

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜ OKSALAT SENTEZ VE NANO GÜMÜ  
HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Müh. Zekerya DELİCE**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Uğursoy OLGUN**

**Haziran 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ OKSALAT SENTEZİ VE NANO GÜMÜŞ  
HAZIRLANMASI**


**YÜKSEK LİSANS TEZİ**


**Kimya Müh. Zekerya DELİCE**


**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**

**Bu tez 16 / 06 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

  
**Yrd.Doç.Dr. Uğursoy OLGUN**  
**Jüri Başkanı**

  
**Prof.Dr. Ahmet TUTAR**  
**Üye**

  
**Yrd.Doç.Dr. Kenan TUNÇ**  
**Üye**

## TE EKKÜR

Yüksek lisans tez çalı mamı titizlikle yöneten, beni çalı maya te vik eden, tezimin hazırlanmasında hiçbir yardımı benden esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandı ım danı manım sayın Doç. Dr. U ursoy OLGUN' a sonsuz te ekkür ederim.

Yüksek lisans e itim süresi boyunca ba arılı olmamız için bilgilerini tereddüt etmeden bize aktaran öncelikle bölüm ba kanımız sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere kimya bölümü ö retim üyelerine ve ara tırma görevlilerine te ekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans tezim süresince her türlü yardım ve desteklerinden dolayı hocalarım sayın Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a ve sayın Yrd.Doç.Dr. Yusuf ATALAY'a çok te ekkür ederim.

Ayrıca e itim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen sevgili aileme ve tezimi hazırlama sürecinde eme i geçenlere en içten ükranlarımı sunarım.

Not: Bu çalı ma SAÜ Bilimsel Ara tırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmi tir. ( Proje No: 2009-50-01-064 )

Saygılarımla,  
Zekerya DEL CE

## Ç NDEK LER

TE EKKÜR.....	ii
Ç NDEK LER .....	iii
S MGELER VE KISALTMALAR L STES .....	vi
EK LLER L STES .....	viii
TABLolar L STES .....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY .....	xiv
BÖLÜM 1.	
G R .....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL B LG LER .....	2
2.1. Nanoteknolojinin Tanımı.....	2
2.2. Nanoteknolojinin Ba lıca Amaçları.....	8
BÖLÜM 3.	
NANO MALZEMELER .....	9
3.1. Nano Malzemelerin Sınıflandırılması.....	9
3.2. Nano Malzemelerin Elde Edilmesi.....	9
3.3. Nano Malzemelerin Analiz Yöntemleri.....	12
3.4. Nano Malzemelerin Kullanım Alanları .....	15
3.5. Polimerler le Modifiye Edilmi Silika Nano Partiküller .....	17
BÖLÜM 4.	
NANO GÜMÜ .....	20
4.1. Nano Metaller .....	20
4.2. Nano Gümü Hazırlanması.....	20
4.3. Nano Gümü ün Kullanım Alanları .....	22
4.4. Nano Gümü Katkılı Antimikrobiyal Malzemeler .....	27

## BÖLÜM 5.

NANO TOZLARIN HAZIRLANMA TEKNİKLERİ VE	
KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLER .....	33
5.1. Nano Tozların Hazırlanma Teknikleri .....	33
5.1.1. Kimyasal Çözeltilerden Toz Elde Etme .....	33
5.1.2 Çözücünün Buharlaştırılması .....	34
5.2. Sol-jel Tekniği .....	34
5.3. Buhar Fazı Tepkimeler ile Toz Eldesi .....	37
5.4. Nano Tozların Karakteristik Özellikleri .....	37

## BÖLÜM 6.

MATERYAL ve METOD.....	40
6.1. Materyal .....	40
6.2. Nano Malzemelerin Hazırlanma Yöntemleri.....	40
6.2.1. $Ag_2C_2O_4$ -BP (Beyaz polimorf) hazırlanması .....	41
6.2.2. $Ag_2C_2O_4$ -PP (Pembe polimorf) hazırlanması .....	41
6.2.3. $Ag_3PO_4$ (açık sarı renkli) hazırlanması.....	41
6.2.4. Nano metallerin hazırlanması .....	41
6.2.5. Nano seramiklerin hazırlanması .....	42
6.2.6. Nano Gümüş Kaplı Silika Hazırlanması .....	42
6.2.7. Kompozit Toz ve Filmlerin Hazırlanması .....	43
6.3. Hazırlanan Nano Malzemelerin Karakterizasyonu.....	44

## BÖLÜM 7.

DENEYSEL BULGULAR .....	45
7.1. Gümüş Komplekslerinin Sentezi .....	45
7.2. Gümüş Oksalat.....	45
7.2.1. $Ag_2C_2O_4$ -BP (Beyaz polimorf).....	49
7.2.2. $Ag_2C_2O_4$ -PP (Pembe polimorf) .....	49
7.2.3. Nano Gümüş kristallerinin çözücüden büyümesi.....	50
7.3. Gümüş Fosfat.....	52
7.4. Gümüş Oksalat Kristallerinin Polimorfik Analizi .....	52
7.4.1. Optik mikroskop analizleri .....	53
7.4.2. XRD'leri toz difraksiyon analizleri .....	56
7.4.3. FE-SEM analizleri .....	57
7.4.4. TEM analizleri .....	63
7.4.5. FT-IR analizleri .....	65
7.5. Moleküler Modellemeler .....	69

BÖLÜM 8.	
TARTI MA ve ÖNER LER.....	72
KAYNAKLAR .....	73
ÖZGEÇM .....	76

## SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
ABS	: Akrilonitril Bütadien Stiren
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag-NR	: Gümü - Doğal Lastik
ASTM	: American Society for Testing and Materials
Å	: Angström
BP	: Beyaz Polimorf
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromat
DKSH®	: Diethelm Keller Siber Hegner
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
EDS	: Enerji Dağılımlı X I nları Spektroskopisi
EG	: Etilen Glikol
eV	: Elektron volt
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
HR-SEM	: Yüksek Çözünürlüklü Taramalı Elektron Mikroskobu
HTSC	: High Temperature super conducting
LLDC	: Layer By Layer Dip Coating
Nm	: Nanometre
NR	: Doğal Lastik
PDMS	: Poli Dimetil Silikosan
PEG	: Polietilen Glikol
PET	: Polietilen Tereftalat
PCL	: Policaprolaktin
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
PP	: Pembe Polimorf
PPG	: Polipropilen Glikol

PVP	: Polivinil Prolidon
STM	: Tarama Tünelleme Mikroskopu
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
SFM	: Taramalı Kuvvet Mikroskopu
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu
TG	: Termogravimetri
TOP	: Tri Oktil Fosfin
Triton X-100	: Poli-(oksietilen) zooktilfenil Eter
VLS	: Vapour Liquid Solid
VTES	: Vinil Tri Etoxy Silan
UV	: Mor Ötesi



## EKLER LİSTESİ

ekil 2.1.	İnsan saç telinin çapı (nm) .....	3
ekil 2.2.	Nanometrenin diğer büyüklükler ile karşılaştırılması.....	4
ekil 2.3.	Nanoteknolojinin diğer alanlarla ilişkisi .....	6
ekil 3.1.	Bir nano parçacık .....	9
ekil 3.3.	Çeşitli nano malzemeler.....	11
ekil 3.4.	Altın metalinin nano-tane boyutuna bağlı olarak erime sıcaklığı Değişimi.....	12
ekil 3.5.	Mikroskopların görüntüleme aralıkları .....	13
ekil 3.6.	Tarama tünelleme mikroskopu (STM) çalışma prensibi .....	15
ekil 3.7.	UV-fotopolimerizasyonu sayesinde silika nano partiküller üzerine PEG yada PPG'nin nakledilmesi.....	19
ekil 3.8.	A) Saf Silika Partikülleri, B) PEG360 Silika Partikülleri, C)PEG526 Silika Partikülleri, D)PPG Silika Partikülleri SEM Foto rafları .....	19
ekil 4.1.	Nano Gümüş kolloidlerin hazırlanması .....	21
ekil 4.2.	NR gümüş filmlerinde dağılımı olan gümüş nano partiküllerinin 90 dakika UV ışık etkisine maruz bırakıldıktan sonraki TEM foto rafları: a) 200 nm skala, b- c) 50 nm skala ve d) 20 nm skala.....	23
ekil 4.3.	Eksfolasyon prosesi ile hazırlanmış HTSC nano tabakalarının elektroforetik dağılımı ile B 2212 film üretiminin sematik olarak gösterimi .....	26
ekil 4.4.	Kumaşın a) gümüş parçacıksız ve b) gümüş parçacıklı hali.....	28
ekil 4.5.	a) Kumaş ipliklerinin önceki hali b) gümüş nano parçacıklı iplikler c) Gümüş nano parçacıklara yakından bakış .....	29
ekil 4.6.	Antimikrobiyal tozun sentezi.....	30
ekil 5.1	Sol-jel yönteminin tasnifi.....	35

ekil 6.1.	Oda sıcaklı ında a) nano gümü kaplı silika partikülleri ve b) 105 °C’de etüvde 1 saat kurutulduktan sonraki görüntüsü .....	43
ekil 6.2.	Çift silindirli hadde (roll-mill cihazı).....	43
ekil 7.1.	Gümü okzalit ( $Ag_2C_2O_4$ ) kristalinin morfolojisi .....	46
ekil 7.2.	Gümü okzalit ( $Ag_2C_2O_4$ ) yapısındaki en olası x pozisyonuna yerle en $Ag^+$ iyonunun çevresi ve ba yapısı .....	46
ekil 7.3.	Gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ ) kristalinin enerji aralıklarını gösteren Diyagram.....	47
ekil 7.4.	Hazırlanan kristallerin optik mikroskop görüntüleri, a) $Ag_2C_2O_4$ -BP (beyaz) ve b) $Ag_2C_2O_4$ -PP (pembe) polimorf .....	49
ekil 7.5.	Gümü nitratın sülfanilic asit varlı ında ferrosen ile katı fazda indirgenmesi ve suda çözünmesi sonucu meydana gelen nano gümü partiküllerinin TEM görüntüsü.....	50
ekil 7.6.	Nano gümü ün oksalik asit ve etilen glikol varlı ında sulu fazda Büyümesi sonucu olu an üçgen, pentagon ve hegzagon yapılı mikro plakalar ekleindeki gümü tek kristalleri.....	51
ekil 7.7.	Nano gümü ün sülfanilic asit ve etilen glikol varlı ında sulu fazda büyümesi sonucu olu an uzun tel ekleindeki gümü mikro fiberler .....	52
ekil 7.8.	Sulu fazda hazırlanan beyaz gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -BP) kristallerinin morfolojisi .....	53
ekil 7.9.	Sulu fazda nano gümü varlı ında hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin morfolojisi .....	54
ekil 7.10.	Etilen glikol ile nano gümü varlı ında hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin morfolojisi .....	55
ekil 7.11.	Sulu fazda nano gümü varlı ında hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin UV ışık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrası görülen morfolojik yapılar .....	55
ekil 7.12.	Literatürde gümü okzalit ( $Ag_2C_2O_4$ -BP)’ın X-ışınları Toz difraksiyon sinyalleri .....	56
ekil 7.13.	Pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP)’ın X-ışınları toz difraksiyon sinyalleri.....	56

ekil 7.14.	Pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ )'ın UV 1 ınları (254 nm) ile yüzeylerinin metalik nano gümü e indirgenmesi sonucu olu an yüzeyin X-1 ınları toz difraksiyon sinyalleri.....	57
ekil 7.15.	Sulu fazda nano gümü varlı ında 20 °C'de hazırlanan pembe mor gümü Oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) kristallerinin SEM görüntüsü .....	58
ekil 7.16.	Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C'de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) kristallerinin SEM görüntüsü .....	59
ekil 7.17.	Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C'de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) kristallerinin yüzey bo lukları ve bo luklara yerle en nano gümü lerin SEM görüntüsü .....	60
ekil 7.18.	Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C'de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) kristallerinin UV 1 ık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrası SEM görüntüsü .....	61
ekil 7.19.	a) Su fazında, b) etanol-su fazında 60 °C'de hazırlanan pembe gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) ve c) aynı kristallerin UV 1 ık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrası SEM-EDS analiz sonuçları.....	62
ekil 7.20.	Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C'de hazırlanan pembe gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) kristallerinin UV 1 ık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrasında elde edilen TEM görüntüsü .....	63
ekil 7.21.	Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C'de hazırlanan pembe gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) kristallerinin UV 1 ık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrasında olu an nano gümü lerin TEM görüntüleri .....	64
ekil 7.22.	Su fazında nano gümü varlı ında hazırlanan pembe gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-PP$ ) kristallerinin FT-IR spektrumu a) KBr disk halinde ve b) ATR yöntemine göre .....	65
ekil 7.23.	Su fazında hazırlanan beyaz gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4-BP$ )	

	kristallerinin ATR yöntemine göre FT-IR spektrumu .....	66
ekil 7.24.	Su fazında hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) ve pembe gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin ATR yöntemine göre FT-IR spektrumları .....	67
ekil 7.25.	Su fazında hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin ATR yöntemine göre FT-IR spektrumları a) mavi-PEG ile hazırlanan ve b) gri-PVP ile hazırlanan .....	67
ekil 7.26.	Literatürde verilen bazı gümüş oksalat banyoları: a) düzlemsel ve b) düzlemlerarası görüntü .....	68
ekil 7.27.	(a) HF yöntemi ile hesaplanmış Model-1, (b) HF yöntemi ile hesaplanmış Model-2 için IR spektrumları.....	69
ekil 7.28.	(a) DFT ile hesaplanmış Model-1, (b) DFT ile hesaplanmış Model-2 için IR spektrumları.....	70

## TABLOR L STES

Tablo 7.1. Farklı ekillerde hazırlanan gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristallerinin ekil ve boyut da ılımı.....	47
---	----

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, nano malzeme, gümü oksalat, nano gümü , fotokimyasal bozunma.

Bu çalı mada nano malzemelerin günümüzdeki yeri ve önemine paralel olarak, yeni nanoteknoloji teknikler, özellikle nano gümü hazırlanması, karakterizasyonu, özellikleri ve kullanım alanları hakkında temel bilgiler verilmiştir. Nano gümü hazırlanmasında kullanılan prekürsör bileşiklerinin sentezi, kristallendirilmesi ve yapısal analizleri yapılmıştır. Gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ ) hazırlanması sırasında kararlaştırılan yeni tip pembe renkli gümü oksalat kristallerinin yeni bir polimorf yapı olup olmadığı incelenmiştir. Bilinen gümü oksalat yapısının tersine, yeni sentezlenen kristallerin renkli olması yani görünür bölgede belirgin ışık absorpsiyonu yapması HOMO-LUMO band enerji aralığında küçülme olduğunu göstermektedir. Optik mikroskop, FE-SEM, XRD, FT-IR ve TEM analizleri kullanılarak kristal ve partiküllerin yapısı araştırılmıştır. Hazırlanan pembe renkli yeni tür  $Ag_2C_2O_4$  kristallerinin fotokimyasal bozunması sonucunda 5-50 nm boyutlarında nano gümü partiküllerinin oluşumu TEM mikroskobu ile gözlemlenmiştir.

# **SILVER OXALATE SYNTHESIS AND NANO SILVER PREPARATION**

## **SUMMARY**

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, silver oxalate, nano silver, photochemical decomposition.

In this study, parallel to the current level and the importance of nanomaterials, the basic knowledge of new nanotechnology techniques, especially the preparation of nanosilver, its characterization, properties and application areas are given. The synthesis, crystallization and structural analysis of precursor compounds used for the preparation of nanosilver were made. A new type of pink silver oxalate crystals encountered during the preparation of silver oxalate ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) has been investigated whether it is a new polymorph structure. Opposite to the known silver oxalate structure, the synthesized new crystals are colored, in other words, they have light absorption in the visible range and this indicates the reduction of HOMO-LUMO band energy. The structure of crystals and the particles was investigated using optical microscope, FE-SEM, XRD, FT-IR and TEM analysis. As a result of photochemical decomposition of a new kind of pink colored  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  crystals, the formation of 5-50 nm nanosilver particles was observed using the TEM microscope.

## **BÖLÜM 1. G R**

Nanoteknoloji hızlı bir şekilde 21. yüzyılın endüstriyel devrimi olarak biçimlenmektedir. Nanoteknoloji, yediğimiz gıda ürünlerinden, giydığımız kıyafetlere, kullandığımız ilaçlardan, bilgisayarlarımızın gücüne, kullandığımız otomobillerden, yaşadığımız evlere kadar hayatımızın her noktasını etkileyecektir. Maddenin nanometre ölçeğinde; yani atomik, moleküler yapılar düzeyinde denetlenmesi yoluyla yeni malzeme, cihaz ve sistemlerin tasarlanmasını ve üretilmesini konu alan bir teknoloji dalıdır. Nanoteknoloji, temelde moleküler ve atomik düzeyde malzeme ile uğraşmaktadır ve bu uğraş sonucunda özellikleri, istenen işlevleri yerine getirmek üzere insan eli ile tasarlanmış ve moleküler veya atomik düzeyde denetlenebilen yepyeni malzemeler, yapılar, organizmalar, sistemler ve cihazlar tasarlanmaktadır. Nanoteknoloji terimi, belli bir endüstri dalını belirtmez, moleküller ve atomlar gibi doğanın en küçük yapı taşlarını kullanarak elde edilen bilimsel ve teknolojik gelişmeleri niteler. Nanoteknoloji, bugün metrenin bir milyarda biri arasında değer alan malzemelerin üretimi ve bu malzemeleri kullanarak üretilen sistemlerin kullanımıyla alakalı teknolojidir, yeni bir alandır.

Nanoteknoloji sayesinde sanayide, bilim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir. Bu teknolojiye yatırım yapılan ülkelerde ekonomik gelişmeler yaratılacak ve toplumların yaşam kalitesi gelişecektir.

Son yıllarda 100 nanometreden küçük tane yapılarına sahip olan nano metal malzemeler, uygun şartlarda başarı ile elde edilmektedir. Büyük tane yapılarına göre bu malzemeler, çok farklı özellikler göstermektedirler. Ayrıca bu nano boyutlu malzemeler, özellikle kimya uygulamalarının temel yapı elemanlarıdır [1-2].



## BÖLÜM 2. GENEL B LG LER

### 2.1. Nanoteknolojinin Tanımı

Yunancada cüce anlamına gelen nano bir fiziksel büyüklü ün bir milyonda biridir. Nano ölçeklerde yapılan bilim çalı maları di er adı ile nano bilim çok yeni de ildir. Ancak son yıllarda yapılan çalı malar sonucunda yeni ke fedilen yeni yöntemler ile bu çalı malar uygulamalı teknolojiye odaklanmı tır. Uygulamaya dönük nano bilime nanoteknoloji denmektedir [1].

Nanoteknolojinin üç tanımlayıcı özelli i vardır.

A. Boyut: Nanoteknoloji 1nm ( $10^{-9}$  metre) ile 100 nm boyutları arasında olan nano yapıların ara tırılıp teknolojilerinin geli tirilmesidir. Nanometre metrenin milyarda biri olan bir uzunluk birimi olup basitçe bir saç teli çapının 50.000 de biri kadar uzunlu u ifade eder. ( ekil 2.1). Bu büyüklük çıplak gözle ve en iyi optik mikroskopla görülemedi inden çok küçük oldu u dü ünülse de atom boyutunun 5-100 katı bir büyüklüktür. Maddenin boyutu nanometre boyutuna kadar küçüldükçe mekanik, elektrik, ısıl, optik ve kimyasal özellikleri ve çevresi ile ili kileri çok de i mekte önceden öngörülme yen büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik ve davranı gösterebilmektedir. Bazı hallerde bu yeni özellik büyük boyuttaki maddeden çok üstün niteli e sahip malzemeler ve sistemler geli tirilmesine imkan vermektedir [1].

B. Davranı : Nanoteknolojide üretilen ve kullanılan yapılar çok küçük oldu undan, bu boyutlarda sınır ve kuantum etkileri baskın hale gelir. Yani nano yapıların fiziksel davranı ları daha büyük boyuttaki (mikro) yapılara kıyasla farklı özellik göstermektedir. Nanoteknoloji bu farklılıkların yaratılmasını ve yararlı ekilde kullanılmasını sa layan teknolojidir [1].



ekil 2.1. nsan sa telinin çapı ~100.000 nm [2]

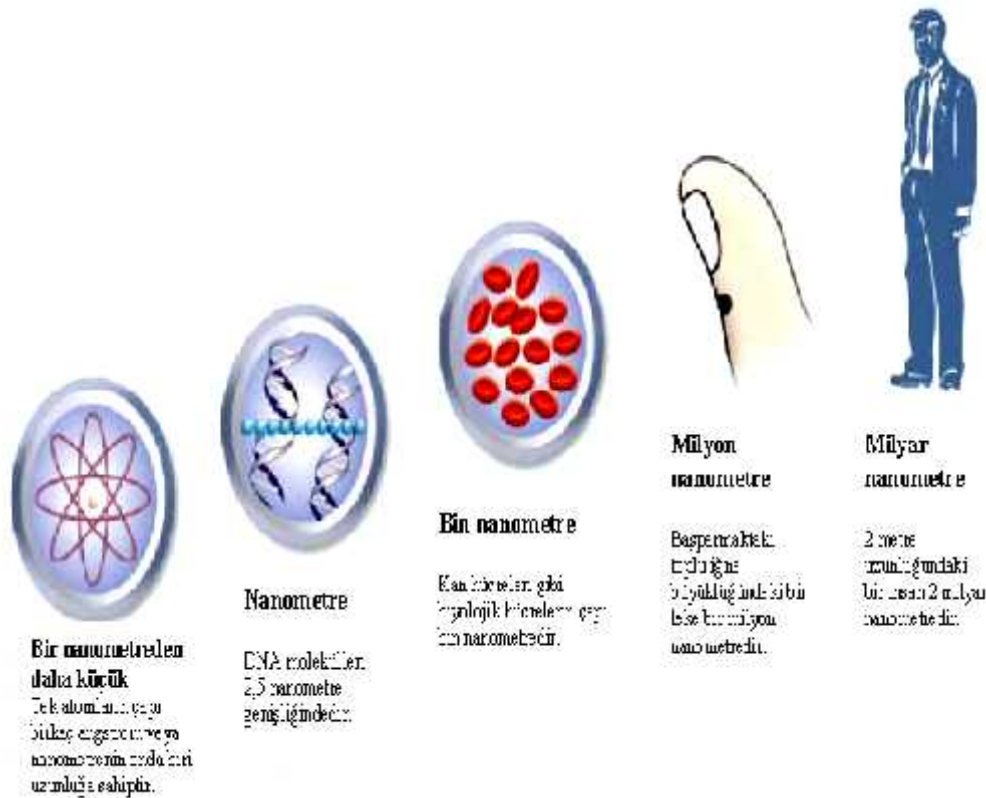
C. Atom boyutunda i leme: Nanoteknoloji atomik ölçekte kontrol yetene inin geli tirilmesidir [1].

o u bilimci tarafından nano teknoloji 21.yüzyılın teknolojisi olarak kabul edilse de bu alandaki çalı malar çok eskilere dayanmaktadır. 100 yıl önce sanatçılar tarafından geli tirilen ve kullanılan çok ince ve dayanıklı boyaların, özel renkli camların, yarı iletken ve transistörlerin üretimi aslında nanoteknolojinin ilk uygulamalarıdır. Özel organometalik yüzey katalizörlerinin hazırlanması da bir tür nanoteknoloji ürünüdür [3].

Nanoteknoloji terimi ilk kez 1986 yılında K.Eric Drexler tarafından kullanılmı sa da bu alandaki ilk ara tırmaların moleküler robotlar ve robot parçaları üretimi çalı maları ile ba ladı ı kabul edilmektedir. Feynman 1959 yılındaki bir konu masında atom-atom moleküller olu turulup parçalarının imal edilebilece ini bildirmi tir. Kimyacılar yüzyıllardır nanoteknoloji ile u ra maktadır [3].

Nanoteknoloji kısaca nanometre le inde fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anla ılması ve kontrolü ile bu boyutlarda fonksiyonel malzemelerin araçların ve sistemlerin geli tirilmesi ve üretimi olarak tanımlanabilir. Nanoteknoloji ile nano ölçekteki olayların de erlendirilip benzerlerinin geli tirilerek uygulanması ile bilimde ve teknolojide yeni ufuklar açılmaktadır. Aslında nanoteknoloji a ımıza yön veren bilgi, ileti im ve biyoteknoloji ile birlikte geli mekte olup bu teknolojilerden ayrı d nlemez [3].

Nanometrenin di er büyüklükler ile kar ıla tırılması ekil 2.2'de verilmi tir. Tek atomların çapı birkaç angström veya nanometrenin onda biri uzunlu a sahiptir. DNA molekülleri 2,5 nanometre geni li indedir. Kan hücreleri gibi biyolojik hücrelerin çapı bin nanometredir. Ba parmaktaki toplu i ne büyüklü ündeki bir leke bir milyon nanometredir. 2 metre uzunlu undaki bir insan 2 milyar nanometredir [4].



ekil 2.2. Nanometrenin di er büyüklükler ile kar ıla tırılması [ 4]

letim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak de il ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak optik, elektronik, mekanik ve kimyasal davranı lar klasik de il kuantum olarak tarif edilmektedir. Bugün maddeyi nanometre seviyesinde i leyerek ve ortaya çıkan de i ik özellikleri kullanarak yeni teknolojik nano ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmu tur. Örne in tarama tünelleme ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirinden ayırmak ve istenilen ekilde dizmek mümkündür [5].

Bütün bu gelişmeler 19. Yy da dünyayı ekillendiren sanayi devrimine e de er bir bilimsel ve teknolojik devrim ba latmı tır. Bu ekillde atom ve moleküllerle oynayarak tek molekülden olu an transistor ve elektronik aygıtlar. Ayrıca dünyada bir çok grubun aktif çalı ması ile geli tirilmi tir [5].

Bütün bu çalı malar ve geli meler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sa lık birimlerini ortak bir ara kesitte bulu turmu tur. Önümüzdeki bir kaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde süper bilgisayarlara mikroskop altında bakılabilecek insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup iyile tiren, ameliyat yapan nano robotlar yapılabilecek, insan beyninin kapasitesi ek nano hafızalarla güçlendirilebilecek, kirlili i önleyen nano parçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirleteceklerdir. Ulusal güvenli i ilgilendiren konularda nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geli tirilmesinde haber alma/gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır [5].

Birim a ırlık ba ma u andakinden 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilbilecek ve bunların sonucunda insanın günlük ya amında kullandı ı tekstil ürünleri gibi malzemeler de i ebilece i gibi, uzay ara tırmalarında ve havacılıkta yeni uçak ve roket tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır [5]. ekil 2.3. de nanoteknolojinin di er bilim dalları ile arasındaki ili ki görülmektedir.

Nanoteknoloji devrimini insanlı ın yakın gelece inde yarataca ı de i iklik sadece ana hatları ile tahmin edilebilir. Öyle görünmektedir ki, nanoteknoloji önümüzdeki on yılda uygarlı a damgasını vuracak ve bu geli melere hazırlık açısından zayıf ve güçlü ülkeler arasındaki fark artacaktır. Nanobilim ve nanoteknoloji çok çe itli alanlarda hızla ya amımıza girmektedir. Bu etki bili im ve haberle meden ba lamakta, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri ile moleküler biyoloji ve gen mühendisli ine kadar uzanmaktadır [5].



ekil 2.3. Nanoteknolojinin di er alanlarla ili kisi [4]

Nanobilim ve nanoteknolojinin ortak noktaları, dü ük boyutlarda baskın hale geçen boyut, sınır ve kuantum etkileri gibi temel fizik ara tırması içeren konuların yanında atomik boyutlarda görüntüleme de deneysel yöntemlerin geli tirilmesi, angström altı ( $10^{-10}$  metreden küçük) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, dü ük boyutlarda e tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızıl altı ve mor ötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geli tirme yöntemleridir [5].

