu çalışmada, manyetik ve optik özelliğe sahip, amorf ve nano-yapılı $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ilk kez başarılı bir şekilde sentezlendi. Bileşiğin sentezlenmesinde ilk kez bizim tarafımızdan geliştirilen tamponlu-çöktürme yöntemi kullanıldı. Bu yöntemde, daha önceden bilinen ortak-çöktürme yönteminin bazı yönleri geliştirildi. Yüksek konsantrasyona (1 M) sahip borat tamponu kullanılarak reaksiyon ortamının pH' ı 9.2'

ye ayarlandı. Biyo-uyumlu bir yüzey aktif madde olan polietilen glikol 2000 (PEG-2000) reaksiyon ortamına ilave edildi. Böylelikle biyolojik sistemde kullanılabilme özelliğine sahip 100 nm altı, amorf, eş-boyutlu ve küresele benzer bir şekle sahip hidratlı holmiyum borat bileşiği elde edildi.

2. Materyal ve metot

2.1. Materyal

HoBO₃.2.8H₂O bileşiğinin sentezi için analitik saflıkta Ho(NO₃)₃.5H₂O (Sigma Aldrich % 99.9 saflıkta), NaOH (Merck % 97 saflıkta), H₃BO₃ (Merck % 99.9 saflıkta), Polietilen glikol 2000, (2000 g/mol) (Merck) kullanıldı.

2.2. Metot

20 mmol (40 g.) PEG 2000, 180 ml saf suda çözüldü. Aynı bir beherde 10 mmol (4.4102 g.) Ho(NO₃)₃.5H₂O, 20 ml su içinde çözüldü. İki çözelti birbiri ile yarım saat süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Başka bir beherde 45 mmol (1.800 g.) NaOH, 90 ml. saf suda çözüldü. Üzerine 90 mmol (5.5658 g.) H₃BO₃ eklendi ve çözüldü. pH değeri 9.2 ve konsantrasyonu 1 M olan borat tamponu hazırlanmış oldu. PEG 2000-Ho(NO₃)₃.5H₂O çözelti karışımı 500 ml.' lik bir balona aktarıldı. Mekanik karıştırıcı 2000 rpm dönme hızında dönerken çözeltinin üzerine yüksek derişime sahip borat tamponu hızlı bir şekilde ilave edildi. Oda sıcaklığında ve hava ortamında yarım saat boyunca 2000 rpm de karıştırma işlemi devam ettirildi. Sarımsı-beyaz renkli sütümsü karışım elde edildi. Elde edilen sütümsü karışım 7000 rpm de 10 dakika santrifüjlendi. Ortamdaki safsızlıklardan kurtulabilmek amacı ile bol saf su ile üç kez yıkandı. 70 °C' de 24 saat süre ile kurutuldu.

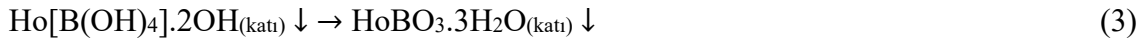
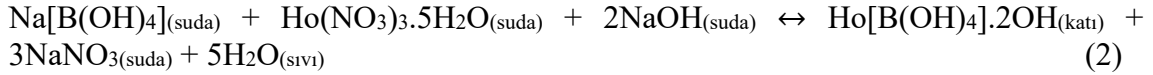
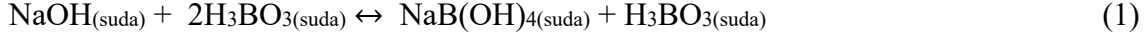
2.3. Karakterizasyon

Reaksiyon sonucu elde edilen ürünün kristal özelliğe sahip olup olmadığı, CuK α : 1.54059 Å, 40 mA, ve 45 kV radyasyonunda çalışan PANalytical Empyrean X-Işınları Toz Kırınım cihazı (XRD) kullanılarak incelendi. Kristal yapıda hangi borat gruplarının bulunduğunu belirlemek amacıyla 4000-600 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında çalışan Perkin Elmer 65 model FTIR Spektrofotometre kullanıldı. Ürünün Termogravimetrik analizi, 40 ml/dk azot akış hızında, 25 °C-800° C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk'lık ısıtma hızına sahip Mettler Toledo marka TGA/DTA cihazı kullanılarak yapıldı. Ürünün UV-Görünür Bölge analizi, T80 UV-Vis Spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünün parçacık şekil ve boyut özellikleri, FEI Quanta 650 Field Emission model Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Hitachi HT7700 Model Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılarak incelendi. Kimyasal formüldeki Ho/B oranını belirlemek amacıyla Thermo X series 2 model ICP-MS cihazı kullanıldı.

