

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FONKSİYONEL NANO MALZEMELERİN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine ERDOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Uğursoy OLGUN

Haziran 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FONKSİYONEL NANO MALZEMELERİN SENTEZİ

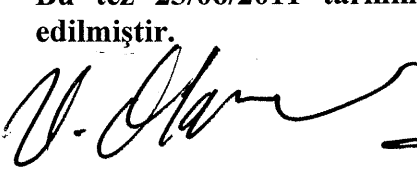
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine ERDOĞAN

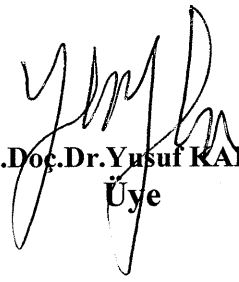
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 23/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd.Doç.Dr. Uğursoy OLGUN
Jüri Başkanı


Prof.Dr. Salih Zeki YILDIZ
Üye


Yrd.Doç.Dr. Yusuf KARAKUŞ
Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim hocam ve danışmanım sayın Yrd. Doç. Dr. Uğursoy OLGUN'a,

Yüksek lisans eğitimim sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanı sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında gösterdiği yakın ilgi ve desteklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a,

Ayrıca tez çalışmama sağladıkları katkılardan dolayı,

Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Fatih ÜSTEL'e,

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fizik Bölümü Öğretim Üyesi sayın Prof. Dr. Salih OKUR'a,

Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi sayın Doç. Dr. Hasan GÖÇMEZ'e,

TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezinde görevli sayın Dr. Özgür DUYGULU'ya,

Tezimin her aşamasında verdikleri maddi manevi destekleri ve gösterdikleri ilgilerinden dolayı aileme,

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
NANOTEKNOLOJİ.....	5
2.1. Giriş.....	5
2.2.Nanoteknoloji Uygulamaları.....	8
BÖLÜM 3.	
NANO MALZEMELER.....	15
3.1. Nano Malzemeler ve Özellikleri.....	15
3.2. Nano Metallerin Sentezi ve Özellikleri.....	25
3.2.1. Nano gümüş.....	25
3.2.2. Nano çinko.....	30
3.2.3. Nano alüminyum.....	31
3.2.4. Nano bakır.....	34
3.2.5. Nano altın.....	36
3.3. Nano Metal Oksitlerin Sentezi ve Özellikleri.....	39

3.3.1. Nano silika.....	39
3.3.2. Nano titanyum oksit.....	42
3.3.3. Nano çinko oksit.....	44
3.4. Nano Seramiklerin Sentezi ve Özellikleri.....	46
3.4.1. Nano zirkonyum diborür.....	46
3.4.2. Nano hidroksi apatit.....	50
BÖLÜM 4.	
NANO KOMPOZİTLER.....	53
4.1. Giriş.....	53
4.2. Metal Kompleksli Nano Kompozitler.....	55
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOD.....	64
5.1. Materyal.....	64
5.2. Nano Malzemelerin Hazırlanma Yöntemleri.....	64
5.2.1. Nano metallerin hazırlanması.....	64
5.2.2. Nano metal oksitlerin hazırlanması.....	67
5.2.3. Nano seramiklerin hazırlanması.....	68
5.2.4. Metal kompleksi nano kompozitlerin hazırlanması.....	69
5.3. Hazırlanan Nano Malzemelerin Karakterizasyonu.....	71
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR.....	72
6.1. Nano Metaller.....	72
6.1.1. Nano gümüş.....	72
6.1.2. Nano çinko.....	79
6.1.3. Nano alüminyum.....	83
6.1.4. Nano bakır.....	84
6.1.5. Nano altın.....	90
6.2. Nano Metal Oksitler.....	93
6.2.1. Nano silika.....	93

6.2.2. Nano titanyum oksit.....	95
6.2.3. Nano çinko oksit.....	95
6.3. Nano Seramikler.....	98
6.3.1. Nano zirkonyum diborür.....	98
6.3.2 Nano hidroksi apatit.....	101
6.4. Metal Kompleksli Nano Kompozitler	102
6.4.1. Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel.....	102
6.4.2. Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile ftalosiyanın sentezi....	108
6.4.3. Fonksiyonel nano altın hazırlanması ve ftalosiyanın sentezi...	111
6.4.4. Poli(2-etil-2-oksozolin)nanogümüş-hidroksiapatit kompoziti.	119
6.4.5. Nano Prusya mavisi.....	121
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	123
KAYNAKLAR.....	126
ÖZGEÇMİŞ.....	132

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AgNO ₃	: Gümüş nitrat
°C	: Derece santigrat
CHEM-FET	: Kimyasal Alan Etkili Transistör
CRT	: Katot ışın tüpü
CVD	: Kimyasal buhar depolama
DHBA	: Dihidroksi benzaldehit
DNA	: Deoksiribonükleik asit
EDS (EDX)	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
eV	: elektronvolt
FET	: Alan etkili transistor
FSP	: Ateş püskürtmeli piroliz
FT-IR	: Fourier transform infrared
GPa	: Gigapascal
gr	: Gram
HAP	: Hidroksiapatit
IBM	: Uluslararası İş Makineleri (International Business Machines)
ISFET	: İyon Seçici Alan Etkili Transistör
L	: litre
mg	: milligram
ml	: mililitre
MPc	: Metaloftalosiyanin
MS	: Milattan sonra
µm	: mikrometre
nm	: Nanometre
NR	: Doğal kauçuk

NRL	: Doğal kauçuk lateks
NSOM	: Yakın alan taramalı optik mikroskop
PB	: Prusya mavisi
PBG	: Fotonik band aralığı
Pc	: Ftalosiyenin
PDMS	: Poli (dimetilsilioksan)
PDDA	: Poli (diallidimetil amonyumklorid)
PEG	: Polietilen glikol
PEGMA	: Poli(etilen glikol) metakrilat
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu
PPG	: Poli(propilenglikol)
PVA	: Polivinil alkol
PVD	: Fiziksel Buhar Depolama
PVP	: Polivinilpiroliden
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMAD	: özünen metal atomları dağılımı
SPM	: Taramalı Prob Mikroskobu
STM	: Taramalı Tünel Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetilortosilikat
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
UV	: Ultraviyole bölge
VIS	: Görünür bölge
VTES	: Vinil trietoksi silan
XRD	: X ışını difraksiyonu
3D	: 3 boyut

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Nanoölçek abaküs. Çıkıntılar yaklaşık 1 nm genişliğindeki karbon-60 molekülleridir.....	6
Şekil 2.2.	Nanoteknolojide yukarıdan-aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımlarının şekille gösterimi.....	7
Şekil 2.3.	Metalik ve diğer kovalent bağların mekanokimyasal hareket ile parçalanması.....	8
Şekil 2.4.	Kolorimetrik sensördeki nanodotların DNA ya bağlanma ile bir araya gelmelerinin şematik gösterimi. Kümelenmiş dotlar, kümelenmemiş olana göre farklı renklere sahiptir.....	11
Şekil 2.5.	Tek duvarlı karbon nanotüp.....	12
Şekil 2.6.	Bir, iki ve üç boyutlu fotonik kristaller.....	14
Şekil 3.1.	Farklı kimyasal yapıları nanomalzemelerin sentezi. (a) bütün atomlar özdeş kimyasal bileşimdedir. (b) nanometre boyutlu kristallerin boş yüzeyleri çekirdekten farklı kimyasallık gösteren atomlar ile kaplıdır. (c) farklı kimyasal bileşimli nanometre boyutlu kristaller nanokompozit oluşumuyla sonuçlanmıştır.....	15
Şekil 3.2.	Farklı nanopartikül çeşitleri.....	16
Şekil 3.3.	Bazı organik moleküllerin boyutları.....	17
Şekil 3.4.	Çok fonksiyonlu nanopartiküller. Nanopartikül çekirdek ayrıca farklı bir nanopartikül veya bir boya ile de kaplanabilir.....	18
Şekil 3.5.	Çeşitli öğütme tipleri, a) planeter hadde, b) sürtünmeli aşındırma değirmeni, c,d) titreşimli değirmen.....	20
Şekil 3.6.	Roll-milling için kullanılan çift silindirik hadde.....	20
Şekil 3.7.	A (beyaz) ve B (taralı) karışımının mekanik alaşımlama sırasındaki toz dönüşüm aşamaları.....	21
Şekil 3.8.	Salisilik asit-formaldehit polimerizasyon reaksiyonu.....	21

Şekil 3.9.	Kalsiyum etrafında koordinasyon küresi.....	22
Şekil 3.10.	Süspansiyon içinde nanokristaller.....	22
Şekil 3.11.	Nano gümüş partiküllerinin X-ışını difraksiyon sinyalleri.....	23
Şekil 3.12.	Ag/SiO ₂ nanopartikülleri varlığında, 330 dk. 37 °C de, E. coli floresan değişimi.....	27
Şekil 3.13.	UV görünür bölge absorpsiyon Spektrumları: a) doğal kauçuk, b) çeşitli konstrasyonlardaki doğal kauçuk gümüş kompozitleri.....	28
Şekil 3.14.	NR-Ag Kompozit Filminin 90 Dakika Boyunca UV Işına Maruz Bırakıldıktan Sonraki XRD Spekturumu.....	28
Şekil 3.15.	Mikrodalga yöntemi ile hazırlanmış nanogümüş mikrotel örnekleri.....	29
Şekil 3.16.	Çubuk şekilli nano gümüş partiküllerinin TEM görüntüsü.....	30
Şekil 3.17.	Nano çinkonun SEM görüntüsü.....	30
Şekil 3.18.	a) Optimal ateşlenmiş nano çinko pilindeki, b) daha fazla ateşlenmiş nano çinko pilindeki Ag kristallerinin SEM görüntüleri.....	31
Şekil 3.19.	Öğütme süresi ile tozun ortalama boyut ve yüzey alanı ilişkisi.....	32
Şekil 3.20.	Alüminyum tozlarının 25 saat öğütme sonrasındaki görüntüsü.....	32
Şekil 3.21.	Alane katalitik bozunma reaksiyonu.....	33
Şekil 3.22.	H ₃ AlN[(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅] bozunmasından elde edilen Al nanopartiküllerinin SEM görüntüsü (C ₁₃ F ₂₇ COOH pasifleştirici ajanlı).....	33
Şekil 3.23.	Mikrodalga ısıtma altında mikrotel örneklerinin oluşumu.....	34
Şekil 3.24.	TEOS (tetraetilortosilikat) tan başlayarak SiO ₂ @Cu çekirdek-kabuk yapısının hazırlanış prosedürü.....	34
Şekil 3.25.	SiO ₂ @Cu kompozitlerinin TEM görüntüleri.....	35
Şekil 3.26.	SiO ₂ @Cu kompozitinin XRD difraksiyon sinyalleri.....	35
Şekil 3.27.	Altın nanopartikül kümelerinin XRD difraksiyon sinyalleri.....	37
Şekil 3.28.	C ₁₈ NH ₂ ile stabil altın kolloidi UV-vis absorpsiyon spektrumunu (λ_{\max} =511 nm).....	37

Şekil 3.29.	MR ile metalik nanopartiküllerin indirgenmesi için oluşturulan diol parçalarının oluşumu.....	38
Şekil 3.30.	SMAD metodu ile sulu Au kolloidlerinin sentezi.....	38
Şekil 3.31.	Silika nanopartikülleri üzerine UV-fotopolimerizasyon ile PEG veya PPG aşılama.....	40
Şekil 3.32.	a) PEG526 silika partikülleri, b) PPG silika partiküllerinin SEM görüntüleri.....	40
Şekil 3.33.	Kendiliğinden oluşum prosesinin şeması.....	41
Şekil 3.34.	NR/SiO ₂ nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri: a) ağırlıkça %1 SiO ₂ , b) %4 SiO ₂ ve c) %8.5 SiO ₂	41
Şekil 3.35.	Farklı miktarlarda MPS-Fe-Ag/NT içeren FCC' nin antibakteriyal aktivitesi.....	42
Şekil 3.36.	Fe-Ag/Nano TiO ₂ ve MPS-Fe-Ag/NanoTiO ₂ TEM görüntüleri.....	43
Şekil 3.37.	TiO ₂ filmleri üzerinde P3HT polimer ve TT1 boyanın absorpsiyon spektrumu.....	43
Şekil 3.38.	a) T0 SEM görüntüsü b) PT1 SEM görüntüsü c) PT2 SEM görüntüsü.....	44
Şekil 3.39.	ZnO partiküllerinin XRD difraksiyon sinyalleri.....	45
Şekil 3.40.	ZnO nanopartiküllerinin TEM görüntüsü.....	45
Şekil 3.41.	ZnO nanopartikülleri içeren ZnO/etanol nanokompozitinin absorpsiyonu.....	46
Şekil 3.42.	Örneğin farklı piroliz sıcaklıklarındaki XRD modeli. A-1700 °C, B-1600 °C, C-1500 °C, D-1400 °C, E-1300 °C.....	47
Şekil 3.43.	1500 °C de piroliz edilen, a) Co katalizörü eklendiğinde, b) Fe katalizörü eklendiğinde numunelerin SEM görüntüleri.....	47
Şekil 3.44.	ZrB ₂ ve ZrB ₂ -SiC kompozit örneklerinin 20 °C-1450 °C aralığındaki TGA analizi.....	48
Şekil 3.45.	a) ZrB ₂ , b) 70:30 ZrB ₂ -SiC, c) 50:50 ZrB ₂ -SiC SEM görüntüleri.....	49
Şekil 3.46.	ZrB ₂ nin 20-1627 °C aralığındaki yüksek sıcaklık XRD difraksiyon sinyalleri.....	49
Şekil 3.47.	HAP yapısının 001 düzlemindeki projeksiyonu.....	50

Şekil 3.48.	UV ışık altında a) HAP in fotokatalitik davranışı, b) Ag - TiO ₂ /HAP sisteminin bakteriye etkisini gösteren şekil.....	51
Şekil 3.49.	a) TiO ₂ , b) HAP, c) %5 TiO ₂ /HAP, d) Ag-TiO ₂ , e) %1 Ag/HAP, f) %5 Ag-TiO ₂ /HAP XRD difraksiyon sinyalleri.....	51
Şekil 3.50.	HAP in UV den önceki ve sonraki FTIR spektrumu.....	52
Şekil 3.51.	Ag/HAP TEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.1.	a) faz ayrımlı nanokompozit, b) arakatkılı nanokompozit, c) pullar halinde dökülmüş nanokompozit yapısı.....	54
Şekil 4.2.	Shiff baz - Cu metali kompleksi.....	55
Şekil 4.3.	SiO ₂ @Cu kompoziti TEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.4.	Kloroform çözeltisindeki (1.spektra), nano TiO ₂ film üzerindeki (2.spektra) ZnPcBu absorpsiyon spektrası.....	57
Şekil 4.5.	2,9-dihidroksi çinko ftalosiyanın (R=H, R'=OH).....	57
Şekil 4.6.	a) Ag-HAP, b) Ag-TiO ₂ /HAP yapısının SEM görüntüsü (ok işaretleri E.coli bakterisini gösterir).....	58
Şekil 4.7.	a) nano HAP, b) Ag, c) Ag kaplı HAP tozlarının SEM görüntüleri.....	58
Şekil 4.8.	PVA-Ag ⁺ şelat yapısının gösterimi.....	59
Şekil 4.9.	a) Ag-SiO ₂ STEM görüntüsü ve gümüş içeren (1.alan) ile saf SiO ₂ (2.alan) bölgelerinin EDX spektrası, b) Ag-SiO ₂ UV/vis spektrası.....	60
Şekil 4.10.	Prusya mavisi partiküllerinin büyüme mekanizması.....	60
Şekil 4.11.	a) 2.5 saatte, b) 12 saatte hazırlanan Prusya mavisi mikroküplerinin SEM görüntüleri.....	61
Şekil 4.12.	Prusya mavisi nano yapraklarının XRD difraksiyon sinyalleri.....	61
Şekil 4.13.	Prusya mavisi nano yapraklarının TEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.14.	a) fosfat tampon çözeltisindeki, b) süt numunesindeki 10.0 µM H ₂ O ₂ ye karşı PB/Nafion film modifiyeli camı karbon elektrodun amperometrik ölçümleri.....	63
Şekil 5.1.	Nano gümüş partiküllerinin farklı çözücülerdeki çözeltileri.....	65
Şekil 5.2.	Nano partiküllerin hazırlanmasında kullanılan çift silindirli hadde.....	66
Şekil 5.3.	Çift silindirli hadde (roll-mill cihazı).....	68

Şekil 5.4.	ZrB ₂ partiküllerinin mekanik işlem öncesi SEM görüntüsü.....	68
Şekil 6.1.	Nano gümüş partiküllerinin a) etilen glikoldeki, b) sudaki çözeltisi.....	73
Şekil 6.2.	Nano gümüş partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	73
Şekil 6.3.	Nano gümüş partiküllerinin a) etilen glikol çözeltisindeki, b) sudaki TEM görüntüleri.....	74
Şekil 6.4.	Nano gümüş partiküllerinin %50 etanol-su çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	75
Şekil 6.5.	Nano gümüş partiküllerinin sudaki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	76
Şekil 6.6.	Nano gümüş partiküllerinin farklı çözücülerdeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	76
Şekil 6.7.	Nano SiO ₂ üstüne kaplanmış nano gümüş partiküllerinin TEM görüntüsü.....	77
Şekil 6.8.	Nano gümüş partiküllerinin SiO ₂ üzerindeki farklı büyütmelelerdeki TEM görüntüsü.....	77
Şekil 6.9.	Ag/SiO ₂ nanopartiküllerinin EDS elementel analiz spektrumu.....	78
Şekil 6.10.	Nano SiO ₂ üstüne kaplanmış nano gümüş partiküllerinin FFT görüntüsü.....	78
Şekil 6.11.	Mikron boyutlu çinko partiküllerinin öğütme öncesi SEM görüntüleri.....	79
Şekil 6.12.	Mekanik olarak öğütülmüş nano çinko partiküllerinin SEM görüntüleri.....	80
Şekil 6.13.	Mekanik öğütme ile hazırlanan nano çinko partiküllerinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	81
Şekil 6.14.	Nano çinko partiküllerinin TEM görüntüleri.....	82
Şekil 6.15.	Nano çinko partiküllerinin XRD toz difraksiyon sinyalleri.....	82
Şekil 6.16.	PDMS ve juglan kaplı nano Al partiküllerinin muhtemel yapıları.....	83
Şekil 6.17.	Nano Al partiküllerinin TEM görüntüleri.....	83
Şekil 6.18.	Oluşması beklenen muhtemel shiff baz ligandlarının oluşum reaksiyonu.....	84

Şekil 6.19.	Nano Cu partiküllerine a) 1.ligandın, b) 2.ligandın, c) 3.ligandın bağlanması ile oluşabilecek nano Cu kompleksleri.....	85
Şekil 6.20.	Nano Cu partiküllerinin a) etilen glikol-etanol çözeltisindeki fotoğrafı, b) cam üzerindeki film kaplamanın optik mikroskop görüntüsü.....	86
Şekil 6.21.	Nano Cu partiküllerinin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	87
Şekil 6.22.	Nano Cu partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	88
Şekil 6.23.	Nano Cu partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	88
Şekil 6.24.	Nano bakır partiküllerinin TEM görüntüsü.....	89
Şekil 6.25.	Nano Au partiküllerinin a) $R_3N-CHCl_3$ çözeltisindeki fotoğrafı, b) cam üzerindeki film kaplamanın optik mikroskop görüntüsü...	90
Şekil 6.26.	Nano Au partiküllerinin TEM görüntüleri.....	91
Şekil 6.27.	Nano Au partiküllerinin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	92
Şekil 6.28.	Nano Au partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 6.29.	a) Mekanik öğütme öncesi, b) mekanik öğütme sonrası nano silika partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü.....	94
Şekil 6.30.	Nano gümüş kaplı silika partiküllerinin TEM görüntüsü.....	94
Şekil 6.31.	Nano titanyum oksit partiküllerinin SEM görüntüleri.....	95
Şekil 6.32.	Beyaz ZnO film yüzeyinin AFM görüntüsü.....	96
Şekil 6.33.	Mekanik öğütme sonrası oluşan sarı ZnO film yüzeyinin AFM görüntüsü.....	96
Şekil 6.34.	Beyaz ZnO partiküllerinin akım-voltaj eğrisi.....	97
Şekil 6.35.	Sarı ZnO partiküllerinin akım-voltaj eğrisi.....	98
Şekil 6.36.	Yaklaşık 0.3-1 μm boyutlu ZrB_2 partiküllerinin mekanik işlem öncesi SEM görüntüsü.....	99
Şekil 6.37.	a) Tek aşama öğütme sonrası oluşan nano ZrB_2 , b) ikinci öğütme sonrası oluşan nano ZrB_2 partikülleri SEM görüntüleri.....	99
Şekil 6.38.	Cu yüzeyi voltogram eğrisi (elektrolit: 0.1 M $LiClO_4$ CH_3CN çözeltisi).....	100