Bilgisayar ça ının ba ları olan 1950'lerden bu yana malzemenin özellikleri arttıkça boyutunun küçülmesine dayanan Moore Kuralı'na göre yakla ık olarak her 18 ayda bir bilgisayar performansının 2 katına çıktığı ve büyüklü ünün yarıya indi i bilinmektedir. Bu kural 2020 li yıllara kadar geçerlili ini koruyacak bu yıllarda üretilen bilgisayarlar moleküler boyutlara kadar gelip dayanacaktır. u anda 40 milyon transistörlü bir i lemci 2015 yılında 5 milyar transistörden oluşacaktır. Bu şekilde bilgi i leme hızı oldukça artarken enerji kullanımı çok aza indirilebilecektir. Nanoteknolojinin bir di er tarafıda, nano i lemedir; bir di er deyi le nesnelere a ıdan yukarıya tüm atomları i leyerek yeniden in a etmesidir. Nano i leme iki

kategoriye ayrılabilir. Bunlar nano üretim ve kendi kendine oluşumdur. Nano üretim el yapımı aletlerle, ürünlerin, yapıların proseslerin atomik olarak gerçekleştirilmesi en kesin ekillendirme ve yapılandırma işlemlerini tarif etmektedir [5].

Kendi kendine oluşum ise, diğer taraftan ele alındığında atom ve moleküllerin kendiliğinden düzenlenen bir biçime baki kaldığı bir süreci tanımlamaktadır. Bu işleyişte belirli atom ve moleküller ebadına, ekillerine, biçimlerine yada kimyasal özelliklerine göre birbirlerine bakiılmaktadır. Nanoteknoloji yeni olmasına rağmen cihazların işlevsel varlığı ve yapıların nanometre boyutu yeni de ildir. Bu tür yapılar ya amla birlikte var olmaya bakiılmıtır. Ancak insanların ilk olarak nano ölçekli maddelerin avantajlarını kullanıp uygulamaya ne zaman bakiıldıkları kesin olarak belli de ildir. Milattan sonra 4. Yüzyılda roman cam üreticilerinin nano boyutlu metalleri içeren camlar yaparak, bu konuda ilk uygulamayı yaptıkları bilinmektedir [5].

Nanoteknoloji konusunda baki ta NASA olmak üzere dünyanın pek çok araştırma merkezleri ve önde gelen teknoloji enstitüleri milyonlarca dolarlık bütçelerle ara tırmalarını hızla sürdürmektedirler [5].

Nanoteknoloji benzeri görülmemiş yeni aygıtları üretmek için atomların ve moleküllerin bilinen özelliklerini kullanacaktır. Diğer bilim adamları bakiımsız atom ve molekülleri bir yapılanmada belli ölçülerde ve sürelerde bir araya getirebilirlerse bu buluş "programlanabilir kendiliğinden in a makineler ça ı" nın baki langıcı olacaktır [5].

Bu yeni teknolojinin çok geni bir kullanım alanı olacaktır. Bu alanlar, mikro makineler optik elektronik elemanların üretimi ve bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar mono kaplamalı katalizörler ile tepkimelerin kontrolü nano boyutlu elemanlar arası baki lantılar, mikro nano cerrahi, doku, hücre moleküler hasar belirlenmesi ve onarımı bunlardan bazılarıdır [5].

## 2.2. Nano Teknolojinin Ba lıca Amaçları

1. Nano ölçekteki yapıların analizi,
2. Nano boyuttaki yapıların fiziksel özelliklerinin ara tırılması ve anla ılması,
3. Nano ölçekli malzemenin üretimi,
4. Nano duyarlıkta aletlerin geli tirilmesi,
5. Daha dayanıklı ve üstün özellikli yapı malzemelerin elde edilmesi,
6. Daha hızlı bilgisayar çiplerinin tasarlanması,
7. Nano robot ve makine üretimi,
8. Tıp ve ilaç sanayi ürünleri,
9. Laboratuvar, cihaz ve aletlerini kullanan ara tırmalar (ayrı tırma, depolama, manyetik ve elektronik uygulamalar, DNA ve enzim testleri, nano test tüpleri), olarak gösterilebilir [6].

## BÖLÜM 3. NANO MALZEMELER

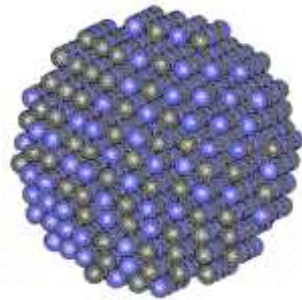
### 3.1. Nano Malzemelerin Sınıflandırılması

Nano malzemeler dört ayrı grupta toplanmaktadır. Bunlar:

1. Nano Metal Malzemeler
2. Nano Seramik Malzemeler
3. Nano Polimer Malzemeler
4. Nano Kompozit Malzemeler den meydana gelmektedir.

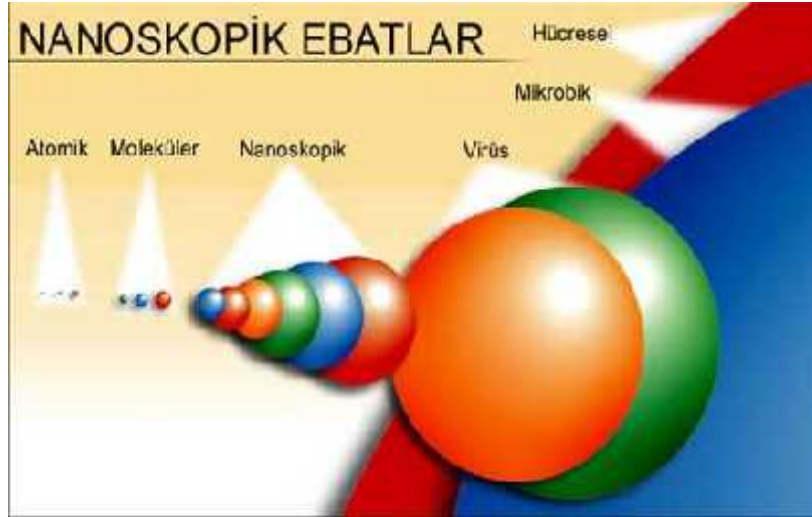
### 3.2. Nano Malzemelerin Elde Edilmesi

Nano malzemelerde, bir noktadaki atomların milyonda birinden daha küçük bir boyuta sahip olan 30 nm çapında bir nano tanede yaklaşık 900 atom vardır (Şekil 3.1). Fakat diğer malzemelerde, ortalama tane boyutu mikron mertebesinde dir ve her bir tanecik yaklaşık milyar mertebelerinde atom içerir. Yani, nano taneler ile sıradan malzemelerdeki taneciklerin hacimlerinin karşılaştırılması 5 metre çapında ki bir küre ile dünyanın karşılaştırılması gibidir (Şekil 3.2) [6].



Şekil 3.1. Bir nanoparçacık [7]



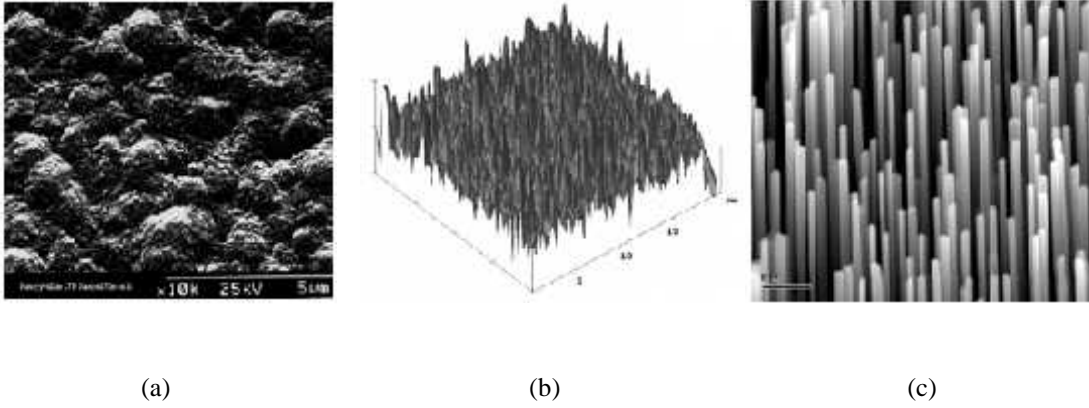


ekil 3.2. Nanoskobik ebatlar [7]

Nano teknoloji ile üretilen malzemeler klasik malzemelere göre çok farklı özellikler gösterdi inden daha önce yapılması dü ünülen birçok tasarımı uygulamaya imkân sa lamaktadır. Buradan hareketle atomları tek tek inceleyerek en uygun nano malzemelerin elde edilmesine çalı ılmaktadır.

Nano malzemelere literatürde çok farklı ekilde tanımlar getirilmektedir. Bu tanımlama:

1. 1 – 100 nm aralı ında temel yapısal elemana sahip malzemelere nano malzemeler (nano materials),
2. 1 – 100 nm aralı ında tane boyutlarına sahip yekpare malzemelere nano kristaller (nano crystallines, ekil 3.3),
3. 1 – 100 nm aralı ında tek veya çok tabakalı yüzey kaplamalarına nano kaplamalar (nano coatings, ekil 3.4),
4. 1 – 100 nm aralı ında parçacık boyutuna sahip malzemelere nano tozlar (nano powders) ve 1 – 100 nm aralı ında çapa sahip malzemeler uzunluklarına göre nano tüpler (nano tubes, ekil 3.5), olarak yapılmaktadır [6].



ekil 3.3. Çe itli nano malzemeler (a) Nanokristal, (b) Nanokaplama, (c) Nanotüp

Su buharı so uk hava molekülleri ile çarpı tı nda yo unla arak küçük atom kümeleri ekinde havada serbest halde kalır. Bunlar; örne in pencere camı gibi so uk bir yüzeye rastlarsa yüzey üzerinde buz kristalleri ekinde birikirler. Bu kristaller camdan kazındı nda kartopu ekinde nano tanecikli yapıya sahip malzeme elde edilebilir. Aynı ekilde erime sıcaklı ı a ıldı ından sıvı metalin yüzeyinden atomlar buharla ır. Nano malzeme üretmek amacıyla buharla an atomlar helyum gibi asal gazlarla so utulurlar. Gazla herhangi bir kimyasal reaksiyona girmeden so uyan atomlar çok küçük boyutlarda (1 – 100 nanometre) küresel kümecikler ekinde yo unla ırlar. Atomların buharla ma hızı, element türü, so utma gazının basıncı yo unla an atom kümeciklerinin ya da taneciklerinin boyutlarını etkileyen faktörlerdir [6].

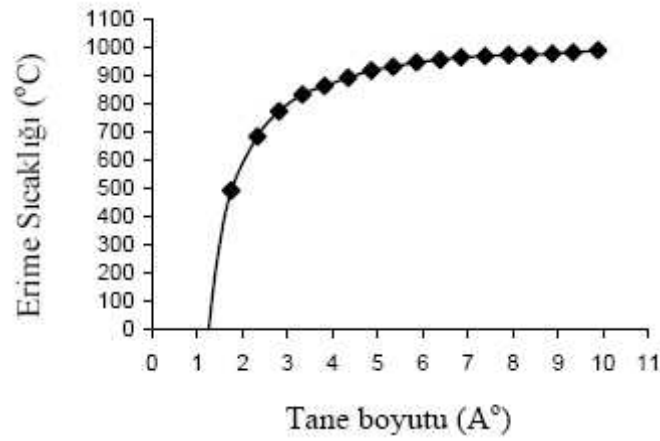
Laboratuvarlarda nano malzeme elde etme i leminde ise, basit ve ucuz bir teknik olması nedeniyle genellikle fiziksel yöntemlerden olan Vapour Liquid Solid (VLS) tekni i kullanılmaktadır. VLS 'nin basamakları; çekirdeklenme, çökeltme ve biriktirme olarak sayılabilir.

Nano malzemelerin olu turulmasında kullanılan teknikler ve bu tekniklerde kullanılan parametrelerin de i imi ile nano tel, nano çubuk, nano tetrapod, nano tüp, nano fırça, nano halka, nano kıl gibi pek çok farklı ekilde yapı elde etmek mümkündür.

Bakır ve paladyum üzerinde yapılan çalı malarda 50 nm civarında tane boyutuna

sahip malzemelerin dayanımının sıradan malzemeye göre iki kat arttı ı tespit edilmiştir. Sadece tane boyutunun kontrolü ile be kat daha dayanımlı malzemeleri elde mümkün olabilmektedir.

Nano mertebelerde tane boyutu çok düşük olduğundan erime sıcaklığı da çok daha düşüktür. Altın metalinin nano - tane boyutuna bağlı olarak erime sıcaklığındaki değişim görülmektedir ( Şekil 3.4). Nanometre boyutundaki tane ne kadar küçükse, erime sırasında oluşan kırıkların ve çatlakların tamiri için atomların hareket etmesi gereken mesafe o kadar kısadır ve bu nedenle kırılmadan erimeye geçme kabiliyeti de o kadar artar [8].



Şekil 3.4. Altın metalinin nano – tane boyutuna bağlı olarak erime sıcaklığındaki değişimi [8]

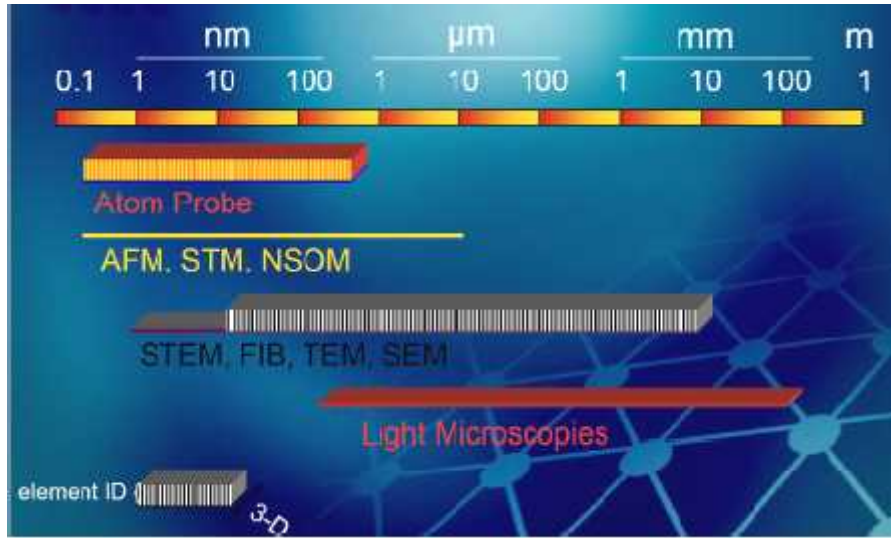
### 3.3. Nano Malzemelerin Analiz Yöntemleri

Teknolojideki yeni gelişmeler sonucu bu kontrol; elektron - iyon spektroskopisi gibi yüzey analiz teknikleri, optik mikroskop yerine elektron mikroskopisi, tünel elektron mikroskopisi, atomik kuvvet ve i fonksiyon spektroskopisi gibi moleküler büyüklüklerin görüntülenmesine imkân veren görüntüleme teknikleri, optik sensörler, lazer ve fiber optik gibi gelişmiş sistemler ile yapılmaktadır.

Teknoloji ilerledikçe değişik türde analitik mikroskop ortaya çıkmıştır. Bunlar:

1. Geçirgen ve yansımali optik mikroskop, faz kontrast ve UV mikroskop,

2. Geçirgen, yansımali, taramali, elektron emisyon, alan elektron emisyon mikroskoplari,
3. Iyon mikroskoplari: geçirgen iyon, taramali iyon, alan iyon mikroskoplari,
4. Di er mikroskoplar: Tünelleme, taramali tünelleme, atomik kuvvet, i fonksiyon, manyetik kuvvet, yakin alan optik taramali, balistik elektron emisyon mikroskoplari gibi onlarca mikroskopik teknik de i ik amaçlarla nano teknoloji de kullanılmaktadır.



ekil 3.5. Mikroskopların görüntüleme aralıkları [7]

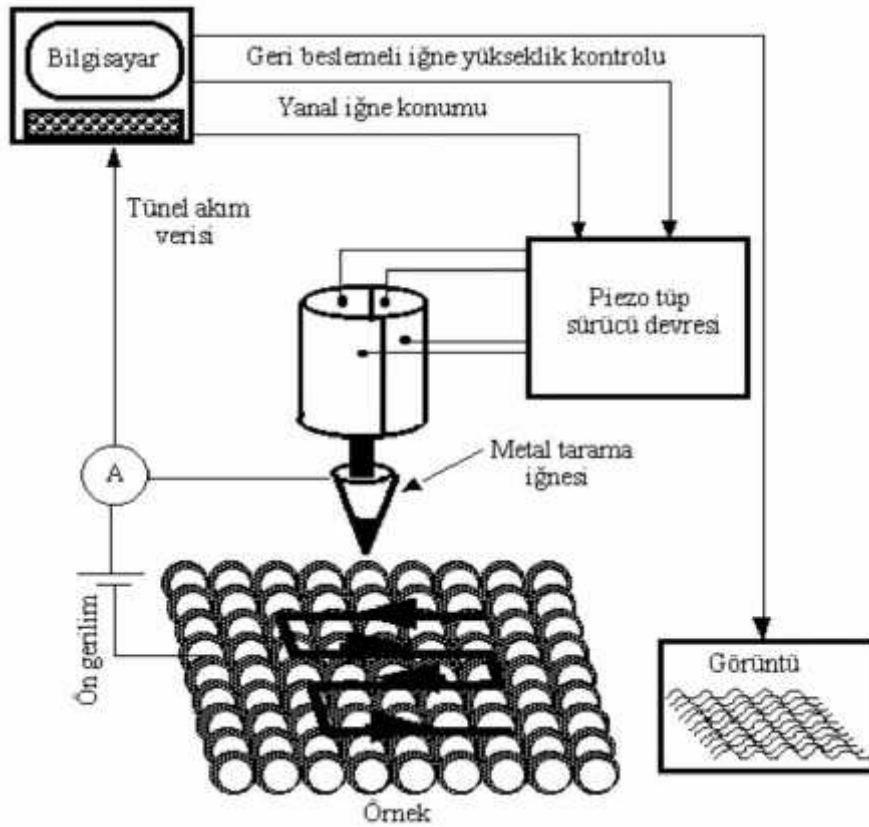
AFM ve SFM (Atomic Force Microscope-Scanning Force Microscope) mikroskopisi görüntüleme, nano litografi, nano manipülasyon gibi amaçlar için çok kullanı lı bir cihazdır. Bu mikroskoplarda halen kullanılmakta olan Si veya W uçlar çabuk a ınmaktadır. Nano tüp uçlarla ise çok daha güvenilirdir ve yüksek çözünürlükte sonuçlar elde edilmektedir [4].

Atomların foto rafını çekebiyen taramali tünelleme mikroskobu (STM) 1981 yılında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından sviçre’de IBM laboratuvarlarında icat edildi. Tünelleme mikroskobunun çalı ma ilkesi; en uç kısmında tek atom kalacak kadar sivriltilmi bir metal i ne yüzeye yakla tırılır, i ne yüzeye 0,3 – 0,4 nm kadar yakla tı ında i neden elektronlar (i ne yüzeye de medi i halde) atlamaya ba larlar. Tünelleme denen bu olayda geçen akım, yani birim zamanda i neden yüzeye akan

elektron sayısı,  $i$  neyle yüzey arası uzaklı  $z$  nın üstel bir fonksiyonudur. Bu fonksiyon o kadar hızlı de  $i$  ir ki,  $i$  ne yüzeye 0,1 nm daha yakla tırılrsa, tünelleme akımı on kat artar. Bir geri besleme devresi akımı sabit tutmak için sürekli olarak  $i$  neyle yüzey arasındaki mesafeyi korumaya çalı ır.  $z$  neyi 0.001 nm duyarlılıkla kontrol etmek için piezoelektrik kristaller kullanılır. Bu malzemeler voltaj uyguladı ımızda çok az miktarda uzayıp kısıalma özelli ine sahiptir. Bu geri besleme devresi çalı ırken biz  $i$  neyi yüzeyde yine pezo malzemelerle tararsak,  $i$  nenin a a ı yukarı hareketi yüzeydeki atomları izleyecektir. Çünkü atomların çevresinde elektron yo unlu u genellikle daha fazladır. Bir bilgisayar denetiminde çalı an bu mikroskoplarda alınan atomların pozisyon bilgileri, bilgisayarda islenip, iki (2D) ve üç (3D) boyutta gösterilerek atomlar görünür hale getirilir [9].

Tarama tünelleme mikroskobunun (STM) sahip oldu u  $i$  ne ile nanometre boyutunda malzeme yüzeyi taranır.  $z$  neye gerilim uygulanarak, malzeme yüzeyindeki elektronlar aktarılmaktadır.  $z$  ne, yüzeye belirlenen uzaklıkta sabitlendi inde;  $i$  neden malzeme yüzeyine aktarılan akım, malzeme yüzeyindeki elektronların yo unlu una göre da ıtılarak, moleküler ve atomik yüzey görüntüsü elde edilmektedir.

Tarama tünelleme mikroskobu, malzemelerin yüzey atomları ile nano boyutta atom üretiminde kullanılmaktadır. Mikroskop  $i$  nesi ile absorbe edilen atom, yüzeydeki kimyasal ba ların etkisiyle yakalanır ve  $i$  neden ayrılması sa lanır. E er mikroskop  $i$  ne ile yüzey tarafından yakalanan atom arasında, kimyasal ba lardan daha büyük bir etkile im meydana gelirse,  $i$  ne ile sürüklenen atom, yüzeyde istenen bir noktaya tekrar yerle tirilir ve böylece malzeme farklı özelliklerde tekrar yapılandırılır [7].



ekil 3.6. Tarama tünelleme mikroskobu (STM) çalışma prensibi [7]

### 3.4. Nano Malzemelerin Kullanım Alanları

Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak üretilmesi, konvansiyonel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Bu malzemeler, daha düşük hata seviyeleri ve yüksek dayanıklılık güçleri ile hali hazırda birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikler getirecektir. Benzersiz ve alışılmadık özellikleri ile nano tüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemeleri imalat yöntem ve tekniklerinin gelişmesine imkân sağlayacaktır [10].

Nano teknoloji; biyolojik ve kimyasal sensörler, kuvvet - basınç sensörleri, güç kaynağı (pil - akülerde, yakıt hücrelerinde  $H_2$  ve Li depolama, nano reaktörler), haberleşme (communication), yön bulma (navigation), itme (propulsion), iyon kanalları, biyomedikal uygulamalar, yüksek dayanımlı karma (Cu - Pd) malzemeler, kablo ve kirlenmeler, ısı yalıtıcılar, radyatörler, ısı bariyerleri, radyasyon bariyerleri,

filtre membranları, zırhlar, askeri kıyafetler ve uzay giysileri, nano ve mikro cihazlarının imali vs. gibi birçok alana imdiden girmi tir. Nano malzemeler kimyada, elektronikte, bilgisayar teknolojisinde, malzeme ve imalatta, enerji ve ta imacılıkta önemli yeniliklere yol açmı tır.

Nanoteknoloji elektronik ve yarı iletken teknolojisinden, biyosensörlere, nano tüplerden nano tanecik sistemlerine, katalizörlerden, akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan, nano boyutta boyamalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar birçok alanda kullanım alanı bulmu tur. Ba lıca uygulama alanlarını üç alanda toplayabiliriz. Bunlar:

a) *Endüstriyel alan;* mikro makineler, mikro pompalar, mikro sensörler geli tirme, oto elektronik elemanların imali, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, tek tabaka katalizörlerle tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası ba lantılar, çip ve CD üretimidir.

b) *Tıp ve sa lık alanı;* mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahi), te his edici kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı, biyosensörler, flüoresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak antikor ve DNA dedektörleri geli imi, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde birçok hasta ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesidir.

c) *Bilimsel ara tırmalar;* yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey i lemleri, nano litografi, akıllı moleküllerin geli tirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere ta ınması veya önce ayrılarak sonra tekrar birle tirilmesi, mikroorganizmaların ta ınması, DNA-modifikasyonudur. Nanoteknolojinin yeni kullanım alanlarınının ara tırılmasıdır.

Nano malzemelerle ilgili yakın geçmi te ba latılan çalı maların, yakın bir gelecekte birçok alanda önemli de i imlere yol açaca ı gözükmektedir. Nano malzemelerin, otomotiv, kozmetik alanında düz panel ekran imalatında, kaplama teknolojisine, yarı

iletken ölçüm teknolojisine, metal malzemeleri, katalizör teknolojisindeki uygulamalara girmesi beklenmektedir [3].

Nanoteknolojinin uygulanma alanları genellikle malzeme, yapı ve sistem olmak üzere üç grupta ele alınır:

(a) Malzeme, çok küçük boyutta sentezlenen ilaç, metal gibi parçacıkları kapsar (nanoparticles),

(b) Yapı, güne (solar) sistemleri gibi, pek çok kullanı lı özelli in birle tirilmesi ile olu turulan çe itli malzemeleri içeren bile imlerdir (nano structures),

(c) Sistem, bilgisayar hafızası gibi, bir i levi yerine getirmek üzere olu turulmu kompleks yapılarıdır(nano systems) [10].