3. Sonuçlar ve tartışma

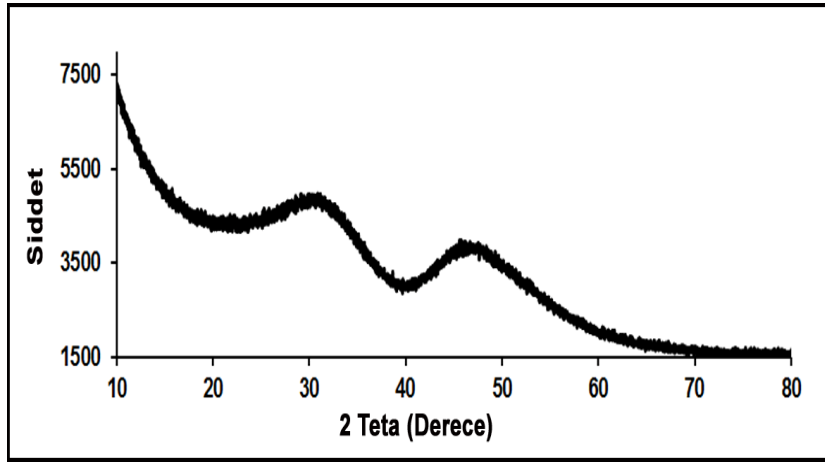
Değişen bor derişimine bağlı olarak, sulu çözeltilerde farklı bor içeren türler bulunabilir. Düşük bor derişimlerinde çözeltide ana olarak (0.2 M altında) tek çekirdekli B(OH)₃ ve B(OH)₄⁻ türleri bulunur. Daha yüksek bor derişimlerinde (0.025-0.6 M arasında) ve pH 6 ile 10 arasındayken suda çözünebilir B₃O₃(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄⁻ ve B₅O₆(OH)₄⁻ gibi polimerik borat türleri oluşur. pH değeri 10' nun ve bor derişimi 0.6 M' in üzerine

çıkıtığında sulu çözeltide ana olarak bulunan borat türü tek çekirdekli $B(OH)_4^-$ olur [38]. Bu çalışmada, bor derişimi 1M olan borat tamponu hazırlandı ve ortamın pH değeri 9.2 olarak ölçüldü. Hazırlanan tampon çözelti içerisindeki borat türünün $B(OH)_4^-$ olduğu düşünülmektedir. Bilindiği gibi tampon çözeltiler bir denge reaksiyonu sonucu oluşurlar. Bu durum, oluşan borat türünün dışında, başlangıç kimyasal maddelerinin de belirli bir oranda çözelti ortamında bulunduğunu gösterir. Reaksiyonda holmiyum iyonu ile bu borat türünün bir araya gelerek kompleks bir yapı oluşturduğu, oluşan bu kompleks yapının da, çözeltide içerisinde 2.8 mol su tutan lantanit borat bileşimine dönüştüğü düşünülmektedir. Çözeltinin reaksiyon sonucu pH'ı 8.85 olarak saptandı.



Elde edilen bileşiğin kimyasal yapısındaki metal elementlerin birbirlerine olan oranını bulabilmek için ICP-MS yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda, kimyasal formüldeki Ho/B oranının 1.02 olduğu belirlendi.