Şekil 6.39.	Nano ZrB ₂ kaplı (kaplama kalınlığı: 20-25 µm) Cu yüzeyi voltogram eğrisi (elektrolit: 0.1 M LiClO ₄ CH ₃ CN çözeltisi).....	100
Şekil 6.40.	Nano ZrB ₂ kaplı (kaplama kalınlığı: 10-15 µm) Cu yüzeyi voltogram eğrisi (elektrolit: 0.1 M LiClO ₄ CH ₃ CN çözeltisi).....	101
Şekil 6.41.	Hidroksi apatit partikülleri SEM görüntüsü.....	102
Şekil 6.42.	Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silikanın sentez reaksiyonu.....	103
Şekil 6.43.	a) Shiff baz ligandlı nano silika tozlarının, b) shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika tozların görüntüsü.....	104
Şekil 6.44.	SiO ₂ -b maddesinin FT-IR spektrumu.....	104
Şekil 6.45.	DHBA maddesinin FT-IR spektrumu.....	105
Şekil 6.46.	Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrumu (etanol).....	106
Şekil 6.47.	Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrumu (etanol-su).....	106
Şekil 6.48.	Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrumu (etanol).....	107
Şekil 6.49.	Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrumu (etanol-su).....	108
Şekil 6.50.	Bakır ftalosiyanın oluşum reaksiyonu.....	108
Şekil 6.51.	Shiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyanın partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü.....	109
Şekil 6.52.	Shiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyanın diklorometan çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	109
Şekil 6.53.	Shiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyanın cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	110
Şekil 6.54.	Altın ftalosiyanın oluşum reaksiyonu.....	111
Şekil 6.55.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü.....	111
Şekil 6.56.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	112
Şekil 6.57.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin kloroform çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	113

Şekil 6.58.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin toluen çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	114
Şekil 6.59.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	115
Şekil 6.60.	Fonksiyonel nano altın ftalosiyanın oluşum reaksiyonu.....	116
Şekil 6.61.	Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyanın partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü.....	116
Şekil 6.62.	Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyanın partiküllerinin toluen içindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	117
Şekil 6.63.	Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin THF içindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	118
Şekil 6.64.	Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrumu.....	119
Şekil 6.65.	Nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti SEM görüntüsü.....	120
Şekil 6.66.	Nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti TEM görüntüsü.....	120
Şekil 6.67.	PDMS ve poli(2-etil-2-oksazolin) kimyasallarının açık formülleri.....	120
Şekil 6.68.	Hazırlanan POX-Ag-HAP nano kompozitinin gösterimi.....	121
Şekil 6.69.	Prusya Mavisini kaplamalı optik sensör biyomembranlar.....	121
Şekil 6.70.	Yüzeyi PB-BM membran kaplı H ₂ O ₂ duyarlı grafit elektrot.....	122

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1.	Nano gümüşün farklı çözücülerdeki renk değişimleri.....	65
Tablo 6.1.	Nano gümüş partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki absorpsiyon değerleri.....	73
Tablo 6.2.	Nano gümüş partiküllerinin %50 etanol-su çözeltisindeki absorpsiyon değerleri.....	75
Tablo 6.3.	Nano gümüş partiküllerinin sudaki absorpsiyon değerleri.....	76
Tablo 6.4.	Ag/SiO ₂ nanopartiküllerinin EDS elementel analiz sonuçları.....	78
Tablo 6.5.	Nano Cu partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri.....	87
Tablo 6.6.	Nano Cu partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki absorpsiyon değerleri.....	88
Tablo 6.7.	Nano Cu partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri.....	89
Tablo 6.8.	Nano Au partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri.....	92
Tablo 6.9.	Nano Au partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri.....	93
Tablo 6.10.	Nano ZnO partiküllerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	97
Tablo 6.11.	SiO ₂ -b maddesinin FT-IR spektrum değerleri.....	104
Tablo 6.12.	DHBA maddesinin FT-IR spektrum değerleri.....	105
Tablo 6.13.	Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri (etanol).....	106
Tablo 6.14.	Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri (etanol-su).	107
Tablo 6.15.	Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrum değerleri (etanol).....	107
Tablo 6.16.	Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrum değerleri (etanol-su).....	108
Tablo 6.17.	Shiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyanınin diklorometan çözeltisindeki absorpsiyon değerleri.....	110

Tablo 6.18.	Shiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyanın cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri.....	110
Tablo 6.19.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri.....	112
Tablo 6.20.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin kloroform çözeltisindeki absorpsiyon değerleri.....	113
Tablo 6.21.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin toluen çözeltisindeki absorpsiyon değerleri.....	114
Tablo 6.22.	Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri.....	115
Tablo 6.23.	Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyanın partiküllerinin toluendeki absorpsiyon değerleri.....	117
Tablo 6.24.	Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin THF içindeki absorpsiyon değerleri.....	118
Tablo 6.25.	Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri.....	119

ÖZET

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, Nano Metaller, Metal Kompleksler, Funksiyonel Nano Malzemeler, Nano Kompozitler

Funksiyonel malzemeler gelecek veya teknolojik gelişmeler açısından oldukça öneme sahiptir. Hedef molekül veya malzemeler belirli uygulamalar için seçilir. Daha sonra literatür araştırmasını takiben bu ürünlerin kimyasal sentezine yönelik farklı yöntemler araştırılır. Benzer yöntemler kullanılarak malzemelerin farklı özellikleri birleştirilebilir. Örneğin, tıp alanında antibakteriyal uygulamalar için polimer ve metal kompozitler hazırlanabilir. Çeşitli metal kompleksler ve nano kompozitler antimikrobiyal, katalitik aktivite, iletkenlik gibi kullanışlı özelliklere sahiptir. Bu çalışmada, funksiyonel nano metallerin sentezi, karakterizasyonu ve farklı alanlardaki uygulamaları araştırılmıştır. Çeşitli ligandlar hazırlanıp, bu ligandların nano kolloidlere bağlanma etkileri incelenmiştir. Ayrıca, nano boyutlarda metal ve metal kompleksleri içeren malzemelerin sentezi, katalitik ve sensör özellikleri araştırılmıştır.

Bu çalışmada, nano gümüş indirgeme metodu ile hazırlanmıştır. Mekanik öğütme yöntemi ile hazırlanan nano silika tozları nano gümüş ile kaplanmıştır. Nano gümüş kaplı çekirdek-kabuk (core-shell) yapıları silika partikül yüzeylerinin TEM analizleri 5-30 nm boyutlarında nano gümüş partiküllerinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca, nano çinko oksit partiküllerini hazırlamak için mekanik öğütme kullanılmıştır ve partiküllerin iletkenliğinin öğütmeden önce 0.19 S, öğütmeden sonra ise 42.74 S olduğu gözlemlenmiştir. Schiff bazı ligandların silika üzerine mekanokimyasal olarak bağlanması sağlanmıştır ve izole edilen funksiyonel silika yüzeylerinin sulu çözeltilerden Cu^{+2} metali adsorplayarak kompleks oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada sırasıyla, hidrofilik ve hidrofobik funksiyonel gruplar taşıyan nano bakır ve nano altın partikülleri hazırlanmıştır. Daha sonra bu nano partiküller, bakır ve altın ftalosiyanın sentezi için kullanılmıştır. Benzer yöntemler kullanılarak, hidroksi apatit-nano gümüş ve poli(2-etil-2-oksazolin)-hidroksi apatit-nano gümüş kompoziti hazırlanmıştır. Ek olarak, çok özel amaçlı malzemeler olan nano Al, nano Zn, nano TiO_2 , nano ZrB_2 ve nano Prusya Mavisini üretim yöntemleri araştırılmıştır. Basit ve düşük maliyetli yöntemler ile yüksek verim ve kalite gösteren ürünlerin hazırlanması büyük önem taşımaktadır. Daha sonraki çalışmalarda, funksiyonel nano malzemelerin katalitik, optik sensör, antibakteriyal ve fizikokimyasal özelliklerinin kontrol edilmesi hedeflenmektedir.

SYNTHESIS OF FUNCTIONAL NANO METALS AND COMPLEXES

SUMMARY

Key words: Nanotechnology, Nano Metals, Metal Complexes, Functional Nanomaterials, Nanocomposites

Functional materials are very important for the future technological developments. The target molecules or materials are selected for the specific applications and then, the different approaches for the chemical synthesis of these products are explored after the literature search. Using similar techniques, different properties of materials may be combined together. For instance, the composites of polymers and metals can be prepared for the antibacterial applications in the medical field. Various metal complexes and nanocomposites have useful properties such as antimicrobial, catalytic activity, conductivity. In this study, synthesis, characterization and applications of functional nano metals in different fields were explored. Various ligands were prepared and the binding effects of this ligands on nano colloids were analyzed. Also, synthesis of materials that include nano sized metal and metal complexes with catalytic and sensor properties were studied.

In this study, nano silver was synthesized by using the reduction method. Nano silica powders which were prepared by using mechanochemical roll-milling coated with nano silver. TEM analysis of surface of core-shell structured silica particles that were coated with nano silver showed that the size of nano silver particles is 5-30 nm. Also, the roll-milling was used to synthesize nano ZnO particles and the conductivity of particles was measured as 0.19 S before milling and 42.74 S after milling. Mechanochemical binding of Schiff base ligands on silica particles has been carried out. It was demonstrated that prepared silica with the surface functional groups formed complex with adsorption of Cu^{+2} metal cations from aqueous solutions. Also, in this study nano Cu and nano Au particles were prepared with hydrophilic and hydrophobic functional groups respectively. Then, these nano particles were used to synthesize copper and gold phthalocyanine. By using similar methods, hydroxyapatite-nano silver and poly(2-ethyl-2-oxazoline)-hydroxyapatite-nano silver composite material was prepared. In addition, production methods of multi-purpose materials that are nano Al, nano Zn, nano TiO_2 , nano ZrB_2 and nano Prussian Blue were explored. Preparing of particles with high yield and quality by using simple and low cost methods is highly important. In future studies, the control of catalytic, optic sensor, antibacterial and physicochemical properties of functional nano materials will be considered.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Nanobilim ve nanoteknoloji, gelecek yıllar için bilim ve teknolojiye geleceği en parlak alan olarak düşünülmektedir. Bunun sonucu olarak, dünyada hemen hemen her ülke bu konuya ciddi ölçüde yatırımlar yapmaktadırlar. Son on yıldır nanometre ölçekli bilim ve teknolojiye ilgi her geçen gün artmaktadır. Bütün dünyada devlet enstitüleri, kamusal araştırma merkezleri, üniversiteler ve firmalar bu yönde ciddi yatırımlarda bulunmaktadır [1].

Nanobilim ve nanoteknolojinin bilimsel araştırmalar (fizik, kimya, malzeme bilimi, biyoloji) ve teknolojik uygulama alanlarına (insan sağlığı ve yaşam bilimleri, enerji ve çevre, elektronik, iletişim ve programlama, üretim ve malzeme) büyük ölçüde etki ettiği bilinmektedir. Bu durum malzemenin nano ölçekli olması itibariyle, aynı malzemenin kitlesel veya makroskopik formundaki özelliklerinden önemli ölçüde farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Aralarında çok belirgin bir ayrım olmamasına rağmen, nanobilim bazı fenomenler üzerinde (yüzey gerilimi/özellikleri, quantum etkisi, moleküler birleşme gibi) yoğunlaşırken, nanoteknoloji, bu etkilerden yararlanarak, boyutları sebebiyle özellikleri ve fonksiyonları gelişmiş yapılar, cihazlar ve sistemler oluşturmayı amaçlamaktadır. Bu sebeple, nanoteknoloji nanoölçek bilimi kapsar ve nanomalzemelerin kontrolünü, karakterize yeteneğini ve atomik ve moleküler ölçekteki etkileşimlerin anlaşılmasını kolaylaştırır. Nanobilim ve nanoteknoloji fikri ve anlamı yaygınlaştığından beri, ortak tek özellikleri çalıştıkları nanoboyut veya ölçektir.

Nanoteknoloji, birçok geleneksel teknolojiyi, bilimsel disiplinleri ve endüstrileri etkileyen çok disiplinli bir yapıya sahiptir. Ek olarak, nanoteknoloji devrimi boyunca, mekanik ve kimya gibi önceki belirgin disiplinler arasındaki sınırlar bulanıklaşmakta, çapraz dölleme ve aydınlatıcı bilgi transferi başlamaktadır. Birçok bilim adamı, nanomalzemelerin, küçültülmüş bilgisayar çipleri, nanoölçek sensörler

ve DNA molekülleri, entegre mikrosistemler, biyoteknoloji, nanoölçek cihazları gibi yeni nesil tüketici ürünleri tetikleyeceğini düşünmektedirler.

Nanoteknoloji buluşu, mikrodan nanoya bir evrim olarak tanımlanabilir. Nanoteknolojinin önemli bir özelliği, alanının gelişmiş malzemelerle sınırlı olmaması, üretim prosesleri, biyoteknoloji ve eczacılık, elektronikler ve bunun gibi diğer teknolojilerle de ilgilenmesidir. Gelişmiş malzemeler alanında, nanomateryaller (yapısal şekil olarak 3 kategoridedirler: (a) ince filmler, yüzey kaplamaları gibi uzunlukları olan tek boyutlu malzemeler; (b) nanoteller ve nanotüpler gibi uzunluk ve genişlikleri olan iki boyutlu malzemeler; (c) kolloidler ve quantum dotları gibi uzunluk, genişlik ve derinlikleri olan üç boyutlu partiküller) sağlık ve tıp araç gereçlerinde, elektrik cihazlarında, enerji sektöründe, kozmetikte ve kimyasal materyallerde bir dönüşüm gerçekleştireceklerdir [2].

Nanoteknolojide gelişim, mikroelettronikler ve onun bilgisayar sistemindeki uygulamalarından doğmuştur. Bu üretim konseptine göre, taneciklerin küçülmesi, üretim maliyetlerinin düşmesi ve verimliliğin artması demektir. 1980 lerdeki ve günümüzdeki bilgisayarların hızları ve boyutlar karşılaştırıldığında, bu değişimin çiplerde gerçekleştirilmiş olduğu görülmektedir. Muhtemelen, nanoteknolojinin en önemli uygulamalarından biri mikroçiplerin üretimidir. Çip bileşenlerinin boyutlarının azalması, onların daha hızlı olmasını sağlamıştır çünkü böylece elektrik sinyalinin izlemesi gereken yol mesafesi azalmıştır. Boyutların günümüz üretim yöntemleri ile daha fazla azalması mümkün değildir, çünkü fotolitografi, taneciklerin 100 nm ve daha az boyutlarda üretimine izin vermemektedir [3]. Nanoölçekte şekiller ve kablolar üretebilmek için, özel proseslere ihtiyaç duyulur. En önemlilerinden biri yüzeysel erime ile malzemenin küçülmesini sağlayan ışın enerjisidir. Bu teknikler; fotolitografi, X-ray litografi, elektron ışını işleme, odaklanmış iyon demet işleme, laser ışını işleme olarak sayılabilir [4].

Nanoteknoloji geleceğin teknolojisi olarak düşünülmektedir, günümüzün belki de en ileri üretim teknolojisidir ve “uç teknoloji” olarak adlandırılmaktadır. Üretim endüstrisinde, 2 birbiriyle ilişkili yol bulunmaktadır. Bunlar, minyaturizasyon ve

ultra-hassas işleme olarak sayılabilir. 2 yöntem de nanoteknoloji yönetiminde ilerler, çünkü her ikisinde değişik nanometre aralıklarındaki boyutlara eğilimlidir.

Nanoteknoloji bazı anahtar özelliklere sahip malzemeler ve sistemlerle ilgilenir.

Bunlar: [4]

- a) Yaklaşık 1-100 nm büyüklüğünde ve en az tek boyutlulardır.
- b) Moleküler ölçekteki yapıların fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde temel kontrol sergileyen proseslerle tasarlanırlar.
- c) Daha büyük yapılar oluşturmak üzere kombine edilebilirler.

Doğa, aslında temelinde süt gibi basit kolloidlerden oldukça karmaşık proteinlere uzanan nanoölçekteki yapı ve proseslere bağlıdır. Serbest nanopartiküller yakma ve pişirme ürünleri olarak doğal yolla oluşurlar. Bazılarına göre, nanobilim ve nanoteknoloji yeni değildir: bu özelliklerden yüzyıllardır faydalanılmaktadır. Örneğin; Au ve Ag nanopartikülleri (partikül boyutu 100 nm den küçük) renk pigmentleri olarak renkli camlarda ve seramiklerde MS 10. Yüzyıldan beri kullanılmaktadır. Nanoteknolojiler son 20 yıldır bilgisayar çiplerinde de kullanılmaktadır. Taramalı tünel mikroskopi, atomik kuvvet mikroskopi gibi görüntü teknikleri sayesinde, bizim için de nanodünya anlaşılır hale gelmiştir. Bazı nanobilim ve nanoteknolojiler, yeni üretim veya malzeme pekiştirmesi ile ilgilenirken, bazı nanoteknoloji ürünleri piyasada çoktan ticari başarı sağlamıştır. Örneğin; kendi kendini temizleyen pencereler, 15 nm ince aktif TiO₂ kaplama ile yüksek su itici özellik kazandırılmıştır. Böylece yağmur suyu yüzeyden akarken beraberinde kiri de temizlemektedir. Nanopartiküller ayrıca UV ışığı yansıtan ve absorblayan güneş kremlerinde de kullanılmaktadır [5].

Karbon nanoyapılar, 1980 lerin ortalarında ilk keşfedildiğinden beri çoğu araştırmanın odak noktası olmuştur. Futbol topu görünümlü Buckminsterfullerene (C₆₀) analogları yağlayıcı olarak ve kafes yapıları sayesinde ilaç taşıyıcı sistemlerde ve elektronikte umut vaatmiştir. Elektrik iletkenliğini sağlayan aynı grafit katman yapısı, 1990 ların başlarında karbon nanotüplerde keşfedilmiştir.

Nanomalzemelerin gelecek uygulamaları, daha hafif ve güçlü malzemeler içermektedir, bunların kullanımı kirlenmiş toprağın temizlenmesini ve nano tasarlanmış membranların kullanımı daha fazla enerji verimli su arıtma ve tuzdan arındırmayı sağlayabilmektedir. Nanoteknolojiler ayrıca çevre kirliliğini, yiyeceklerin tazeliğini, bir bina ve araçtaki gerilimi izleme gibi geniş uygulama alanına sahip sensörlerin daha küçük, daha ucuz bir şekilde geliştirilmesine fırsat vermektedir [5].

BÖLÜM 2. NANOTEKNOLOJİ

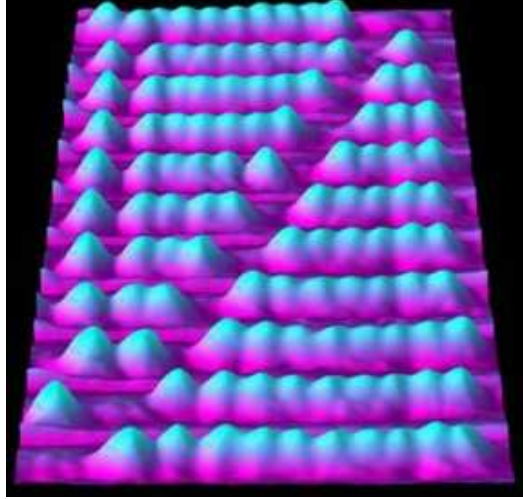
2.1. Giriş

“Nano” öneki Yunanca bir kelime olan “dwarf” dan gelmektedir. Bir nanometre (nm), metrenin milyarda birine veya yaklaşık olarak 6 karbon atomu ya da 10 su molekülünün çapına eşdeğerdir. Bir insan saç teli yaklaşık olarak 80,000 nm genişliğinde ve kırmızı bir kan hücresi yaklaşık olarak 7000 nm genişliğindedir. Atomlar bir nanometreden daha küçük iken, bazı proteinleri içeren moleküller 1 nm ile daha büyük bir boyut arasındadır.

Nanoteknolojinin kavramsal temeli fizikçi Richard Feynman'ın “Aşağıda Daha Çok Yer Var” adlı konuşmasına dayanmaktadır. Feynman tek tek atom ve moleküllerden malzeme üretiminin, tek bir toplu iğne başına yazılmış Encyclopedia Britannica' nın hayalinin, nanoölçekte incelemenin ve kontrol yeteneğinin artış ihtimalinin olasılığını araştırmıştır. “Nanoteknoloji” terimi 1974 yılına kadar kullanılmamıştır. Tokyo Üniversitesi'nden Norio Taniguchi adlı bir araştırmacı nanometre seviyede malzemelerin kusursuz bir şekilde düzenlenmesinden bahsederken bu terimi ilk kez kullanmıştır. Minyatürizasyon için hareket ettirici ilk güç, silikon çiplerindeki elektronik aparatları daha küçük (böylede daha hızlı, daha kompleks) bir halde tasarlamayı amaçlayan elektronik endüstrisinden gelmiştir. Ayrıca, 1970 in ilk yıllarında Birleşmiş Milletler IBM tarafından, 40-70 nm kadar ufak cihaz ve nanoyapılar tasarlamak amacıyla, elektron ışın litografi adı verilen teknik kullanılmıştır [6].