### **3.5. Polimerler le Modifiye Edilmi Silika Nano Partiküller**

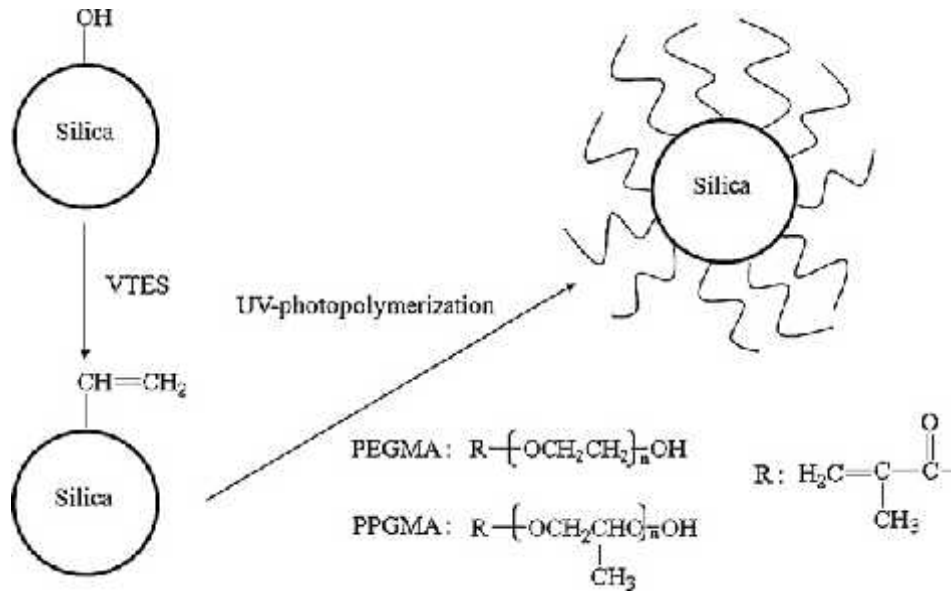
Partikül yüzeylerinin fonksiyonla tırılması partikül yüzeyinin bütün özelliklerini ayarladı ndan dolayı hedeflenen uygulamalara uymak için bir metottur. Son yıllarda, fotokatalizörler, sensörler, farmasötik, ve elektronik araçları içeren birçok alanda organik materyaller ile inorganik nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu konularında yükselen bir ilgi vardır. Polimer nanokompozitlerin fabrikasyonunda, polimerlerin içerisindeki oldukça büyük bir yüzey alanı ile silika nanopartiküllerin birle tirilmesi polimerin mekanik performansını dikkate de er ekilde arttırır. Bununla birlikte, onların polimerler ile uyumsuzluklarına ve onların geni yüzey hacim oranlarına ba lı olarak polimer matriksi içindeki partiküllerin da ılımı oldukça zayıftır. Örne in, hidrofilik inorganik partiküllerin (örnek; silika partikülleri) ile hidrofobik polimerlerin (örnek; polistren yada polipropilen) fiziksel karı tırılmaları faz ayrılmasına ve partiküllerin topakla masına yol açabilir, sonuç olarak zayıf mekanik, optik, ve elektrik özelliklere neden olur. lave olarak, yüksek yüzey enerjili partiküller partiküllerin boyutu azaldı ndan daha kolay topakla abilirler. Bu problemleri çözmek için ve polimer matriksi içindeki partiküllerin tekdüze da ılımlarını elde etmek için, bu çalı mada polimerler ile silika nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunu önermekteyiz. Her ne kadar, partiküllerin yüzey özellikleri üzerindeki fonksiyonel grupların etkileri henüz açıkça



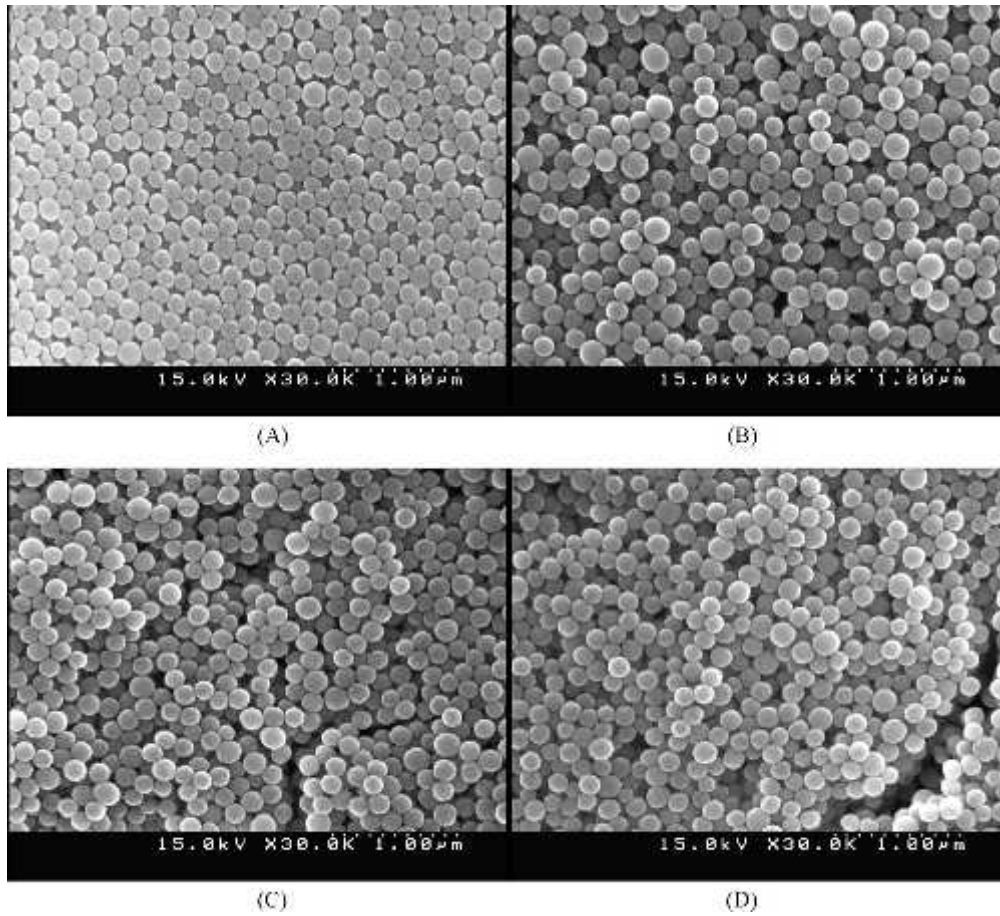
anla ılmıyorsa da, silika yüzeyi üzerindeki polimerlerin ba langıcının yüzey hidrofobitesini arttıraca nı, polimer matrisi içindeki partiküllerin daha iyi da ılmalarına öncülük etmesini tahmin edilmektedir [11].

Silika partiküllerinin yüzey modifikasyonu organosilan e le mi ajanları kullanılarak bir hibrit metod ile ara tırıldı. Nano boyutlu silika partikülleri Stöber metodu ile sentezlendi ve silika partikülleri daha sonra vinil grupların ba langıcına bir e le mi ajan olarak trietoxyvinilsilan (VTES) ile muamele edildi. Sonuç olarak, VTES ile muamele edilen yüzey poli(etilen glikol)(PEG) yada poli(propilen glikol)(PPG) ile UV-fotopolimerizasyonu vasıtası ile a ıldı. Modifiye edilmi ve modifiye edilmemi partiküllerin yüzey özelliklerini ara tırmak için, taramalı elektron mikroskobu (SEM), termogravimetri (TG), ve su buhar adsorbsiyon ölçümü kullanıldı [11].

Nanoboyutlu silika partikülleri PEG yada PPG ile UV-fotopolimerizasyonu sayesinde modifiye edildi. Modifiye olmamı ve modifiye edilmi silika partiküllerini karakterize etmek için çe itli analitik metodlar geni bir ekilde kullanıldı. Silika partiküllerinin yüzey modifikasyonu yüzey üzerindeki örne in, elektrik yükü ve hidrofilik do ası gibi bazı özellikleri de i tirdi. Modifiyeli silika partikülleri TG analizinde 500 C de daha büyük bir a ırlık kaybı ve modifiye edilmemi silika partiküllerinden daha dü ük bir zeta potansiyel de eri gösterdi. Polimerler ile modifiye edilmi silika partikülleri bir çok hidrofobik yüzeye ba lı olarak saf silika partiküllerinden daha dü ük bir su buhar adsopsiyonu göstermi tir. Bu çalı mada geli tirilen elektrik iletkenlik ölçümünde, modifiye edilmi silika partikülleri saf silika partiküllerinden daha dü ük bir elektrik iletkenlik de erine sahiptirler. Bu sonuçlar unu gösterir polimerler ile UV- fotopolimerizasyonu sayesinde silika partiküllerinin yüzey modifikasyonu ba arılı bir ekilde gerçekte tirildi ve modifikasyon silika partikül yüzeyini daha hidrofobik yaptı [11].



ekil 3.7. UV-fotopolimerizasyonu sayesinde silika nano partiküller üzerine PEG yada PPG nin nakledilmesi [11]



ekil 3.8. A) Saf Silika Partikülleri, B) PEG360 Silika Partikülleri, C) PEG526 Silika Partikülleri, D) PPG Silika Partikülleri SEM Foto rafları [11]

## **BÖLÜM 4. NANO GÜMÜ**

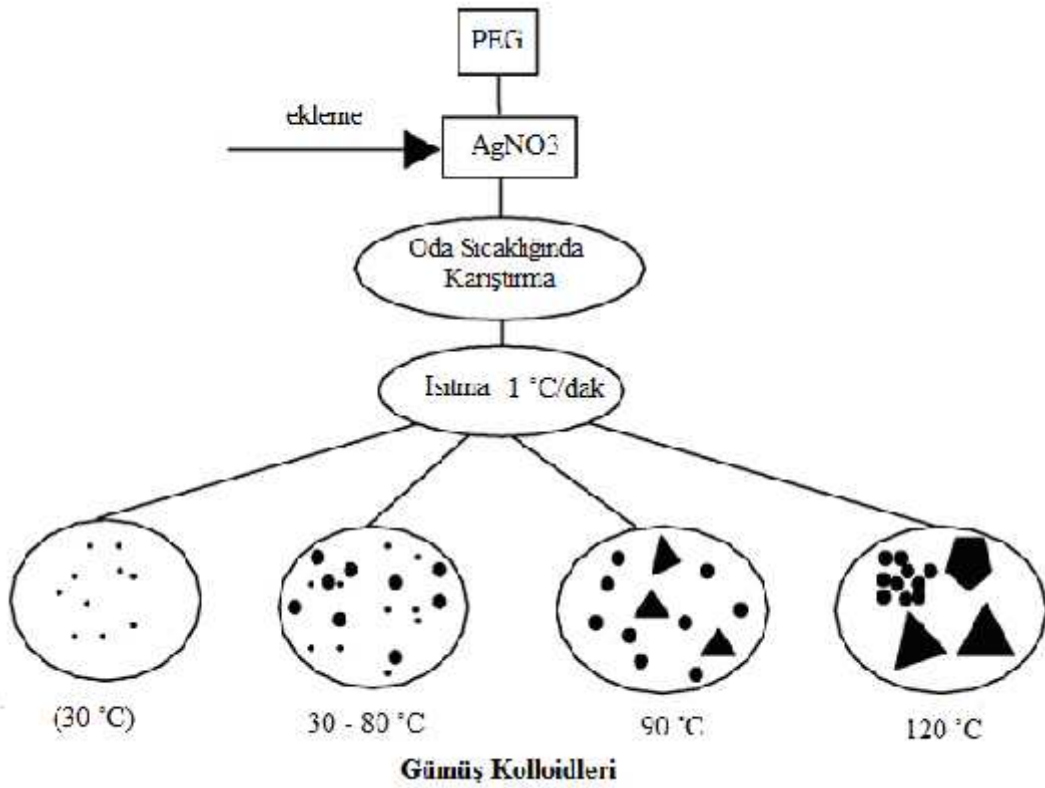
### **4.1. Nano Metaller**

Günümüzde, metalik nano partiküller malzeme biliminde en de i ik ve hızlı geli en bir alanı olu turmaktadır. Bu küçük metal kümelerine olan yüksek ilgi, bu metal kümelerinin sa ladı ı yüksek yüzey alanı, seçici yüzey aktivitesi ile sa lanan mükemmel katalitik, optik ve elektriksel özellikler sayesinde geni çalı ma alanları, modern mikro ve nano teknolojik (heterojen kataliz, ince film teknolojisi, elektronikler, ticari mikro elektronik ürünler vs.) uygulamalar geli tirilmi tir. Gümü ün sahip oldu u özellikler ve kullanım alanları onu en çok ara tırma yapılan metallerden biri olmasını sa lamı tır. Partikül boyutta da ılım, morfoloji, kararlılık ve yüzey yük modifikasyonu, kontrollü gümü nano partiküllerinin sentezinde bu özelliklerinin anla ılmasından beri çok önemli bir rol oynamı lardır. Literatürde tanımlanan gümü nano partiküllerinin hazırlanı ı, ki bunlar özellikle klasik koloidal metotların modern teknolojiyle uyumlu hale getirilmesi, taneciklerin hazırlanmasına birçok prosedür olu turulmasına, tanecik büyüklük kontrolüne, yüzey modifikasyonuna imkan tanıdı tır [12].

### **4.2. Nano Gümü Hazırlanması**

Gümü nano kristallerinin sentez metotları onların de i ik büyüklüklerine, ekilerine ve da ılımlarına; küresel, oktahedral, tetrahedral, hegzagonal, koaksiyal, kübik, üçgen prizma, disk, üçgensel nokta, kabuk ve di er ekillere ba lıdır. Gümü koloidal sistemlerinin indirgenlerle çözelti içerisinde iyonlarının indirgenmesi sayesinde üretimi literatürde bulunmaktadır. Özellikle tek da ılımlı gümü nano partiküllerinin etilen glikol(EG) – polivinil prolidon(PVP) gümü nitrat çözeltilerinde sentezi Silvert, Zhang, Slistan Grijalva, Carotenuto ve Sun' dan beri yaygınla mı tır. Ancak, nano partiküllerin büyüklükleri ve ekileri hala tanecik

ekillendirilmesi ve sistemlerdeki büyüklü ü veya tüm nano partikül formasyonu gibi bir problem olu turmaktadır.



ekil 4.1. Nano Gümü kolloidlerin hazırlanması [12]

Da ılımlı gümü nano partiküllerinin hazırlanı ı yeni kimyasal yakla ımların geli tirilmesiyle do rudan ba lantılıdır. Etilen glikol ve diollerin indirgen olarak metal partiküllerin yüksek sıcaklıkta hazırlanmasında (poliyol prosesi) kullanılabilir. Fakat reaksiyonun kontrolü zordur ve büyük partiküller olu ur. Etilen glikol tabanlı 'One Pot' metodu çevreyle uyumlu gümü nano partiküllerinin üretilmesine yol göstermi tir. Bu nano partiküller gümü kolloidlerinin daha yüksek kararlılık kazanması için gerekli yardımcı stabilizörlerin ekleme safhasını ortadan kaldırmı tir. Sonuç olarak gümü nano partikül kolloidlerinin yapılandırılması ve sıcaklık etkisinin polietilen glikol (PEG) ile ara tırılmasının stabilite üzerine etkisi normal laboratuvar artlarında görünür ık altında gerçekleştirilmi tir [12].

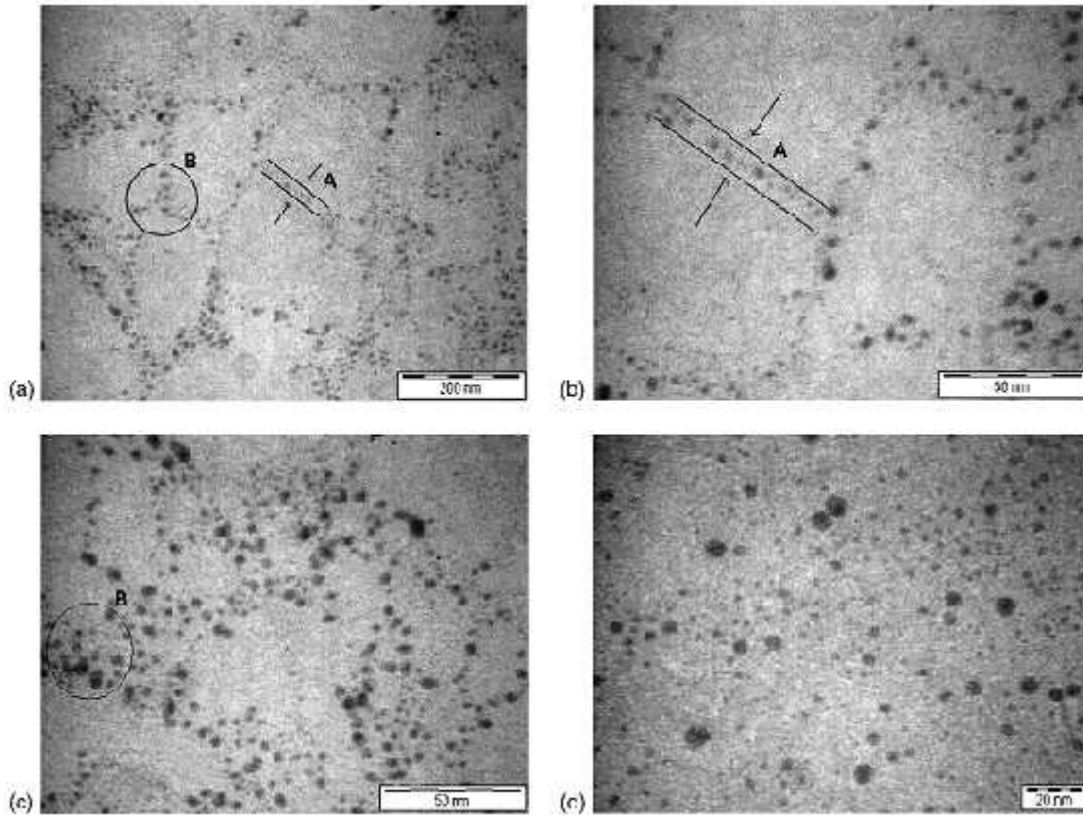
### 4.3. Nano Gümü ün Kullanım Alanları

Metal nano taneciklerinin yapısı ve büyüklü ü çe itli faktörler tarafından etkile tirilmi indirgenmeler yoluyla anla ılabilmir. Birçok ara tırmacı, bu güne kadar kazanılan bilgi ve birikimden faydalanarak nano parçacıklarının istenilen eilde ve büyüklükte olu turtmasını kontrol altında tutarak yeni metal kolloidler ve nanokompozitler hakkında ara tırma yapmı lardır. Farklı morfolojiye sahip nano parçacıklar, nanokompozit sistemlere ait elektronik, manyetik ve katalitik özellikleri etkilemi lerdir. Polimerler, stabiliteyi sa lamak amacıyla nanokompozitlerin oksidantlara ve birle melerine kar ı yeni metal nano parçacıklarında kullanılmı lardır. Gümü metali, sahip oldu u kimyasal kararlık, yüksek sıcaklık ve elektrik iletkenli i ve katalitik özellikleri sayesinde çok yüksek bir cazibeye sahiptir. Gümü nano parçacıklarıyla kullanılan çe itli polimerler literatüre girmi tir. Örne in; polivinilprolidon sentezinde, polivinilalkol ve poliüretan sentezlerinde, poliakrilonitril farklı gümü nanopartikülleri için denenmi tir.

Farklı kimyasal yapıları ve gümü -polimer etkile imleri sayesinde olu turulmu çok önemli varyasyonlarda ortalama büyüklükte gümü nano parçacıklar bulunmaktadır. Do al polimerler de birçok durumda biyolojik uygunluk gösterdikleri ve toksik olmadıkları için çok fazla ilgi görmü lerdir. Ayrıca, gümü ün altın gibi aminlere kar ı göstermesi beklenen yüksek etkile im çalı malar neticesinde do rulanmı tir. Bu olay do al polimerlerin stabilizör olarak potansiyelinin Ag-NR (gümü -do al lastik) nanokompozitlerinin antimikrobiyal, elektriksel, termal ve optik formasyonuda önemlidir. Bu özellikler sayesinde NR içeren materyallerin bazıları ileri düzeyde yapı tırıcı ve kaplama malzemesi olarak kullanıldı [13].

Nano gümü lerin fotokatalitik aktiviteleri incelenecek olursa, nano yapılı TiO<sub>2</sub> katalizörü sahip oldu u yüksek yükseltgen etkisi, ola an üstü kimyasal stabilitesi ve çevre dostu yapısından dolayı fotokatalitik olarak organik kirleticilerin indirgenmesi için önemli çalı maların neticesizde belirlenmi tir. Ancak, fotokatalitik indirgenme reaksiyonu ı nla uyarılmı elektronların yüksek kombinasyon oranı ve bu elektronların içerdikleri bo luklar sebebiyle sınırlıdır. TiO<sub>2</sub> in fotokatalitik etkisinin artırılması için büyük çaba gösterilmi tir [14].

Fotokatalitik etkinin artırılması için iyon dispersiyonu ve metal arji denenmi tir. Sol-gel metodu en çok bilinen yöntemlerden biri olup  $TiO_2$  nin ince film metal iyonları ile kaplanması için kullanılmı tır. Bu yöntemden birçok ara tırmada yararlanılmı tır. Son yıllar içinde, bilim adamları yeni metotlar geli tirmi lerdir. Bunlardan biri de LLDC (layer by ayer dip coating) yöntemi olup  $TiO_2$  ince filmi olu turulmasında kullanılmı tır. Daha önceki çalı malarda Metal iyonları, örne in  $Mo^{6+}$  ve  $Mn^{4+}$  sahip oldukları benzer iyon çapları sayesinde  $Ti^{4+}$  ile yer de i tirebilmi tir. Bu sayede  $TiO_2$  ince filmi modifiye edilmi tir. Ba langıçta elde edilen sonuçlar layer-by-layer prosesinin geleneksel prosese göre fotokatalitik etkiyi belirgin bir ekilde arttırdı ı göstermi tir. Gümü (Ag) metali geçi metalleri arasında gelece i en parlak olandır. Literatürde yo un bir ekilde atfedilmesinin nedeni  $TiO_2$  ince filminin fotokatalitik aktivitesini geli tirmesidir [14].



ekil 4.2. NR gümü filmlerinde da ılmı olan gümü nano partiküllerinin 90 dakika UV ı ık etkisine maruz bırakıldıktan sonraki TEM foto rafları: a) 200 nm skala, b- c) 50 nm skala ve d) 20 nm skala [13]

Gümü nano taneciklerinin dü ük konsantrasyonlu çözeltilerinin su ve organik çözücüler içerisinde hazırlanması kolay olsa da, bu taneciklerin arttırılabilmesi için deneysel kontrolün çok iyi bir ekilde sa lanması gerekir ki bunların farklı ekilde grupla masını azaltılsın. Normalde, metal tuzlarının, yüzey aktif maddelerin ve indirgenlerin seyreltik çözeltileri temiz altın-ye il koloidal çözeltiler olu tururlar. Reaktantların molar konsantrasyondaki artı genelde partiküllerin büyümesi ve aglomerasyon(topakla ma) ile sonuçlanır.

Yüzeyi modifiye edilmi ve belirli biçime sahip gümü tozları gümü nitratın tri oktil fosfin (TOP) kullanılarak indirgenmesini de içeren birçok yöntem kullanılarak elde edilebilir. Ayrıca, sık kullanılan organik maddeler kadar kullanılan polimerler de çözünebilir nano parçacık eldesinde kullanılmı tır. Birçok yüzey aktif maddeler arasında, karboksilik asit kullanım kolaylı ı, zayıf indirgen özelli i ve insana zararsız olması sebebiyle özel bir öneme sahiptir.

Gümü nano parçaları oto-eketroniklerde, katalizlemede ve iletken mürekkeplerdeki uygulamalarının yanında elektroniklerde kullanılmaktadır. Nano kristalin gümü tozları mikro ve nano teknolojide fazlaca yararlanılsa bile, büyük ölçekte çözelti metoduyla sentezlerinin güç olması büyük bir zorluktur. Gümü nano partiküllerinin en önemli özelliklerinden biri birçok organik çözücüde ve sulu ortamlarda ki çözünlükleridir [15].

iletken cam substratlarının tabaka direncini azaltmak için ve ık-uyarılmalı ta ıycıları daha etkili bir ekilde bir araya getirmek için, metal akım toplayıcıları iletken cam yüzeyinde dönü ümlü fotokatalitik hücreler hazırlanırken, gümü dü ük elektrik direncine sahip olmasından dolayı seçilmi tir [16].

Nano boyutta gümü pudrası birçok elektronik aletteki iletken boyaların, macunların ve yapı kanların önemli bir parçasıdır. Birçok çalı ma yüksek iletkenliklerinden dolayı gümü nano parçacıkları ve macunların hazırlanması üzerine yapılmı tır. Son yıllarda, PbO içerkli camların insan sa lı na ve çevreye olu turdu u tehlike sebebiyle kur unsuz gümü macunlu camlar geli tirilmi tir [17].

Fotokatalizde yatan en farklı avantaj, güne enerjisinden faydalanabilme özelliği sayesinde aktif türlerin oluşmasıdır (OH). Yarı iletkenlerdeki fotokataliz birçok alanda çalışılmaktadır. Örneğin, (i) yakıt üretiminde: suyun fotolizinden hidrojen (ii) ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması/yenilenmesi (iii) sudan zehir temizleme: zehirlerin uzaklaştırılması, zararlı ve tehlikeli kirler sayılabilir. Birçok fotokatalizör organik kirleticilerin atık sularından uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere denenmiştir [18].

Çeşitli yarı iletken metal oksitler arasında,  $TiO_2$  kimyasal stabilitesi, ucuz olması, erime noktasının kolay olması, zahirsiz olması, elektronik ve optik özellikleri sebebiyle UV ışınları altında fotokatalizör olarak kullanılmaktadır.  $TiO_2$ 'nin olumlu özelliklerine rağmen kullanımına ilişkin olumsuz yanları da vardır. Yüksek band aralığına sahiptir, [ör: 3,2 eV] ve sadece UV ışık ile uyarılarak derinlik bandını boşaltıp iletkenlik bandına elektronların enjekte olmasını sağlar. Sonuç olarak, pratikte  $TiO_2$  üzerindeki fotokatalizin güne ışığını ve görünür ışık uyarıcı kaynak olarak kullanması limitlidir.

Ayrıca,  $TiO_2$  partikülleri üzerindeki yüksek oranlı elektron-boşluk kombinasyonu düşük fotokatalitik etki ile sonuçlanır. Fotokatalizör olarak  $TiO_2$ 'nin limitlerini bertaraf etmek ve elektron-boşluk ayrımını arttırmak ve görünür alandaki absorpsiyon aralığını genişletmek için birçok çalışma yapılmıştır ve hala da yapılmaktadır. Bu çalışmalar,  $TiO_2$  örgüleri üzerine metal iyonlarının depo edilmesi,  $TiO_2$  yüzeyine boya foto duyarlılıkları, inert katkıları ve soy metallerin de indirilmesini içermektedir. Özellikle, soy metal-modifiyeli yarı iletken nano parçacıklar fotokataliz etkinliğini maksimize etmede önem kazanmışlardır.

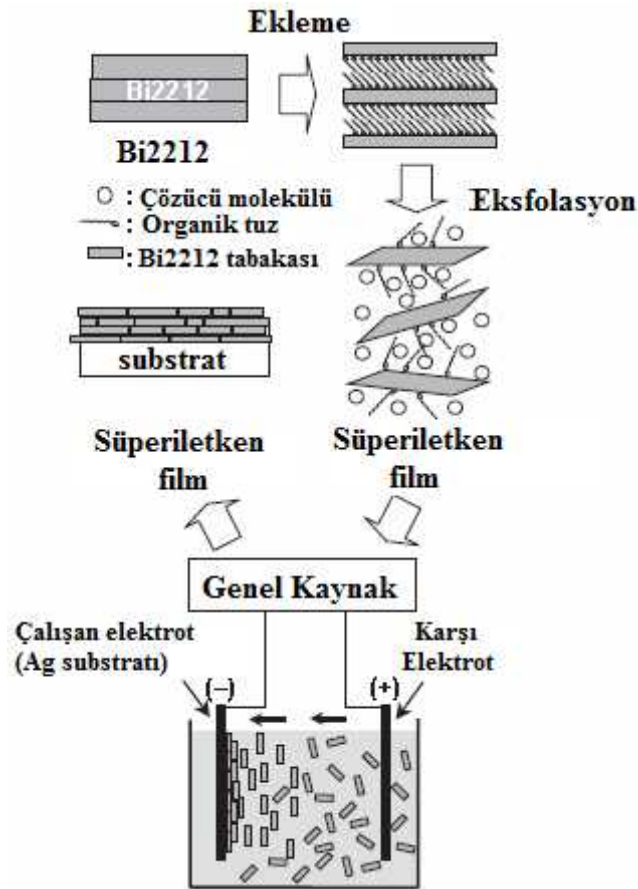
Pt, Au gibi soy metallerin  $TiO_2$  yüzeyine depo edilmesi ile yüksek Schottky bariyerlerinin metaller arasında bulunmasına ve sonuç olarak elektron tuzakları gibi davranarak, elektron-boşluk ayrımının oluşmasına ve yüzeyler arası elektron transfer prosesi sağlanır. Soy metal-modifiyeli  $TiO_2$  fotokatalizör üzerine yapılan çou çalışmaları UV ile uyarılması  $TiO_2$  iletkenlik bandından soy metallerle fotoindüklenmiş elektron transferi ile  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesinin UV altında artırılması



üzerine odaklanmıştır.  $TiO_2$  yüzeyine dop edilmiş soy metallerin farklı mekanizmalar ile  $TiO_2$ 'nin fotokatalitik aktivitesine çeşitli etkiler göstermesi beklenmiştir [18].