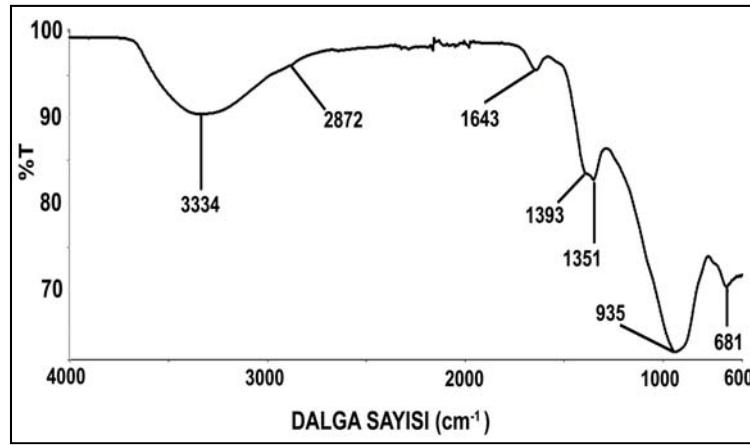
Reaksiyon sonucu elde edilen ürünün XRD grafiği Şekil 1' de gösterildi. Bu grafik, elde edilen hidratlı holmiyum borat bileşiminin amorf özellikte olduğunu ve herhangi bir kristal yapısının bulunmadığını ortaya koydu.



Şekil 1. $HoBO_3 \cdot 2.8H_2O$ bileşimine ait XRD grafiği.

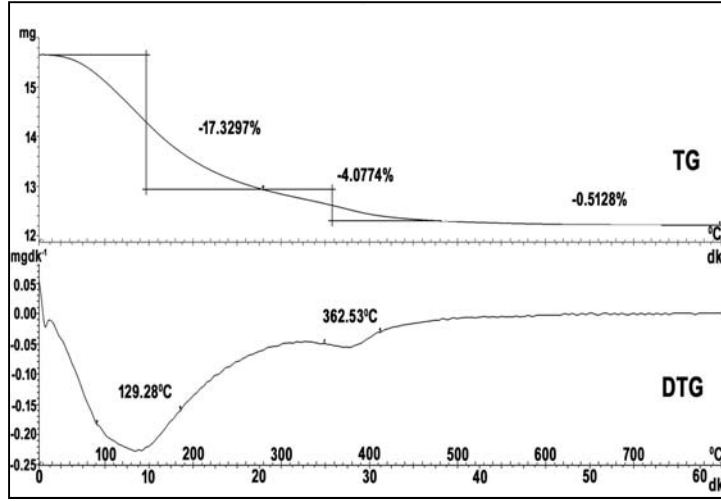
Daha öncede ifade edildiği gibi lantanit boratlar ve hidratlı lantanit boratlar ($Ln_xB_yO_z/Ln_xB_yO_zH_t$), düzlem üçgen $[BO_3]$ veya düzgün dörtyüzlü $[BO_4]$ gruplarından oluşabildikleri gibi bu grupların kompleks şekillerde bir araya gelmesiyle de oluşabilirler [2]. Düzlem üçgen $[BO_3]$ grupları, FTIR spektrumlarında $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı bölgesinde güçlü asimetrik gerilme titreşimlerine sahipken, $800-1000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı bölgesinde, güçlü simetrik gerilme titreşimlerine sahiptir. Düzgün dörtyüzlü $[BO_4]$ grupları ise $900-1050\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı bölgesinde güçlü asimetrik gerilme titreşimlerine sahipken, $700-850\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı bölgesinde güçlü simetrik gerilme titreşimine sahiptir [39]. Ürünümüze ait FTIR spektrumunda (Şekil 2) 1393 cm^{-1} ve 1351 cm^{-1} ($[BO_3]$ asimetrik gerilme) ile 935 cm^{-1} ($[BO_3]$ simetrik gerilme) dalga sayısı

bölgesinde güçlü titreşim bantları bulunmaktadır. Bununla birlikte spektrum, 681 cm^{-1} ($[\text{BO}_3]$ düzlem dışı bağlanma) dalga sayısı bölgesinde zayıf bir titreşim bandı da içermektedir. Bu titreşim bantları, bizim yapımızdaki borat tipinin düzlem üçgen $[\text{BO}_3]$ grubu olduğunu güçlü bir biçimde desteklemektedir. FTIR spektrumunda 3334 cm^{-1} de görülen yayvan ve güçlü titreşim bandı, $[\text{OH}]$ gruplarının simetrik gerilim titreşimlerine, 1643 cm^{-1} de görülen zayıf titreşim bandı ise kristal su içerisinde bulunan $[\text{HOH}]$ gruplarının düzlem içi bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 2872 cm^{-1} dalga sayısı bölgesindeki zayıf ve yayvan titreşim bandı PEG-2000 bileşiğindeki $[\text{HCH}]$ grubuna ait bükülme titreşimidir. Bu sonuç, eş-boyutlu parçacıklar elde edebilmek için ortama konan PEG-2000 moleküllerinin çok az da olsa hidratlı holmiyum borat nano-parçacıklarının yüzeyine tutunduğunu gösterir.