1980 lerde yüzey problu bilgisayar görüntü sistemi olan taramalı tünel mikroskopunun (STM) buluşu, bu alana önemli gelişmeler sağlayan atom ve moleküllerin uygulamalarına olanak tanımıştır. Bundan sonra, nanoteknolojideki

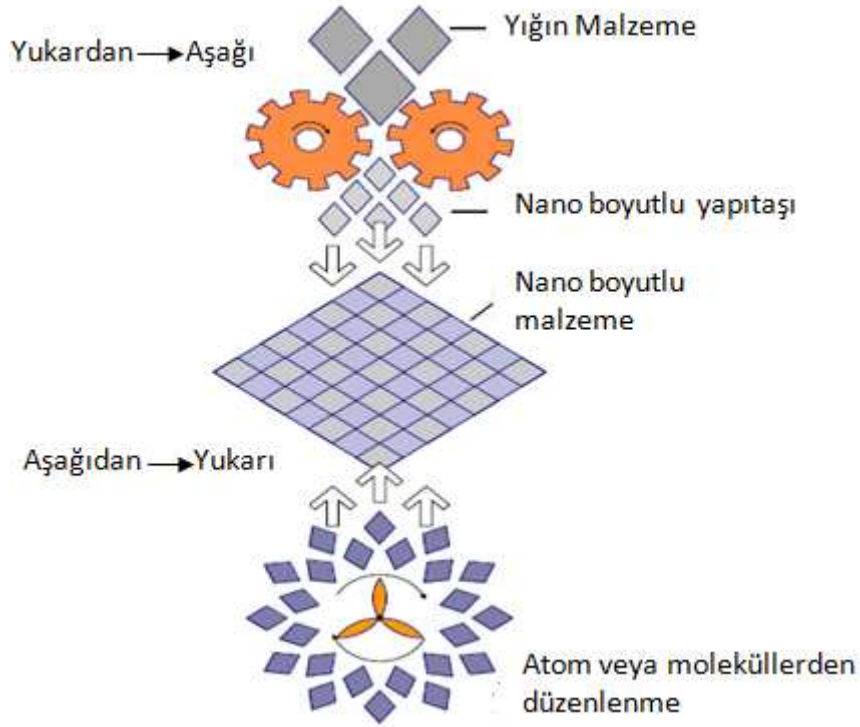
gelişmeler önemli keşifler olan fulleren ve karbon nanotüpler gibi nanomalzemelerle devam etmiştir [2].



Şekil 2.1. Nanoölçek abaküs. Çıkıntılar yaklaşık 1 nm genişliğindeki karbon-60 molekülleridir [7]

Nanoteknoloji dünya bilim gündeminde öncelik verilmiş bir konudur. Çoğu asya ve avrupa ülkeleri gelecek alanında bunun ilginç bir konu olduğunu düşünmektedirler. 1990-2004 periyodunda dünyadaki bilimsel nanoteknoloji ile ilgili üretimin yaklaşık %40 ını Asya ülkeleri gerçekleştirmiştir. Özellikle Japonya ve Çin, nanoteknoloji araştırmalarındaki paylarıyla farklılık göstermektedir. Asyanın nano ilişkili yayınlarının %31' i Çin'e aitken, %42' si Japonya'ya aittir. Japonya, 2000'li yılların başlangıcına kadar gücü elinde tutarken, 2003-2004 te bu durumunu kaybetmiştir. Çin'in nanoteknoloji politikası ulusal AR&GE laboratuvarlarının kuruluşuna vurgu yapmaktadır ve bu endüstriyel girişimler Çin'in 2004 yılında Japonya'yı yakalamasına yardım etmiştir. Avrupa ülkelerinin paylarına baktığımızda, özellikle Almanya, Fransa, İngiltere ve İtalya güçlü durumdadır. Singapur hükümeti, iyi entegre çip ve biyomedikal uygulama alanlarındaki nanoteknoloji araştırmalarına destekçi olmuştur. Bu özel girişimler, nanoteknolojiyle ilgili bilimsel üretim üzerinde etkisi olmuştur. Tayvan ve Güney Kore, nanometallerle ilişkili olarak nanoteknoloji AR&GE ve elektronikler, özellikle bilgisayar hafızaları ve mantık cihazlarında itici bir güçtür. Ülke politikası yarı iletkenler, entegre devreler, flat ekran görüntüler, optoelektronikler ve elektronik cihazlar gibi nano ilişkili ürünlerle AR&GE de meşgul olan büyük ticari şirketlerin destekleyicisi olmuştur [2].

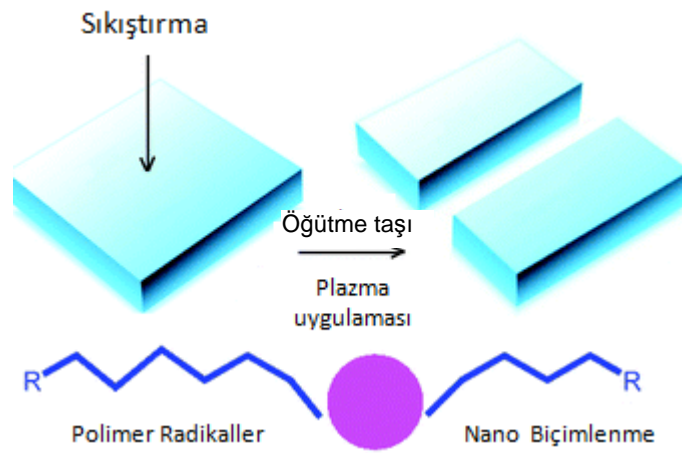
Nanoteknoloji iki ana yaklaşımı kapsamaktadır: a) yukardan aşağıya yaklaşımı; atomik seviye kontrolü olmadan orijinal özelliklerini koruyarak daha büyük yapıların nanoölçeğe indirgenmesi (örneğin, elektronik alanında minyatürizasyon) veya daha büyük yapıların daha küçük, karmaşık parçalara bozundurulması, b) moleküler nanoteknoloji veya moleküler üretim de denen aşağıdan yukarıya yaklaşımı; toplanma veya kendi kendini düzenleme prosesiyle atom veya moleküler bileşenlerin düzenlenmesi (Şekil 2.2). En çağdaş teknolojiler yukardan aşağı yaklaşımına güvenirken, moleküler nanoteknoloji de malzeme ve üretim, elektronik, ilaç ve insan sağlığı, enerji, biyoteknoloji, bilgi teknolojisi ve ulusal güvenlik alanlarındaki yenilikler için umut vaatmeyi sürdürmektedir [8].



Şekil 2.2. Nanoteknolojide yukarıdan-aşağı ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarının şekille gösterimi [8]

Yukarıdan-aşağı sentezin en önemli örneklerinden biri, mekanokimyasal sentezdir. Birçok polimerin sentezinde, pahalı reaktifler ve çevre açısından problem yaratan organik solventlerin kullanıldığı karışık çok basamaklı prosesler kullanılmaktadır. Mekanokimyasal sentezin, geleneksel ıslak sentez metotlarına göre birçok avantajı vardır. Metaller, mineraller, seramikler, kompozit malzemeler, organik maddeler gibi çok çeşitli bileşimlerde katı toz hazırlamada sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Mekanokimyasal sentezin asıl ilgi çekici özelliği, öğütülen malzemenin kolayca nano yapıya getirilebilmesidir. Öğütme hareketi, homojen karışma ve tanecik yapısının nanoölçek saflığının sonucu olarak reaksiyona giren toz karışımının reaksiyon kinetiğini etkiler. Kimyasal reaksiyonlar normalde yüksek sıcaklıklar gerektirirken, bu durumda oda sıcaklığındaki öğütme kimyasal reaksiyonu aktive edebilmektedir [9]. Mekanokimya, ayrıca zayıf-bağ radikal başlatıcı ve çeşitli bağları kırarak radikaller oluşturmaktadır. Zayıf bağlı kararsız bileşiklere tipik örnekler olarak, peroksitler, disülfidler ve sülfürler verilebilir [10].



Şekil 2.3. Metalik ve diğer kovalent bağların mekanokimyasal hareket ile parçalanması [10].

2.2. Nanoteknoloji Uygulamaları

Nanoteknoloji elektronik, optik haberleşme ve biyolojik sistemlerden yeni malzemelere çok çeşitli potansiyel uygulama alanları sunmaktadır. Nanoyapı ve nanomalzemelerin uygulamaları şu alanlar üzerinde yoğunlaşmıştır: [11]

- Özel fiziksel özelliklere sahip nano boyutlu malzemeler, (örneğin; cam içerisinde renk ortaya çıkarmak için inorganik boya olarak veya düşük sıcaklık katalizörü olarak kullanılan nanopartiküller)
- Fotoelektrokimyasal hücreler için küçük gözenekli titanyum gibi yüksek yüzey alanına sahip ve çeşitli sensörlerde kullanılan nanopartiküller,
- Üretim için ekstra olasılıklar sunan küçük boyutlar,
- Moleküler elektronik ve nanoelektronikler,
- Nanobotlar,
- Nanopartiküllerin biyolojik uygulamaları,

- g) Kataliz,
- h) Band aralıklı quantum araçlar,
- i) Nanomekanikler,
- j) Karbon nanotüpler,
- k) Fotoelektrokimyasal hücreler,
- l) Fotonik kristaller ve plazma dalga kılavuzları.

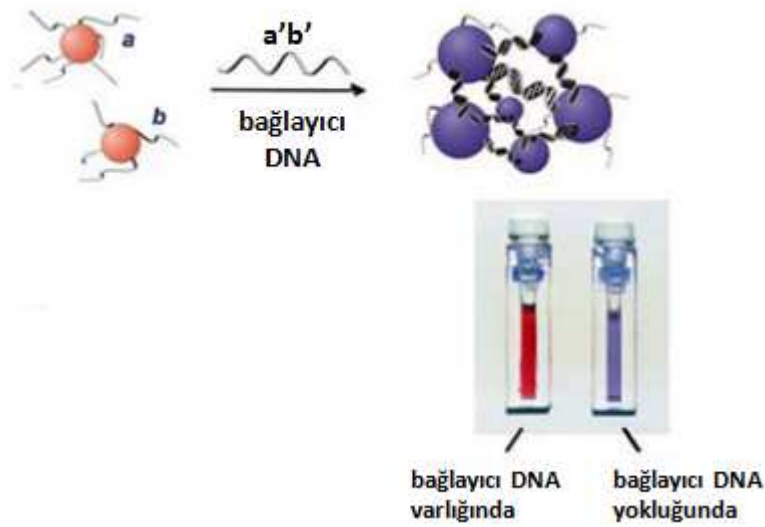
Moleküler elektronik ve nanoelektronikler; en basit moleküler elektronikler, önemli moleküler özellikleri elektrik sinyallerine çeviren sensörlerdir. 1970 lerin ilk yıllarında alan etkili transistör (FET) yapısının terminali ile birlikte sıvı elektrolit içine yerleştirilerek kullanıldığı ve moleküler tanıma için aktif molekül tabakasının kullanıldığı sensörler sunulmuştur. Seçici bir membran, transistörün yalıtkan yüzeyi üzerine eklenir ve belirli analit iyonlarının difüzyonuna ve yalıtkan yüzeyde bir yüzey dipol tabakası oluşumuna olanak verir. Böyle bir yüzey dipol, yalıtkan yüzeydeki elektrik potansiyelini değiştirir ve böylece cihaz içindeki akım işleyişine olanak tanır. Bu cihazlar ayrıca iyon-seçici FET (ISFET) ve kimyasal FET (CHEM-FET) olarak bilinir. Metal nanopartiküllere bağlı ince filmler, elektrik iletkenliklerini hızlıca ve organik buharlar varlığında tekrar üretilebilir halde değiştirdiğini göstermiştir ve bu da yeni gaz sensörleri geliştirmek için kullanılmıştır. Metal nanopartiküller üzerindeki monotabaka, tersine çevrilerek organik buharı adsorblayabilir ve desorblayabilir. Bu da monotabakanın genişlemesine ve kalınlığının küçülmesi sonucunu verir, böylece de metal çekirdekler arasındaki mesafe değişir. Monotabakalardaki elektron atlamalı iletkenlik, mesafeye hassas olarak bağlı olduğu için, organik buhar adsorpsiyonu mesafeyi artırır ve elektrik iletkenliğinde keskin bir azalmaya sebep olur. Birçok nanoölçekli elektronik cihazlar tanıtılmıştır: tünelleme bağlantıları, negatif diferansiyel dirençli cihazlar, elektrikli ayarlanabilir anahtarlar, karbon nanotüp transistörler ve tek moleküler transistörler. Yüksek yoğunluklu nanotel kafes ve çemberler ve yarıiletken nanoteller de çalışılmıştır [11].

Nanobotlar; nanorobotlar veya daha basitçe nanobotlar olarak bilinen bazı nanoölçek cihazlar da vardır. Bu nanobotlar, hastalıklara karşı koruyucular, detektörler, iyileştirici ajanların dağıtımı için ve belki de metabolik veya genetik bozuklukların

tamiri için taşıyıcı görevi yaparlar. Alışlagelmiş veya makroskopik robotlara benzer olarak, nanobotlar belirli görevleri uygulamak için programlanabilir ve dolaylı olarak kontrol edilebilir. Fakat çok daha küçük boyutlara sahip oldukları için insan vücudundaki istenen fonksiyonları uygulayabilirler. Tıp alanında uygulanan nanobotlar, vücuttaki bir kanser hücresi yada istilacı bir virüs gibi bir hedefi araştırabilir ve bu hedefin üstesinden gelebilmek için bazı fonksiyonları yerine getirebilirler. Bunları, bölgesel bir alandaki bir ilacın serbest bırakılıp böylece ilaç tedavisinin potansiyel ikincil etkilerini minimize etmek veya bir hedefe bağlanıp böylece daha çok etki etmesini önlemek (örneğin, virüsün bir hücreye bulaşmasını önlemesi gibi) olarak sayabiliriz. Yakın gelecekte, teknoloji daha olgun ve daha içerikli hale geldikçe gen değiştirilmesi, doku yenilenmesi veya nanocerrahlik mümkün olabilecektir [11].

Biyolojik uygulamalar; koloidal nanokristallerin önemli biyolojik uygulamalarından biri, moleküler tanımadır. Fakat nanoteknolojinin daha birçok biyolojik uygulamaları vardır. Bazı biyolojik moleküller oldukça yüksek seçicilik özellikleriyle diğer moleküllere bağlanabilir ve tanıyabilir. Bu uygulamalar için, reseptör olarak antikorlar ve oligonükleotidler kullanılır. Antikorlar, antijenleri tanıyan protein molekülleridir. Oligonükleotidler ise deoksiribonükleik asitlerdir (DNA). Bu antikor ve oligonükleotidler nanokristallerin yüzeyine şu yollarla bağlanırlar: (i) altın nanopartiküllerine tiyol-altın bağları ile (ii) bifonksiyonel çapraz bağlayıcı moleküller ile silanize edilmiş nanokristallere kovalent bağlanma ile ve (iii) partikül yüzeyine avidin adsorblandığı biyotin-avidin bağı ile. Örneğin; altın nanopartikülleri kümelenildiğinde, renginde kırmızıdan maviye bir değişim gözlenir ve bu fenomenden DNA analizlerinin hassas kolorimetrik uygulamalarında faydalanılmıştır [11].

DNA tanımlamasının getirdiği avantajlardan biri de, sensörlerdir. Basitçe, test edilecek çözelti içindeki analiti tamamlayıcı bir DNA dizisi sokulur. Eğer analit mevcutsa, DNA ile hibritleşir ve çift sarmal DNA oluşur. DNA ile fonksiyonel altın ve gümüş nanodotların optik özellikleri değiştirebilmektedir. DNA ya ek olarak, kolorimetrik nanosensörler, diğer molekülleri tayin etmek için, metalik nanodotların renk değişimini kullanabilirler [7].



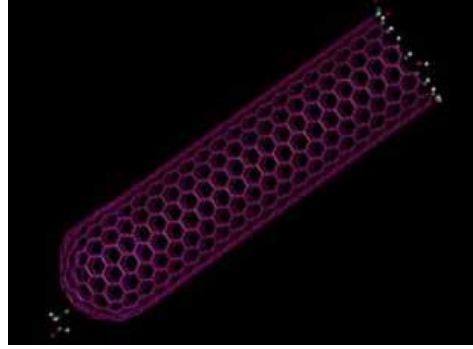
Şekil 2.4. Kolorimetrik sensördeki nanodotların DNA ya bağlanma ile bir araya gelmelerinin şematik gösterimi. Kümelenmiş dotlar, kümelenmemiş olana göre farklı renklere sahiptir [7]

Altın nanopartiküllerinin katalizi; büyük altın kimyasal olarak inerttir ve bu yüzden katalizör olarak aktif ve kullanışlı değildir. Ancak, altın nanopartiküllerin mükemmel katalitik özelliklere sahip olduğu ilk kez Haruta tarafından kanıtlanmıştır. Örneğin; saf yüzeyli altın nanopartiküllerinin karbon monoksit oksidasyonunda oldukça aktif olduğu kanıtlanmıştır. Eğer kısmen Fe_2O_3 , NiO, MnO_2 , γ -alümina ve titanyum gibi reaktif oksitler biriktirilirse reaktif olduğu bulunmuştur. Altın nanopartikülleri ayrıca hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, doymamış hidrokarbonların hidrojenasyonu ve azot oksitlerin indirgenmesi için olağanüstü yüksek aktivite gösterirler. Altın atomunun alışılmamış özellikleri, $6s^2$ elektron çiftlerine dayandırılabilir. Tiyol dengelenmiş altın nanopartikülleri de ayrıca katalizör uygulamalarında çalışılmıştır. Örnekler; asimetrik dihidriksilasyon reaksiyonları, karboksilik ester bölünmesi, elektrokatalitik indirgeme reaksiyonlarını içermektedir [11].

Nanomekanikler; AFM destek yüzeyi veya ucu, fonksiyonelleştirilerek kimyasal olarak aktif veya inaktif bir hale getirildiğinde, aktif destek yüzeyi üzerinde kimyasal veya fiziksel prosesler gerçekleştirilebilir. Destekler, kendi yüzeyleri üzerindeki veya etrafındaki ortak bağlayıcılar arasındaki kimyasal etkileşimleri anlayabilmek için, nanomekanik sensör cihazları olarak kullanılabilirler. Bazı etkiler, elektrostatik veya intermoleküler güçler tarafından üretilmiş olabilir. Aktif destek yüzeyi ve onu saran ortam arasındaki arayüzeyde, uyarılmış baskı oluşumu, sıcaklık ürünü veya kütlede

bir değişiklik oluşabilir. Genel olarak, algılama modları 3 aşamada gruplandırılır: statik mod, dinamik mod, ısı modu [11].

Karbon nanotüp yayıcılar; 7 μm çapındaki karbon teller, elektron yayıcılar olarak kullanılırlar fakat, zayıf tekrar üretilebilirlik ve uç noktanın hızlı bozulması gibi istenmeyen özelliklere de sahiptir. Karbon nanotüplerin yüksek görüntü oranı ve küçük eğrilik yarıçapı vardır. Buna ek olarak, mükemmel kimyasal kararlılıkları ve mekanik dirençleri, alan yayıcı uygulamaları için bir avantajdır. Rinzler, çok duvarlı bir karbon nanotüpten lazer ışınlama ile uyarılmış elektron alan emisyonunu kanıtlamıştır. Çok küçük boyutlardan dolayı, tek tüpün emisyon akımı kısıtlanırken, bir elektroda dik yönlendirilmiş nanotüp dizisi etkili alan yayıcılığı yapabilir [11].