Soy metaller fotoreaksiyon artlarına bağılı olarak birbirlerinden bağımsız olarak veya kendiliğinden etki etmişlerdir. Soy metaller, (i) elektron-boşluk ayrımını elektron tuzakları gibi davranarak artırabilir (ii) görünür alanda ışık absorpsiyonunu artırabilir ve görünür ışık ile uyarılan plasmon rezonansı ile yüzey elektron uyarımını zenginleştirebilir. (iii) fotokatalizör yüzey özelliklerini modifiye edebilirler.

Son yıllarda, gümüş iyonları birçok araştırmacının ilgisini, yarı iletken fotokatalizör nano kristalleri üzerine olan özgün etkileri ve anti bakteriyel aktiviteleri nedeniyle çekmiştir [18].



ekil 4.3. Eksfolasyon prosesi ile hazırlanmış HTSC nano tabakalarının elektroforetik dağılımı ile

Bi<sub>2212</sub> film üretiminin sematik olarak gösterimi [19]

#### 4.4. Nano Gümü Katkılı Antimikrobiyal Malzemeler

Gümü bilinen en eski antimikrobiyal elementlerden birisidir. Gümü nano metal parça ve ile gümü elementinin iletkenlik özelli inden yararlanılarak ürünlere antimikrobiyal özellik kazandırılabilir [20].

Antimikrobiyal konusunu anlayabilmek için bazı temel kavramların bilinmesinde fayda vardır. Özel olarak sadece bakterilere karşı etkili olan malzemeler antimikrobiyal, mantarlara karşı etkili olan malzemeler ise antimikotik yada antifungal olarak isimlendirilir. Çalışma biçimine göre mikroorganizmaları öldürebilen antimikrobiyal malzemeler biyosidal (biyocidal), mikroorganizmaların üremelerini engelleyen yada gelişimini durduran malzemeler de biyostatik (biostatic) olarak isimlendirilmektedir [21].

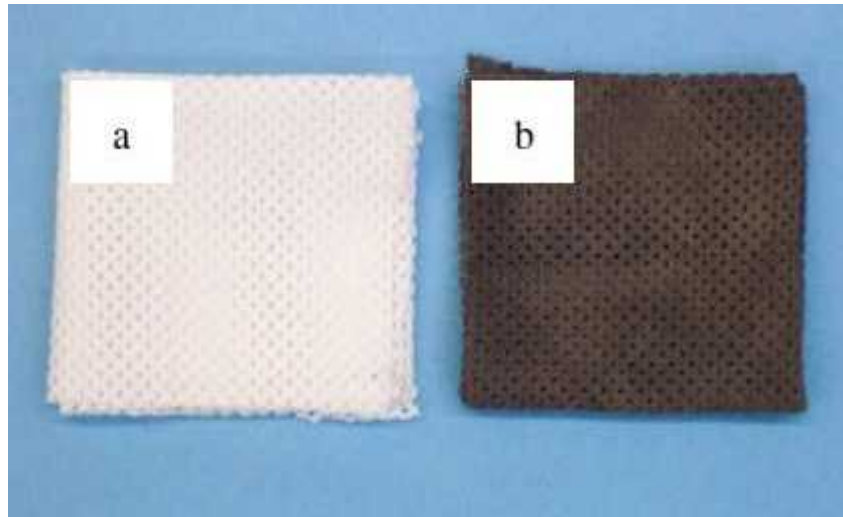
Son yıllarda tekstil sektöründe kullanılacak pek çok antimikrobiyal malzeme geliştirilmiştir. Bu malzemeler kimyasal yapılarına, çalışma mekanizmalarına, insan ve çevreye etkilerine, uygulandıkları ürüne tutulma karakteristiklerine, çeşitli dış etkilere dayanıklılıklarına, fiyatlarına ve mikroorganizmalarla etkileşimlerine göre çok farklılık göstermektedirler. Antimikrobiyal uygulamalarda kullanılan en yaygın etken maddeler triklosan, kuaterner amonyum tuzları ve metallerdir (gümü, bakır, çinko v.b.) [21].

İnsan ve çevre sağlığına, prosesle ilgili kaygılar özellikle gümü katkı antimikrobiyal malzemelere ilgiyi artırmıştır. Pek çok metalin antimikrobiyal etkiye sahip olduğu bilinmesine rağmen gümü diğer metallere tercih edilmektedir. Bunun başlıca nedenleri bakterilere karşı en dirençli metal olması kontrollü kullanımında vücuda karşı zararlı etkilerinin bulunmamasının eskiden beri bilinmesi çözümlerine göre son ürün haline getirilmesinin daha ucuz olması ve kolay üretim imidir [21].

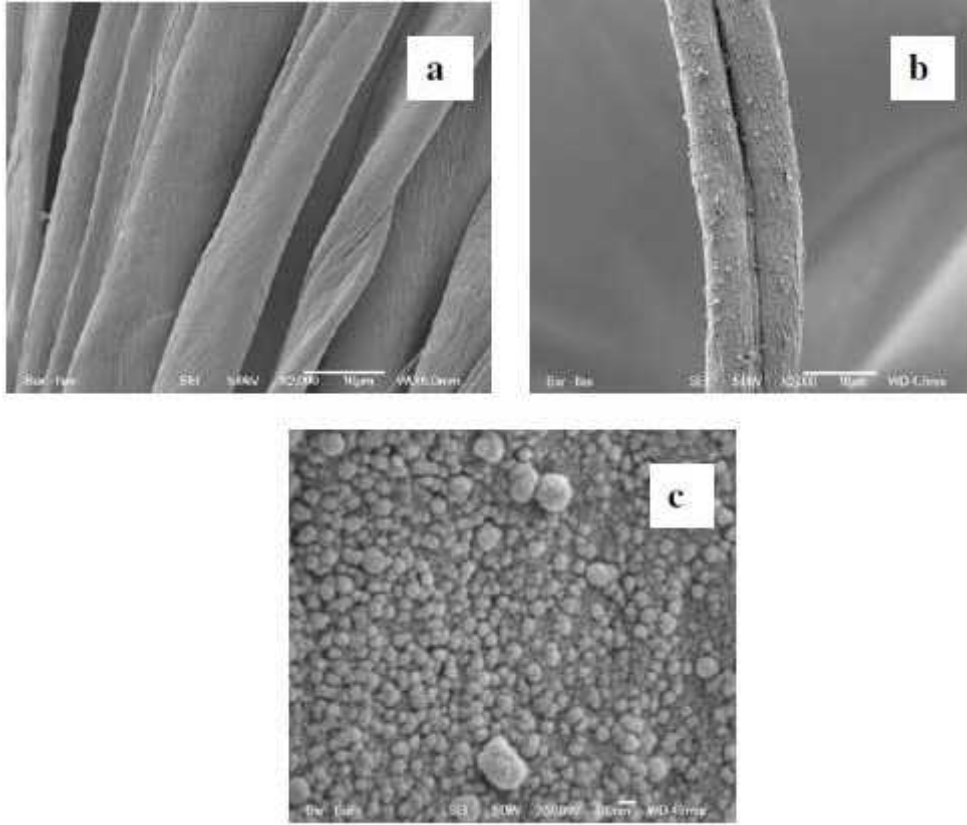
Nano teknoloji ile üretilen gümü bakterilerin üremesini engelleyebilmekte yada yaymalarını zorlaştırmaktadır. Nano gümü olarak adlandırılan ilem bir ağı görevi üstlenmektedir. Nano gümü kaplanan yüzeyler bakterilere geçit vermemektedir. Asıl uygulama alanları, bakterisiz ve mikropsuz olması gereken ortamlardır.

Özellikle hastaneler ve mutfaklar için oldukça faydalı olacak bir buluş olarak üzerindeki çalımlar devam etmektedir [22].

Bir uygulamada nano gümüş parçacıkları, mikrofiber temizlik bezi elyafının dokusuna bağlanırlar. Nemli ve rutubetli ortam gümüşün elektroliz olup gümüş nano iyonlarına ( $Ag^+$ ) dönüşmesini sağlamaktadır. Bu iyonlar ise bakteri ve küfün yok ederler. Mikroskopik boyutta gerçekleşen olayda, gümüş ( $Ag^+$ ) iyonları, bakterilerden elektron çalmakta, bakteri öldürmekte ve sonra iyon gümüş atomu formuna yani eski haline geri dönmektedir. Bu nedenle gümüş etkisi azalıp kaybolmamakta ve bakteriler bu duruma etkin bir savunma ile karşı koyamamaktadır. Hatta gümüş iyonları, gümüş nano temizlik bezleri ömürlerini tamamladığında bile etkinliğini sürdürmektedir [20].



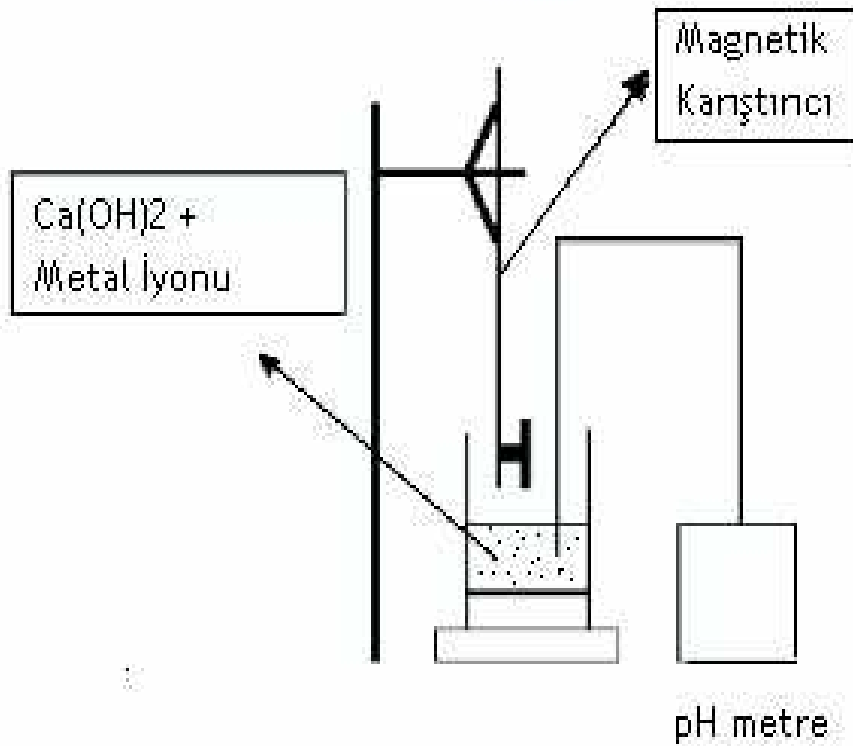
ekil 4.4. Kumaşın a) gümüş parçacısız ve b) gümüş parçacıklı hali [23]



ekil 4.5. a) Kuma ipliklerinin önceki hali b) gümü nano parçacıklı iplikler c) Gümü nano parçacıklara yakından bakı [23]

Anadolu Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümünde geliştirilen gümü katkı kalsiyum fosfat esaslı nano boyutlu antimikrobiyal toz kullanılarak tekstil ürünlerine applike edilebilen kalıcı antimikrobiyal apre kimyasalı geliştirilmiştir, bazı tekstil kumaşlarına uygulanarak performans ve yıkama dayanımı ile ilgili testler gerçekleştirilmiştir [21].

Bu proje çalışmasında nanoteknolojinin avantajları kullanılarak tekstil ürünlerine yönelik yüksek dayanımlı nano gümü katkıli anti bakteriyel apre kimyasalı geliştirilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak yaygın yöntemle metal iyonu katkıli seramik toz hazırlanmıştır. Metal iyonları saf suda mikser yardımı ile çözülmüştür. Çözeltinin içine kalsiyum hidroksit eklenerek süspansiyon hazırlanmıştır. Yavaş yavaş asit eklenerek kimyasal reaksiyona girmesi sağlanmıştır [21].



ekil 4.6. Antimikrobiyal tozun sentezi [21]

Olu an çözelti filtreden geçirilmi tir. Etüvde kurutululan malzeme halkalı ö ütücüde ö ütölmü ve antimikrobiyal ba langıç tozu elde edilmi tir. Mikron boyutundaki bu toz, attritör de irmende ö ütöldükten sonra dondurmalı kurutucuda i leme sokularak nano boyuta indirgenmi tir. Tane boyutu küçöltme prosesleri sonrasında ultrasonik da ıtıcı kullanılarak kalan aglomerler parçalanmaya çalı ılmı tir [21].

Sentezlenen bu toz kalsiyum fosfat bazlı gümü iyon katkılıdır. Nano boyutlarda olması yüzey alanını arttırdı ndan çok dü ük miktarlarda kullanılarak yüksek etki almak mümkün olabilmektedir. Ta ıyıcı medyanın kalsiyum fosfat olması ve gümü miktarının ppm seviyelerinde olması nedeniyle ürün, biyo uyumludur [21].

Sentezlenen antimikrobiyal tozun tane boyut da ılımını ve morfolojisini belirlemek amacıyla de i ik büyötmelerde SEM analizleri yapılmı tir. Bu tozun kuma lara kalıcı biçimde aplikasyonunu sa lamak amacıyla uygun ba layıcı kimyasalların

belirlenmesi için çalımlar yürütülmüştür. Akrilik esaslı balyıcı kimyasallar hazırlanmış ve geliştirilen antimikrobiyal toz ile karıştırılarak uyumluluk testleri yapılmıştır. Geliştirilen solüsyon içerisindeki nanopartiküller aglomere olmama eğilimi göstermiştir. Stabil solüsyon elde etmek için suda çözünebilen PEG üretim sırasında solüsyona eklenmiştir. Sonuç olarak renk deiktirmeyen, kimyasal bozunumuna uğramayan ve çökme yapmayan antimikrobiyal ağırlama kimyasalı elde edilmiştir [21].

Uluslararası dağıtım şirketi olan DKSH, plastik, elyaf ve kaplama için yeni bir antimikrobiyal sistem geliştirmiştir. 'Sarpu' olarak da adlandırılan bu sistem 25nm civarında nano boyutlu gümüş parçacıkları içermekte olup Güney Kore'de nanoteknoloji ile üretilmiştir. DKSH'a göre sarpu, geniş ve çok özel bir alandan faydalanmaktadır.

Bu alan bakterilerle sağlıklı temas alanı neticesinde sarpunun antimikrobiyal etkisini arttırmaktadır. Şirket 'Sarpu'yu pazarlayarak başlıca olarak düşük konsantrasyonlarda (50ppm) ki bu fiyat-hassaslık bakımından her gün kullanılan uygulamalarda, sentetik elyaflarda, plastiklerde ve genel bakımdan anahtar gereklilik taşımakta olduğunu öne çıkartmaktadır [24].

Önceleri, Masterbaçlarda ki Sarpu konsantrasyonu 2000 ppm civarındaydı ki bu da masterbach'ın son üründe %2-3 kullanılmasını gerektirirdi. DKSH'ın iddiasına göre, Sarpu'nun bakterileri yok etme etkisi birçok bakteri üzerinde laboratuvarlarda gözlemlenmiştir. Örneğin, PET içeren ve sadece 50 ppm Sarpu bulunan ortamda *Staphylococcus aureus*'a karşı bakteriyostatik aktivitenin 4,3 üzerinde olduğunu JIS L1902-1998 ile birlikte görüldü. Gümüş esaslı Sarpu'nun ne zehir etkisi ne de tahri edici bir etkisi görülmemiştir. Ayrıca, Sarpu plastik ile birlikte tirildiğinde üst yüzeyde toplanma göstermemiştir. Ticari uygulamalar, soğutucular, bulağık makineleri ve hijyenik uygulamalar için sentetik fiberler gibi alanları kapsamaktadır. DKSH bu ürününü, poliamit, PET, polietilen/polipropilen, ABS ve polistren gibi termoplastikleri boyayan masterbaçlara önermektedir.

Sörfaktan capping (demir balyıklı yüzey aktif madde) metodu diğer metotlara göre sentetik açıdan daha basit olduğundan dolayı son birkaç yıldır kullanılmaktadır.

Sodyum dodesil sülfat (SDS), setil trimetil amonyum bromat (CTAB), sodyum bis-(2-etilheksil)sülfosüksinat, (NaAOT) ve poli-(oksietilen) izooktilfenil eter (Triton X-100) bazı çok kullanılan yüzey aktif maddelerdir. Ancak, bu yüzey aktif maddelerin büyük bir ço unlu u nano ölçekli gümü ve altın ‘‘Seed-mediated growth’’ stratejisiyle sentezine katkıda bulunmu larıdır [24].

Bununla birlikte bu malzemelerde altın ve gümü , çok büyük bir ilgi görmektedirler. Bunun nedeni, bu metallerin bilimin sayısız alanlarında; katalizlemede, foto rafta, kimyasal duyarlıkta, yüzey geni lemeli Raman da ılmasında ve en önemlisi medikal uygulamalarda antimikrobiyal olarak kullanılmasıdır. Gümü ve Altının nano parçacıklarının kontrollü üretimi için çok sayıda sentetik metot önerilmi olsa da, bu iki önemli nano materyalin daha kolay ve ticari olarak uygulanabilir bir biçimde üretilebilmesi için çalı malar sürmektedir [25].

Daha önceki çalı malarda, nano gümü kaplı silika-PCL kompozit filmleri hazırlanarak anti bakteriyel testleri yapılmı tır [26-27].

## **BÖLÜM 5. NANO TOZLARIN HAZIRLANMA TEKNİKLERİ VE KARAKTERİSTİK ÖZELLİKLER**

### **5.1 Nano Tozların Hazırlanma Teknikleri**

İyi bir nano toz saf, homojen, boyutunun mikronun altında ve dar bir dağılım aralığına sahip olması gerekir. Üstün nitelikli tozların üretimi için farklı üretim yöntemleri vardır. Bunlar düşük sıcaklık yöntemleri (kimyasal ve kolloidal yaklaşıma dayanır) ve yüksek sıcaklık yöntemleri (buhar fazı veya ekzotermik reaksiyon içerir)dir [28].

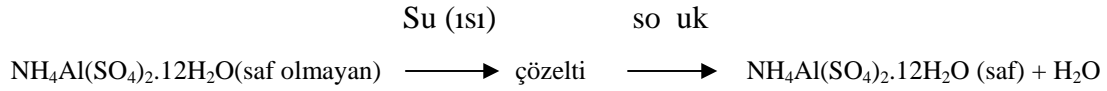
#### **5.1.1 Kimyasal çözeltilerden toz elde etme**

Kimyasal çözeltilerden toz elde etme tekniği yüksek saflıkta ve ince toz üretimi için uygun bir yöntemdir. Önce istenen katyonları içeren bir çözelti hazırlanır, daha sonra çöktürme yöntemi veya çözücünün buharla tırılması veya ekstraksiyonu ile uzaklaştırılması yöntemi uygulanabilir [28].

Çöktürme tekniği: Çöktürme tekniği bilinen organik tuzların çöktürme işlemidir. Çözeltiye çökmeyi sağlayacak bir madde katkısı veya sıcaklık yada basınç değişikliği tirilerek çözünürlüğü azaltılması işlemi uygulanır. Çökelme çekirdeklenme ve büyüme sonucu oluşur.

Karıştırma hızı ve sıcaklık tane büyüklüğünü etkileyen önemli faktörlerden olduğundan iyi kontrol edilmeleri gerekir. Bu teknikle yüksek saflıkta ve çok küçük tane boyutuna sahip toz elde etmek mümkündür. Buna örnek olarak amonyum alüminyum sülfatın (Alum) sıcak sulu çözeltide çözüldükten sonra soğutulması ve alkaliden arıtılması Alum'un tekrar çöktürülmesi verilebilir.





Bu teknikte %99.995 saflıkta alümina üretilebilir ve üretilen alümina da alkali ve geçi elementleri konsantrasyonu çok dü üktür.

### 5.1.2 Çözücünün buharla tırılması

Di er bir yöntemde istenilen iyonların çözeltilerde da ıtılması ve daha sonra çözücünün buharla tırılarak tozun elde edilmesidir. Sprey kurutma, dondurarak kurutma gibi yöntemler uygulanmaktadır. Sprey kurutma yönteminin bir de i ik uygulaması çözeltilinin sıcak bir fırına püskürtülerek kurutma ve kalsinasyonun bir seferde yapılmasıdır. Buna örnek olarak magnezyum asetatın magnezya eldesi verilebilir.



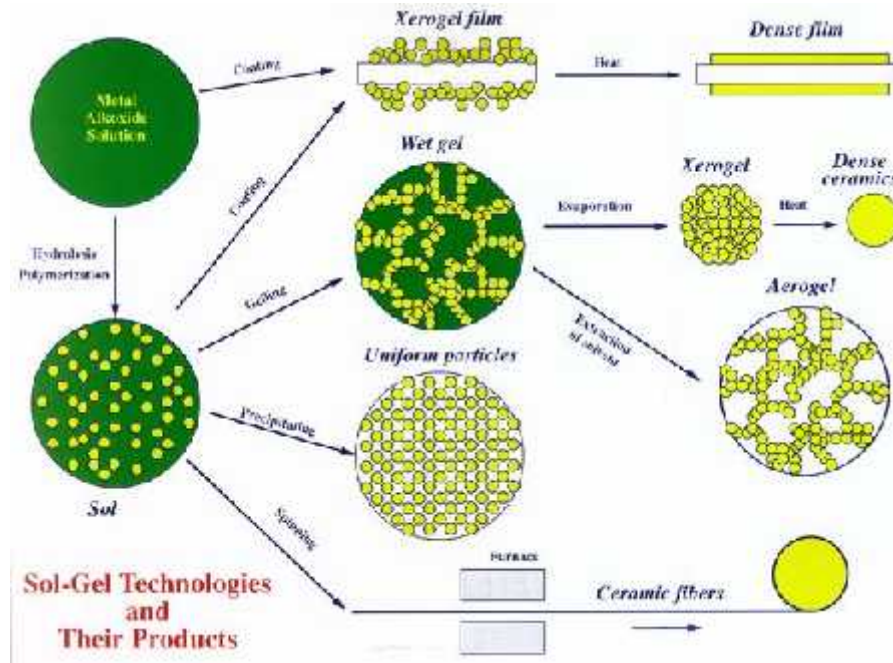
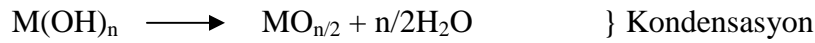
### 5.2. Sol-jel Tekni i

Ba langıç malzemelerine ba lı olarak Sol-jel tekni i iki temel gruba ayrılmaktadır.

- 1- Polimerik jellerin olu turdu u sistemler
- 2- Kolloidal jellerin olu turdu u sistemler

Kolloidal süspansiyonların jelle meleri, sistemdeki suyun uzakla tırılması ve sistemin a ırı doymu hale gelmesi ve kolloid tanelerin birbirlerine de mesi sonucu olu ur ve bu sistemde geri dönü vardır.

Tamamen alkoksitlerin kullanıldı ı sistemlerde jelle me su ilavesi ile önce kısmen hidrolize olan metal alkoksitlerin sonradan polimerle mesi ve olu an polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu olu ur ve bu sistemde geri dönü yoktur. Metal alkoksitler genellikle  $\text{M}(\text{OR})_n$  ekinde gösterilirler ve burada M, metali, R, alkali grubu ifade eder. Sol-jel prosesi esnasında olu an reaksiyonlar basit olarak,



ekil 5.1 Sol-jel yönteminin tasnifi [28]

Sol-jel yönteminin avantajları ve dezavantajları aşağıda özetlenmiştir.

Avantajları:

- 1- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- 2- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır.
- 3- Toz boyutu mikron altında elde edilir.
- 4- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Burada;
  - (a) Enerji tasarrufu sağlanır.
  - (b) Uçma kayıplarını en aza indirir.
  - (c) Bulunduğu kapla reaksiyonu önler.
- 5- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür.
- 6- ince film gibi özel mamullere müsaittir.
- 7- Hava kirliliğine neden olmaz.

#### Dezavantajları:

- 1- Bu yöntemle elde edilen tozların maliyetleri yüksektir.
- 2- Proses esnasında büzülme miktarı yüksektir.
- 3- nce gözenekler yapıda yer alabilir.
- 4- Yapıda kalıntı hidroksit yer alabilir.
- 5- Yapıda kalıntı karbon kalabilir.
- 6- Organik çözeltiler sa lı a zararlıdır.
- 7- lem süresi uzundur.

#### Kullanım Alanları:

Sol-jel yöntemi ile ince ve reaktif toz üretimi, kaplamalar, fiberler, özel camlar ve a ndırıcı tozlar üretilebilir [28].

1. Seramik toz üretimi: De i ik amaçlarda çok çe itli toz üretilmektedir. Miktarı çok az olan ikinci bir tozun ana tozun içinde homojen olarak da ıtılması Sol-jel yöntemi ile mümkün olmaktadır. Dü ük sıcaklıklarda sinterlenebilen  $BaTiO_3$ ,  $ZnO$ ,  $PZT$ ,  $PbTiO_3$  vb elektro seramik tozları, kontrol edilebilir ekil ve boyutlarda tozlar ( $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ), nükleer yakıt malzemeleri ( $UO_2$ -  $ZrO_2$ - $ThO_2$ ,  $UO_2$ - $ThO_2$ ), sentetik fazlar ( $ThSiO_4$ ,  $CaLa_4(SiO_4)_3$ ,  $NaBSi_3O_6$ ) ve a ndırıcılar ( $Al_2O_3$  ve katkı  $Al_2O_3$ ) üretilebilirler.

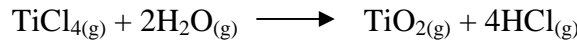
2. Kaplamalar: Sol-jel yönteminin uygulama alanı buldu u en büyük potansiyele sahip oldu u uygulama alanıdır. Kaplamalar çok de i ik amaçlı olabilmektedir; mekanik ( $SiO_2$ ), optik ( $TiO_2$ - $SiO_2$ ,  $InO_2$ - $SiO_2$ ), kimyasal ( $SiO_2$ ), elektriksel ( $BaTiO_3$ ,  $PLZT$ ) veya katalitik ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ). Kaplama uygulamalarında solüsyon kontrol edilmesi ile kompozisyon, hem de kaplama kalınlı ının kontrolü kolayca yapılabilmektedir.

3. Fiberler: Bunların üretiminde bazı durumlarda tek üretim yöntemi Sol-jel'dir.  $SiO_2$ ,  $SiO_2$ - $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ -  $SiO_2$  ve ayrıca optik fiberlerin üretiminde de sol-jel yöntemi kullanılır.

4. Özel Camlar: Burada genellikle üretimi zor veya imkansız olan bazı camların sol-jel yöntemiyle hazırlanması söz konusudur. CaO-SiO<sub>2</sub>, SrO-SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi.