Şekil 2. HoBO₃.2.8H₂O bileşiği için FTIR spektrumu grafiği.

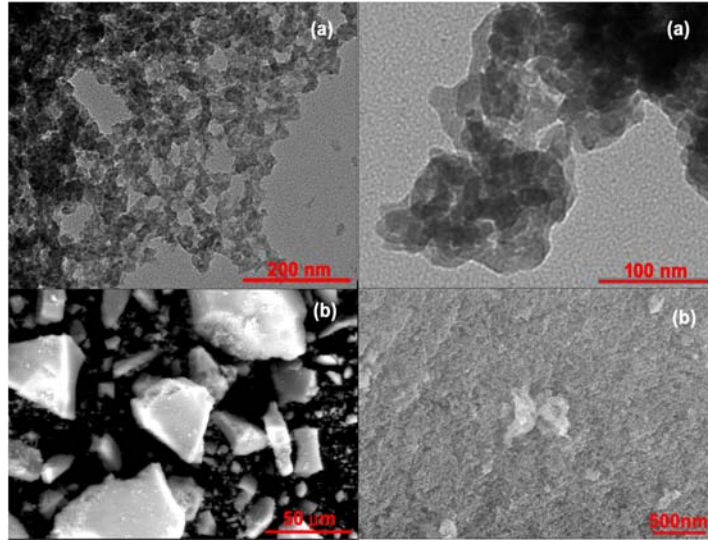
Amorf özellikteki hidratlı holmiyum borat bileşiğinin TG/DTG eğrisi Şekil 4' de verildi. TG/DTG eğrisinde kütle kaybının olduğu iki adet endotermik pik gözlemlendi. İlk % 17.3297' lik kütle kaybı, 303 K ile 523 K arasında meydana geldi. Yapılan hesaplamalar bu kütle kaybının, yapıdan uzaklaşan 2.8 mol su molekülüne karşılık geldiğini ortaya koydu. % 4.0774' lük ikinci kütle kaybı ise 523 K ile 693 K arasında meydana geldi. Bu sıcaklık aralığı, yüzey aktif madde olarak kullanılan PEG-2000 moleküllerinin bozunma sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. Sentez işlemi sırasında, sterik etki oluşturarak eş-boyutlu parçacıklar elde edebilmek amacıyla, reaksiyon ortamına PEG-2000 ilave edildi. Reaksiyon sonucunda, ortamdaki safsızlıkların giderilebilmesi için ürün bol saf su ile yıkandı. Bu sonuç, bol su ile yıkandığında, PEG-2000 moleküllerinin çok büyük bir kısmının ortamdaki safsızlıkların giderilebilmesi için ürün bol saf su ile yıkandı. Bu sonuç, bol su ile yıkandığında, PEG-2000 moleküllerinin çok büyük bir kısmının ortamdaki safsızlıkların giderilebilmesi için ürün bol saf su ile yıkandı. Bu sonuç, bol su ile yıkandığında, PEG-2000 moleküllerinin çok büyük bir kısmının ortamdaki safsızlıkların giderilebilmesi için ürün bol saf su ile yıkandı. Bu sonuç, bol su ile yıkandığında, PEG-2000 moleküllerinin çok büyük bir kısmının ortamdaki safsızlıkların giderilebilmesi için ürün bol saf su ile yıkandı.



Şekil 3. HoBO₃.2.8H₂O bileşiği için TG/DTG grafiği.

Elde edilen ürünün kimyasal formülü ICP-MS, TG/DTG ve FTIR analizi verilerinden yola çıkılarak HoBO₃.2.8H₂O olarak belirlendi.