Şekil 2.5. Tek duvarlı karbon nanotüp [7]

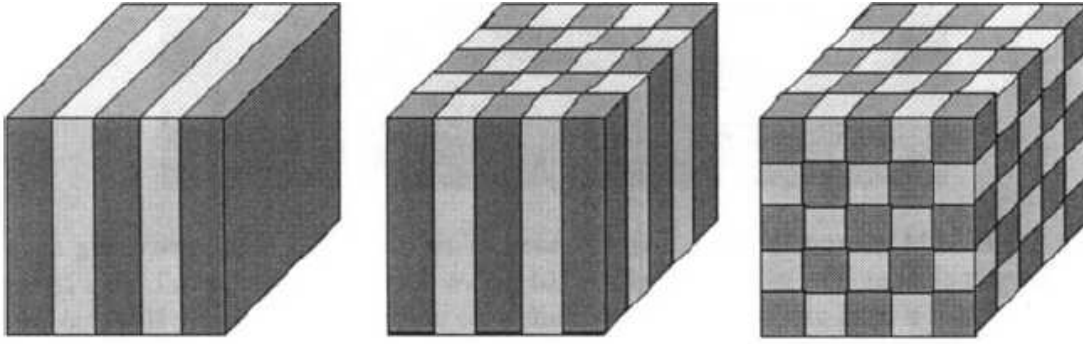
De Heer ve meslektaşları, karbon nanotüp dizisinden, alan emisyon bazlı yüksek şiddetli elektron pompasını ispat etmişlerdir. Pompa için havanın kararlı, üretimin masrafsız ve fonksiyonların uzun süre kararlı ve hatasız olduğu sunulmuştur. Ancak, son araştırma, tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüp yayıcıların her ikisinde emisyon performansının zaman ile kademeli azaldığını göstermiştir. Bu azalmanın, anot emisyonu veya gaz fazındaki iyonların bombardımanı tarafından gerçekleşen nanotüp yıkımından kaynaklandığı açıklanmıştır. Ayrıca nanotüp alan emisyon bazlı düz ekran görüntü ispatlanmıştır. Karbon nanotüplerin alan emisyon özellikleri geniş olarak çalışılmıştır. Dizili ve rastgele yönlü nanotüplerin etkileyici emisyon yetenekleri olduğu bulunmuştur. Chen, 45° paralel yönlü ve substrata dik yönlendirilmiş dizili yüksek yoğunluklu karbon nanotüplerin alan emisyonunu karşılaştırmıştır. Bütün karbon nanotüplerin, yönlerine bakılmaksızın etkili alan emisyonuna sahip olduğu kanıtlanmıştır. Alan yayıcılara ek olarak karbon

nanotüpler, sensörler, taramalı prob tipleri, hidrojen deposu ve Li pilleri gibi uygulamalarda da çalışılmıştır [11].

Fotoelektrokimyasal hücreler; fotovoltaiik hücreler veya güneş pili olarak bilinen fotoelektrokimyasal hücreler, güneş enerjisinin yüksek dönüşüm verimi için elektrik gücüne gerekliliği vurgular. Silikon bazlı malzemeler ve diğer farklı eklemeli malzemeler, indiyum-galyum-fosfit/galyum-arsenit ve kadmiyum-tellürür/kadmiyum-sülfit içeren fotoelektrokimyasal cihazlar ile etkili ışık dönüşümü üzerinde çalışıldı ve diğer malzemeli hücrelerle karşılaştırıldığında %20 ye yakın yüksek verim elde edildi [11].

Nanoyapılar, fotoelektrokimyasal proseslerin gerçekleştiği büyük yüzey alanından ötürü, fotoelektrokimyasal hücre cihazlarında ışığın elektrik gücüne etkili dönüşümünde avantaj sağlar. Daha etkili elektron taşınması ve iyi kararlılığa sahip gelişmiş yapılar için TiO_2 elektrotlarının sentezlendiği birçok teknik incelenmiştir. Ayrıca ışık dönüşüm verimini artırmak amacıyla, TiO_2 ve SnO_2 , ZnO veya Nb_2O_5 bileşimini veya diğer oksitlerin bir bileşimini içeren karışık yapılar da incelenmiştir. Bu zamana kadar, ZnO %5 e kadar, SnO_2 %1 e kadar, kompozit malzemeler %6 ya kadar, hibrit malzemeler %2 ye kadar ışık dönüşüm verimini artırmayı başardı.

Fotonik kristaller; fotonik kristallerin geniş uygulama alanları vardır. Potansiyel uygulamaları, fotonik kristal lazerler, ışık yayıcı diodlar, kredi kartlarında sahteciliğe karşı oluşturulan fotonik kristal ince filmler olarak sayılabilir. Fotonik band aralığı (PBG) kristali veya basitçe fotonik kristal, farklı kırılma indisli dielektrik malzemelerin alternatif bölgelerini içeren, uzaysal bir kafestir. PBG kristaller, 1987 yılında ilk kez Yablonovitch ve John tarafından ortaya atılmıştır ve 3D fotonik kristallerin deneysel olarak ilk farkedilmeleri 1991'de olmuştur. Şekil 2.6 bir, iki ve üç boyutlu fotonik kristalleri göstermektedir [11].



Şekil 2.6. Bir, iki ve üç boyutlu fotonik kristaller [11]

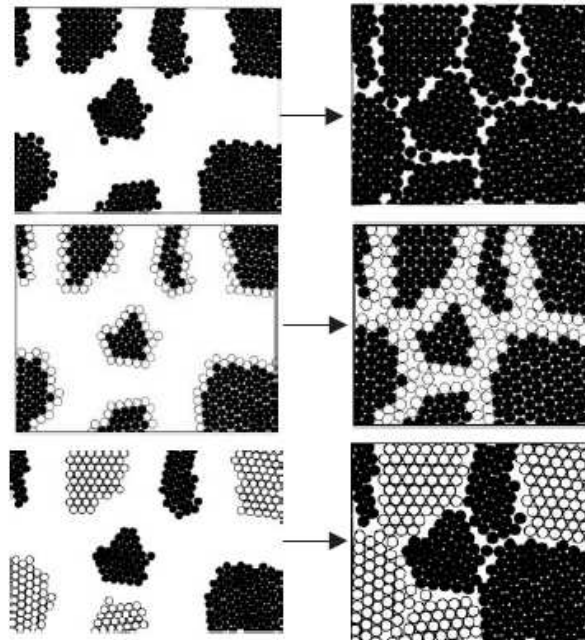
Fotonik bant aralığı, fotonların kontrol ve idaresini sağlamaktadır ve fotonik yapı ve sistemlerde birçok uygulama alanı bulunmaktadır. Örneğin, fotonların kutuplaşma yönüne bakmaksızın yayılmasını engellemek için, kısıtlı alanlardaki belli alanlara fotonları lokalize etmek için, doğal veya uyarılmış emisyon prosesinin dinamiğini idare etmek için ve bir dalga kılavuzu gibi hizmet ederek belirli bir yön boyunca ışığın yayılmasını yönlendirmek veya sınırlandırmak için fotonik kristaller kullanılmaktadır. Dolu bant aralığı, fotonik bant yapısındaki tüm Brillouin bölgelerini genişletebilen aralık olarak tanımlanmaktadır. Tamamlanmamış bant aralığından, sahte aralık olarak bahsedilir, çünkü spektrumda yayılmanın sadece belirli yönlerinde ortaya çıkmaktadır.

Plazma dalga kılavuzları; soy metal nanopartiküllerin yüzey plazmon rezonansına bağlı optik cihazlardır. Yüzey plazmon rezonansı, metal partikülündeki boş elektronlar ve ışığın elektrik alanı arasındaki güçlü etkileşime bağlıdır. Tek metal nanopartikülündeki plasmon titreşiminden kaynaklı oluşan dipol alan, yakın konumlu komşu partiküllerde, yakın alan elektrodinamik etkileşimlerden dolayı, plazmon titreşimini teşvik edebilir. 30 veya 50 nm altın nanopartiküllü plazma dalga kılavuzu üretimi için, elektron ışın litografisi ve AFM nanoişleme yöntemlerine başvurulur [11].

BÖLÜM 3. NANO MALZEMELER

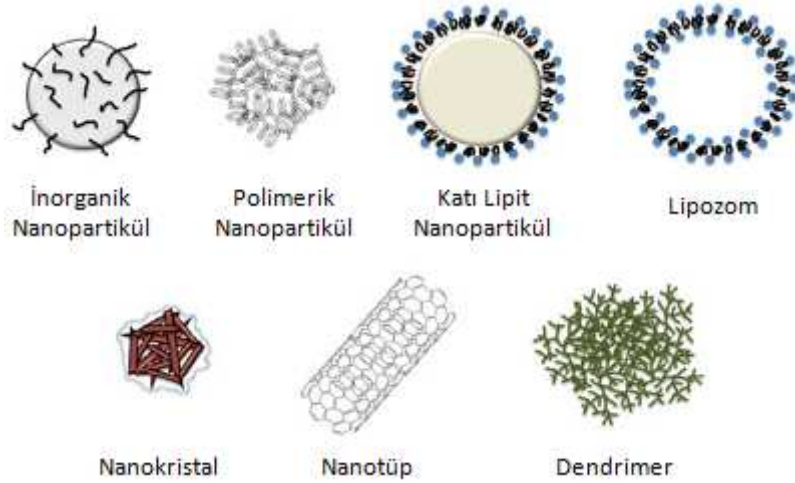
3.1. Nano Malzemeler ve Özellikleri

Nanoyapılı malzemeler, 1-10 nm lik karakteristik uzunluk ölçüsünde malzemelerdir. Son 20 yıldır nanometre boyutlu malzemeler sentezlenmiş ve çalışılmıştır. Bu malzemeler nanometre boyutlu yapıtaşları –kristalitler- dir. Bunların, atomik yapıları, kristal dizilimi veya kimyasal bileşimi farklı olabilir (Şekil 3.1). Diğer bir deyişle, kristalitlerden ve birbirine komşu yapıtaşları arasındaki bölgelerden oluşan nanometre boyutlu yapıtaşları heterojendir. Nanometre ölçekteki bu doğası gereği heterojen yapı, birçok özellik için elzemdir ve bu özelliğiyle cam, jel gibi mikroyapısı homojen olan malzemelerden ayırtdılır. Bu şekildeki nanometre ölçekli malzemelere “Nanoyapılı Malzemeler” veya eşanlamlı olarak nanofaz malzemeler, nanokristalin malzemeler, supramoleküler katı denmektedir [12].



Şekil 3.1. Farklı kimyasal yapıları nanomalzemelerin sentezi. (a) bütün atomlar özdeş kimyasal bileşimdedir. (b) nanometre boyutlu kristallerin boş yüzeyleri çekirdekten farklı kimyasallık gösteren atomlar ile kaplıdır. (c) farklı kimyasal bileşimli nanometre boyutlu kristaller nanokompozit oluşumuyla sonuçlanmıştır [12]

Organik dendrimerler, lipozomlar, altın, karbon, yarıiletkenler, oksitler gibi farklı malzemelerden yapılan küreler, nanotüpler, nanoteller ve nanokafesler gibi farklı şekillerdeki nanopartiküller kimya, malzeme bilimi, fizik, sağlık ve elektroniğin farklı alanlarında kullanılmaktadır [13].



Şekil 3.2. Farklı nanopartikül çeşitleri [14]

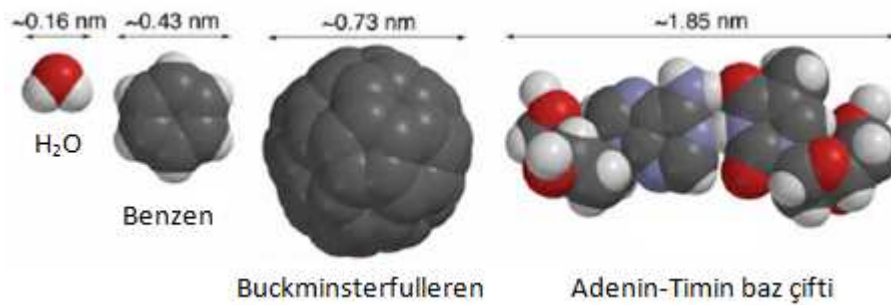
Nanoyapılı malzemelerin sentezi iki gruba ayrılabilir: [12]

- Yukardan-aşağı sentez yöntemi: Önceden üretilmiş veya önceden varolan yapı elementlerinden (nanoboyutlu kristaller, çok moleküllü birimler) nanoyapılı malzemelere geçilir. Bu elementler veya yapıtaşları, nanometre ölçek ile bir kütle içine toplanır.
- Aşağıdan-yukarı sentez yöntemi: Bu sentez, tek tek atom veya moleküllerden başlar veya onları malzemenin bir parçasının içine toplar. Soğuk bir substrat üzerine buharlaştırma veya camsı durumdan kristallendirme, bu senteze ait örneklerdendir.

Nanomalzemelerde yukardan-aşağı sentez; bu sentezde en sık kullanılan yöntem, iki basamaklı bir prosedürdür. İlk basamakta izole edilen nanokristalitler, daha sonra katı malzemenin içinde birleştirilir. Şimdiye kadar, PVD, CVD, elektrokimyasal, hidrotermal, termolitik, prolitik bozunma ve çözülden çöktürme metotları uygulanmıştır. En sık kullanılan PVD metot, inert gaz yoğunlaşmasını içerir. Burada, inert gaz atmosferi (genelde 1 kPa basınçlı Helyum) içinde buharlaştırılan malzeme kullanılır. Buharlaştırılan atomlar termal enerjilerini soğuk helyuma transfer ederler

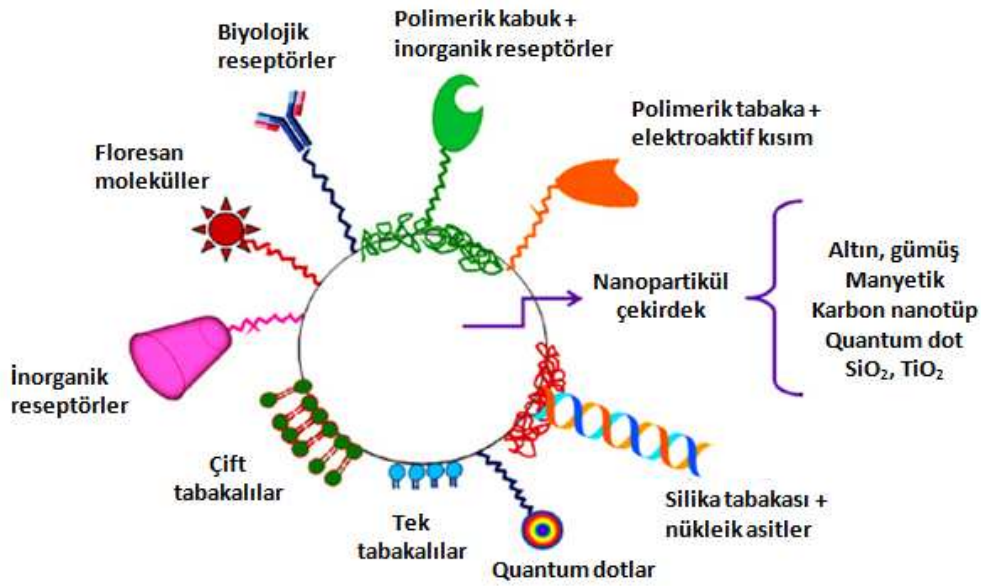
ve bunun sonucu olarak buhar kaynağı üzerindeki bölgede küçük kristaller formunda yoğunlaşırlar. Bu kristaller toplanır ve katı nanomalzemenin içinde birleştirilir. Ayrıca inert gaz atmosferinde malzemenin buharlaştırılması yerine, nanokristal malzeme kütlesi, uygun bir substrat üzerine nano boyutlu polikristal formunda biriktirilerek elde edilebilir. Nanometre boyutlu kompozitlerin üretiminde en yaygın kullanılan metot, sol-jel prosesidir. Sol-jel üretilen nanokompozitler, organik-inorganik nanoseramikler, seramer ve ormoserlerdir. Mark ve Wilkes'in fikrine göre, bu malzemeler, sol-jel öncü çözeltileri içinde önceden oluşmuş polimerlerin erimesi ve bunun daha sonra tetraalkil ortosilikatların hidrolizine ve farklı morfolojik yapıları camsı SiO₂ yoğunlaşmasına fırsat vermesiyle hazırlanmaktadır [12].

Nanokristal malzemenin iki basamaklı üretim prosesinin başlıca avantajları şu şekildedir: a) farklı kimyasal bileşimli kristaller kojenerasyon edilerek nanometre ölçekte alaşımlamayı sağlar, b) küçük kristallerin yüzeyleri buharlaştırma, püskürtme, kimyasal reaksiyon (yüzey oksidasyonu gibi) ile kaplanabilir, c) kristalitlerin iç kısmı, bütünleşmeden önce iyon aşılması ile modifiye edilebilir. Küçük kristal boyutundan ötürü, malzemedeki aşılama bütün hacimde aynı kimyasal bileşimde olur [12].



Şekil 3.3. Bazı organik moleküllerin boyutları [14]

Nanopartiküller, iki büyük alanda sınıflandırılabilir; iç tabaka, çekirdek olarak metal ve metal oksitleri içeren ve büyük yapı malzemesi olarak organik moleküller içeren partiküller [13].



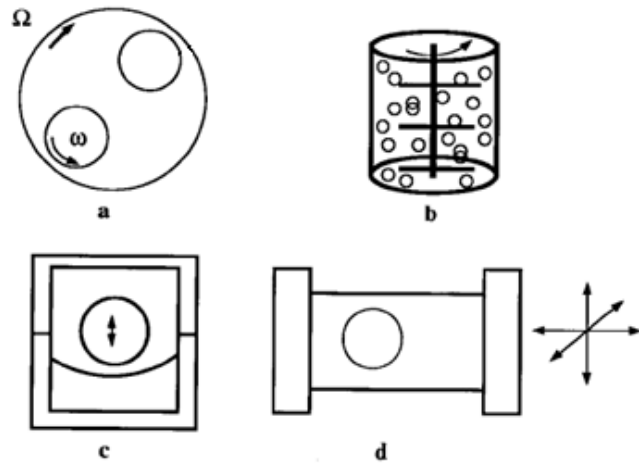
Şekil 3.4. Çok fonksiyonlu nanopartiküller. Nanopartikül çekirdek ayrıca farklı bir nanopartikül veya bir boya ile de kaplanabilir [13]

Nanomalzemelerde aşağı yukarı sentez; ilk metot cam gibi kristal bir yapıdan başlayan metottur. Nanokristal malzemeler, cam içindeki sayısız kristaller çekirdeklendirilerek elde edilir. Bu çekirdekler, daha sonra birlikte büyürler ve nanokristal malzeme olarak sonuçlanırlar. Bu yaklaşımın çeşitli uygulamaları, kullanılan başlangıç malzemeleriyle farklılık gösterir. En önemli avantajları, düşük maliyetli kütle üretimi ve elde edilen malzemenin hiç veya çok az gözeneklilik göstermesidir. Açıkça görülüyor ki, bu yaklaşım cam gibi malzemelerin oluşumuna izin veren kimyasal bileşimlerle sınırlıdır. Bir diğeri, polimerik nanoyapılı malzemelerdir. Şimdiye kadar, düşünceler elementel veya düşük molekül ağırlıklı nanoyapılı malzemelerle sınırlanmıştı. Eğer bu malzemeler, uzun ve esnek moleküler zincirli dolayısıyla yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden sentezlenirse, farklı bir durum ortaya çıkmaktadır. Yarıkristalin polimerlerin ilgi çekici özelliklerinden biri, eğer bu polimerler eriyik veya çözeltiden kristallendirilirse, kristallendirme yüksek basınç altında oluşmadıkça veya sonradan kristalizasyona yüksek basınçlı tavlama uygulanırsa, nanoyapılı biçim daima oluşmaktadır [12].

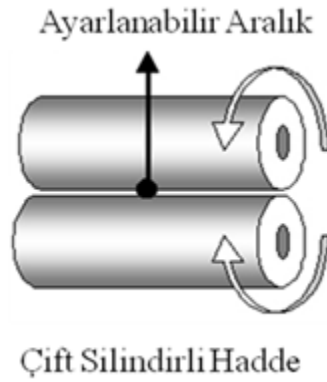
Çok moleküllü kendiliğinden oluşan yapılar, kendiliğinden oluşan organik yapılar yine bu metotla senteze örneklerdir. Çok moleküllü etkileşimler, likit kristallerin oluşumunda ve çok moleküllü polimer kimyasında kritik rol oynarlar. Kalıp destekli nanoyapılı malzemeler ve kendi kendini üretim, serbest enerjinin artırılması ile

sentez de başka örneklerdir. Yukardan aşağı sentez ile, organik veya metalik nanomalzeme sentezlemeye önemli bir örnek, polikristalin serbest enerjisini artırmaktır. Serbest enerjiyi artırmak için uygulanan prosedürlerin farklılık göstermesiyle, sentez sırasında izlenecek yol da çeşitlilik gösterir. Şimdiye kadar, bilyeli öğütme, yüksek gerilim değişimi bozunması, kaymalı aşınma, yüksek enerji partikülleri ile ışınlama, kıvılcım aşındırması, katı patlayıcıların infilakı kullanılmıştır. Son ürünün kristal boyutu, öğütme, bozulma, ışınlama veya aşınma şartları kontrol altında tutularak, değiştirilebilir. Bu metot grubu, başarılı bir şekilde uygulama alanları bulmuştur. Örneğin, soğuk öğütme, nanokristal Al/Al₂O₃ karışımını ticari nitelikte üretmek için kullanılmıştır [12].