### 5.3. Buhar Fazı Tepkimeler ile Toz Eldesi

Bazı özel oksit veya oksit olmayan tozların eldesinde buhar fazı tepkimelerinden yararlanılır. Bir metal klorürün yüksek sıcaklıkta su buharı ile tepkimesi sonucu metal oksit oluşur.



Buhar fazı teknikleri ile mikron altı taneler elde edilebilir. Fakat tozun üretimi ve toplanması için pahalı ve karmaşık toz toplama sistemleri gereklidir.

### 5.4. Nano Tozların Karakteristik Özellikleri

1. Toz Karakteristikleri: BaLangıç toz özellikleri ( toz boyutu, boyut dağılımı, tane şekli, tane aglomerasyonu, aglomerasyon derecesi ve kimyasal homojenlik), yoğunlaşma ve mikroyapısal gelişim üzerinde önemli etkilere sahiptir. Her bir toz küçük tane boyutlu aglomerasyonsuz, ektane şekilli, dar tane boyut dağılımı ve yüksek safiyet veya kontrollü katkı içeriğine sahip olması gerekmektedir [28].

a)Toz boyutu: Toz boyutu her bir tanelenin mekanizmasında boyut büyümesinde etkili bir parametredir. Yüze difüzyonu ve tane sınırı difüzyonu toz boyutuna çok duyarlıdır. Düşük tane boyutlarında ara yüze difüzyon mekanizmaları çok etkilidir. Çünkü küçük tane boyutlu tozlar yüksek yüze alanı nedeniyle birim başına yüksek ara yüze içeriğine sahiptirler. Bu ise yüksek itici güç sağlar. Bu faktörler ise sinterlenmeyi hızlandırmaktadır.

Katı hal sinterlemede toz boyutunu azaltmakla sinterleme sıcaklığını düşürmekte mümkündür. Çok küçük tozlarla ( mikron altı ) düşük sinterleme sıcaklıklarında yüksek yoğunluklara ulaşmak mümkündür. Özellikle baLangıç tozları ile yüksek sinter

yo unluklarına ulaşmak veya sinterleme sıcaklığını ve süresini düşürmek mümkündür. Ancak ince tozların sinterlenmesindeki bazı aglomerasyonların (kümelemelerin) ve agregaların giderilmesine bağlıdır. Toz parçacık içerisindeki tane boyutu da önemlidir. Çok kristalli tanecikler çok sayıda tane sınırı içerirler ve bunlarda küme akışına yardım eder ve sonuçta hızlı bir sinterleme verir.

b)Toz Boyut Dağılımı: Toz karakteristiği ile ilgili diğer önemli bir etken ise toz boyut dağılımıdır. Geniş toz boyut dağılım aralığı, sinterlemenin son adımında önemli bir etkiye sahiptir ve bu kademede tane boyut dağılımı başlangıç tozlarındaki partikül boyut dağılımı ile benzer özellik gösterir. Sinterlemenin son adımında dar bir tane boyut dağılımı yüksek sinter yoğunlukları için gereklidir. Dar tane boyut dağılımları yüksek homojenlik verir bu ise sinterleme esnasında yoğunluğu artırır. İlave olarak homojen ( üniform ) tane boyut dağılımı tozların paketlenmesini de homojen yapar ve sinterleme işleminden sonraki büzülme oranını azaltır.

c)Toz şekli: Küresel olmayan tozlar birim hacimde yüksek yüzey alanına sahiptir, bu ise sinterlemeyi hızlandırır. Ancak küresel olmayan şekilli tanecikler düşük ham yoğunluğa sahiptir. İstenilen yoğunluğa ulaşmak için tozlar şekilli olmalıdır.

d)Aglomerasyon: Yığınlar ( agglomerate ) küçük kütlelerdeki tanecikelerin yüzey kuvvetleri ve/veya katı köprülerle birbirine bağlanmasıdır. Topaklaşma (aggregate) ise kaba bileşenlerin kuvvetlice bağlanması ve/veya reaksiyona girerek küme oluşturur. Taneciklere verilen isimdir. Aglomerasyon ve agregalar arasındaki farklılıklar toz bileşenleri arasındaki farklılıklardan daha büyüktür ve büyük farklılıklar daha uzun sinterleme süreleri gerektirir. Ayrıca aglomerasyon ve agregaların yoğunlaşması onların büzülmesine yol açar ve bunda onlar arasındaki farklılıkların daha da büyümesine neden olur. Ayrıca yüksek aglomerasyona sahip tozların şekillendirilmesi esnasında da büyük poroziteler oluşturur bu ise düşük sinter yoğunluğuna neden olur.

Aglomerasyon olarak nitelendirilen her iki kısımda da toz bileşenleri zayıf yüzey kuvvetleri ile bağlanır. Birim ağırlık başına yüzey kuvveti partikül boyutu ile ters orantılıdır. Bu nedenle küçük tane boyutlu tozlarda ( genellikle mikron altı tozlarda )

bir dezavantajlar te kil etmektedir. Bu problemin giderilmesi için dü ük sıcaklıkta kalsinasyon gibi toz üretim yöntemlerinde çe itli uygulamalar yapılmakla birlikte üretilen tozların bir de irmende ö ütülmeleri de bu aglomerasyonların kırılmasında faydalı olacaktır [28].

## BÖLÜM 6. MATERYAL VE METOD

### 6.1. Materyal

Poli(2-etil-2-oksazolin) Aldrich'den temin edildi. Poli(dimetil)silioksan (PDMS) ABCR'dan satın alındı. Gümü nitrat ( $\text{AgNO}_3$ , % 99.8) Carlo Erba'dan satın alındı. Silica gel 60 (40-63  $\mu\text{m}$ , 230-400 mesh ASTM, Bet: 480-540  $\text{m}^2/\text{g}$ , pore N2: 0.74-0.84  $\text{ml/g}$ ) ve Silica gel 60 G (Partikül boyutu: % 90 < 55  $\mu\text{m}$ , % 0.02 Fe, % 12-13.5  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) Merck'ten temin edildi. 5-Hidroksi 1,4-naftokinon (juglan,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$ , % 97) ve sulfanilik asit Aldrich'ten satın alındı. Okzalik asit ve amonyum fosfat Sigma-Aldrich'ten temin edildi.

### 6.2. Nano Malzemelerin Hazırlanma Yöntemleri

Bu çalışmada kullanılan metal kompleksleri başlangıç maddelerinin çözeltilerinin karıştırılarak reaksiyon sonucu çöktürülmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Çökeltme yönteminin çok hızlı olmasından dolayı nisbeten küçük boy kristaller elde edilmiştir.

Kristallerin boyutu ve boyutu üzerine, derinlik, sıcaklık, pH, çözücünün çeşidi ve kristallenme süresi gibi parametrelerin etkili olduğu bilinmektedir. Buna karşılık ortamda nano yapıların bulunmasının kristallenmeyi nasıl etkileyeceği çok fazla araştırılmamıştır. Bu çalışmada basit tuz yapısındaki  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ve  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  gibi gümüş içeren antibakteriyel komplekslerin sentezi ve bunların prekürsör olarak nanogümüş üretiminde kullanılması araştırılmıştır.

Bu çalışmada, nano gümüş üretiminde, daha çok kimyasal indirgeme, termal bozunma ve ışık etkisiyle foto bozunma yöntemleri üzerinde durulmuştur.

### 6.2.1. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -BP (Beyaz polimorfun) hazırlanması

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  literatüre göre gümüş nitrat ve oksalik asit çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilmektedir. Yaklaşık 0.1 g gümüş nitrat ve 0.2 g oksalik asitin sulu çözeltileri karıştırıldı. İnce beyaz renkli bir toz halinde gümüş oksalat çökmektedir. Çökelti bol suyla yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Beyaz renkli kristaller 1 ık altında zamanla kararırma gösterdi i için kuru ve karanlık ortamda muhafaza edilmiştir [29].

### 6.2.2. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -PP (Pembe polimorfun) hazırlanması

Yukarıda verilen  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çöktürme ilemi, nano gümüş varlığı nda yapıldığı nda renk ve morfoloji olarak çok farklı bir yapının meydana geldi i görülmüştür. Bu yöntemde yaklaşık 0.1 g gümüş nitrat, 0.2 g sulfanilik asit varlığı nda önce 0.05 g ferrosen ile indirgenmiş ve daha sonra hazırlanan turuncu-kırmızı renkli berrak nano gümüş çözeltisi üzerine oksalik asit çözeltisi ilave edilerek yoğun pembe renkli çökelti elde edilmiştir. Kristaller 1 ık hassasiyeti nedeniyle yıkanıp kurutulduktan sonra karanlık ve kuru ortamda saklanmıştır [29].

### 6.2.3. $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ (açık sarı renkli) hazırlanması

$\text{Ag}_3\text{PO}_4$  literatüre göre gümüş nitrat ve  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilmektedir. Yaklaşık 0.1 g gümüş nitrat ve 0.2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  sulu çözeltileri karıştırıldı. İnce açık sarı renkli bir toz halinde gümüş fosfat çökmektedir. Çökelti bol suyla yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sarı renkli kristaller 1 ık altında zamanla kararırma gösterdi i için kuru ve karanlık ortamda muhafaza edilmiştir [29].

### 6.2.4. Nano metallerin hazırlanması

Nano metallerin hazırlanmasında, metalin cinsine göre farklı yöntem ve teknikler uygulanmaktadır. Bu çalışmada, farklı ortamlarda gümüş nitrat'ın veya hazırlanan prekürsör komplekslerin indirgenmesi veya bozunması ile nano gümüş üretimi üzerinde durulacaktır.



Nano alüminyum hazırlamada ise yüksek sıcaklık ve inert ortam gibi özel şartlar gerektiren buhar fazdan üretim yöntemine alternatif olarak yüzey aktif polimer varlığına mekanik indirgeyici yöntemi ele alınmıştır.

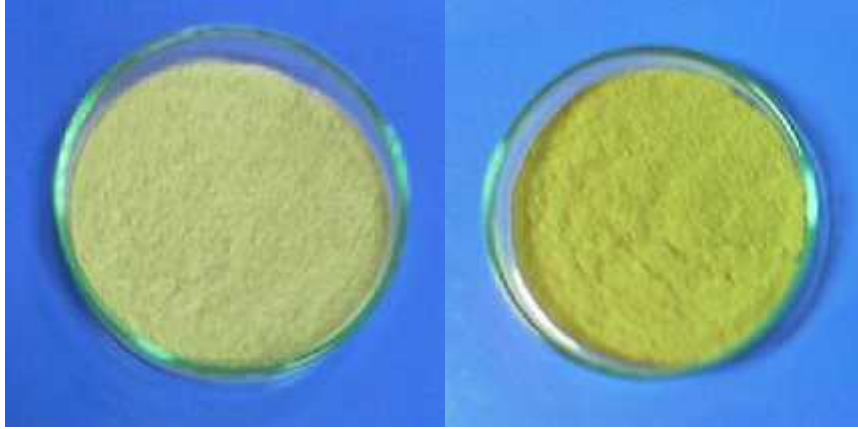
### 6.2.5. Nano seramiklerin hazırlanması

Hazırlanan prekürsör bileşikler farklı formülasyonlara karıştırılarak nano gümüş ortam şartlarında proses sırasında veya uygun bir sinterleme ile elde edilebilmektedir. Buna örnek olarak  $Ag_2C_2O_4$  veya  $Ag_3PO_4$  bileşiklerinin çeşitli seramik formülasyonlarına katılarak sinterleme sırasında yüksek sıcaklıkta antibakteriyel nano gümüş katkılı seramik veya kaplamalar hazırlanabilmektedir. Buna ek olarak elektronik sanayinde kullanılmak üzere nano gümüş bazlı iletken pasta ve benzeri iletken yüzey kaplamalar üretilmektedir. Bu çalışmada, üretilen nano alüminyum tozların cam veya çelik gibi önemli destek yüzeylere yaklaşık  $660\text{ }^\circ\text{C}$ 'de termal sinterleme sonucunda kaplandı görülmüştür. Kaplama işlemi oksijene açık atmosferik şartlarda yapıldığında  $Al_2O_3$  nano kaplamaların oluştuğu tespit edilmiştir.

### 6.2.6. Nano gümüş kaplı silika hazırlanması

Hassas terazi ile tartılan  $0.1698\text{ gr AgNO}_3$  5 ml saf suda çözüldü. Hazırlanan gümüş nitrat çözeltisi üzerine 90 ml aseton ilave edilerek magnetik karıştırıcıda (8 devirde) karıştırılmaya başlandı. Bu karışım üzerine 5 gr silika (Silika gel 60 G, Partikül boyutu:  $90 < 55\text{ }\mu\text{m}$ ) eklendi. Ardından 5 ml PDMS ilave edildi. Bu işlemler  $23\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirildi. Çözelti rengi açık kahverengi olarak gözlemlendi. 10 dakikalık karıştırma işlemi sonunda çözeltide partiküllerin dibeye çöktüğü üst kısmın ise berrak olduğu tespit edildi. Dibeye çöken nano gümüş kaplı silika partiküllerini ayırabilmek için üst faz süzüldü. Partiküller 100 ml aseton ile 5 dakika boyunca karıştırılarak yıkandı. Yıkama işleminin ardından nano gümüş kaplı silika partikülleri kurutuldu. Nano gümüş kaplı silika partiküllerinin ağırlığı  $5.5778\text{ gr}$  olarak tespit edildi. 2 gr partikül tartılarak kapalı bir kabına konuldu. Ayrıca 2 gr nano gümüş kaplı silika partikülü etüvde ( $105\text{ }^\circ\text{C}$ ) 1 saat boyunca tutuldu. Bu işlem sonucunda partiküllerin renginin belirgin bir şekilde değiştiği gözlemlendi (ekil 5.2). Analizler için

partiküllerden numune alındı. Hazırlanan nano gümüş kaplı Silika-1 numunesinin gümüş içeriği AAS yöntemiyle % 0.2 olarak ölçülmüştür.



(a)

(b)

Şekil 6.1. Oda sıcaklığında a) nano gümüş kaplı silika partikülleri ve b) 105 °C'de etüvde 1 saat kurutulduktan sonraki görüntüsü [28]

### 6.2.7. Kompozit toz ve filmlerin hazırlanması

Metal, seramik veya polimer katkılı farklı kompozit toz karışımların, ince filmlerin ve kaplamaların hazırlanmasında kullanılan haddenin foto rafı Şekil 5.2'te görülmektedir. Formülasyon için gerekli katkı maddeleri homojen olacak şekilde önceden öğütülerek karıştırılır ve daha sonra hadde yardımı ile basınç altında mekanik öğütme veya kompozit film hazırlama işlemlerine geçilir [28].



Şekil 6.2. Çift silindirli hadde (roll-mill cihazı)

### 6.3. Hazırlanan Nano Malzemelerin Karakterizasyonu

Nano gümü kaplı silika partiküllerinin analizinde optik mikroskop (Olympus IX81), FE-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM-6335F) , HR-TEM yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (JEOL 2100) kullanılmıştır.

PCL-AgSiO<sub>2</sub> polimer kompozit filmlerin yüzeyi benzer şekilde optik mikroskop ve FE-SEM ile analiz edilmiştir. Hazırlanan toz ve film numunelerindeki gümü oranları AAS yöntemi (SHIMADZU AA-6701F Atomic Absorption Flame Emission Spectrophotometer) ile ölçülmüştür.

## BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR

### 7.1. Gümü Komplekslerinin Sentezi

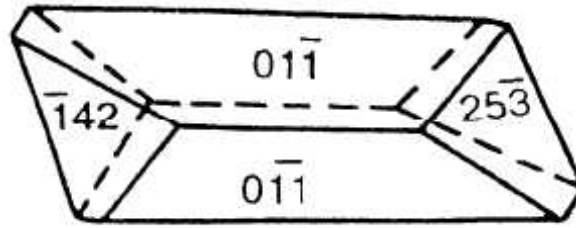
Bu çalı mada, basit yapılı nano gümü prekürsör komplekslerin hazırlanması ve muhtemel kristal yapıları ara tırılmı tır. Bu amaçla,  $Ag_2C_2O_4$  ve  $Ag_3PO_4$  üzerinde durulmu tur.

### 7.2. Gümü Oksalat

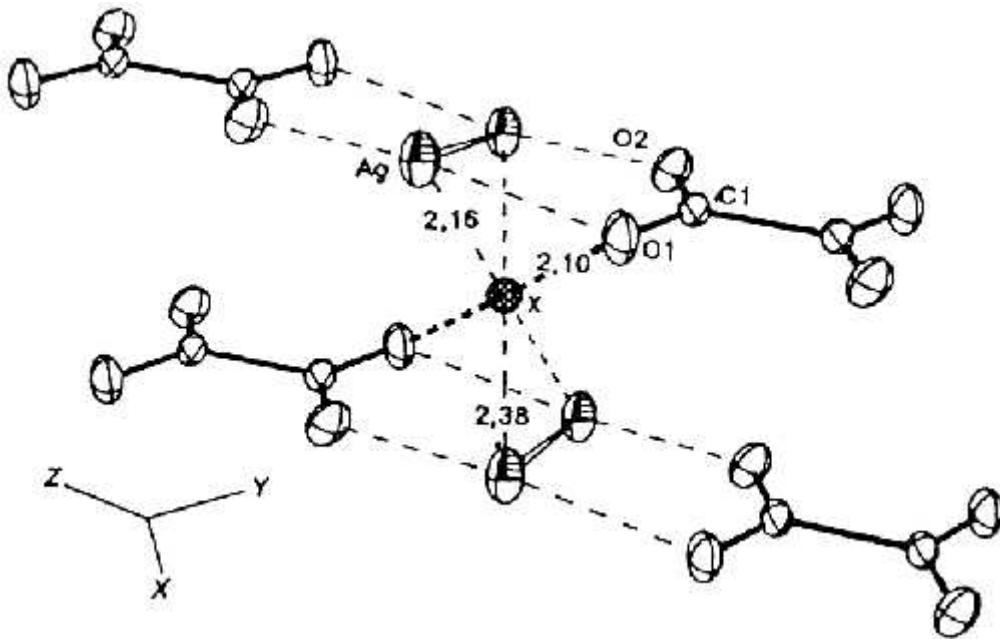
Gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ ) bilinen yöntemlere göre gümü nitrat ve oksalik asit çözeltilerinin karı tırılması ile elde edilmektedir. Saf nano gümü üretiminde önemli bir prekürsör malzeme olmasının yanında fotoiletken malzeme olarak da önemlidir. Kristalleri genelde mikron ( $<0.50 \mu m$ ) boyutlarında olup tek kristallerinin büyütülmesi zordur. Bu güne kadar gümü oksalat için tek bir kristal yapı bilinmektedir.

Kapalı formülü aynı olmasına kar ılık moleküller, üç boyutlu uzaydaki ekilleri veya ba yapıları farklı olan de i ik ekillerde kristallenebilmektedir. Bu yapılara kristal kimyasında polimorf adı verilir ve herbir yapı birbirinin polimorfudur denir. Bu ekilldeki kristaller, birbirlerinden oldukça farklı özellikler gösterebilmektedir. Bu tür polimorf yapılar, özellikle birden fazla elektron verici fonksiyonel grup ta ıyan moleküllerde nadir olarak gözlenmektedir.

Gümü oksalat kristalinin morfolojisi ve farklı yüzeyleri ekil 7.1'de gösterilmi tır. Gümü oksalatın kristal yapısında metal ve ligand grupların pozisyonları ekil 7.2'de verilmi tır. Ayrıca  $Ag^+$  iyonlarının muhtemelen yerle ebilece i bo x pozisyonu i aretlenmi tır.



ekil 7.1. Gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristalinin morfolojisi [30]



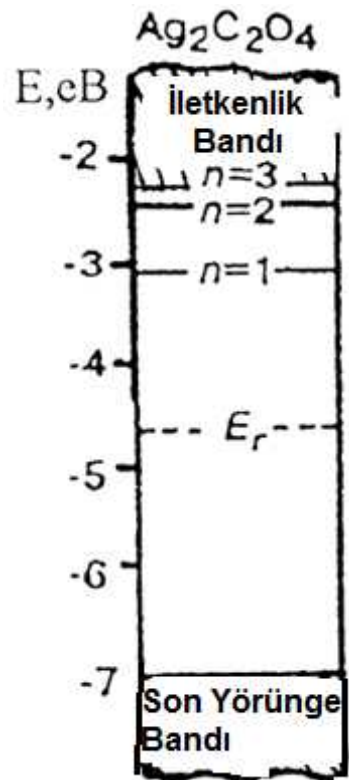
ekil 7.2. Gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) yapısındaki en olası x pozisyonuna yerle en  $\text{Ag}^+$  iyonunun çevresi ve ba yapısı [30]

Farklı artlarda ba langıç maddelerinin sulu çözeltilerinin karı tırılması ile hazırlanan gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristallerinin morfolojik ekil ve boyut analiz sonuçları Tablo 7.1’de gösterilmi tir. Kristal boyutunun 1-20  $\mu\text{m}$  aralı ında de i im gösterdi i görölmektedir. Rombohedral, prizmatik ve hegzagonal olmak üzere farklı geometrik ekiller tespit edilmi tir.

Tablo 7.1. Farklı ekillerde hazırlanan gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristallerinin ekil ve boyut dağılımı [30]

Pouring order	Concentration (N)	Crystal shape	Mean size ( $\mu\text{m}$ )
Simultaneous pouring of the solutions: $\text{AgNO}_3$ and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.1	The major part of crystals are rhombs; prisms and hexagons are also present	1-2
	0.01	Rhomb, prism, hexagon	4-6
Addition of $\text{AgNO}_3$ solution to $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution	0.1	Rhomb, prism	2-4
	0.01	Rhomb, prism	6-10
Addition of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution to $\text{AgNO}_3$ solution	0.1	Indefinite shapes	1
	0.01	Rhomb, prism	1-2
Simultaneous pouring of $\text{AgNO}_3$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solutions	0.1	Rhomb, hexagon	10-12
	0.01	Prism	8-10
	0.1	Rhomb, hexagon	6-8
Addition of $\text{AgNO}_3$ solution to $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution	0.01	Rhomb, prism	4-5
	0.1	Rhomb	16-20
Addition of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ solution to $\text{AgNO}_3$ solution	0.01	Rhomb, prism	12-14

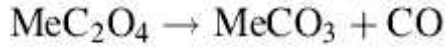
Gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristallerinin dolu son yörünge valans bandı ve bo iletkenlik bandı için enerji diyagramı ekil 7.3'de verilmi tir.



ekil 7.3. Gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristalinin enerji aralıklarını gösteren diyagram [30]

Metal oksalat bileşiklerinin ( $\text{MeC}_2\text{O}_4$ ) termal bozunma reaksiyonları metalin cinsine göre üç grup altında toplanabilir:

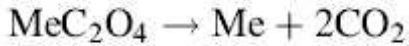
1. Alkali ve toprak alkali metal oksalat bileşiklerinin bozunma reaksiyonu



2. Geçerli metallerin bozunma reaksiyonu

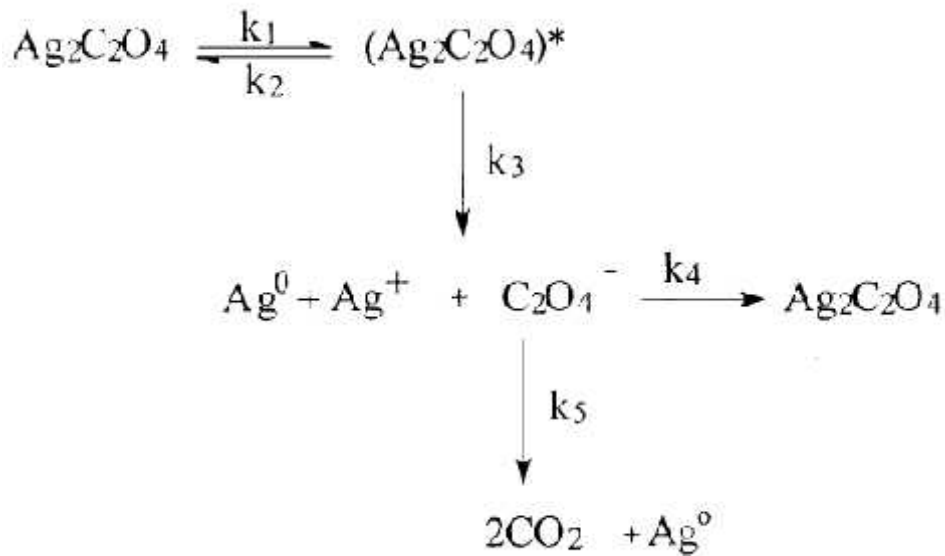


3. Gümüş ve diğer bazı ağır metallerin bozunma reaksiyonu



Gümüş oksalat kristallerinin termal veya fotokimyasal olarak bozunması sonucunda oldukça saf kalitede elektronik uygulamalar için uygun metalik nano gümüş partikülleri üretilebilmektedir. Gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristal yapısında en zayıf bağı C-C olduğu ve bozunmanın bu noktadan başladığı bilinmektedir. Bu durumda  $\text{Ag}^+$  iyonları metalik  $\text{Ag}^0$ 'a indirgenirken  $\text{CO}_2^-$  radikali ve  $e^-$  transferi ile  $\text{CO}_2$  gazı meydana gelmektedir.

Gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) kristalinin fotokimyasal bozunma mekanizması:

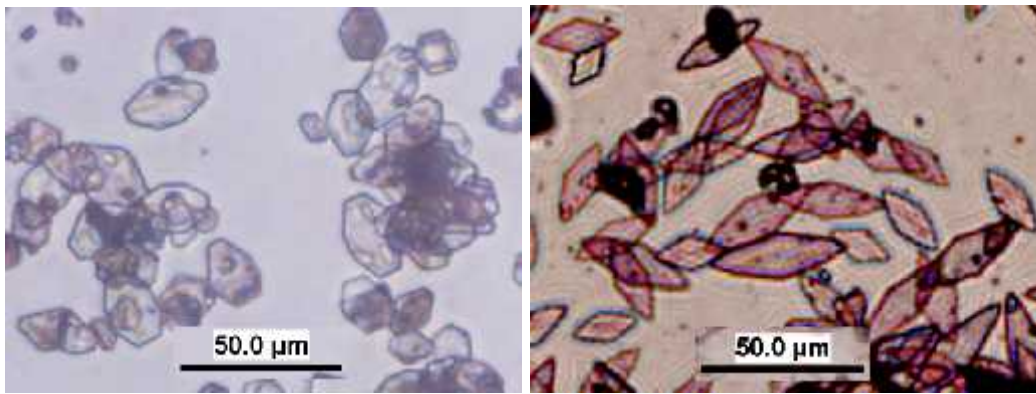


### 7.2.1. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -BP (Beyaz polimorf)

Yaklaşık 0.1 g gümüş nitrat ve 0.2 g oksalik asitin sulu çözeltileri karıştırıldı. İnce beyaz renkli bir toz halinde gümüş oksalat çökmektedir. Çökelti bol suyla yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sulu ortamda elde edilen kristallerin optik mikroskop görüntüsü ekil 7.4a'da gösterilmiştir. Kristallerin, genellikle hekzagonal veya hafif uzamı hekzagonal yapıda olduğu görülmektedir.