Hidratlı holmiyum borat bileşiğinin parçacık şekli ve boyutu SEM ve TEM fotoğraflarından (Şekil 4) yararlanılarak incelendiğinde, parçacık şeklinin kısmen küresel olduğu bulundu. SEM fotoğraflarında parçacıkların morfolojisi net olarak görüntülenemedi. Bunun nedeni ölçüm yapılan cihazın çözünürlüğün düşük olmasıydı. TEM fotoğraflarında ise Image J programı kullanılarak 281 adet parçacığın boyutu tek tek ölçülebildi. Ortalama parçacık boyutu ve standart sapması 15nm ± 6nm olarak hesaplandı.



Şekil 4.a) HoBO₃.2.8H₂O bileşiğinin TEM fotoğrafları b) SEM fotoğrafları.

Şekil 5a), HoBO₃.2.8H₂O bileşiği için optik yansıma grafiğini verir. Dağınık yansıma ölçümlerinden yararlanarak bileşiklerin enerji bant aralığını hesaplamak için birçok teknik geliştirildi. En temel yöntem, doğrusal dağınık yansıma artış başlangıcının enerji bant aralığı olarak düşünüldüğü yerde, dalga boyuna karşı yansıma grafiğini çizmektir [40]. Bununla birlikte, enerji bant aralığını kesin bir şekilde belirleyebilmek için geçiş

tipini tayin edebilmek önemlidir. Biz enerji bant aralığını hesaplamak ve geçiş tipini belirleyebilmek için Mc Lean analizini [41] kullandık

$$\alpha \cdot hv = k (hv - E_g)^{1/n} \quad (4)$$

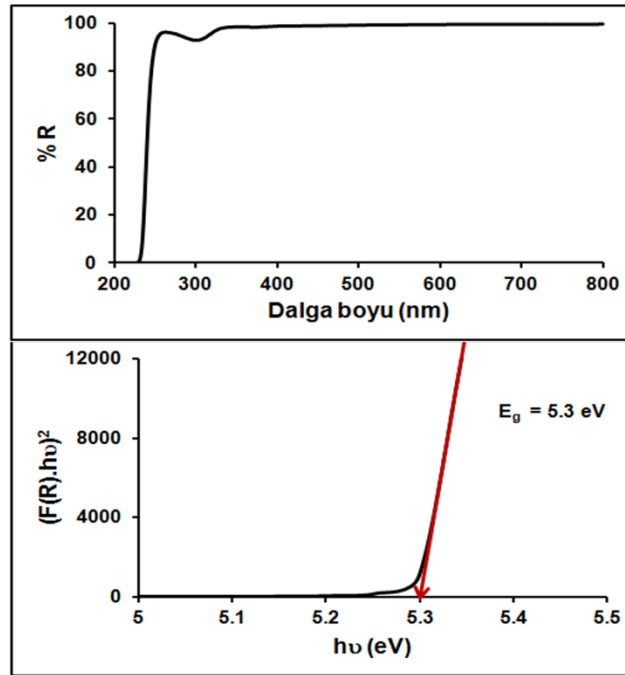
Bu denklemde k enerjiden bağımsız bir sabit, E_g enerji bant aralığı ve α absorpsiyon katsayısıdır

$$F(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5)$$

Bu denklemde ise $F(R)$ Kubelka–Munk fonksiyonu, R optik yansıma ve s saçılma faktörüdür. $F(R)$, α ile orantılı olduğundan (bkz. Denk.5) n , hv' ye karşı $(F(R) \cdot hv)^n$ çizilerek belirlenebilir. Direk izinli geçişler için $n = 2$, direk yasaklı geçişler için $n = 2/3$, dolaylı izinli geçişler için $n = 1/2$, dolaylı yasaklı geçişler için $n = 1/3$, geçiş tipini belirler. En iyi doğrusal uyum, bizim bileşliğimiz için $n = 2$ (direk izinli geçiş) olarak belirlendi. $n = 2$ ifadesi Denklem 4' de, yerine konulursa Denklem 6 'ya dönüşür