Mekanokimyasal metotlar, metal, mineral ve kompozit malzemelerde mükemmel şekilde uygulanabilmektedir [9]. Mekanokimya, kimyasal dönüşümlerde ilk basamak olarak bağ kırılması için mekanik enerjinin kullanılması anlamına gelmektedir. Bu enerji kullanılarak bozunma reaksiyonlarında yüksek enerjili türler oluşmaktadır [10]. Son yıllarda, öğütme metodu malzeme sentezinde kullanılan yöntemlerden biri olmuştur. Kuru ve yüksek enerjili öğütme prosesi olan mekanik alaşımlama, metalden iyonlara her çeşit malzeme sentezi için mükemmel bir tekniktir. Sentezlenen malzemeler, dengesiz yapılı veya ortalama 10 nm boyut tanecikli kristal malzemelerdir. Kristal boyutu, öğütme süresi ile birlikte hızlıca düşüş gösterir, sürekli öğütme uygulanırsa doygunluk noktasına ulaşır. Mekanik alaşımlama ve öğütme birçok faktöre bağlı olan proseslerdir. Bunlar, hassas dinamik şartlar, sıcaklık, öğütme atmosferi, toz karışımlarının kimyasal bileşimi olarak sayılabilir [15].

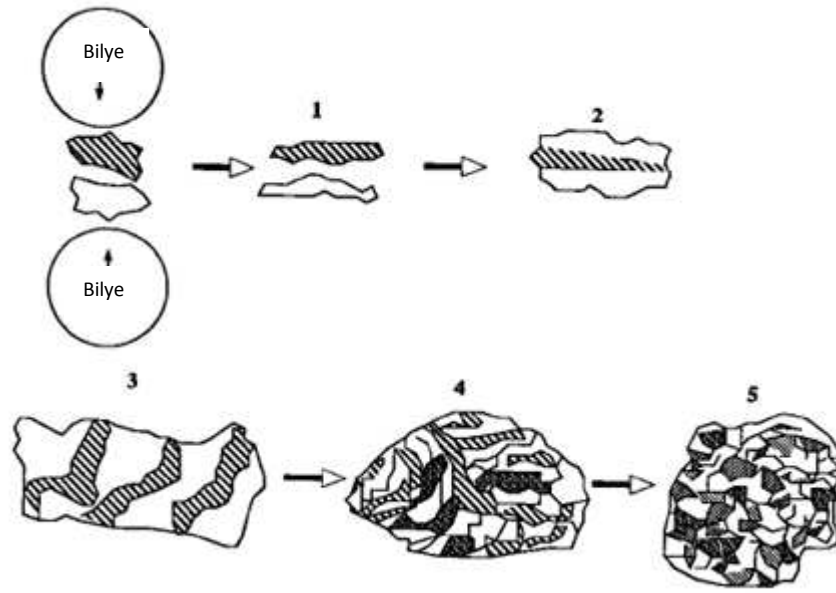


Şekil 3.5. Çeşitli öğütme tipleri a) planeter hadde b) sürtünmeli aşındırma değirmeni c,d) titreşimli değirmen [15]



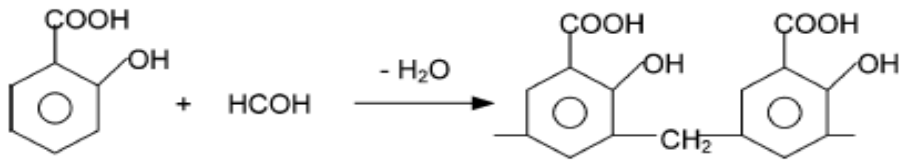
Şekil 3.6. Roll-milling için kullanılan çift silindirik hadde

Öğütme sırasında, toz partiküller, yüksek basınca maruz kalırlar. Partiküller bu esnada, tekrar tekrar ezilir, kırılır ve birleşir. Stabil partikül boyutu sağlayan mekanik alaşımlama sırasında, bütünleşme ve parçalanma arasındaki denge sağlanır. Karışım sonunda homojen hale gelir ve elementler atomik boyutta karışırlar. Kırılgan malzemelerin olması durumunda, tozun yüzeyindeki sıcaklık artışı büyük rol oynar ve mekanik alaşımlamanın olması için termal aktivasyon gereklidir [15].

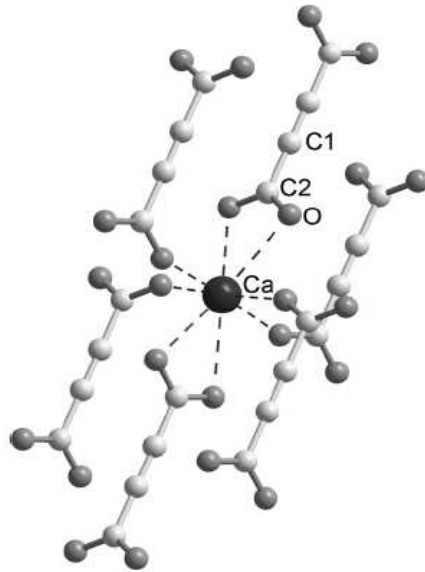


Şekil 3.7. A (beyaz) ve B (taralı) karışımının mekanik alaşımlama sırasındaki toz dönüşüm aşamaları [15]

Son zamanlarda, mekanokimyasal sentezler çok çeşitli katı hal bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır. Bunların arasında koordinasyon polimerleri de vardır. Bu şekilde hazırlanan bir çalışmada, asetilendikarboksilik asit (H_2ADC) ile $Ca(CH_3COO)$ agat havanda öğütme yolu ile $CaADC$ bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3.9) [16]. Salisilik asit ile formaldehitin kullanıldığı bir çalışmada ise, yine mekanokimyasal sentez metodu kullanılmış ve kopolimer sentezlenmiştir. Asit yapısındaki zayıf bağlar aktivasyon sırasında kopar. Elde edilen kopolimer Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarını bağlama yeteneğine sahip olan bir şelatlaştırıcı maddedir [9].

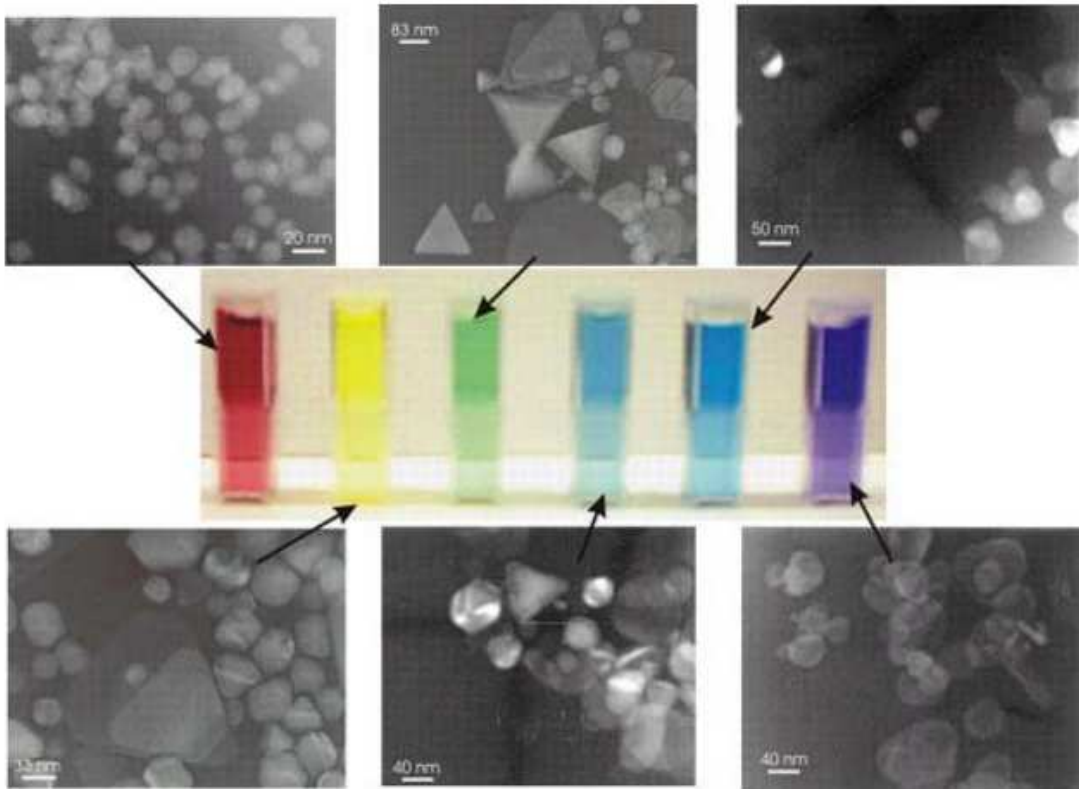


Şekil 3.8. Salisilik asit-formaldehit polimerizasyon reaksiyonu [9]



Şekil 3.9. Kalsiyum etrafında koordinasyon küresi [16]

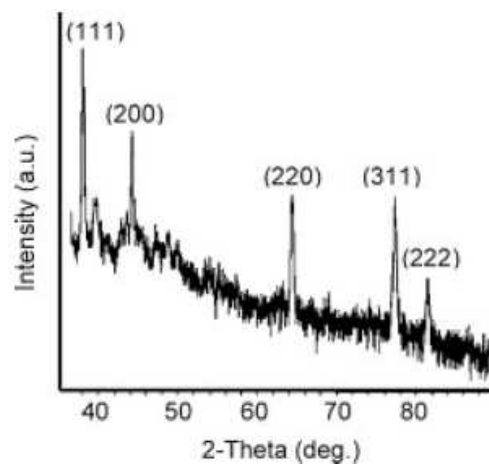
Nanoyapıların boyuta bağlı özellikleri vardır. Bu özellikler, makro ölçekteki malzemelerde bulunmazlar. Şekil 3.10’da görüldüğü gibi, her tüp, altın veya gümüş nanopartikülleri içermektedir. Renk farklılıkları, partiküllerin boyut ve şekillerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [7].



Şekil 3.10. Süspansiyon içinde nanokristaller [7]

Nanoyapılı malzemelerin ve nanoyapıların ölçümü ve yapısal karakterizasyonunda çeşitli mikroskoplar, merkezi rol oynarlar. Bunlar: X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), taramalı prob mikroskop (SPM). Ayrıca, bazı tipik kimyasal karakterizasyon teknikleri de vardır. Bunlar, optik ve elektron spektroskopisi ve iyonik spektrometre olarak sayılabilir [11].

X-ışını kırınımı; polikristallerin, bozuklukların, baskıların yöneliminde, tek kristallerin yöneliminde, bilinmeyen malzemelerin tanımlanmasında, örgü sabiti, geometrileri, katıların kristal yapılarının belirlenmesinde çok önemli deneysel bir tekniktir. Bragg kuralı geçerlidir; $\lambda=2d \sin\theta$. Burada d, kristal fazındaki atomik düzlemler arasındaki aralıktır. λ , X-ışını dalgaboyudur. Kırınım X-ışınlarının şiddeti, kırınım açısının bir fonksiyonu olan 2θ ile ölçülür. Bu kırınım dokusu, numunenin kristal fazını saptamak için kullanılır. XRD, zararsız ve numune hazırlanışında ayrıntıya gerek duyulmayan bir malzeme karakterizasyonu yöntemidir. XRD ile kırınım piklerinin kesin olarak ölçülmesi, homojen ve homojen olmayan yapıların karakterizasyonunda, bu yöntemi en iyi metot yapmıştır. Elektron kırınımı ile karşılaştırıldığında, XRD nin dezavantajlarından biri, özellikle düşük atom numaralı materyaller için kırınım X-ışınlarının düşük şiddetli olmasıdır. XRD, yüksek atom numaralı malzemeler için duyarlıyken, düşük atom numaralılar için nötron veya elektron kırınımı daha uygundur. Elektron kırınımının tipik şiddeti XRD den $\sim 10^8$ kez daha büyüktür. Küçük kırınım şiddetinden dolayı, XRD genellikle büyük numuneler gerektirir ve malzemenin büyük bir miktarı hakkında bilgi sağlar [11].



Şekil 3.11. Nano gümüş partiküllerinin X-ışını difraksiyon sinyalleri [17]

Taramalı elektron mikroskobu; nanomalzeme ve nanoyapıların karakterizasyonunda en yaygın kullanılan tekniklerden biri de SEM dir. SEM optik mikroskopların yaptığı gibi sadece topografik bilgi sağlamaz, aynı zamanda yüzeye yakın kimyasal bileşimin bilgisini de verir. Tipik bir SEM de, elektron kaynağı ~5 nm lik küçük bir noktaya sahip, birkaç yüz eV ile 50 KeV enerji aralığına sahip bir ışın içine odaklanmıştır ve numunenin bütün yüzeyi taranır. Elektronlar yüzeyden geçip işlendikçe, numuneden foton ve elektronların emisyonuna sebep olan birtakım etkileşimler ortaya çıkar ve SEM görüntüleri bir katot ışın tüpü (CRT) üzerindeki yayılan elektronların toplanması ile elde edilir. SEM de elde edilen görüntüler 3 tiptedir: ikincil elektron görüntüleri, geri saçılmış elektron görüntülemesi ve elementel X-ışını haritaları. Yüksek enerjili birincil elektron bir atom ile etkileştiğinde, atomik elektronlar ile elastik olmayan saçılmaya veya atomik çekirdekler ile elastik saçılmaya maruz kalır. Bir elektron ile elastik olmayan çarpışmada, birincil elektron enerjisinin bir kısmını diğer elektrona transfer eder. Yeterince büyük enerji transferi olduğunda, numuneden diğer elektron yayılır. Yayılan elektronun enerjisi 50 eV dan daha düşük olursa, bu elektrona ikincil elektron denir. Geri saçılmış elektronlar, elastik olarak saçılmış yüksek enerjili elektronlardır ve birincil elektronlar ile aynı enerjiye sahiptirler. Numunenin atom numarasının artmasıyla geri saçılma ihtimali artar. Geri saçılma görüntüleri elementel tanımlama için kullanılsa da, numunenin farklı atom numaralı bölgeleri arasındaki zıtlıklar görülebilir [11].

Geçirimli elektron mikroskobu; TEM de, elektronlar 100 KeV veya daha yükseğe (1 MeV) hızlandırılır, yoğunlaştırıcı mercek tarafından ince (200 nm den daha düşük) bir numune üzerine yansıtılır ve yönü değişerek veya değişmeyerek numunenin içinden geçer. TEM in en iyi avantajlarından biri 50 den 10^6 ya yüksek büyütme oranı sağlaması ve tek bir örnekten görüntü ve kırınım bilgisini vermesidir. Elastik saçılma, hiç enerji kaybı içermez ve kırınım dokusuna sebep olur. Yapısal karakterizasyon ve kimyasal analizlerin kapasitesine ek olarak, TEM ayrıca nanoteknolojide diğer uygulamalar için de kullanılır. Örnek olarak, elektron ışını nanokristalleri kızdırmak için kullanılır ve erime noktaları elektron kırınımının yok olmasıyla saptanır. Böylece nanokristallerin erime noktasını belirlenir. Bir diğer örnek, tek nanotellerin ve nanotüplerin mekanik ve elektriksel özelliklerinin

ölçümüdür. Nanotellerin yapısı ve özellikleri arasındaki birebir ilişkiye izin verir [11].

Taramalı prob mikroskobu (SPM); bu teknik, diğer görüntü teknikleri arasında, üç boyutlu gerçek uzaysal görüntüler sağlaması ve yapının ve niteliklerin uzaysal yerleşik ölçümlerine izin vermesi açısından eşsizdir. SPM, prob kuvvetlerinin kullanıldığı mikroskop ailesi için genel bir terimdir. En büyük iki üyesi STM ve AFM dir. STM ilk kez 1981’de Binnig ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir ve AFM birkaç yıl sonra keşfedilmiştir. STM, elektriksel iletken numune yüzeyi ile kısıtlanırken, iletken numune yüzeyi gerektirmeyen AFM onu tamamlar. Bu yüzden hemen hemen her katı yüzey SPM ile çalışılabilir: yalıtkanlar, yarıiletkenler ve iletkenler, manyetik, şeffaf, mat malzemeler gibi. Ek olarak, yüzey havada, sıvıda, yüksek vakumda çalışılabilir. Ayrıca, SPM analizleri için numune hazırlanması minimaldir. STM ilk olarak Si (111) yüzeyindeki çalışmada kullanılmıştır. Yakın alan taramalı optik mikroskop (NSOM) SPM nin diğer bir üyesi olarak incelenebilir. NSOM ayırım gücü, prob büyüklüğüne ve prob ve numune ayırımına bağlıdır. Bütün boyutlar optik dalgaboyundan daha küçük olduğunda, NSOM ayırım gücü de ayrıca optik dalgaboyundan daha küçüktür [11].

Optik spektroskopi; genel olarak iki gruba ayrılır: Adsorpsiyon ve emisyon spektroskopisi, titreşim spektroskopisi [11].

3.2. Nano Metallerin Sentezi ve Özellikleri

3.2.1. Nano gümüş

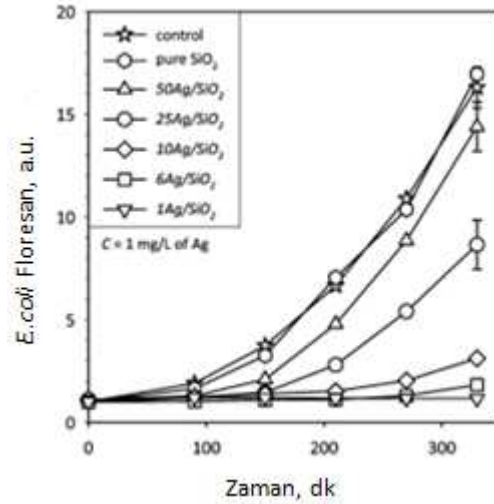
Gümüş nanopartiküllerinin değerli fizikokimyasal özellikleri, onları insan sağlığında en ticari nanomalzemelerden biri yapmıştır. Nanogümüşün heterojen katalizlerdeki geleneksel uygulamalarından ayrı olarak, antibakteriyal özellikleri onları gıda paketlemede ve tekstil ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanıldığı uygulamalarda çekici kılmıştır. Ancak bu antibakteriyal aktivite, nanogümüş ayrıştığında ve su mikroorganizmalarına karşı hareket eden özütleyici ve eritici iyonlarla sonuçlandığında, istenmeyen bir durumdur. Bu yüzden dünya çapındaki düzenleyici

kuruluşlar, toksik etkiyi ayrıntılı bir şekilde anlayabilmek için araştırmalar düzenlenmektedirler. Bu yolla, risk değerlendirmesi yapılabilir ve güvenli kullanımı eğer varsa çevresel etkisi saptanabilir duruma gelmiştir.

Nano gümüşten serbest bırakılan Ag^+ iyonlarının rolüne ve mikroorganizmalara karşı olan toksik etkisine ilişkin olarak devam eden bir tartışma vardır. Daha spesifik olarak bahsedecek olursak, Navarro, yalnız nanogümüşün toksikliğinin en az olduğunu ve onun Ag^+ iyonları kaynağı olarak görev yaptığını söylemiştir. Ayrıca Miao, bu açığa çıkan Ag^+ iyonlarının nano gümüşün toksikliğini etkilediğini göstermiştir. Buna zıt olarak, Fabrega, açığa çıkan Ag^+ iyonlarının etkisinin dikkate değer olmadığını ve bu yüzden, bu toksikliğin baskın faktörünün nano gümüş partiküllerinin kendilerinin bakteriyel teması olduğunu söylemiştir. Bundan başka, Kawata, nanogümüş tarafından başlatılmış toksikliğin, nano gümüş partiküllerinden ziyade sadece serbest kalmış Ag^+ iyonlarına dayandırılmayacağını belirtmektedir ve Laban da bu görüştedir. Bakteriyel süspansiyonlarda, yüzey, nanogümüşün antibakteriyel aktivitesini tekrar değiştirilebilen yüzey aktif madde ile modifiye edilmedikçe, nano gümüş topklaşması sıradışı değildir [18].