### 7.2.2. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -PP (Pembe polimorf)

Bu yöntemde, yukarıdakine benzer şekilde yaklaşık 0.1 g gümüş nitrat, 0.2 g sulfanilik asit varlığında önce 0.05 g ferrosen ile indirgenmiş ve daha sonra hazırlanan turuncu-sarı renkli berrak nano gümüş çözeltisi üzerine oksalik asit çözeltisi ilave edilerek yoğun pembe renkli çökelti elde edilmiştir. Çöken kristallerin optik mikroskop görüntüsü ekil 7.4b'de verilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  çöktürme işlemiyle indirgenmiş nano gümüş varlığında yapılması durumunda renk ve morfoloji olarak çok farklı bir yapının meydana geldiği görülmüştür. Bu çalışmada kapsamında, bu yeni kristal yapıların bir polimorf mu? yoksa nano gümüş veya bozukluklar içeren gümüş oksalat kristalleri mi? olduğu sorularına cevap aranmıştır.



(a)  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -BP

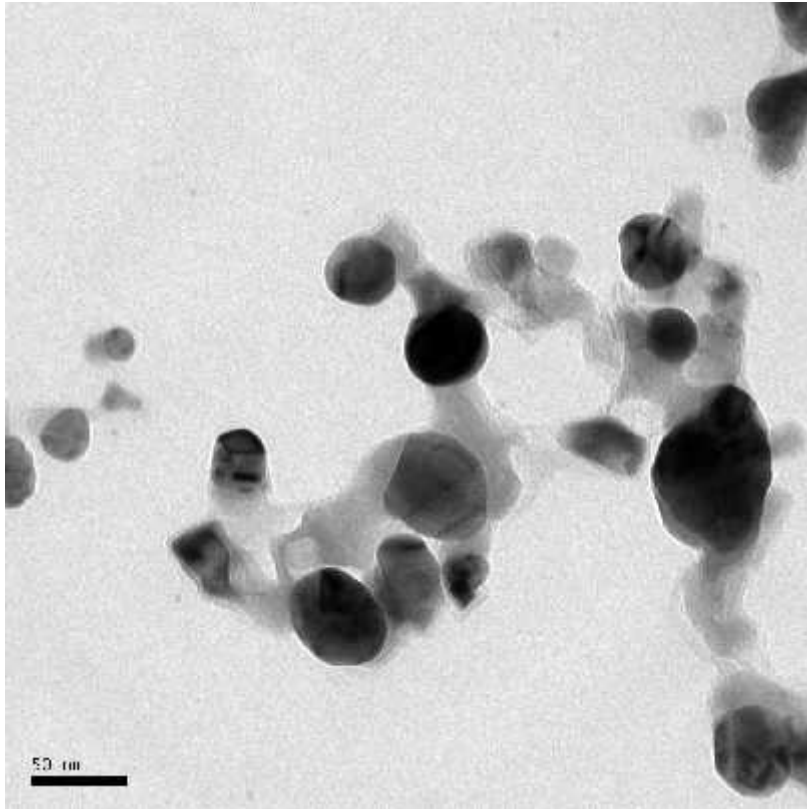
(b)  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -PP

ekil 7.4. Hazırlanan kristallerin optik mikroskop görüntüleri, a)  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -BP (beyaz) ve b)  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -PP (pembe) polimorf



### 7.2.3. Nano gümü kristallerinin çözültiden büyümesi

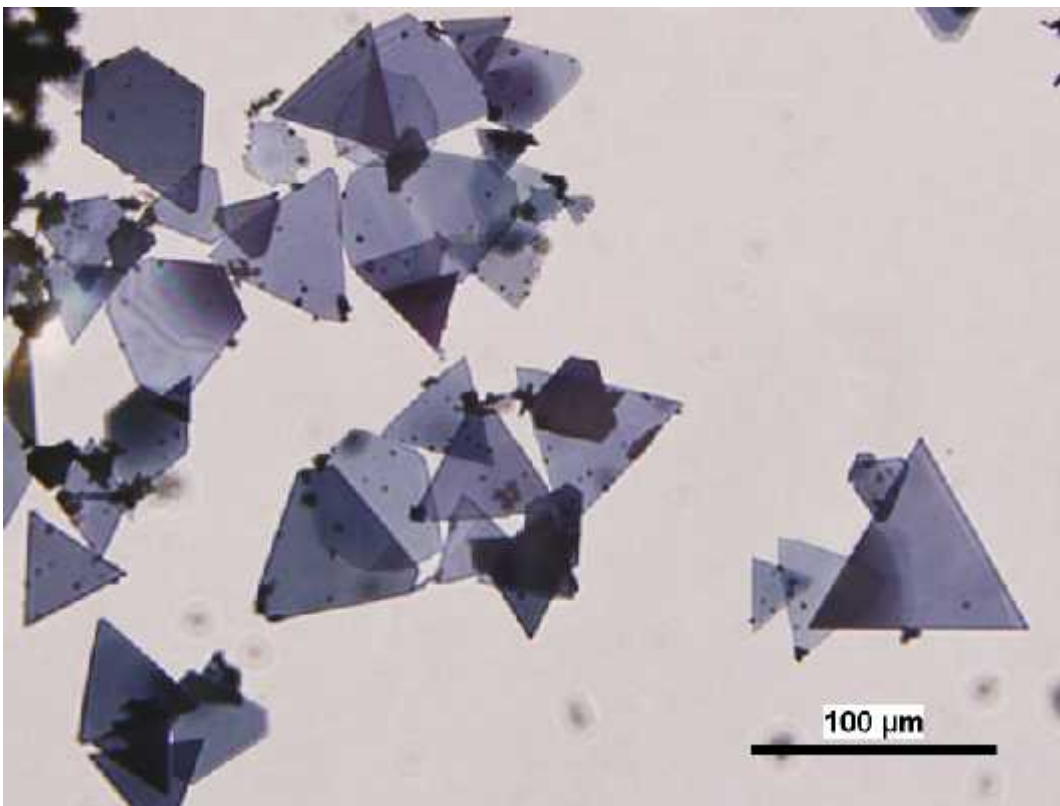
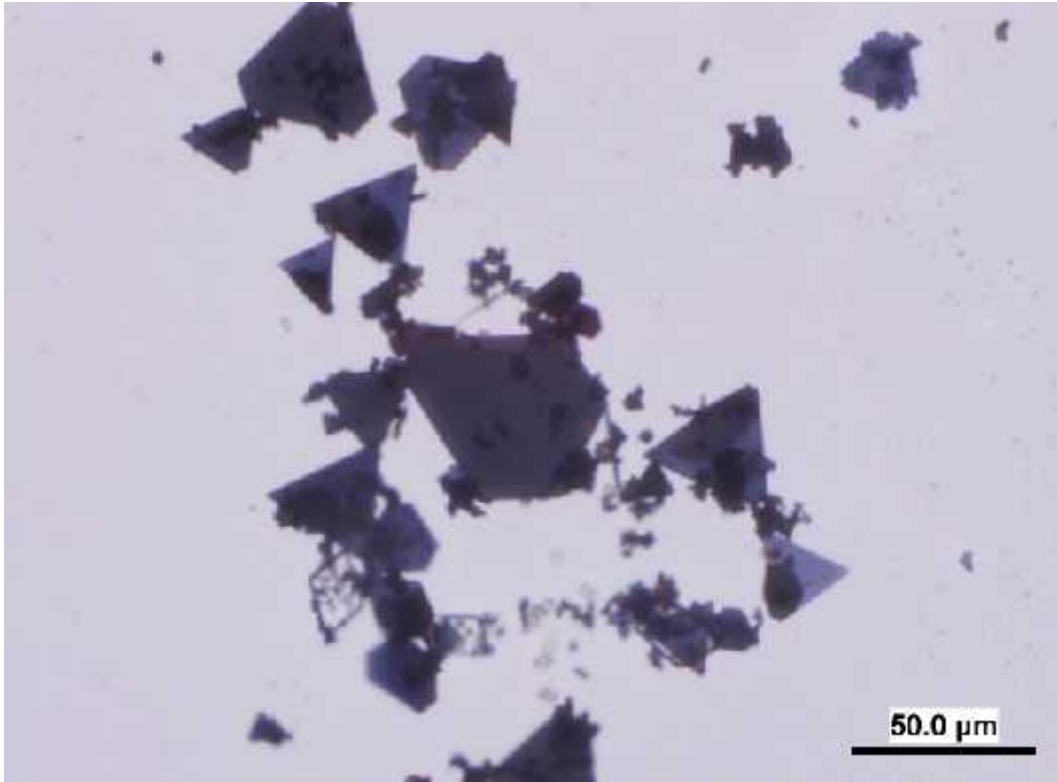
Hassas terazide tartılan 0.2 gr  $\text{AgNO}_3$  ve 1 gr sülfanilik asit, ince toz haline gelene kadar iyice ötüülerek karı tırıldı. Üzerine 20 mg ferrosen ilave edilerek karı tırılmaya devam edildi. Bordo kırmızı numune üzerine 2 ml su ilave edilerek 30 dakika bekletildikten sonra süzüldü. Olu an mavi çözültideki nano gümü partiküllerinin TEM görüntüsü ekil 7.5’de gösterilmi tir.



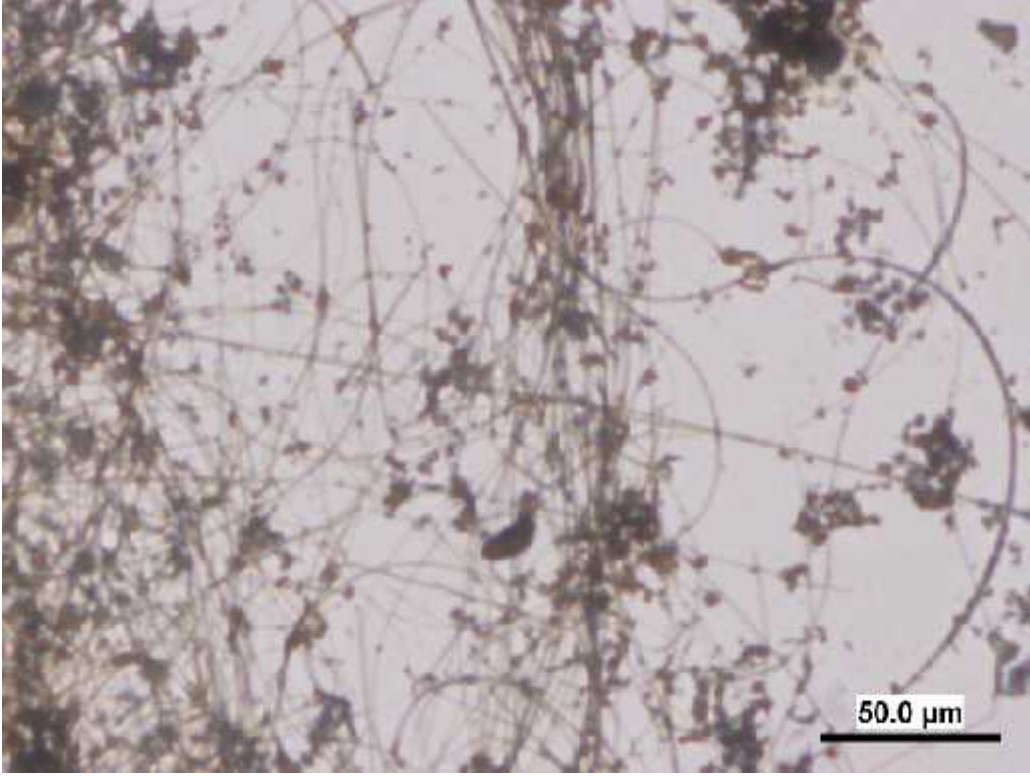
ekil 7.5. Gümü nitratın sülfanilik asit varlı ında ferrosen ile katı fazda indirgenmesi ve suda çözünməsi sonucu meydana gelen nano gümü partiküllerinin TEM görüntüsü

Nano gümü partiküllerinin oksalik asit ve etilen glikol varlı ında sulu fazda büyümesi sonucu olu an üçgen, pentagon ve hegzagon yapılı mikro plakalar ekindeki gümü tek kristalleri ekil 7.6’de verilmi tir.

Benzer ekilde nano gümü ün sülfanilik asit ve etilen glikol varlı ında sulu fazda büyümesi sonucu olu an uzun tel ekindeki gümü mikro fiberler ekil 7.7’da gösterilmi tir.



ekil 7.6. Nano gümü ün oksalik asit ve etilen glikol varlı ında sulu fazda büyümesi sonucu olu an üçgen, pentagon ve hegzagon yapıli mikro plakalar ekindeki gümü tek kristalleri



ekil 7.7. Nano gümü ün sulfanilic asit ve etilen glikol varlı ında sulu fazda büyümesi sonucu olu an uzun tel ekindeki gümü mikro fiberler

### 7.3. Gümü Fosfat

$Ag_3PO_4$ , gümü nitrat ve  $(NH_4)_2HPO_4$  çözeltilerinin karı tırılması ile elde edilmektedir. Yakla ık 0.1 g gümü nitrat ve 0.2 g  $(NH_4)_2HPO_4$  sulu çözltileri karı tırıldı ında açık sarı renkli ince bir toz halinde gümü fosfat çökmektedir. Çökelti bol suyla yıkanıp oda sıcaklı ında kurutulmu tur.

### 7.4. Gümü Oksalat Kristallerinin Polimorfik Analizi

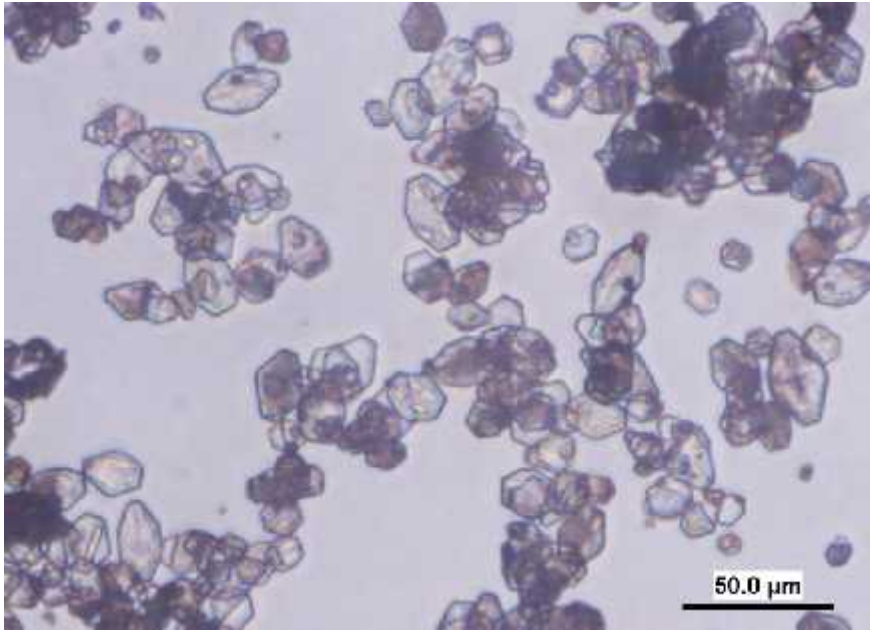
Hazırlanan gümü oksalat kristallerinin farklı renk ve ekiller göstermesi nedeniyle detaylı analizler ile farklılı ın ortaya konulması gerekmektedir. A a ıdaki teknikler:

1. Optik mikroskop analizleri,
2. X-ı nları toz difraksiyon analizleri,
3. FE-SEM ve EDS analizleri,
4. TEM analizleri,

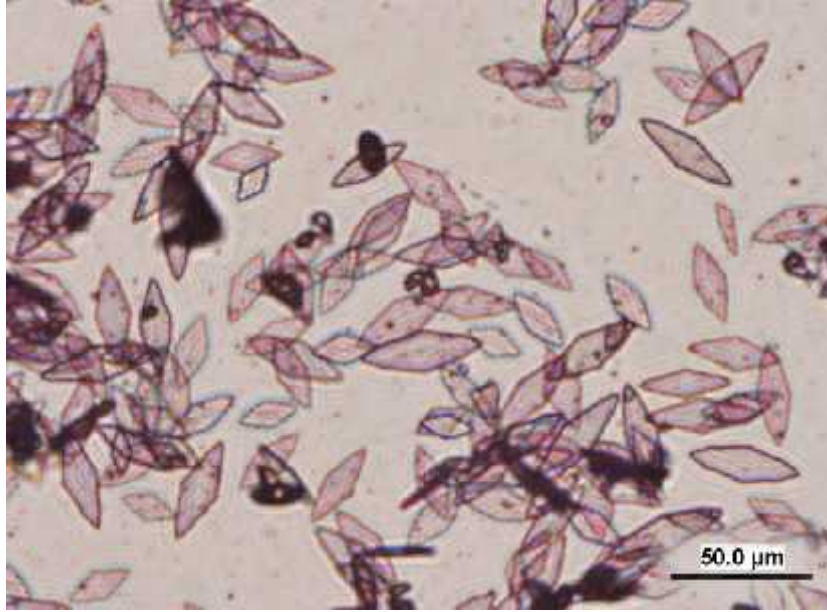
5. FT-IR analizleri, kullanılarak kimyasal yapı analizleri incelenmiştir.

#### 7.4.1. Optik mikroskop analizleri

Sulu fazda hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin görüntüsü ekil 7.8’de verilmiştir. Sulu fazda nano gümüş varlığında hazırlanan pembe mor gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin görüntüsü ekil 7.9’da verilmiştir.



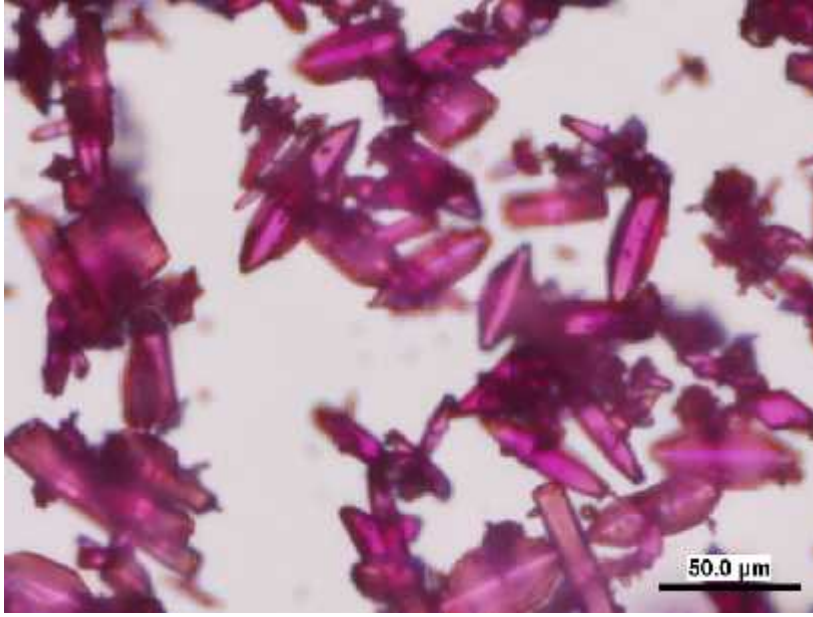
ekil 7.8. Sulu fazda hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin morfolojisi



ekil 7.9. Sulu fazda nano gümü varlı ında hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin morfolojisi

Etilen glikol ile nano gümü varlı ında hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin morfolojisi ekil 7.10'da gösterilmi tir. Kristallerin biraz daha büyük ve ekil olarak da farklı oldu u görülmektedir.





ekil 7.10. Etilen glikol ile nano gümüş varlığında hazırlanan pembe mor gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin morfolojisi

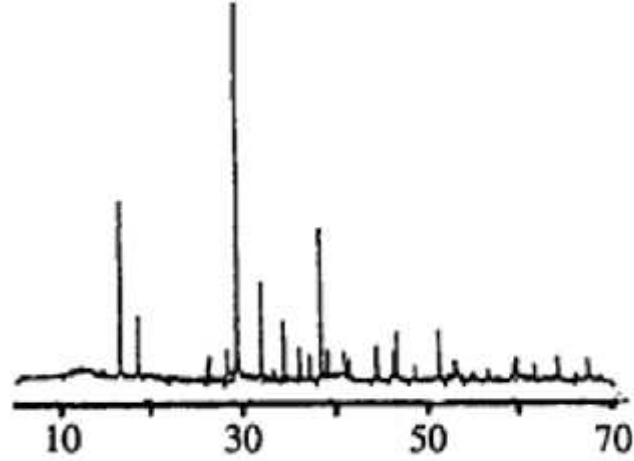
Sulu fazda nano gümüş varlığında hazırlanan pembe mor gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin UV ışık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümüşle bozunması sonrası görülen morfolojik yapılar ekil 7.11’de verilmiştir.



ekil 7.11. Sulu fazda nano gümüş varlığında hazırlanan pembe mor gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin UV ışık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümüşle bozunması sonrası görülen morfolojik yapılar

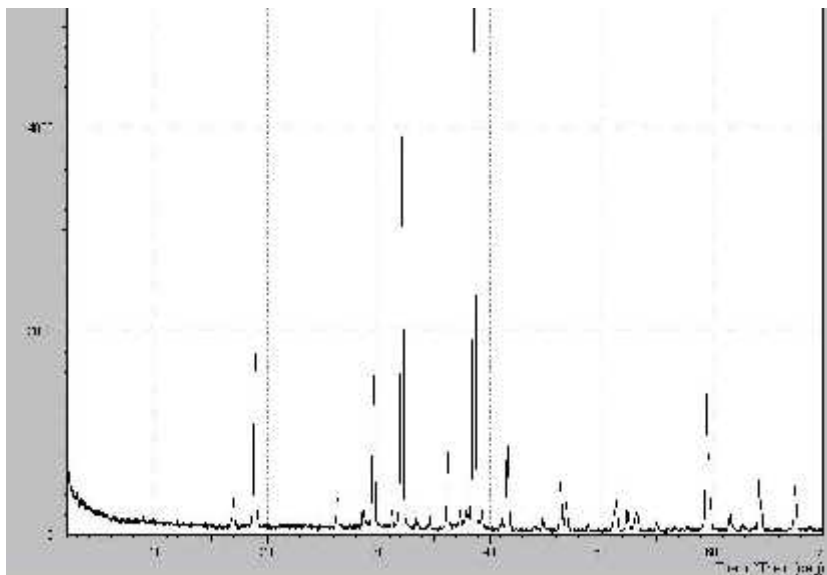
### 7.4.2. X-ı ınları toz difraksiyon analizleri

Literatüre göre beyaz gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin X-ı ınları toz difraksiyon sinyalleri ekil 7.12’de verilmi tir.

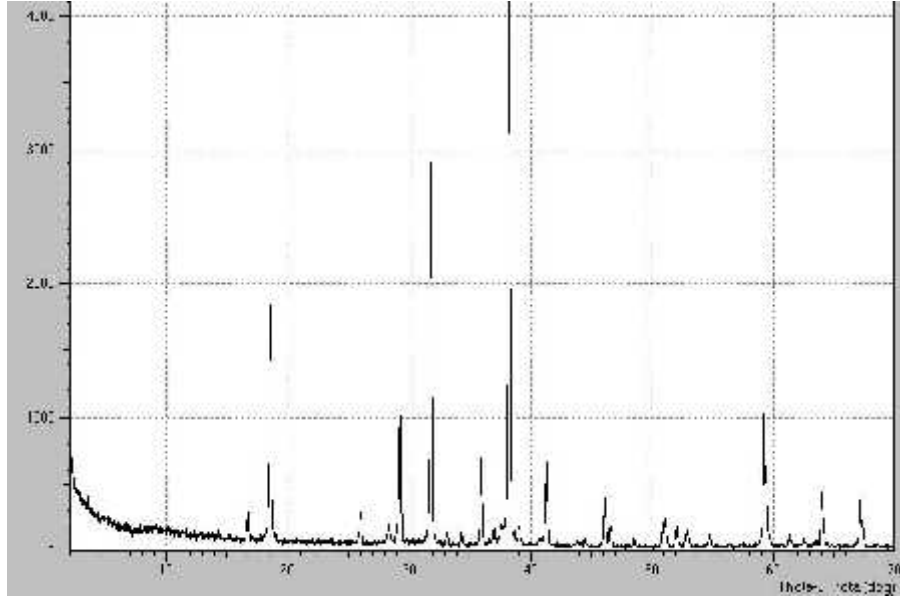


ekil 7.12. Literatürde gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ )’ın X-ı ınları toz difraksiyon sinyalleri [31]

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$  numunesinin ıl i lem öncesi ve sonrasında olu an  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP-nano}$  Ag kristallerinin x-ı ınları difraksiyon sinyalleri sırasıyla ekil 7.13 ve ekil 7.14’de verilmi tir.



ekil 7.13. Pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ )’ın X-ı ınları toz difraksiyon sinyalleri

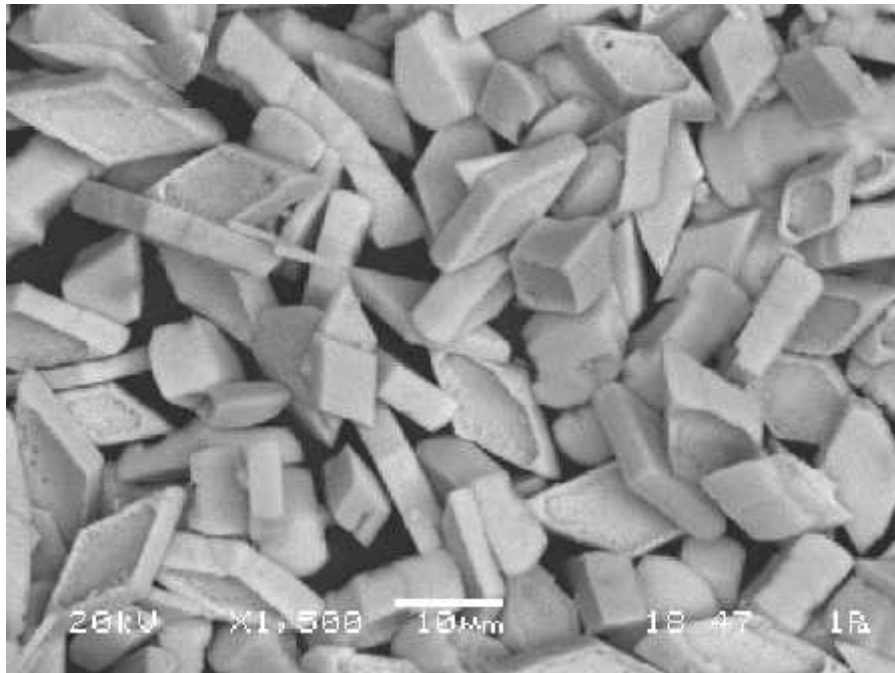
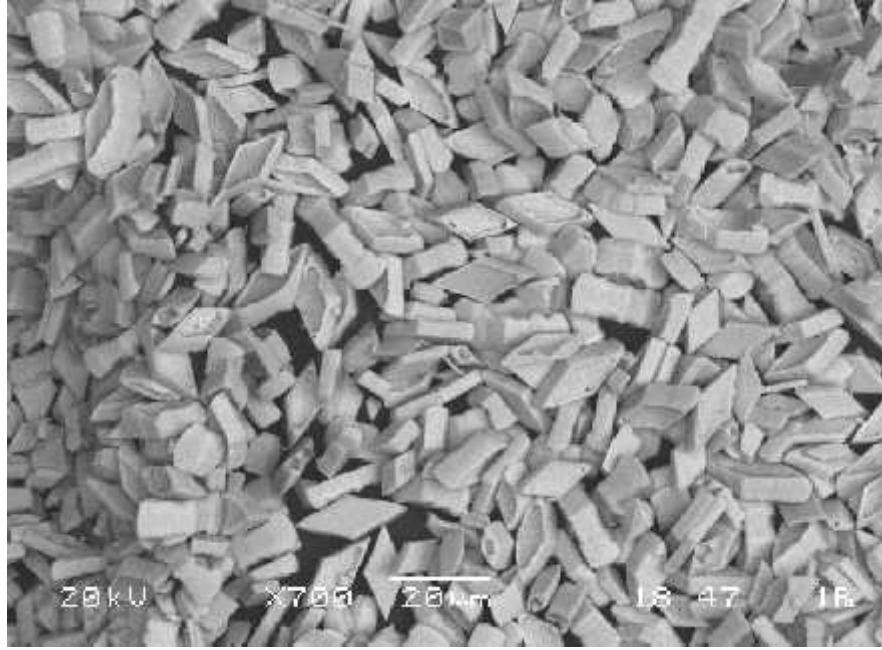


ekil 7.14. Pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ )'ın UV ışınları (254 nm) ile yüzeylerinin metalik nano gümü e indirgenmesi sonucu oluşan yüzeyin X-ışınları toz difraksiyon sinyalleri