$$F(R) \cdot hv = k \cdot (hv - E_g)^{1/2} \quad (6)$$

Böylece, Denklem 6 kullanılarak hesaplanan enerji bant aralığı, hidratlı holmiyum borat bileşliği için 5.3 eV (Şekil 5b) olarak bulundu. Enerji bant aralığı 4 eV değerinin üzerinde olan malzemeler yalıtkan, 4 eV ve 1 eV değerinin arasında olanlar yarı iletken, 1 eV değerinin altında olanlar ise iletken olarak tanımlanır. Nano yapılı holmiyum borat bileşliği için hesaplanan 5.3 eV değeri bu maddenin yalıtkan özellikte olduğunu ortaya koymaktadır. Bu enerji bant aralığı değeri, literatürdeki diğer benzer yapıları lantanit boratlarla uyumludur.



Şekil 5.a) HoBO₃.2.8H₂O bileşliği için optik yansıma grafiği b) Enerji bant aralığı hesaplama grafiği.

Sonuç olarak, bu çalışmada amorf ve nano-boyutlu $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ilk kez başarılı bir şekilde yüksek basınç ve sıcaklığa ihtiyaç duymaksızın, fabrikasyona uygun bir metot olan tamponlu-çöktürme yöntemi kullanılarak oda koşullarında sentezlendi. ICP-MS, TG/DTG ve FTIR ölçümlerinden yararlanılarak bileşiğin kimyasal formülü $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ olarak belirlendi. Bundan sonraki çalışmalarda amorf, nano ve eş-boyutlu $\text{HoBO}_3 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin ve nano-kompozitlerinin, malzeme bilimi ve tıp alanındaki uygulamalarının ayrıntılı bir şekilde incelenmesi hedeflenmektedir.

Kaynaklar

- [1] Boyer, D., Bertrand, G., Mahiou, R., A spectroscopic study of the vaterite form $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{+3}$ processed by sol-gel technique, **Journal of Luminescence**, 104, 229-237, (2003).
- [2] Chinn, S., Hong, H. Y. P., Fluorescence and lasing properties of $\text{NdNa}_5(\text{WO}_4)_4$, $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$, **Optics Communications**, 18, 87-88, (1976).
- [3] Meyer, J., Triklone Orthoborate der Seltenen Erden, **Naturwissenschaften**, 59, 215-215, (1972).
- [4] Li, L., Lu, P., Wang, Y., Jin, X., Li, G., Wang, Y., You, L., Lin, J., Synthesis of rare earth polyborates using molten boric acid as a flux, **Chemistry of Materials**, 14, 4963-4968, (2002).
- [5] Li, L., Jin, X., Li, G., Wang, Y., Liao, F., Yao, G., Lin, J., Novel Rare Earth Polyborates. Part 2. Syntheses and Structures, **Chemistry of Materials**, 15, 2253-2260, (2003).
- [6] Nikelski, T., Schäfer, M. C., Schleid, T., $\text{La}_4\text{B}_{14}\text{O}_{27}$: Ein Lanthan-*ultra*-Oxoborat mit Raumnetzstruktur, **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 634, 49-55, (2008).
- [7] Goubin, F., Montardi, Y., Deniard, P., Rocquefelte, X., Brec, R., Jobic, S., Optical properties of CeBO_3 and CeB_3O_6 compounds: first-principles calculations and experimental results, **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 89-100, (2004).
- [8] Emme, H., Heymann, G., Haberer, A., Huppertz, H., High-Pressure Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behaviour of $\beta\text{-Re}(\text{BO}_2)_3$ (Re = Nd, Sm, Gd), **Zeitschrift für Naturforschung B**, 62, 765-770, (2007).
- [9] Emme, H., Despotopoulou, C., Huppertz, H., High-Pressure Synthesis, Crystal Structure of the Structurally New Orthorhombic Rare Earth Meta-Oxoborates $\gamma\text{-Re}(\text{BO}_2)_3$ Re=La-Nd, **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 630, 2450-2457, (2004).
- [10] Heymann, G., Soltner, T., Huppertz, H., $\delta\text{-La}(\text{BO}_2)_3$ ($\delta\text{-LaB}_3\text{O}_6$): A new high-pressure modification on lanthanum meta-oxoborate, **Solid State Sciences**, 8, 821-829, (2006).
- [11] Haberer, A., Heymann, G., Huppertz, H., $\text{Pr}_4\text{B}_{10}\text{O}_{11}$: A new Composition of Rare Earth Borates by High-Pressure/High-Temperature Synthesis, **Journal of Solid State Chemistry**, 180, 1595-1600, (2007).
- [12] Emme, H., Huppertz, H., $\text{Gd}_2\text{B}_4\text{O}_9$: Ein weiteres Oxoborat mit kantenverknüpften BO_4 -Tetraedern, **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, 628, 2165-2170, (2002).
- [13] Huppertz, H., Altmannshofer, S., Heymann, G., High-Pressure Preparation, Crystal Structure, and Properties of the New Oxoborate $\beta\text{-Dy}_2\text{B}_4\text{O}_9$, **Journal of Solid State Chemistry**, 170, 320-329, (2003).