Yapılan bir çalışmada, Ag içeriği ve büyüklüğü kontrol altında tutularak ve nano yapı silika partikülleri üzerine nano gümüş sabitleyerek, Gram negatif *Escherichia coli* bakterisine karşı nano gümüşün antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Nanoyapılı silika üzerine nano gümüş, ateş püskürtmeli piroliz (FSP) ile tek basamakta gerçekleştirilmiştir ve Ag/SiO_2 nanopartikülleri bir filtre üzerine toplanmıştır. Bu ürünün Ag içeriği ağırlıkça % 0 dan 98 e uzanan aralıktadır. Ag/SiO_2 nanopartikülleri S/TEM, EDX spektroskopisi, X-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir, Ag yüzey alanı da O_2 kemisorpsiyonu ile ölçülmüştür. Ag^+ iyonlarının antibakteriyel etkisi, Ag/SiO_2 partiküllerinin varlığı ve yokluğunda E. coli popülasyonunun gelişimi denetlenerek, nanogümüş partiküllerinden ayırılmıştır. Nano gümüşün antibakteriyel aktivitesi Ag^+ iyonları tarafından tayin edilmiştir. Buna zıt olarak, daha büyük Ag nanopartikülleri kullanıldığında, serbest bırakılan Ag^+ iyonlarının konsantrasyonu daha düşüktür. E. coli hücreleri süspansiyonlarının floresan şiddeti denetlenerek E. coli gelişimi incelenmiştir. Floresan şiddeti E. coli

popülasyonu ile direk bağıntılıdır. Daha küçük Ag bileşimli ve boyutlu partiküller varlığında büyük olanlara göre, daha güçlü antibakteriyal aktivite gözlenmiştir [18].

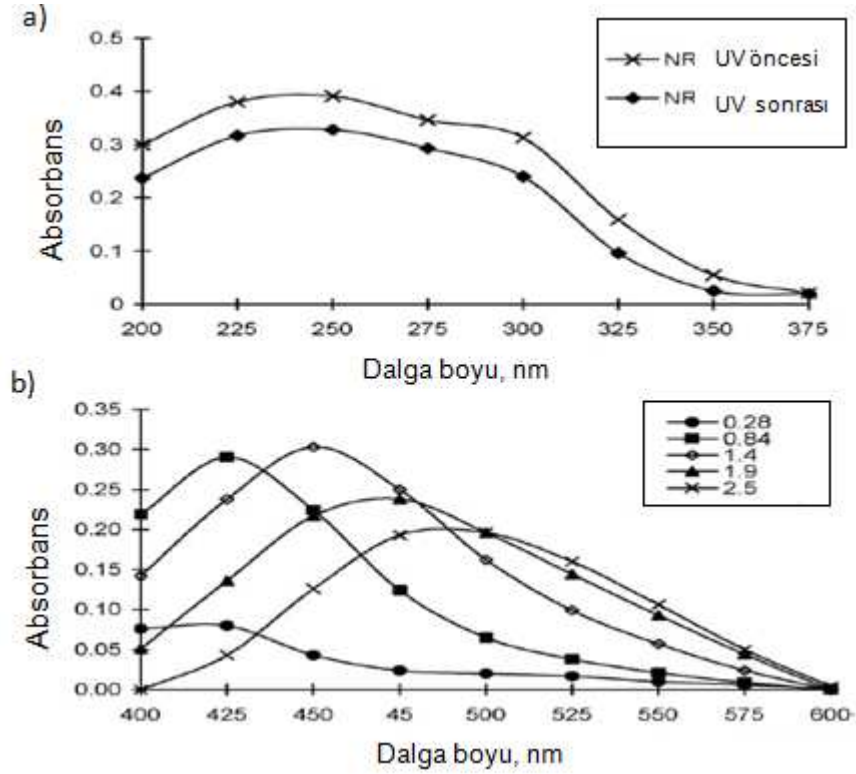


Şekil 3.12. Ag/SiO₂ nanopartikülleri varlığında, 330 dk. 37 °C de, E. coli floresan değışimi [18]

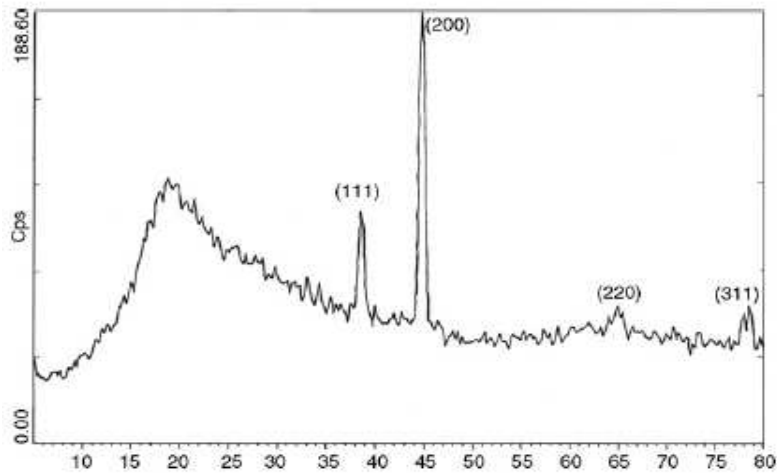
İndirgeme yoluyla elde edilen metal nanopartiküller, indirgen, sabitleyici ve içinde formlaştırıldıkları matriks gibi çeşitli faktörlerden etkilenirler. Bu nanopartiküllerin farklı morfolojileri, elde edilen nanokompozit sistemlerin elektronik, optik, manyetik ve katalitik özelliklerini etkileyebilir. Polimerler, oksidasyona ve bütünleşmeye engel olarak soy metal nanopartiküllerin kararlılığını sağlamak için veya nanokompozitlerde matris olarak görev alırlar. Gümüş, kimyasal kararlılığı, elektriksel iletkenliği ve katalitik özelliklerinden dolayı çok ilgi çekicidir. Gümüş nanopartiküllerinin farklı polimerlerde uygulanmış çalışmaları vardır. Örneğin, polivinilpiroliden (PVP), polivinilalkol ve poliakrilonitrilde yapılan sentezler gibi. Ayrıca doğal polimerlere yoğun ilgi gösterilmektedir. Çünkü çoğu durumda, biyolojik olarak uyumludurlar ve toksik değillerdir [19].

Doğal kauçuk, lateks, yumuşak kolloid olarak ortaya çıkar ve yapıştırıcı, eldiven ve lateks bazlı sağlık ürünlerinde geniş anlamda kullanılmaktadır. Latekste 316 farklı amino asidin olduğu rapor edilmiştir. Yapılmış olan bir çalışmada, gümüş nanopartiküller, gümüş tuzu içeren doğal kauçuk lateksten (NRL) oluşan film kalıplarının fotokimyasal indirgenmesi yoluyla doğal kauçuk matriks içinde formlaştırılmıştır. Gümüş nanopartiküllerinin indirgenmesinde, NR latekste topaklaşmaya sebep olabilecek kimyasalların yerine UV ışık kullanılmıştır. Elde

edilen doğal kauçuk (NR)- Ag nanokompozitleri TEM, XRD ve UV spektroskopik teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 3.13. UV görünür bölge absorpsiyon Spektrumları: a) doğal kauçuk, b) çeşitli konstrasyonlardaki doğal kauçuk gümüş kompozitleri [19]



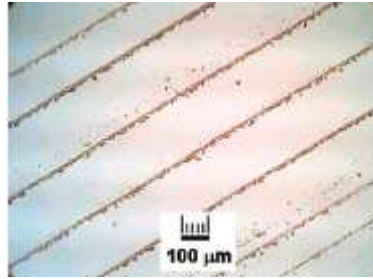
Şekil 3.14. NR-Ag Kompozit Filminin 90 Dakika Boyunca UV Işına Maruz Bırakıldıktan Sonraki XRD Spekturumu [19]

Çapları 4 nm ile 10 nm arasında değişen bu nanopartiküller, matriksteki NR partiküllerinin sınırlarına gömülmüş şekilde farklı arayüzeylerin içine dağıtılmıştır.

Arayüzeylerin ortalama genişliği 8 nm'dir. X-ışını kırınım analizi (XRD) bu nanopartiküllerin kübik yüzey merkezli metalik gümüşler gibi olduğunu doğrulamıştır. UV görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, nano boyuttaki gümüşün yüzey plasmon rezonansının karakteristik piklerini göstermiştir.

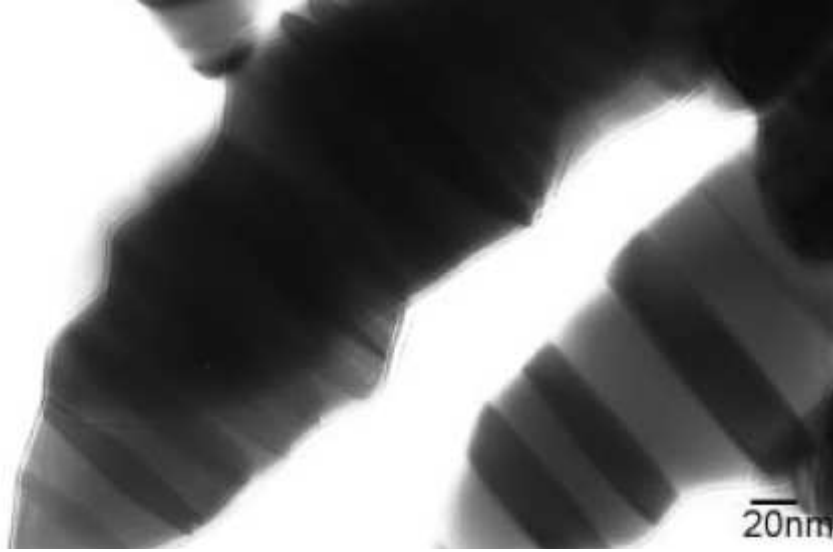
6 ay sonra dahi gümüş nanopartiküllerin NR matriks içinde kararlı halde oldukları gözlemlenmiştir. Ne büyüme ne de yığılma meydana gelmemiştir. Bu özellikle proteinlerin NR'de olası stabilizör etkisini göstermiştir. Gümüş nanopartiküllerin oluşumunda proteinlerin oynadığı rol NR-Ag sistemi için önemlidir. Proteinlerin olası mekanizması; protein-gümüş iyon komplekslerinde, gümüş iyonlarının buralara adsorblanarak bağlanmasıyla immobilize edilmesidir [19].

Nanogümüşün indirgeme yöntemiyle hazırlandığı bir çalışmada, AgNO_3 'ün aseton içindeki çözeltisi ve indirgeyici olarak Tween-20 kullanılmıştır. Elde edilen gümüş nanopartiküllerinden 51-55 °C lik mikrodalga ısıtma kullanılarak kendi kendine oluşum yöntemiyle mikroteller elde edilmiştir [20].



Şekil 3.15. Mikrodalga yöntemi ile hazırlanmış nanogümüş mikrotel örnekleri [20]

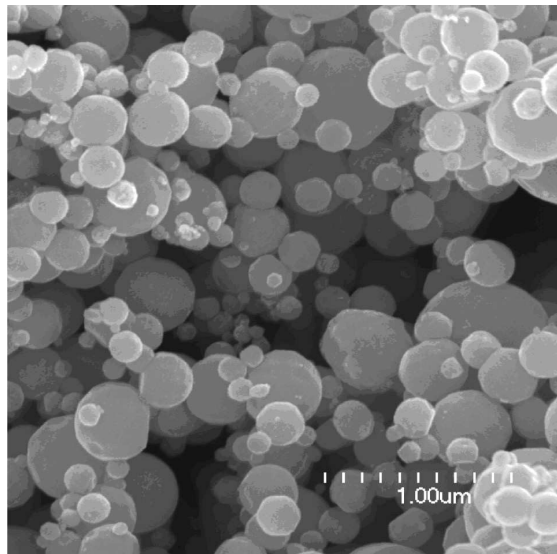
Silindirik öğütme metodunun (roll-milling) kullanıldığı bir çalışmada, nano gümüş çubukları ve triklosanlı polikaprolakton-silika kompozit filmlerin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. 6 saat sonra kompozit filmlerin yüzeyinde E. coli ve S. aureus bakterilerinin yok olduğu kanıtlanmıştır. Çalışmada Ag nanopartikülleri, sülfanilik asit içinde dağılmış AgNO_3 partiküllerinin, ferrosen tozu tarafından indirgenmesiyle elde edilmiştir. Fe^{+2} den Ag^{+1} e elektron transferi gerçekleşmiştir ve sülfanilik asit nano gümüş partiküllerine koruyucu rol üstlenmiştir [17].



Şekil 3.16. Çubuk şekilli nano gümüş partiküllerinin TEM görüntüsü [17]

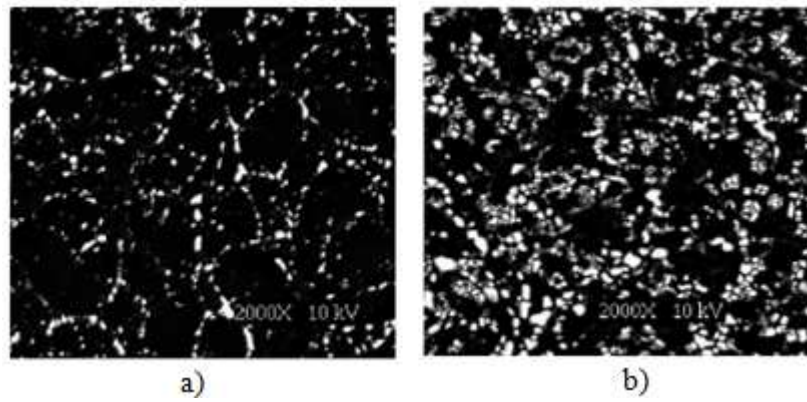
3.2.2. Nano çinko

Metalik nano çinko ve nano çinko alaşımları, çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bunlardan biri, kristal silikon fotovoltaik piller için kullanılan nano metal çinko içeren gümüş pastalardır. Bu uygulamada partikül boyutu arttıkça, verim azalmaktadır; nano-Zn > 3.6 μm Zn > 4.4 μm Zn. Çalışmada kullanılan nano yapılı çinko metalinin SEM görüntüsü Şekil 3.17’de görülmektedir [21].



Şekil 3.17. Nano çinkonun SEM görüntüsü [21]

Fotovoltaik endüstride iletken pastalar, önemli malzemelerdir. Gümüş pastalar, ağırlıkça %75-95 metalik gümüş tozları, %1-15 cam hamuru ve diğer inorganik katkı maddelerini içeren heterojen sistemlerdir. Bu gümüş pastalar için, birçok katkı maddesi test edilmiş ve çinko oksit ve metalik çinkonun en iyi performansı sergilediği görülmüştür. SEM görüntüleri, birkaç Ag kristalitlerinin, ateşlenmiş hücrenin silikon yüzeyine bağlandığını (Şekil 3.18.a), tersine daha fazla ateşlenmiş hücrenin de, Si emitör yüzeyinde daha fazla ve daha büyük Ag kristalitlerine sahip olduğunu (Şekil 3.18.b) göstermiştir [21].



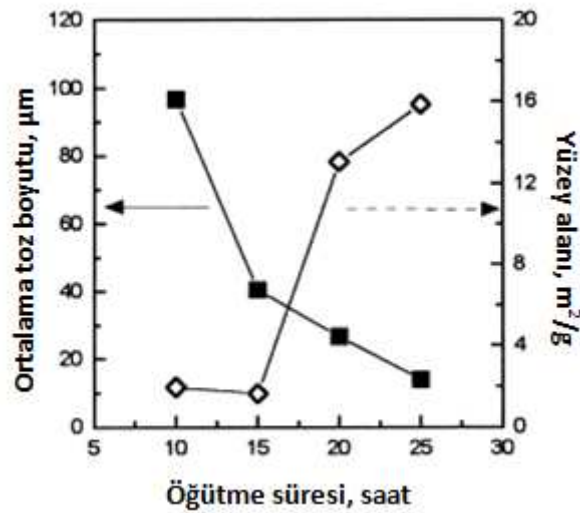
Şekil 3.18. a) Optimal ateşlenmiş nano çinko pilindeki, b) daha fazla ateşlenmiş nano çinko pilindeki Ag kristallerinin SEM görüntüleri [21]

Son yıllarda metal-organik koordinasyon polimerleri, fonksiyonel malzemeler olarak, yapı ve potansiyel uygulamalarda ilgi çekici olmuştur. Termal ve iletkenlik özelliklerinden dolayı, Zn(II), polimer-metal komplekslerinde çalışılmıştır [22]. d^{10} metal iyonu olan Zn^{+2} , özellikle koordinasyon polimerleri için uygundur. Küresel d^{10} konfigürasyonu, değişken koordinasyon ortamıyla ilişkilidir, böylece bu komplekslerin geometrileri tetrahedralden oktahedrale çeşitlilik gösterebilir ve ideal polihedronda kolaylıkla ciddi bozunumlar ortaya çıkabilir [23].

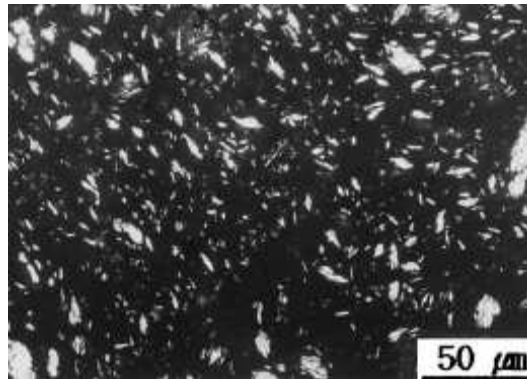
3.2.3. Nano alüminyum

Alüminyum artıklarının geri dönüşümü çevresel açıdan ve enerji açısından önemlidir çünkü alüminyumun üretimi çok fazla enerji gerektirir. Artık alüminyumun mekanik öğütme yoluyla, pulsu toz alüminyum haline dönüştürülmesinde hammadde olarak kullanımı, yüksek saflığı (%99.4 üstü) ve düşük yoğunluğu (6-120 μm) sebebiyle

oldukça muhtemeldir. Alüminyum tozları, parmak izi belirlemede, gözenekli hafif betonda, endüstriyel uygulamalar ve otomobiller için boya bileşenlerinde, mürekkepte katkı maddesi ve patlayıcılarda kullanılmaktadır. Çünkü gümüş renge, yüksek parlaklık ve iyi yapışma özelliğine sahiptir. Alüminyum tozları üretiminin, ezerek öğütme, kuru ve ıslak bilyeli öğütme, sürtünmeli aşınma değirmeni, titreşim değirmeni gibi çeşitli uygulamaları vardır. Örneğin; bir çalışmada alüminyum toz üretimi için, oksijen ile inert argon altında kuru bilyeli öğütme kullanılmıştır. Daha büyük bilye, öğütme sırasında daha büyük enerjiye sebep olduğundan dolayı daha etkili olmuştur. Katkı maddesi olarak ağırlıkça %3 stearik asit kullanılmıştır. Ara ürün duraklaması, 25 saat hiç duraksamadan yapılan öğütmeye göre daha iyi alüminyum tozları üretimini sağlamıştır [24].

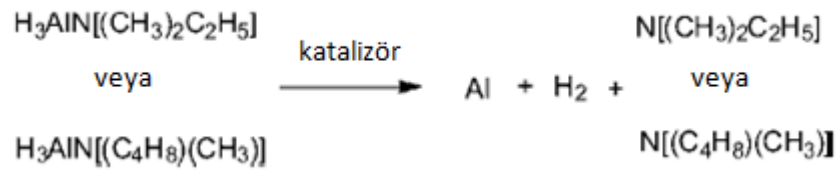


Şekil 3.19. Öğütme süresi ile tozun ortalama boyut ve yüzey alanı ilişkisi [24]



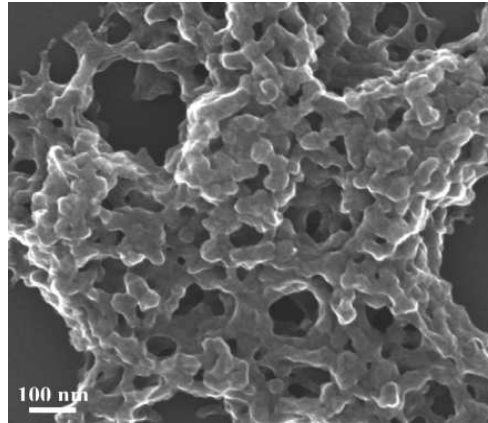
Şekil 3.20. Alüminyum tozlarının 25 saat öğütme sonrasındaki görüntüsü [24]

Alüminyum nanopartikülleri ıslak kimyasal sentez yöntemleri ile de sentezlenebilir. Daha sonra da bazı metaller veya organik maddeler kullanılarak yüzey oksidasyondan korunabilir. Buna örnek olan bir çalışmada, dimetilamin alane ve 1-metilpirolidin alane öncü madde olarak, bir veya iki çift karboksilik asit gruplu moleküller yüzey pasifleştirici olarak kullanılmıştır. Dimetilamin alane daha reaktif, iyi dağılmış ve iyi tanımlanmış alüminyum nanopartikülleri için daha verimlidir. 1-metilpirolidin alane daha az reaktif ve katalitik bozunma reaksiyonunda daha komplekstir. Organotitanyum(IV) katalizör olarak kullanılmıştır [25].