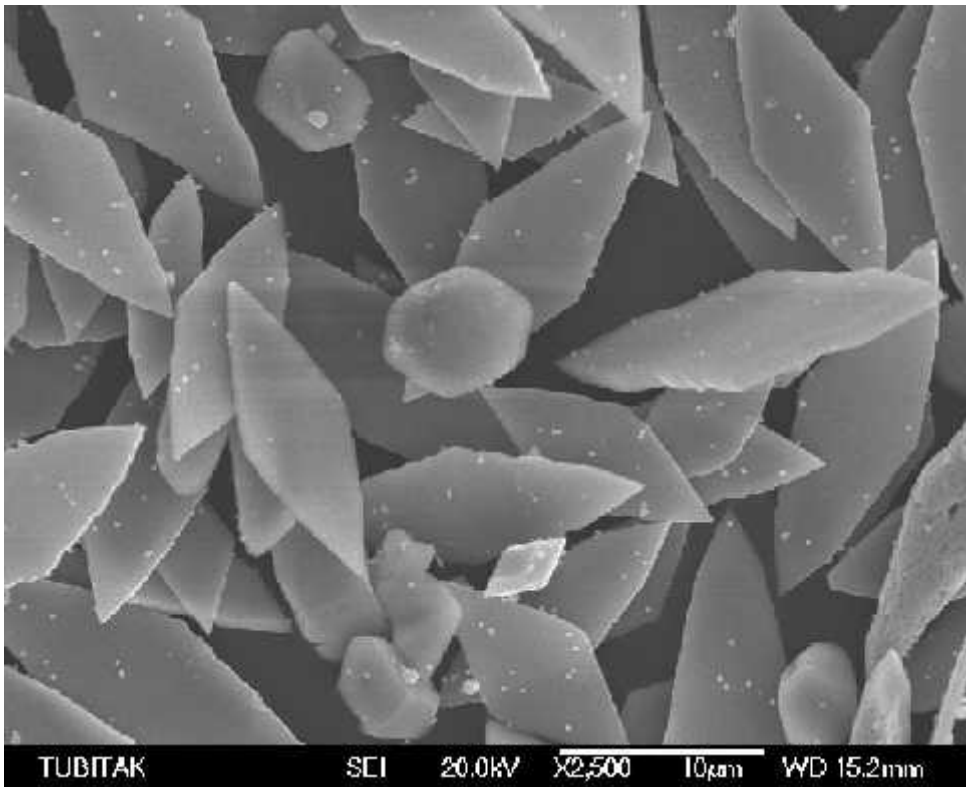
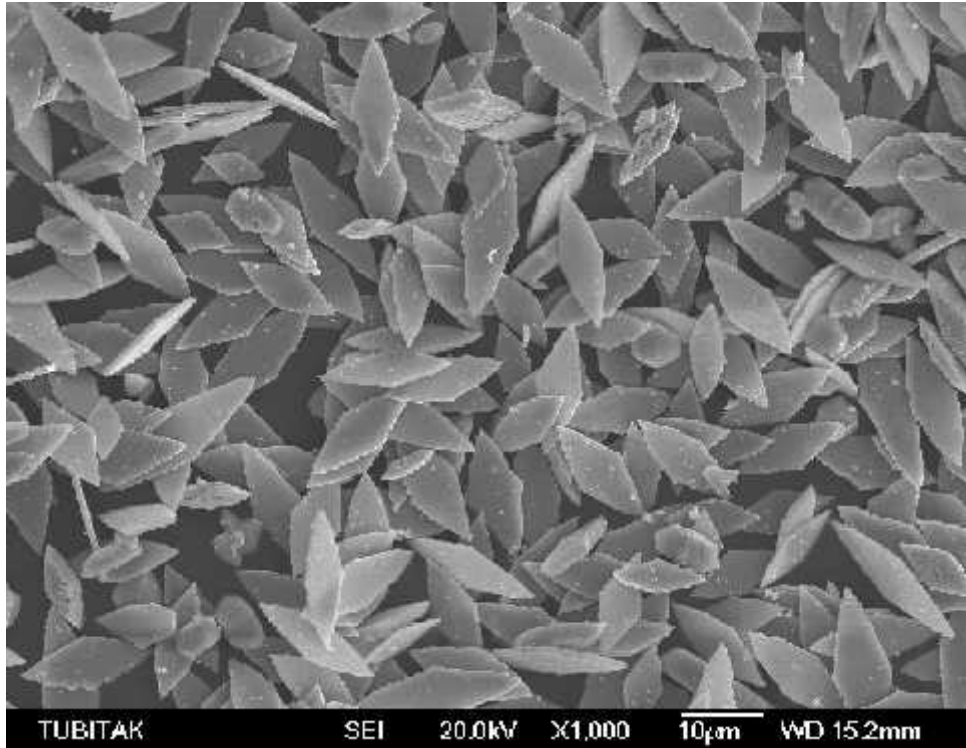
### 7.4.3. FE-SEM analizleri

Sulu fazda nano gümü varlığında 20 °C'de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin SEM görüntüsü ekil 7.15'de verilmiştir. Su-etanol fazında nano gümü varlığında 60 °C'de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin SEM görüntüsü ise ekil 7.16'da gösterilmiştir.



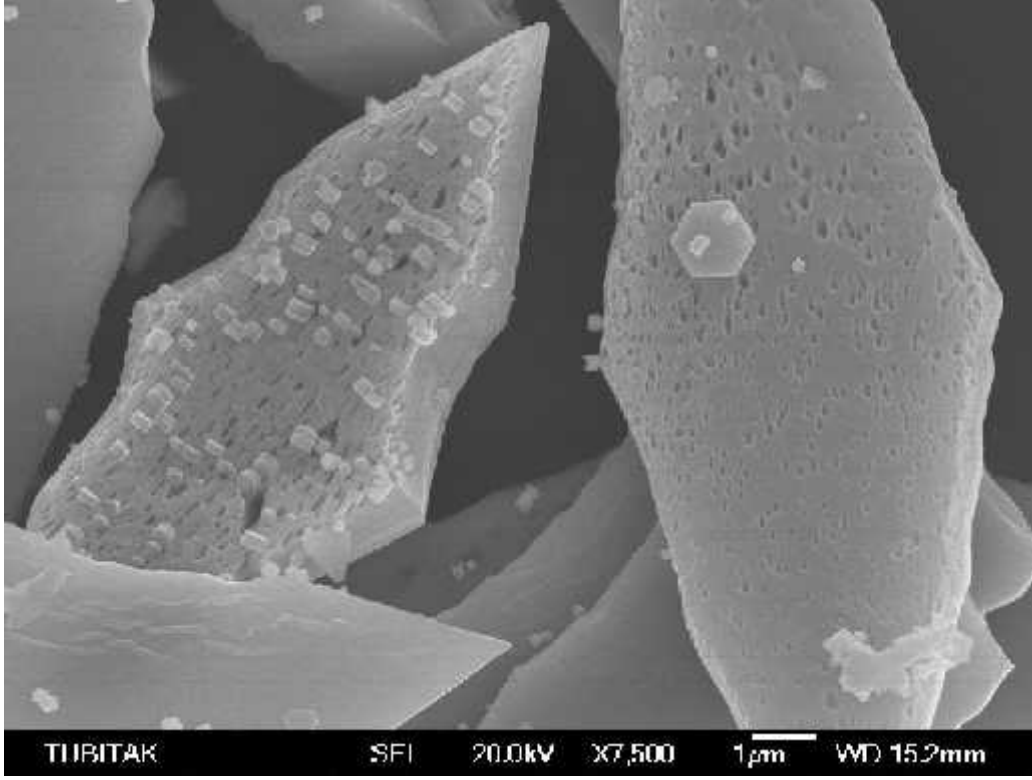


ekil 7.15. Sulu fazda nano gümü varlı ında  $20\ ^\circ\text{C}$ 'de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin SEM görüntüsü



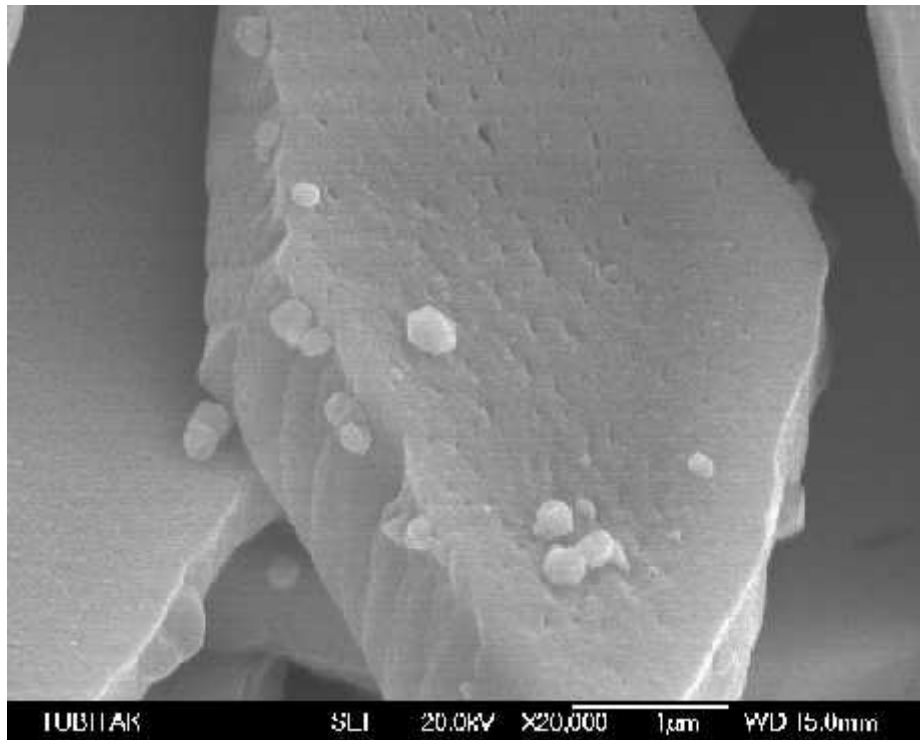
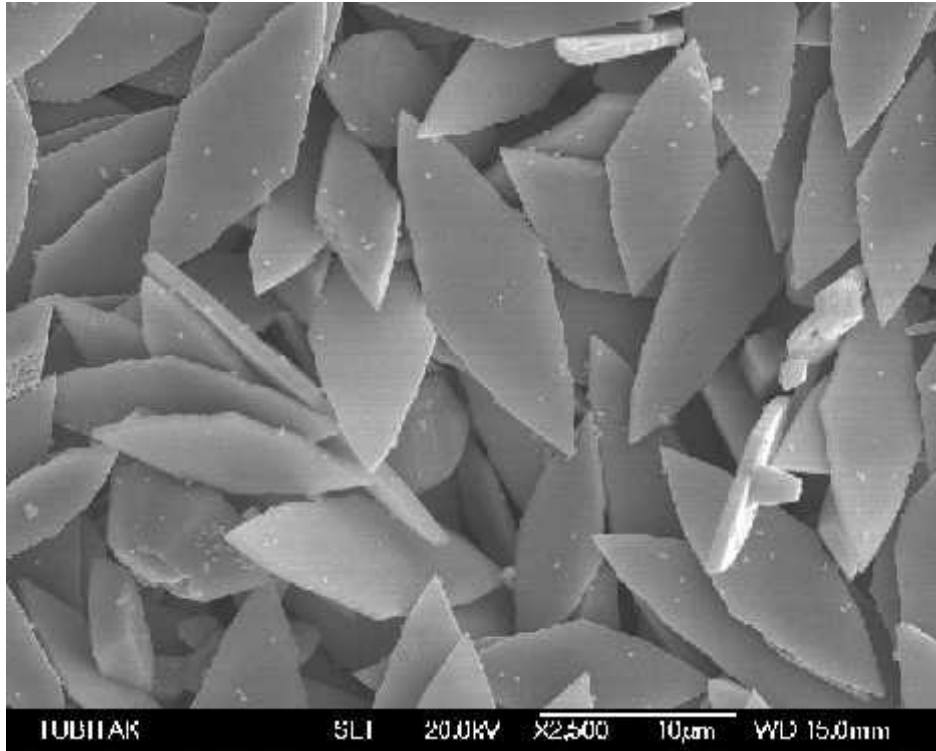
ekil 7.16. Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C’de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin SEM görüntüsü

Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C’de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin yüzey bo lukları ve bo luklara yerle en nano gümü lerin SEM görüntüsü ekil 7.17’de gösterilmi tir.

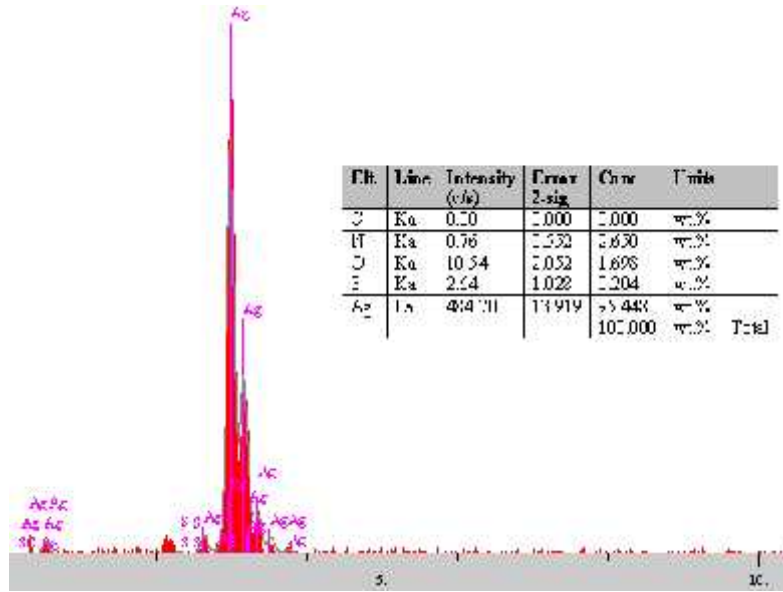


ekil 7.17. Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C’de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin yüzey bo lukları ve bo luklara yerle en nano gümü lerin SEM görüntüsü

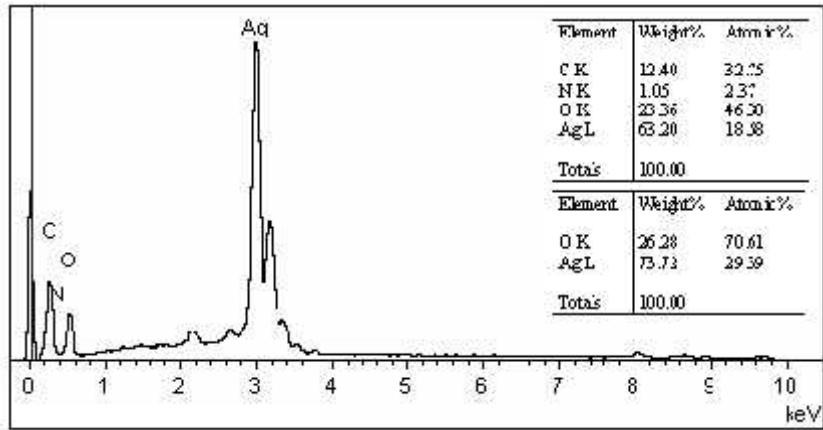
Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C’de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin UV ı ık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrası SEM görüntüsü ekil 7.18’de verilmi tir. SEM-EDS analiz sonuçları ise ekil 7.19’de gösterilmi tir.



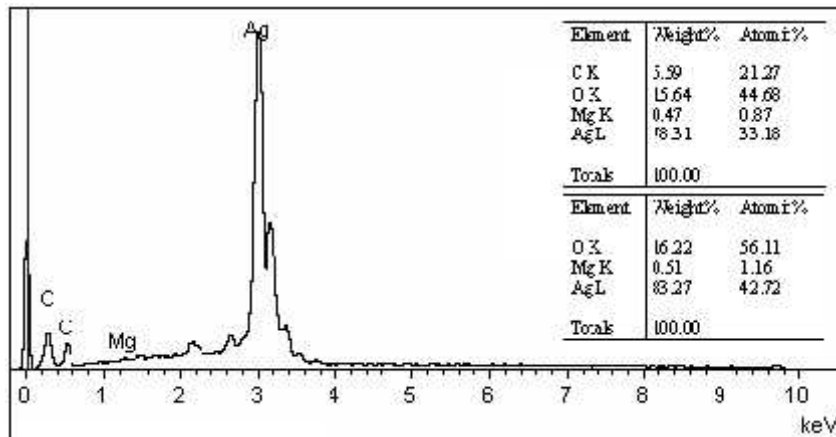
ekil 7.18. Su-etanol fazında nano gümü varlı nda 60 °C’de hazırlanan pembe mor gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin UV ı ık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrası SEM görüntüsü



(a)



(b)

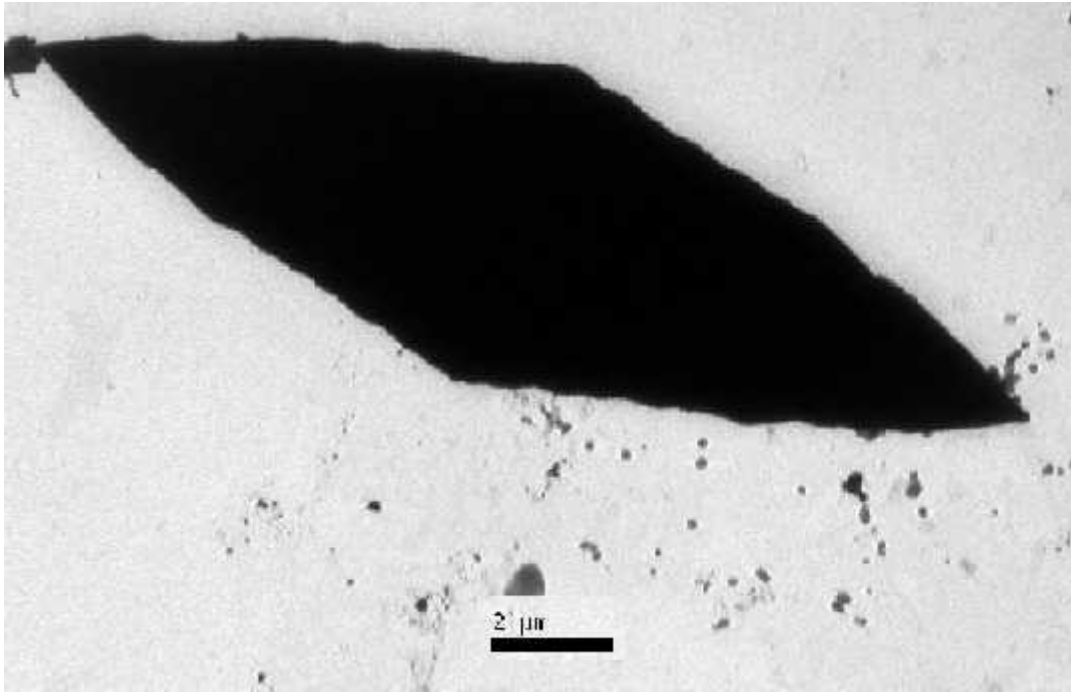


(c)

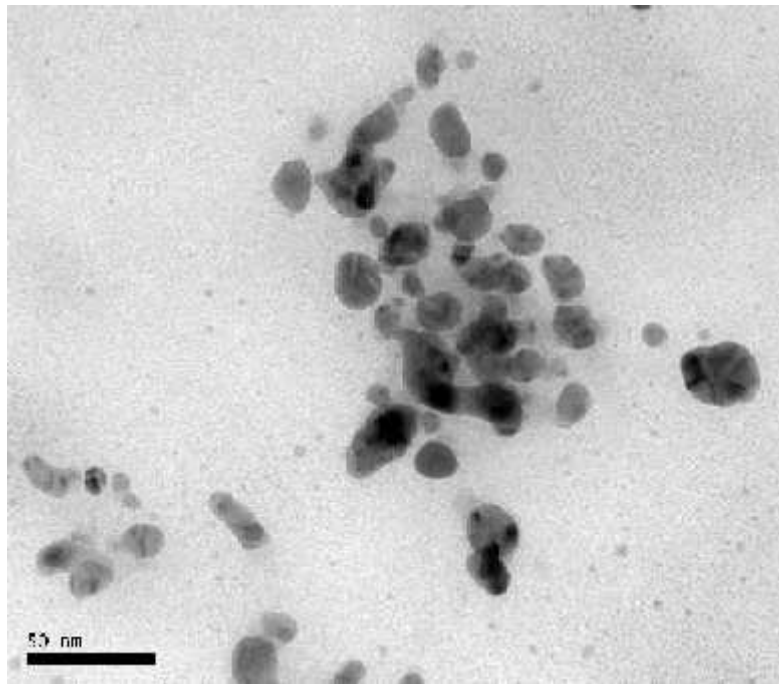
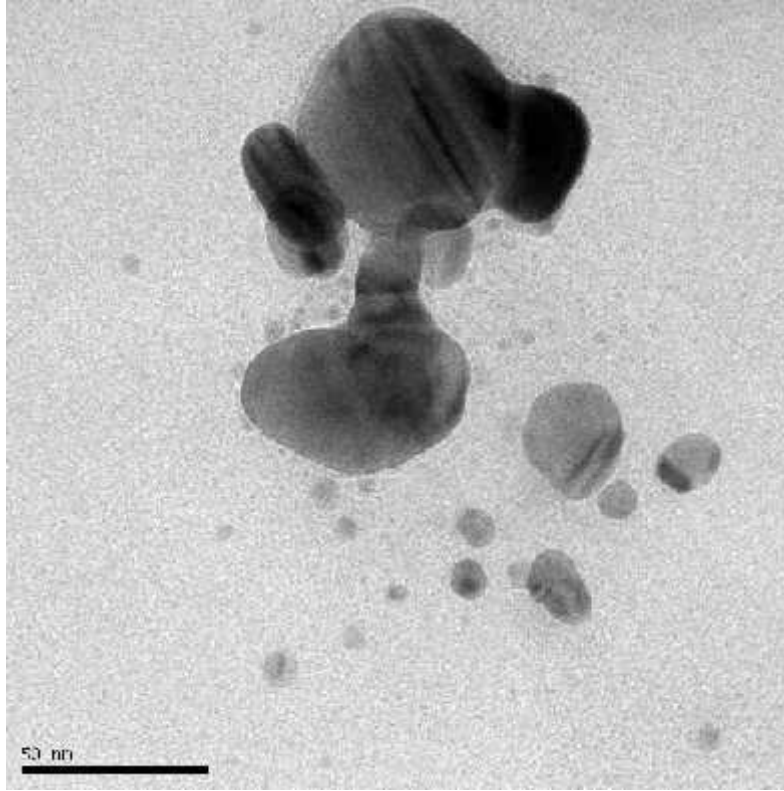
ekil 7.19. a) Su fazında, b) etanol-su fazında 60 °C'de hazırlanan pembe gümü oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -PP) ve c) aynı kristallerin UV ışık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümüşle bozunması sonrası SEM-EDS analiz sonuçları

#### 7.4.4. TEM analizleri

Su-etanol fazında nano gümüş varlığında 60 °C'de hazırlanan pembe mor gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin UV ışık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümüşle bozunması sonrası TEM görüntüsü ekil 7.20 ve ekil 7.21'de verilmiştir.



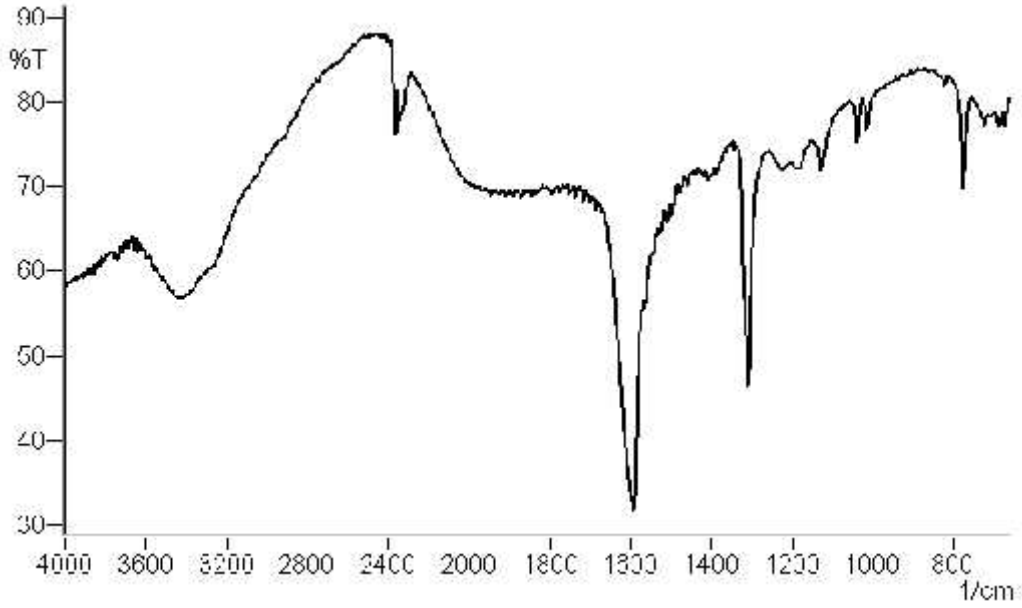
ekil 7.20. Su-etanol fazında nano gümüş varlığında 60 °C'de hazırlanan pembe mor gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin UV ışık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümüşle bozunması sonrasında elde edilen TEM görüntüsü



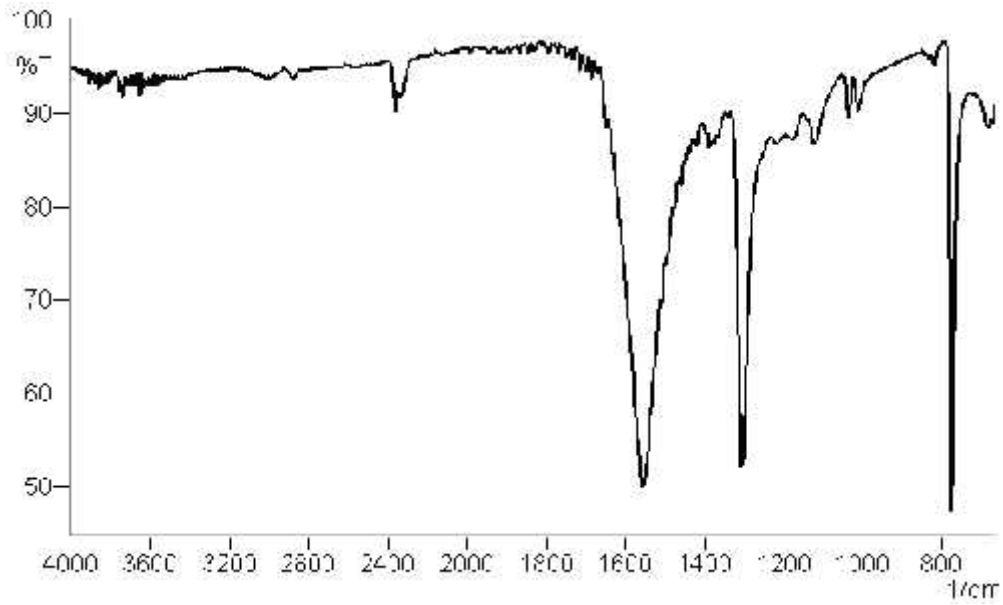
ekil 7.21. Su-etanol fazında nano gümü varlı ında 60 °C’de hazırlanan pembe gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin UV ı ık (254 nm) altında 30 dakika süreyle yüzeylerinin nano gümü e bozunması sonrasında olu an nano gümü lerin TEM görüntüleri

### 7.3.5. FT-IR analizleri

Su fazında nano gümü varlı ında hazırlanan pembe gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin FT-IR analiz görüntüleri ekil 7.22'de verilmi tir. Su fazında hazırlanan beyaz gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -BP) kristallerinin FT-IR analiz görüntüleri ise ekil 7.23'de verilmi tir.