- [14] Emme, H., Valldor, M., Pöttgen, R., Huppertz, H., (2005). Associating Borate and Silicate Chemistry by Extreme conditions High-Pressure Synthesis, Crystal Structure and Properties of the Novel Borates $RE_3B_5O_{12}$, **Chemistry of Materials**, 17, 2707-2715, (2005).
- [15] Huppertz, H., Eltz, B., Multianvil High-Pressure Synthesis of, $Dy_4B_6O_{15}$: The First Oxoborate with Edge Sharing BO_4 Tetrahedra, **Journal of American Chemical Society**, 124, 9376-9377, (2002).
- [16] Hosokawa, S., Tanaka, Y., Iwamoto, S., Inoue, M., Morphology and structure of rare earth borate ($REBO_3$) synthesized by glycothermal reaction, **Journal of Materials Science**, 43, 2276-2285, (2008).
- [17] Cohen-Adad, M. Th., Aloui-Lebbou, O., Goutaudier, C., Panczer, G., Dujardin, C., Pedrini, C., Florian, P., Massiot, D., Gerard, F., Kappenstein, Ch., Gadolinium and Yttrium Borates: Thermal Behavior and Structural Considerations, **Journal of Solid State Chemistry**, 154, 204-213, (2000).
- [18] Müller-Bunz, H., Nikelski, Schleid, Th., Single Crystals of the Neodymium(III) meta-Borate $Nd(BO_2)_3$ and ortho-Borate $NdBO_3$, **Zeitschrift für Naturforschung B**, 58, 375-380, (2003).
- [19] Huppertz, H., Multianvil High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of β - $YbBO_3$, **Zeitschrift für Naturforschung B**, 56, 697-703, (2001).
- [20] Noirault, S., Joubert, O., Caldes, M. T., Piffard, Y., High-temperature form of neodymium orthoborate, $NdBO_3$, **Acta Crystallographica Section E**, 62, 228-230, (2006).
- [21] Huppertz, H., Eltz, B. Hoffmann, R. D., Piotrowski, H., Multianvil High-Pressure Syntheses of Crystal Structure of the New Rare Earth Oxoborates χ - $DyBO_3$ and χ - $ErBO_3$, **Journal of Solid State Chemistry**, 166, 203-212, (2002).
- [22] Lemanceau, S., Bertrand-Chadeyron, G., Mahiou, R., El-Ghozzi, M., Cousseins, J. C., Conflant, P., Vannier, R. N., Synthesis and Characterization of H- $LnBO_3$ Orthoborates ($Ln=La, Nd, Sm, \text{ and } Eu$), **Journal of Solid State Chemistry**, 148, 229-235, (1999).
- [23] Dzhurinskii, B. F., Ilyukhin, A. B., Rare-Earth and lead mixed anionic oxoborates, **Crystallography Reports**, 47, 397-403, (2002).
- [24] Lin, J. H., You, L. P., Lu, G. X., Yang, L. Q., Su, M. Z., Structural and luminescent properties of Eu^{3+} doped $Gd_{17.33}(BO_3)_4(B_2O_5)_2O_{16}$, **Journal of Materials Chemistry**, 8, 1051-1054, (1998).
- [25] Noirault, S., Celerier, S., Joubert, O., Caldes, M. T., Piffard, Y., Effects of Water Uptake on the Inherently Oxygen-Deficient Compounds $Ln_{26}O_{27}(BO_3)_8$ ($Ln = La, Nd$), **Inorganic Chemistry**, 46, 9961-9967, (2007).
- [26] Hering, A. S., Haberer, A., Kaindl, R., Huppertz, H., High-pressure synthesis and crystal structure of the new holmium oxoborate $Ho_{31}O_{27}(BO_3)_3(BO_4)_6$, **Solid State Sciences**, 12, 1993-2002, (2010).
- [27] Li, L. Y., Lu, P. C., Wang, Y. Y., Jin, X. L., Li, G. B., Wang, Y. X., You, L. P., Lin, J. H., Synthesis of Rare Earth Polyborates Using Molten Boric Acid as a Flux, **Chemistry of Materials**, 14, 4963-4968, (2002).
- [28] Li, L. Y., Jin, X. L., Li, G. B., Wang, Y. X., Liao, F. H., Yao, G. Q., Lin, J. H., Novel Rare Earth Polyborates. 2. Syntheses and Structures, **Chemistry of Materials**, 15, 2253-2260, (2003).
- [29] Ivanova, A. G., Belokoneva, E. L., Dimitrova, O. V., Mochenova, N. N., New borate $LaB_5O_8(OH)_2 \cdot 1.5H_2O$ with a $\{4[3T^+ \Delta]_{\infty\infty} + \Delta\}_{\infty\infty\infty}$ complex framework. Its place in the structural system based on symmetry and topology analysis in