Şekil 3.21. Alane katalitik bozunma reaksiyonu [25]

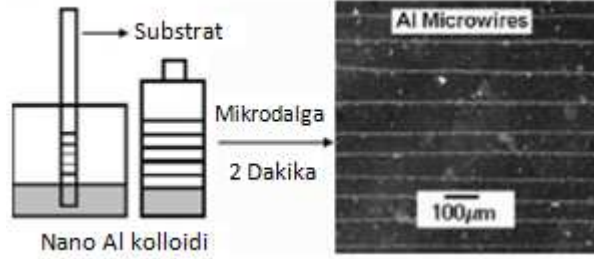
Pasifleştirici ajanlar, alane bozunması sırasında alüminyum partiküllerini nano boyutta tutarak ve nanopartikülleri yüzey oksidasyonundan koruyarak çift rol üstlenmişlerdir [25].



Şekil 3.22. $\text{H}_3\text{AlN}[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]$ bozunmasından elde edilen Al nanopartiküllerinin SEM görüntüsü ($\text{C}_{13}\text{F}_{27}\text{COOH}$ pasifleştirici ajanlı) [25]

Yüzey aktif madde-çözücü sistemi kullanılarak mikrodalga ısıtma altında, 52 nm alüminyum mikrotel örneklerinin hazırlandığı bir çalışma yapılmıştır. Bunun için, %10 luk poli(dimetilsilioksan)-aseton içinde %0.03 lük nanoalüminyum koloidal çözeltileri kullanılmıştır. 2 dakika süre için, 51-55 °C de mikrodalga ısıtmaya tabi

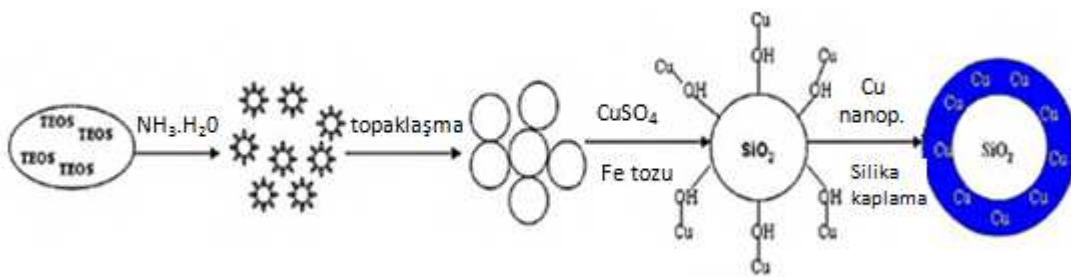
tutulmuştur. Nanopartiküllerin konsantrasyonuna bağlı olarak 1-20 μm genişliğinde, buharlaşma ile uyarılmış mikroteller elde edilmiştir [20].



Şekil 3.23. Mikrodalga ısıtma altında mikrotel örneklerinin oluşumu [20]

3.2.4. Nano bakır

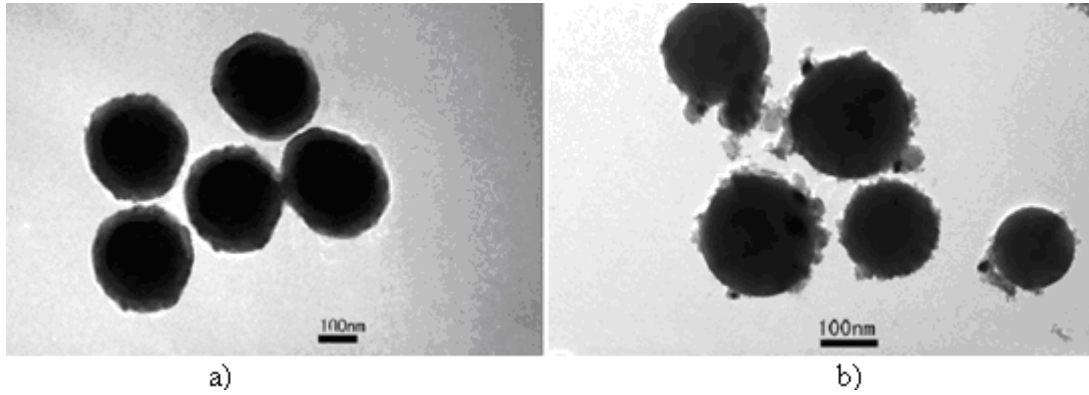
Bazı metal nanopartikülleri, antibakteriyel özelliğe sahiptir. Bunlardan biri de düşük toksiklik göstermesinden dolayı, bakırdır. Sol-jel prosesiyle sentezlenen bakır katkılı silika kserojeller, bakır yüklü karboksimetil kitosan nanopartikülleri, bakır çöktürülmüş aktif karbon fiberler, etkin antibakteriyel etki göstermektedirler. Aynı zamanda çekirdek-kabuk kompozit yapılarının antibakteriyel olarak avantajları vardır. SiO_2 kürelerinin çekirdek, Cu nanopartiküllerinin kabuk olarak kullanılıp hazırlanmış bir $\text{SiO}_2@\text{Cu}$ kompozit yapısı iyi bir antibakteriyel malzeme olmuştur [26].



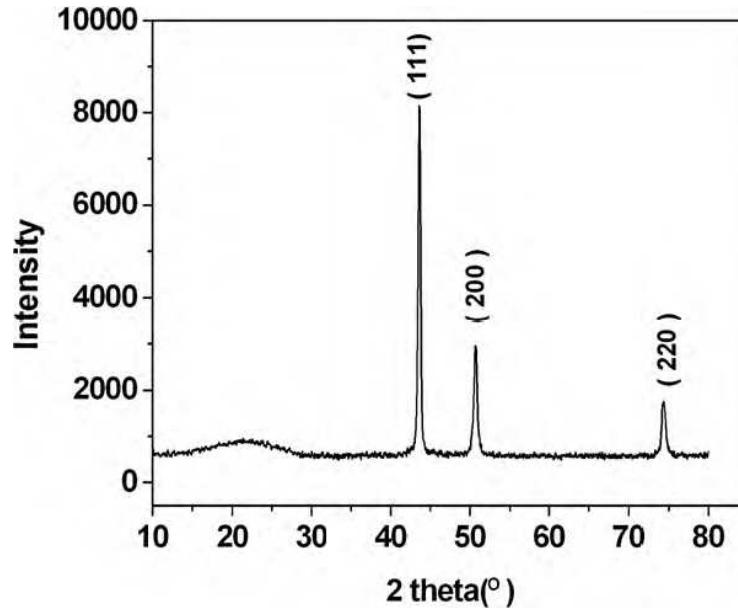
Şekil 3.24. TEOS (tetraetilortosilikat) tan başlayarak $\text{SiO}_2@\text{Cu}$ çekirdek-kabuk yapısının hazırlanış prosedürü [26]

Fe tozu kullanılarak, sulu çözeltide Cu^{+2} nin indirgenmesi sağlanmıştır. SiO_2 , bakırın sabitlenmesi için destek görevi görmüştür. Fe tozunun miktarı artırıldıkça, SiO_2 yüzeyine bağlanan bakır nanopartikülleri miktarı da artmıştır. Şekil 3.25.a'da, $\text{SiO}_2@\text{Cu}$ kompozit yapısı gözlenirken, Şekil 3.25.b daha fazla demir tozu

eklendiğinde (Fe/Cu^{+2} molar oranı 2/1) yüzeyde biriken nanopartiküllerin topaklaştığını göstermiştir [26].



Şekil 3.25. $\text{SiO}_2@\text{Cu}$ kompozitlerinin TEM görüntüleri [26]



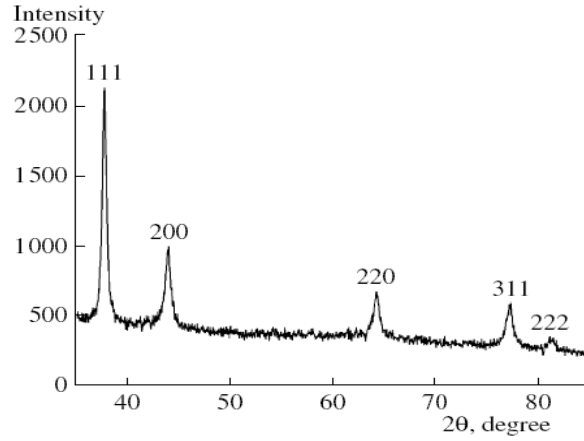
Şekil 3.26. $\text{SiO}_2@\text{Cu}$ kompozitinin XRD difraksiyon sinyalleri [26]

Gaz sensörü olarak kullanılan nano ZnO ince filmi, bakır katkıli hale getirildiğinde yüksek duyarlı CO sensörü olarak görev yapmıştır. ZnO içindeki Cu, filmin CO duyarlılığını artırması açısından önemli bir rol oynamıştır. Bakır katkıli ZnO filmi, 5 nm boyutlu nanokristal partiküller içeren sütun yapısına sahiptir. CO molekülleri film üzerinde adsorblandığında, aralarında bağ oluşturmak amacıyla, daha çok Cu bölgelerinde adsorblandığı görülmüştür. Cu-CO bağı, CO 5σ elektronlarının metale ve Cu'nun d-orbitallerinden π elektronlarının CO e geri aktarılmasıyla oluşmuştur. CO adsorpsiyonu, Zn bölgelerinde değil, özellikle Cu bölgelerinde olmuştur ve daha

sonra Zn bölgelerine göç etmiştir [27]. Cu'nun ayrıca ftalosiyaniminle çalışılmış uygulamaları da mevcuttur. TiO₂ nanofiberler üzerinde, solvotermal proses yoluyla 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanimin bakır(II) (TNCuPc) nanoyapısı geliştirilmiştir. Bu yapı, mükemmel fotokatalitik aktivite göstermiştir [28]. Cu katkılı TiO₂ nanopartikülleriyle yapılan başka bir çalışmada partiküller, görünür ışıktaki yüksek fotokatalitik antibakteriyal etki göstermiştir. Bu şekilde oluşturulan molekül, proteinlerle iletişime azot veya sülfürden daha eğilimlidir. Dolayısıyla bakteri E.coli için daha etkili olmuştur [29].

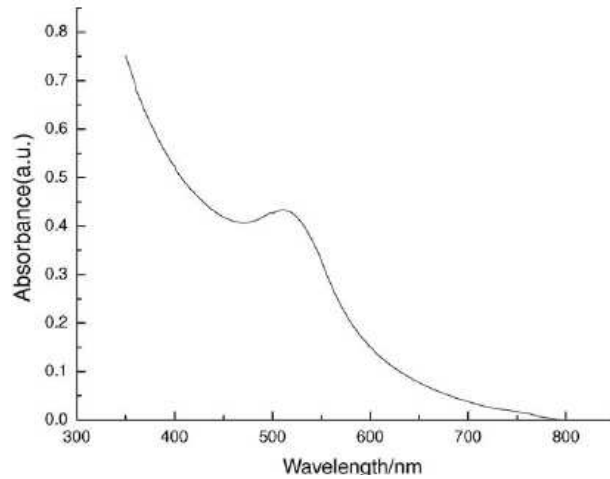
3.2.5. Nano altın

Altın nanopartiküller, en kararlı metal nanopartiküller olarak, 21. Yüzyılın anahtar malzemeleri ve yapıtaşları olma yolundadır. Faraday'ın CS₂ deki fosforlu AuCl₄⁻ sulu çözeltisinin, kimyasal indirgenmesiyle, altın nanopartiküllerin koyu kırmızı çözeltileri üzerine yaptığı çalışmadan sonra, bu alanda geniş çaplı çalışmalar yapılmıştır. Altın nanopartikül kümelerinin oluşumu ve onların suprakristaller içine kendi kendine organizasyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada, 250 nm çapındaki hemen hemen küresel altın nanopartikül kümeleri, oda sıcaklığında HAuCl₄-p-fenilendiaminin sulu çözeltisinden tek adımda oluşturulmuştur. Altın nanopartiküllerin bu oluşumu, ortamda başka indirgeyici olmadığı için, HAuCl₄ ve p-fenilendiamin arasındaki redoks reaksiyonuna bağlanmıştır. Önce, HAuCl₄, metalik altın atomları oluşturmak üzere indirgenir. Sistemde yeni altın atomları oluşur ve altın atomları konsantrasyonu aşırı doygunluğa ulaştığında, çekirdeklenme meydana gelir. Çekirdekler, altın atomlarının eklenmesiyle, nanoölçek birincil partiküller olarak gelişirler ve sonra bu partiküller büyük küresel kümeler halini alırlar [30].



Şekil 3.27. Altın nanopartikül kümelerinin XRD difraksiyon sinyalleri [30]

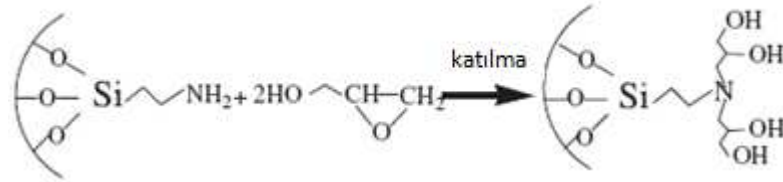
Hidrofobik altın nanopartiküllerin hazırlandığı başka bir çalışmada, oktadesilamin ($C_{18}NH_2$) ile örtülmüş altın nanopartiküller, mikrodalga ışın sayesinde ters miselde etanol indirgemesiyle hazırlanmıştır. $H AuCl_4 \cdot 4H_2O$ sulu çözeltisi kullanılmıştır. Etanol, hızlıca Au^{+3} ten Au^0 indirger. Mikrodalga cihazda, toksik ve yüksek uçucu kloroform kullanmak yerine yağ fazı olarak, güvenli bir organik çözücü n-heptan kullanılmıştır. Elde edilen küresele yakın şekildeki altın nanopartiküllerinin boyutları 3-6 nm aralığında olmuştur [31].



Şekil 3.28. $C_{18}NH_2$ ile stabil altın kolloidi UV-vis absorpsiyon spektrogramu ($\lambda_{max}=511$ nm) [31]

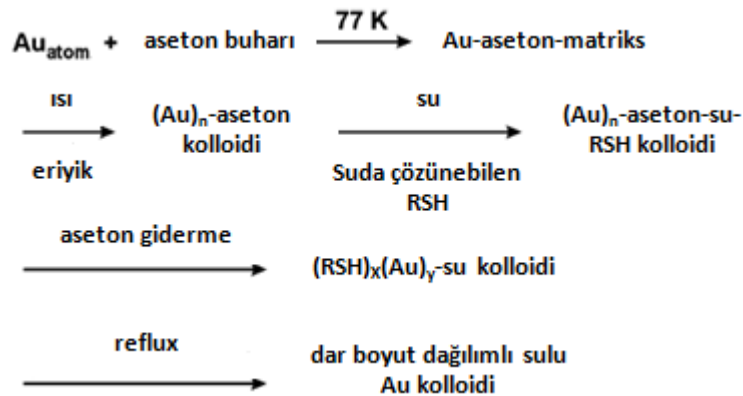
Mikrodalga ile uyarılmış başka bir sentez çalışmasında, iyi dağılmış altın nanopartikülleri, SBA-15 olarak bilinen küçük gözenekli silikanın gözenek kanalları içine mikrodalga radyasyon (MR) sayesinde katılmıştır. Önce yüksek yalıtkan diol parçaları, dielektrik sabitleri ve yüksek mikrodalga aktivasyonu, amino grubu ve

glisidiol arasındaki basit katılma reaksiyonu tarafından, SBA-15 in gözenek kanallarına sokulmuştur ve daha sonra bu diol grupları altın nanopartikülleri için indirgeme merkezleri olarak görev yapmışlardır. TEM ile, 5-10 nm çapında altın nanopartikülleri gözlemlenmiştir [32].



Şekil 3.29. MR ile metalik nanopartiküllerin indirgenmesi için oluşturulan diol parçalarının oluşumu [32]

Sulu altın nanopartikülleri ayrıca, çözünen metal atomları dağılımının (SMAD) kullanıldığı metotlar ile de sentezlenmiştir. SMAD metodu, vakum altında metalin buharlaştırılmasını ve sıvı azot sıcaklığına (77 K) soğutulan reaktörün duvarları üzerinde çözücünün buharlarıyla atomların birikimini içermektedir. Nanopartiküllerin gelişimi ve çekirdeklenmesi, ısıtma sırasında oluşmaktadır. Bu teknik, koloidal çözeltilerin büyük miktarlarda sentezine izin verir ve saflaştırma prosesine ihtiyacı yoktur. SMAD metodu, aktif formdaki iyi dağılmış nanopartiküllerin üretiminde verimli bir yoldur [33].



Şekil 3.30. SMAD metodu ile sulu Au kolloidlerinin sentezi [33]

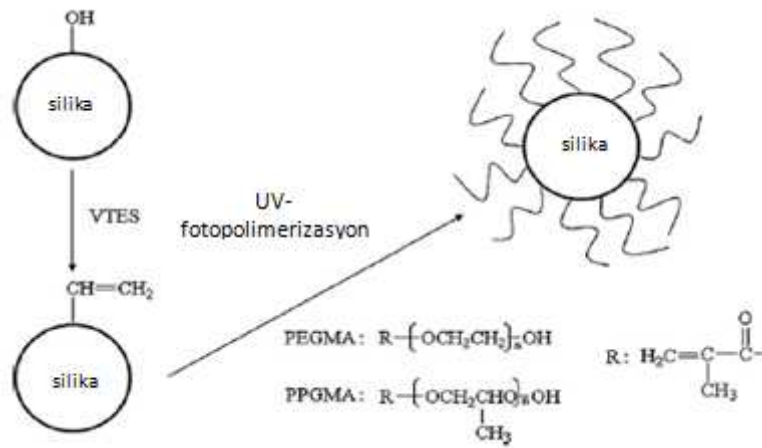
Bu çalışmada altın nanopartiküllerinin stabilizasyonunda, sodyum 3-merkaptto-1-propansülfonat, 5-merkaptto-1-tetrazolasetikasit sodyum tuzu ve 3-merkaptto-1,2-propandiol olarak 3 çeşit suda çözünen ligand kullanılmıştır [33].

3.3. Nano Metal Oksitlerin Sentezi ve Özellikleri

3.3.1. Nano silika

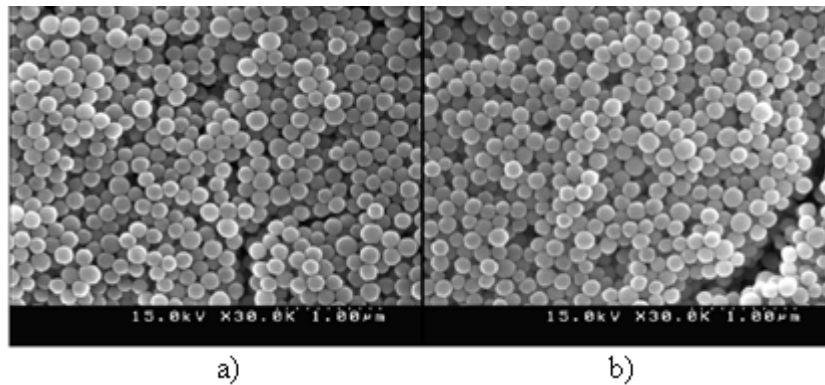
Silika nanopartikülleri, yüksek yüzey alanlarından dolayı ve kolay fonksiyonelleştirilebilir olduklarından, ilaç taşıma sisteminde ve teşhis biliminin gelecek uygulamaları için vaat edicidir. Fizyolojik ortamda bulduklarında, bu nanopartiküller plazma proteinleri ile etkileşmeye eğilimlidirler. Bu da boyut büyümesi ve kümeleşmeye yol açar. Bunu önlemek için Kopelman, polietilenglikol (PEG)-kaplı silika nanopartiküllerini sol-jel prosesi kullanarak hazırlamıştır. Sonuçlar, PEG kaplamanın moleküler ağırlığı 750 den 6000 e arttığında, partiküllerdeki bovin serum albümin adsorpsiyonunun önemli derecede düştüğünü göstermiştir. Yapılmış bir çalışmada, silika nanopartikülleri Stöber metodu ile sentezlenmiştir. Bu metotta önce, etanol, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O karışımı hazırlanır ve 50°C ye ısıtılır. Sonra çözeltiye tetraetil ortosilikat (TEOS) eklenir ve 24 saat 50°C de karıştırılır ve beyaz silika nanopartikülleri elde edilmiştir. Daha sonra atomik transfer radikal polimerizasyonu yoluyla biyouyumlu ve çift kutuplu poli[[3-(akrilolamino)propil](2-karboksietil)dimetilamonyum] (poliCBAA) ile kaplanmıştır. Bu partiküllerin protein çözeltilerindeki kararlılıkları incelenmiştir. Sonuçlar, poliCBAA-kaplı nanopartiküllerin, en az 72 saatte, hem pozitif hem negatif protein çözeltileri içinde stabil olduğunu göstermiştir [34].