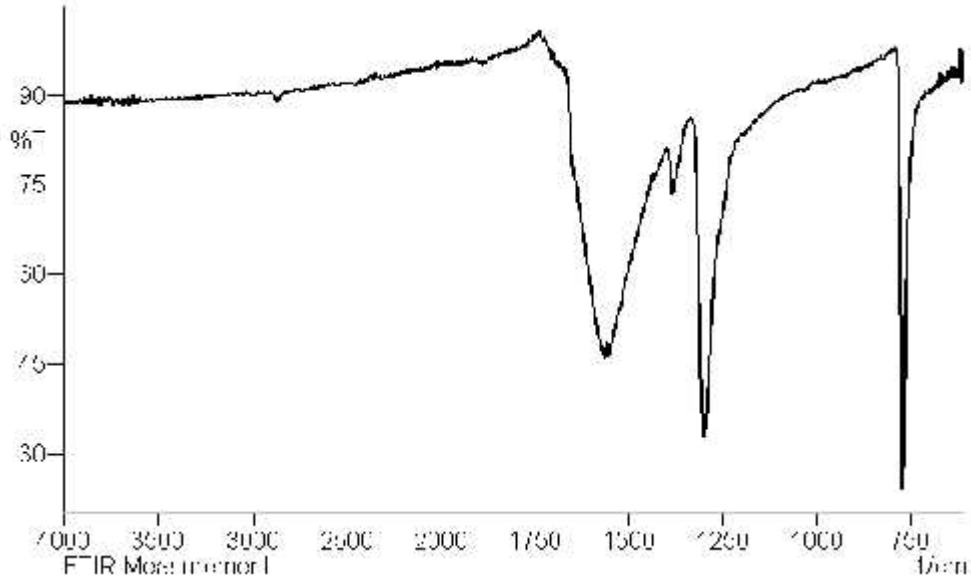
(a)



(b)

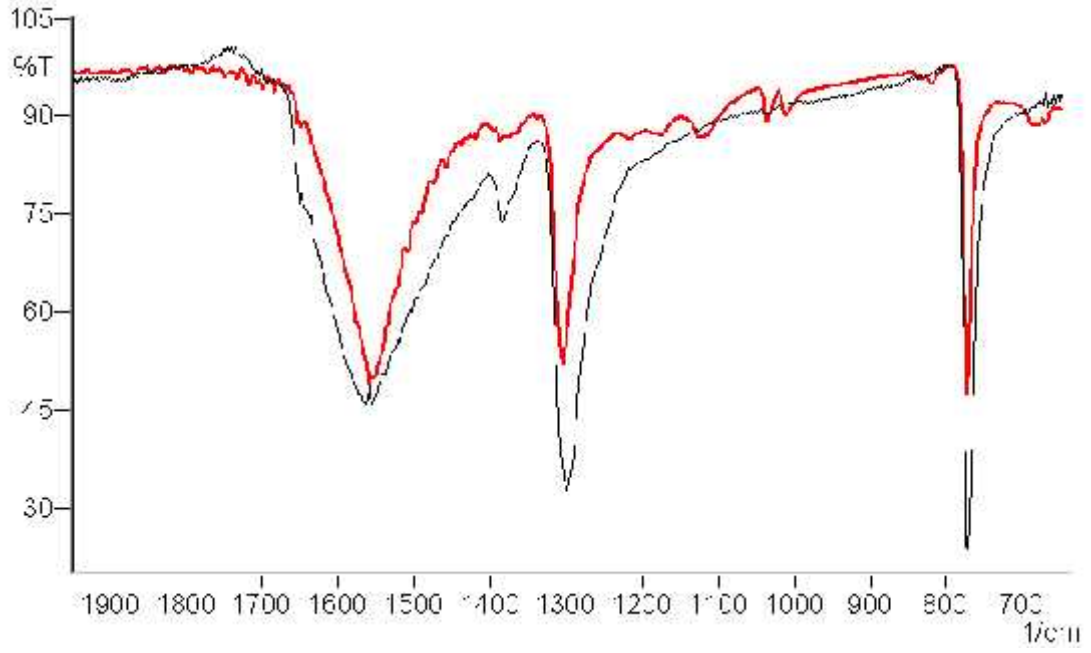
ekil 7.22. Su fazında nano gümü varlı ında hazırlanan pembe gümü oksalat ( $Ag_2C_2O_4$ -PP) kristallerinin FT-IR spektrumu a) KBr disk halinde ve b) ATR yöntemine göre



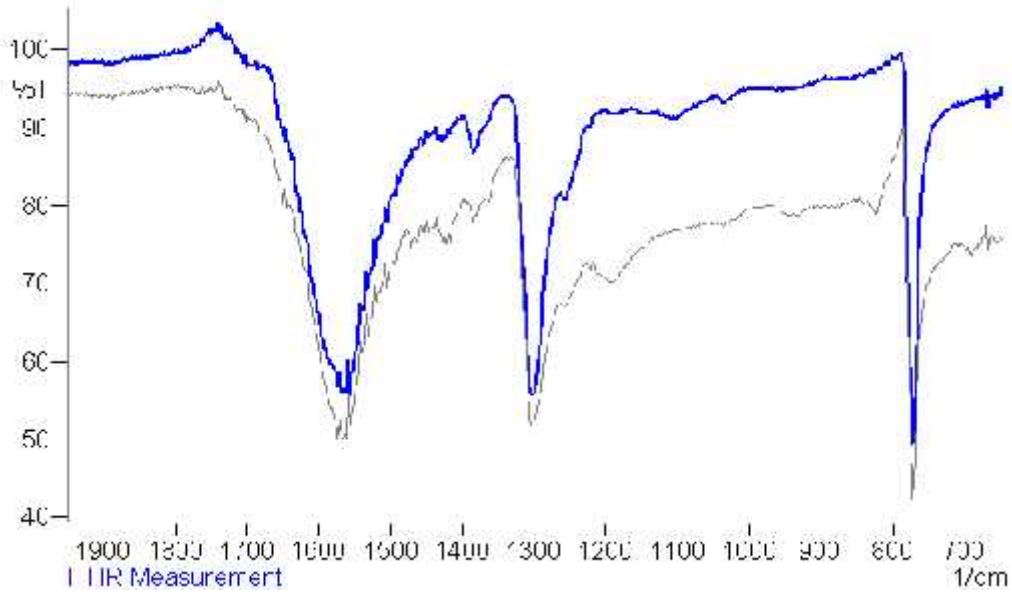


ekil 7.23. Su fazında hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin ATR yöntemine göre FT-IR spektrumu

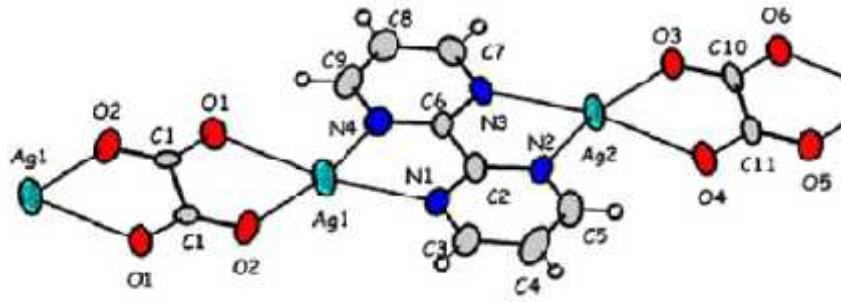
Nano gümüş varlığına hazırlanan pembe gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) ve beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin FT-IR analiz görüntüleri ekil 7.24'de kıyaslanmıştır. PEG ve PVP gibi polimerler varlığına hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin FT-IR analizleri ise ekil 7.25'de verilmiştir. Literatürde verilen tipik yapıları ise ekil 7.26'da verilmiştir.



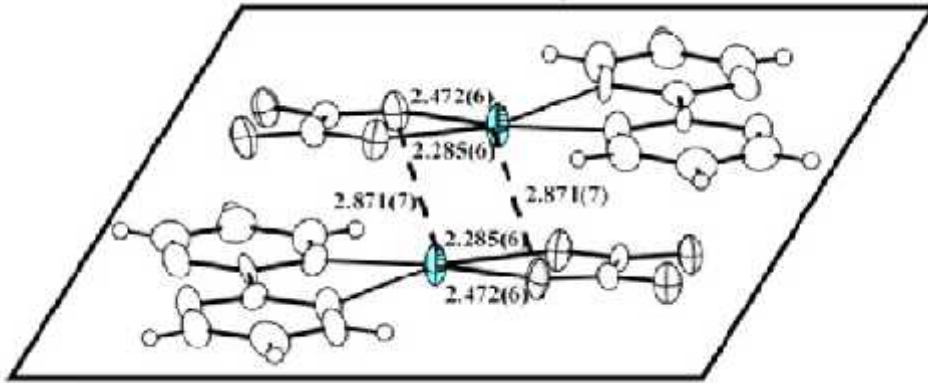
ekil 7.24. Su fazında hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) ve pembe gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-PP}$ ) kristallerinin ATR yöntemine göre FT-IR spektrumları



ekil 7.25. Su fazında hazırlanan beyaz gümüş oksalat ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-BP}$ ) kristallerinin ATR yöntemine göre FT-IR spektrumları a) mavi-PEG ile hazırlanan ve b) gri-PVP ile hazırlanan



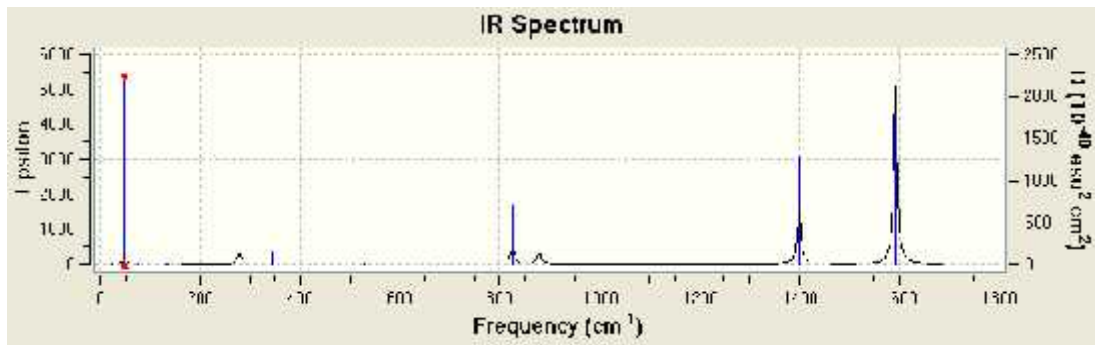
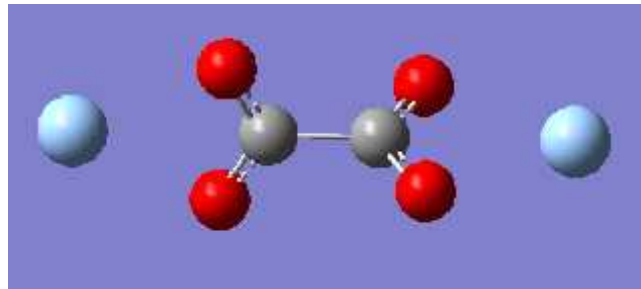
(a)



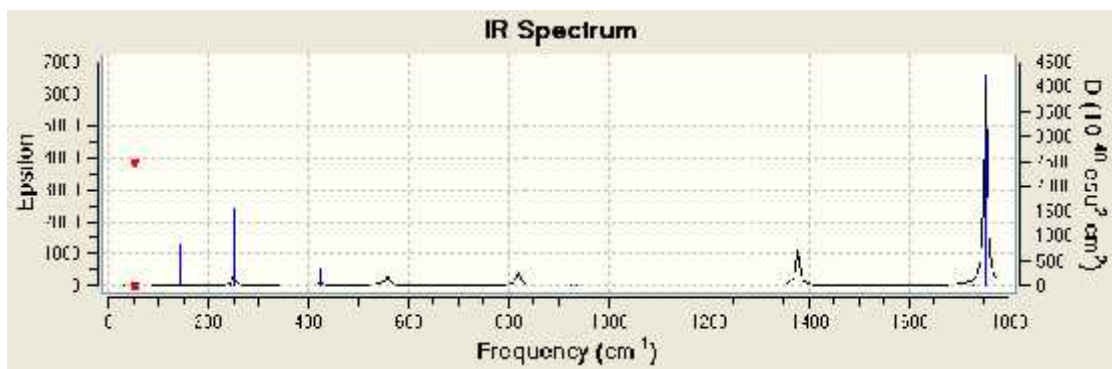
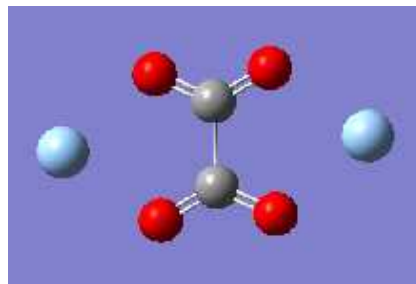
(b)

ekil 7.26. Literatürde verilen bazı gümüş oksalat bağı yapıları: a) düzlemsel ve b) düzlemlerarası Görüntü [32]

## 7.4. Moleküler Modellemeler

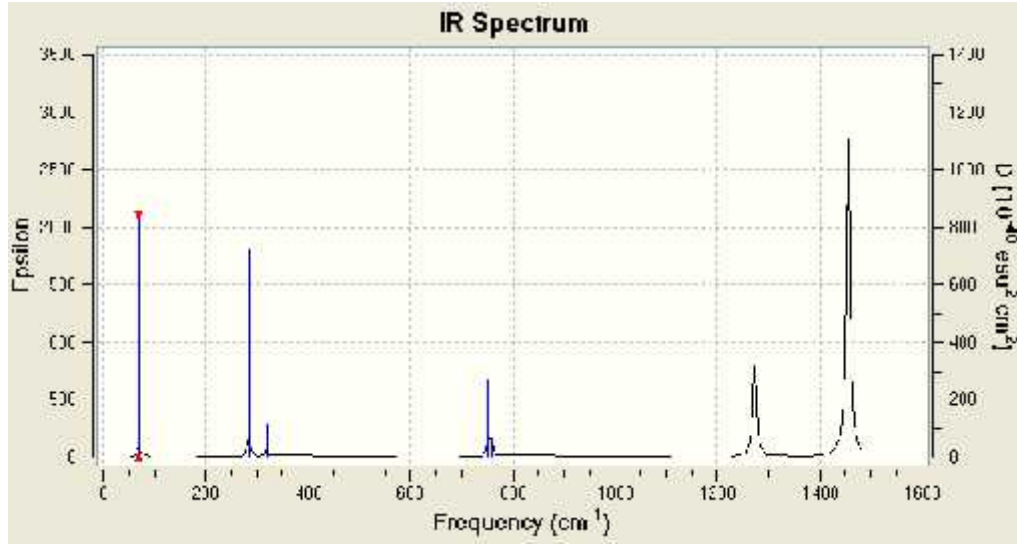
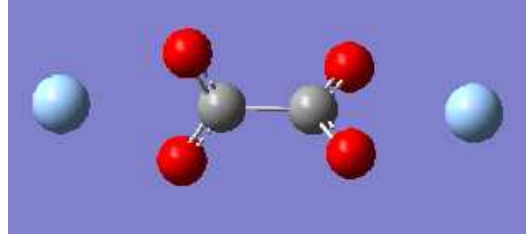


(a)

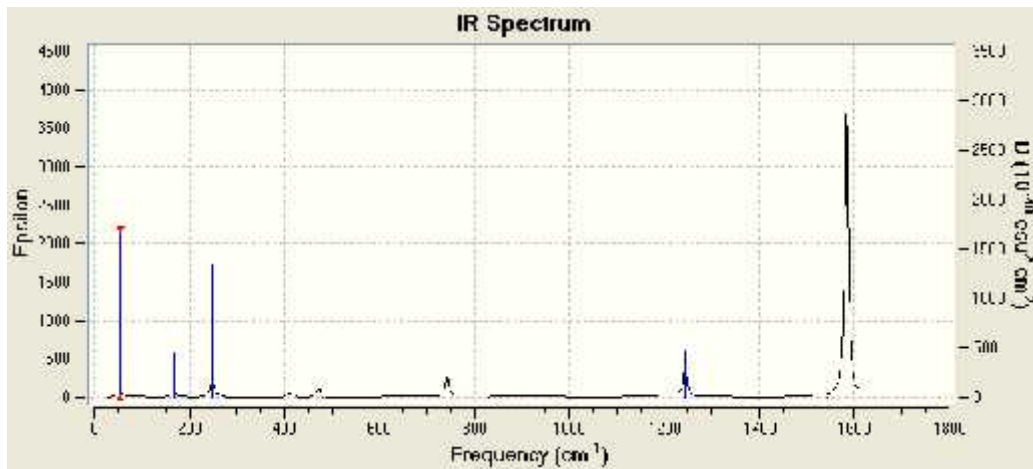
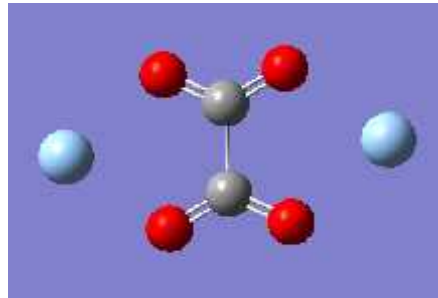


(b)

ekil 7.27. (a) HF yöntemi ile hesaplanmış Model-1, (b) HF yöntemi ile hesaplanmış Model-2 için IR spektrumları



(a)



(b)

ekil 7.28. (a) DFT ile hesaplanmış Model-1, (b) DFT ile hesaplanmış Model-2 için IR spektrumları

Gaussian HF ve DFT yöntemi ile Model-1 ve Model-2 için hesaplanmış IR spektrumları sırasıyla ekil 7.27 ve ekil 7.28'de verilmiştir. Hesaplamalarda her iki yöntemde de Lan2DZ temel seti kullanılmıştır. Bu çalışmada Gaussian 09 paket programı ile yapılmıştır.

## **BÖLÜM 8. TARTI MA ve ÖNER LER**

Bu çalı mada nanoteknolojinin günümüzdeki durumu, farklı ülkelerde yapılan nanoteknolojik çalı malar, nano gümü katkılı malzemeler ile ilgili yapılan literatür ara tırmasında nano gümü içeren malzemeler ve fotokatalitik aktiviteleri hakkında bilgi edinilmi tir. Nano gümü lerin hazırlanma a amasında gümü kolloidlerinin farklı sıcaklıklardaki ekilleri gözlemlenmi tir. Gümü oksalat kristallerinin yüzeyinde da ılmı olan gümü nano partiküllerinin UV ı ık etkisine maruz bırakıldıktan sonra taramalı elektron mikroskopisindeki foto rafları incelenmi tir.

Nanoteknojinin bununla birlikte nanomalzemelerin her geçen gün artan avantajları ile endüstride her alanda kullanım imkanına sahip olacakları dü ünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] ÖZBAY, E., Türkiye’de Bir İlk Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Kimya Sanayi Dergisi, 2006, 39(225): 8.
- [2] BOZKAYA, Y., , “Nanoteknoloji”, Anadolu Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Birimi Nanoteknoloji Bilim Dalı, 2005.
- [3] DOĞAN, M., Nano Teknoloji ve Uygulamaları Kimya ile İlgili kisi, Kimya Sanayi Dergisi, 2006, 39(225): 12-13.
- [4] KÖKSAL, S., Nanokompozit malzemeler, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 2007
- [5] Nanoteknoloji Strateji Grubu, TÜBİTAK Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, Ankara, Ağustos 2004.
- [6] ERGUN, C., TRABZON, L., YILMAZ, İ., GÜLMEZ, T., ERYÜREK, B., Nano faz malzemelerin özellikleri ve uygulamaları. 10. Denizli Malzeme Sempozyumu ve Sergisi, Denizli, 14–15–16 Nisan 2004.
- [7] BARTIK, K., Nano ölçekte tala kaldırmanın simülasyonu. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [8] VURAL, S., Nanometrik boyuttaki metal oksit sollarının oluşumları, yapısal kontrolü ve fizikokimyasal özelliklerinin araştırılması, Y.Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, sf. 11-12, 2007.
- [9] ORAL, A., “Taramalı Uç Mikroskobu: Atomlardan Manyetik Girdaplara Görüntüleme”, Bilim ve Teknik, Ağustos 2005.
- [10] ÇIRACI, S., ÖZBAY, E., GÜLSEREN, O., Türkiye’de Nano Teknoloji, Bilim ve Teknik, Ağustos 2005.
- [11] SHIN, Y., LEE, D., LEE, K., AHN, K.H., KIM, B., Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14:515-519, 2008.
- [12] POPA, M., PRADELL, T., CRESPO, D., MORENO, J., Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 303:184-190, 2007.



- [13] BAKAR, N.H.H., SMA L, J., BAKAR, M., Synthesis and characterization of silver nanoparticles in natural rubber, *Materials Chemistry and Physics*, 104:276-283, 2006.
- [14] ZHENG, J., YU, H., L , X., ZHANG, S., Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nano-structured thin film with a silver hierarchical configuration, *Applied Surface Science*, 254:1630-1635, 2007.
- [15] KHANNA, P.K., SINGH, N., KULKARNI, D., DESHMUKH, S., CHARAN, S., ADHYAPAK, P.V., Water based simple synthesis of re-dispersible silver nano-particles, *Materials Letters*, 61:3366-3370, 2006.
- [16] LEE, W.J., RAMASAMY, E., LEE, D., SONG, J.S., Glass frit overcoated silver grid lines for nano-crystalline dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 183:133-137, 2006.
- [17] PARK, K., SEO, D., LEE, J., Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 313-314:351-354, 2007.
- [18] SOBANA, N., MURUGANADHAMI, M., SWAMINATHAN, M., Nano Ag particles doped TiO<sub>2</sub> for efficient photodegradation of direct azo dyes, *Journal of Molecular Catalysis*, 258:124-132, 2006.
- [19] CHANG, J., JANG, E., SOHN, B., HWANG, S., CHOY, J., High-Tc superconducting thin film from bismuth cuprate nano-colloids. *Thin Solid Films*, 495:78-81, 2006.
- [20] <http://www.eminetekin.com/content/view/125/78/> Eri im Tarihi: 17.07.2010
- [21] ÜREYEN, M.E., ÇAVDAR, A., KOPARAL , A.S, DO AN, A., Yeni geli tirilen gümü katkılı antimikrobiyal tekstil kimyasalı ve bu kimyasal ile i lem görmü kuma ların antibakteriyel performansları, *TMMOB Tekstil Mühendisleri Odası Dergisi*, 69:25-31, 2007.
- [22] <http://www.elektrotekno.com/about3487.html/> Eri im Tarihi: 18.07.2010
- [23] [http://www.nanometer.ru/2008/06/04/nanochastici\\_53086.html/](http://www.nanometer.ru/2008/06/04/nanochastici_53086.html/) Eri imTarihi: 18.07.2010
- [24] ATGER, S., Antimicrobial silver nano-particles effective at low concentrations, *Materials*, 2005.
- [25] SARKAR, S., JANA, A.D., SAMANTA, S.K., MOSTAFA, G., Facile synthesis of silver nano particles with highly efficient anti-microbial property. *Polyhedron*, 26: 4419-4426, 2007.

- [26] OLGUN, U., TUNÇ, K., ÖZASLAN, V., Preparation of antimicrobial polycaprolactone-silica composite films with nanosilver rods and triclosan using roll-milling method, *Polymers Advanced Technologies*, DOI: 10.1002/pat.1524, 2009.
- [27] HO , A., Antimikrobiyal özellik gösteren yeni tür bileşiklerin polimer katkı maddesi olarak kullanılması ve aktivitelerinin tayini, Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [28] TOPLAN, H.Ö., İleri teknoloji seramik malzemeler, Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları.
- [29] OLGUN, U., Communication, 2011 ( Bu çalışmada kullanılan gümüş oksalat ve nano gümüş hazırlanmasında kullanılan yöntemler Yrd. Doç. Dr. U. Ursoy OLGUN tarafından geliştirilmiş olup her türlü ticari kullanım ve yayın hakkı saklıdır. Bu yüksek lisans çalışmasında bilimsel amaçlı olarak kullanılmıştır.
- [30] BOLDYREV, V.V., Thermal decomposition of silver oxalate, *Thermochimica Acta*, 388:63-90, 2002.
- [31] DON A, A. M., Synthesis, identification and thermal analysis of coprecipitates of silver-(cobalt, nickel, copper and zinc) oxalate, PII: S0277-5387, 00041-7, 1997.
- [32] PO NT LLART, F., HERSON, P., BOUBEKEUR, K., TRA N, C., Square-planar and trigonal prismatic silver(I) in bipyrimidine and oxalate bridged tetranuclear complexes and one-dimensional compounds: Synthesis and crystal structures, *norganica Chimica Acta*, 361:373-379, 2008.

## ÖZGEÇM

Zekerya Delice, 07.03.1976 tarihinde Sivas'ta do du. İlk, orta ve lise e itimini Sivas'ta tamamladı. 1997 yılında Sivas Kongre Lisesinden mezun oldu. 1998 yılında Eski ehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisli i bölümüne girdi. Bölümden, İngilizce hazırlık sınıfı dahil olmak üzere, 2003 yılında mezun oldu. 2004 yılında İstanbul'da özel bir irkette laboratuvar ve üretim sorumlusu olarak i hayatına başladı. 2005-2010 yılları arasında Sakarya Büyük ehir Belediyesi Su Kanalizasyon dairesi (SASK )'nde ilk yıl laboratuvar görevlisi daha sonraki yıllarda ise Güvenli i Uzmanı olarak görev yaptı. u anda Çorum l Çevre ve Orman Müdürlü ü'nde Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.