- terms of the OD theory, **Russian Journal Inorganic Chemistry**, 51, 862–868, (2006).
- [30] Cong, R., Yang, T., Wang, Z., Sun, J., Liao, F., Wang, Y., Lin J., Syntheses, Structure, and Luminescent Properties of Novel Hydrated Rare Earth Borates $\text{Ln}_2\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, and Y), **Inorganic Chemistry**, 50, 1767-1774, (2011).
- [31] Huppertz, H., Multianvil high-pressure/high-temperature preparation, crystal structure, and properties of the new oxoborates, $\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ and $\text{Ho}_4\text{B}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_2$, **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 3700–3708, (2004).
- [32] Baudrier-Raybaut, M., Haidar, R., Kupecek, P., Lemasson, P., Rosencher, E., Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials, **Nature**, 432, 374–376, (2004).
- [33] Jiang, X. C., Yan, C. H., Sun, L. D., Wei, Z. G., Liao, C. S., Hydrothermal homogeneous urea precipitation of hexagonal $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals with improved luminescent properties, **Journal of Solid State Chemistry**, 175, 245–251, (2003).
- [34] Henkes, A. E., Schaak, R. E., Synthesis of nanocrystalline REBO_3 (RE= Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho) and $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ using a borohydride-based solution precursor route, **Journal of Solid State Chemistry**, 181, 3264–3268, (2008).
- [35] Xu, Z., Li, C., Cheng, Z., Zhang, C., Li, G., Peng, C., Lin, J., Self-assembled 3D architectures of lanthanide orthoborate: hydrothermal synthesis and luminescence properties, **CrystEngComm**, 12, 549–557, (2010).
- [36] Li, Z., Zeng, J., Li, Y., Solvothermal Route to Synthesize Well-Dispersed $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ Nanocrystals, **Small**, 3, 438–443, (2007).
- [37] <https://www.makaleler.com/gelecegin-elementlerinden-holmiyum-nedir>
- [38] Schott, J., Kretschmar, J., Acker, M., Eidner, S, Kumke, M. U., Drobot, B., Barkleit, A., Taut, S., Brendler, V., Stumpf, T., Formation of a Eu(III) borate solid species from a weak Eu(III) borate complex in aqueous solution, **Dalton Transactions**, 43, 11516-11528, (2014).
- [39] Peak, D., Luther III, G. W., Sparks, D., ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 67, 2551-2560, (2003).
- [40] Lopez, R., Gomez R., Band-Gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : a comparative study, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 61, 1-7, (2012).
- [41] McLean, T., The absorption edge spectrum of semiconductors, **Progress in Semiconductors**, 5, 53-102, (1960).