Başka bir çalışmada, silika nanopartikülleri poli(etilenglikol) metakrilat (PEGMA) veya poli(propilen glikol) metakrilat (PGMA) ile modifiye edilmiştir. Nanosilika partikülleri Stöber metodu ile sentezlenmiştir. Partiküller, reaktif grupları bağlayıcı olarak kullanmak için trietoksivinilsilan (VTES) ile muamele edilmiştir ve sonra PEG ve PPG, UV-fotopolimerizasyon yoluyla partikül yüzeyi üzerine aşılmıştır [35].



Şekil 3.31. Silika nanopartikülleri üzerine UV-fotopolimerizasyon ile PEG veya PPG aşılama [35]

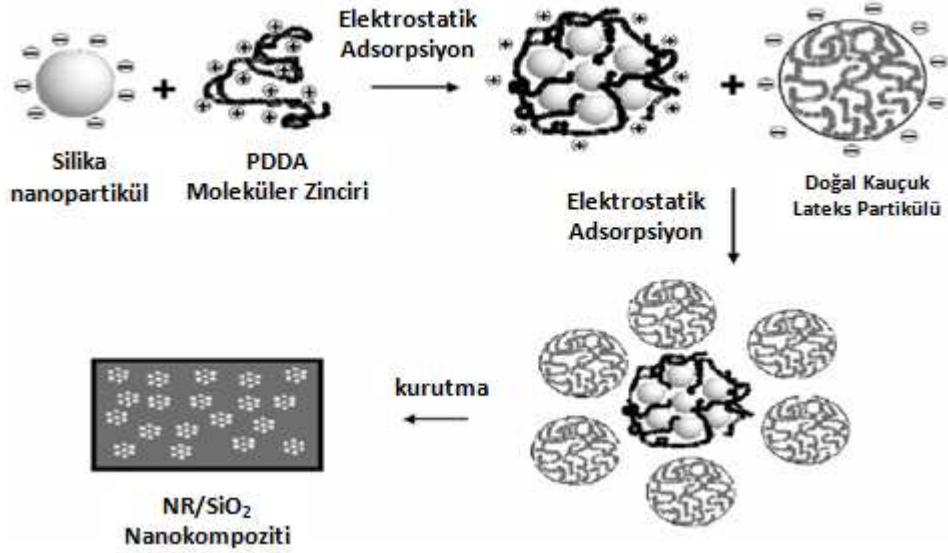
SEM görüntüleri, saf ve modifiye partiküllerin kümeleşme olmadan her ikisinin de küresel şekle ve tek tip boyuta sahip olduklarını göstermiştir [35].



Şekil 3.32. a) PEG526 silika partikülleri, b) PPG silika partiküllerinin SEM görüntüleri [35]

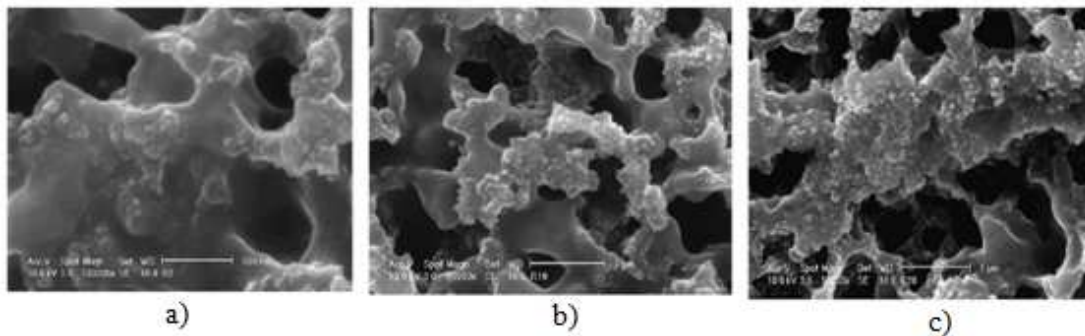
SiO₂ in kendiliğinden oluşum ve lateks birleştirme teknikleriyle bir doğal kauçuk/silika (NR/SiO₂) nanokompozitinde kullanıldığı çalışmada, sonuçlar, SiO₂ yüklemesi ağırlıkça %6,5 tan az olduğunda, SiO₂ nanopartiküllerinin 60 ile 150 nm arası değişen ortalama büyüklükte nano-kümelemler olarak NR matris boyunca homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Düşük SiO₂ içeriğinde, NR lateks (NRL) ve SiO₂ partikülleri, iletici olarak poli (diallidimetilamonyumklorid) (PDDA) kullanılarak, çekirdek-kabuk yapısı olarak birleştirilip, SiO₂ in birincil kümeleşmesi gözlemlenmiştir. Daha fazla SiO₂ yüklendiğinde, nanopartiküllerin ikincil kümeleşmesi kademeli olarak oluşmuş ve SiO₂ kümesi büyümüştür. Nanokompozitler, özellikle SiO₂ nanopartikülleri homojen biçimde dağılmış

olduğunda, morfolojilerine bağlı olan gelişmiş mekanik özelliklere ve termal dirence sahip olmuşlardır [36].



Şekil 3.33. Kendiliğinden oluşum prosesinin şeması [36]

SiO₂ içeriği ağırlıkça %4 ten az olduğunda, nanopartiküller, tek küresel nanokümler olarak NR matrisleri boyunca homojen olarak dağılmıştır, SiO₂ içeriğindeki artış, daha yoğun birleşime yol açmıştır. SEM görüntüsündeki koyu faz NR matrisi temsil ederken, açık kısım bu matrise yerleşmiş SiO₂ partiküllerine karşılık gelmiştir [36].



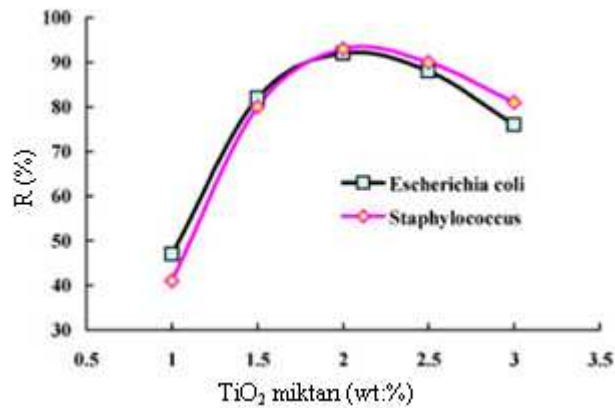
Şekil 3.34. NR/SiO₂ nanokompozitlerinin SEM Görüntüleri: a) ağırlıkça %1 SiO₂, b) %4 SiO₂ ve c) %8.5 SiO₂ [36]

Aynı zamanda çekirdek-kabuk kompozit yapılarının antibakteriyal olarak avantajları vardır. SiO₂ kürelerinin çekirdek, Cu nanopartiküllerinin kabuk olarak kullanılıp

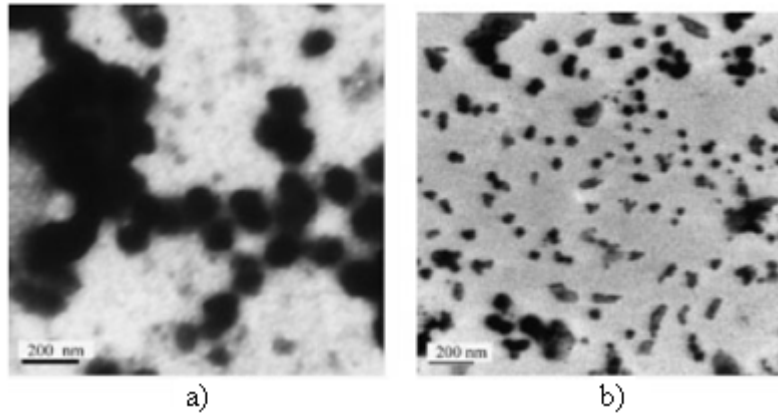
hazırlanmış bir çalışmada $\text{SiO}_2@\text{Cu}$ kompozit yapısı iyi bir antibakteriyel malzeme olmuştur. Silika partikülleri yine Stöber metodu ile sentezlenmiştir [26].

3.3.2. Nano titanyum oksit

Son yıllarda fotokatalitik antimikrobiyal kaplamalar, çok ilgi çekmektedir. Nano TiO_2 , bu tip bir fotokatalizördür ve fotokimyasal kararlılık, düşük maliyet ve toksik olmamalarından dolayı kendi kendini temizleme ve dezenfekte malzemeleri olarak kullanılırlar. Nano TiO_2 polimerler ile kombine edildiğinde, solar hücreler, fotofonksiyonel malzemeler, su arıtma gibi uygulamalarda kullanılır. Ayrıca, gümüş, bakır ve çinko gibi metal iyonların da antibakteriyel yetenekleri vardır. Bu metal iyonları TiO_2 ile kombine edilirse, UV ışık altında steril etki ve karanlıkta bile antibakteriyel etki sağlayabilecek hijyenik malzemeler üretilebilir. Örneğin, bir çalışmada, Fe^{+3} ve Ag katkılanmış nano- TiO_2 kompoziti (Fe-Ag/NT) hazırlanmıştır ve 3-metakriloksipropiltrimetoksisilan (MPS) tarafından modifiye edilmiştir. Titanyum bileşiği olarak $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ kullanılmıştır. Hazırlanan bu nano- TiO_2 kompoziti, çok fonksiyonlu florokarbon kaplama (FCC) hazırlamak için kullanılmıştır. Bu kaplamanın fotokatalitik antibakteriyel aktivitesi, MPS-Fe-Ag/NT ağırlıkça %2 olduğunda, %92 ye ulaştığı gözlemlenmiştir. Hidrofobik florosilikon emülsiyonundan dolayı, FCC yüzeyi kir tutmaz, bu yüzden de, kendi kendini temizleme fonksiyonu olduğu kadar, fotokatalitik antibakteriyel özellikleriyle de bina iç kaplamalarında kullanılabilir [37].

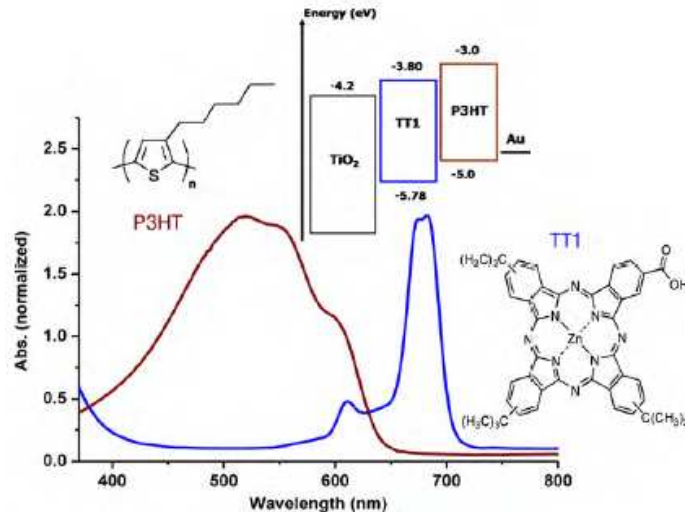


Şekil 3.35. Farklı miktarlarda MPS-Fe-Ag/NT içeren FCC'nin antibakteriyel aktivitesi [37]



Şekil 3.36. a) Fe-Ag/Nano TiO₂, b) MPS-Fe-Ag/NanoTiO₂ TEM görüntüleri [37]

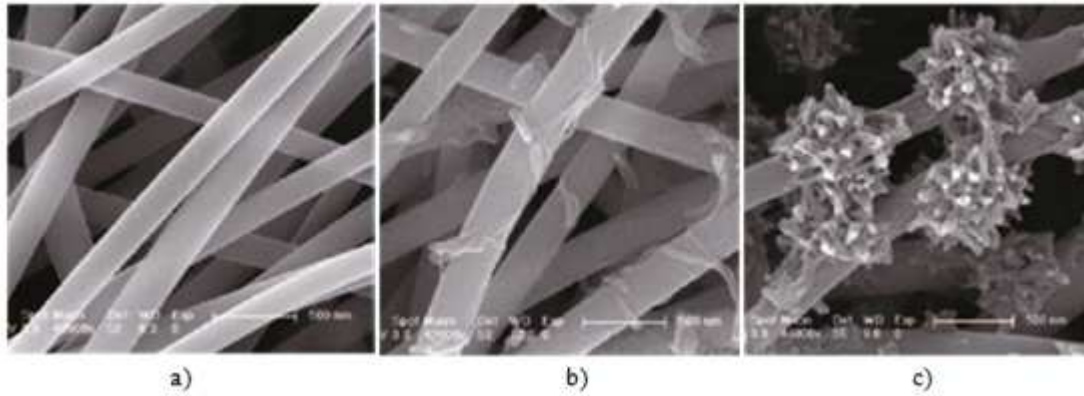
Başka bir çalışmada, mezofor TiO₂ bazlı katı güneş pilleri için pankromatik duyarlaştırıcılar ve yakın-IR soğuran çinko ftalosiyanın boya (TT1), ince TiO₂ filmleri üzerinde adsorbe edilmiştir ve daha sonra görünür ışık absorbe eden polimer (P3HT) poli(3-hekziltiofen), mezoforlar içine katılmıştır. Fotoelektrotlar, çift tabakalı TiO₂ filmlerinden oluşmuştur [38].



Şekil 3.37. TiO₂ filmleri üzerinde poli(3-hekziltiofen) polimer ve çinko ftalosiyanın boyanın absorpsiyon spektrumu [38]

TiO₂ nanofiberler üzerinde, solvotermal proses yoluyla 2,9,16,23-tetranitroftalosiyanın bakır(II) (TNCuPc) nanoyapısının geliştirildiği bir çalışmada, yapı, mükemmel fotokatalitik aktivite göstermiştir. İkincil TNCuPc yapıları, TiO₂ nanofiber substratların üzerinde gelişmekle kalmamış, aynı zamanda kümeleşme

olmadan düzgün bir dağılım göstermiştir. Solvotermal proses parametrelerinin ayarlanmasıyla, TNCuPc nanotelleri kolayca üretilmiştir. TiO₂ nanofiberler, poli(vinilpirolidon) tozu, etanol ve asetik asit çözeltisine Ti(OC₄H₉)₄ eklenmesiyle elde edilmiştir. Solvotermal reaksiyon sırasında, TiO₂ nanofiberler üzerinde geliştirilen TNCuPc nanoyapıların şekilleri nanotelden (PT1) nanoçiçeklere (PT2) dönüşmüştür. Saf TiO₂ nanofiberlerin de (T0) SEM görüntüsü alınmıştır [28].

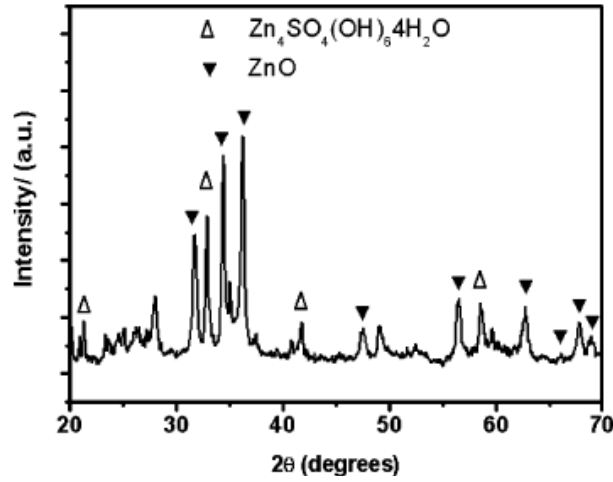


Şekil 3.38. a) T0 SEM görüntüsü, b) PT1 SEM görüntüsü c) PT2 SEM görüntüsü [28]

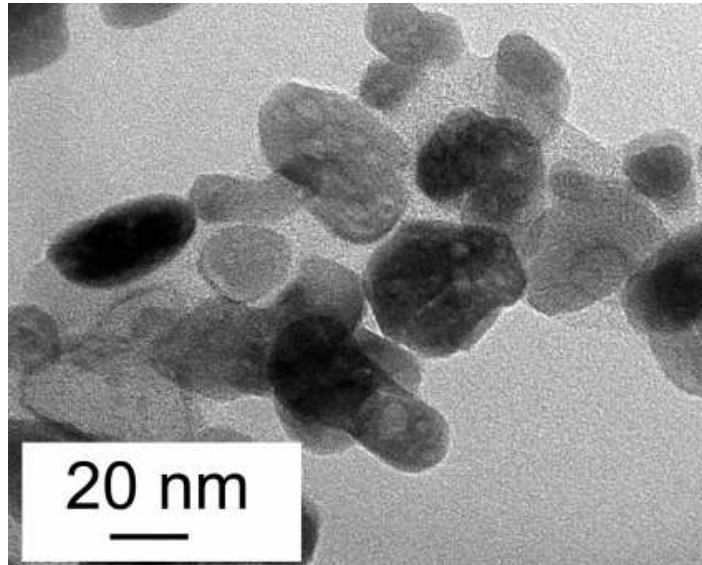
3.3.3. Nano çinko oksit

ZnO, geniş bant aralıklı ve 60 meV luk büyük bağlama enerjili II-IV grubu yarı iletken olan önemli bir gruptur. Işık yayan diyotlar (led), şeffaf iletken filmler, güneş pilleri ve UV engelleyici malzemelerde ZnO nanokristaller kullanılmaktadır. Bu nedenle, ZnO nanopartiküllerinin sentezinde, mikrodalga metot, sol-jel proses, solvo/hidrotermal reaksiyonları, çözelti-yanma metodu, sprej piroliz, gaz fazı yoğunlaşması, termal buharlaştırma, direk öğütme ve mekanokimyasal reaksiyonlar gibi bir çok yöntem uygulanmaktadır. Enerji korumalı mekanokimyasal reaksiyonun kullanıldığı bir çalışmada, ZnO nanopartiküllerin sentezinde 30 dakikalık öğütme yapılmıştır. Çinko kaynağı olarak, ZnSO₄.7H₂O kullanılmıştır. Çinko tuzunu çinko oksite dönüştürmek için, KOH (veya NaOH) kullanılmıştır ve KCl (veya NaCl) matriks tuzu olarak görev yapmıştır. 22.1 nm çapında nanopartiküller elde edilmiştir [39].



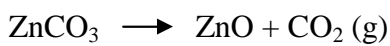


Şekil 3.39. ZnO partiküllerinin XRD difraksiyon sinyalleri [39]

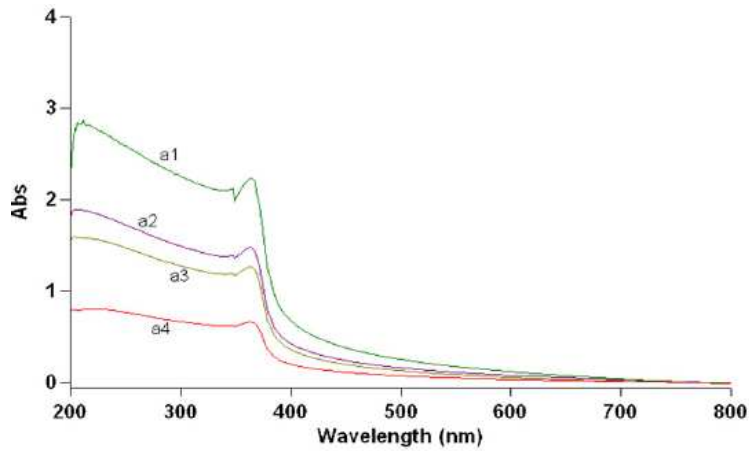


Şekil 3.40. ZnO nanopartiküllerinin TEM görüntüsü [39]

Kristal ZnO nanopartiküllerin mekanokimyasal metotla sentezlendiği başka bir çalışmada, bilyeli öğütme ile düşük sıcaklıkta katı hal yer değiştirme reaksiyonları ile mekanik aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak susuz $ZnCl_2$, susuz Na_2CO_3 ve $NaCl$ kullanılmıştır ve öğütülmüştür. Mekanik öğütme, 9 saat 250 rpm de gerçekleştirilmiştir. Daha sonra toz kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla ana partikül boyutunun arttığı gözlenmiştir.



Sonrasında etanol içinde ZnO in koloidal çözeltisi hazırlanmıştır [40].



Şekil 3.41. ZnO nanopartikülleri içeren ZnO/etanol nanokompozitinin absorbanası [40]

Kalsinasyon metodunun kullanıldığı başka bir çalışmada, tek boyutlu çinko (II) nitrit koordinasyon polimerlerinden, nano çinko (II) oksit elde edilmiştir. 600 °C de bileşiklerin, hava atmosferi altında direk kalsiyonu yapılmıştır. Polimer olarak, $[Zn(4\text{-bpdb})(NO_2)_2]_n$ (1), $\{[Zn(3\text{-bpdb})(NO_2)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (2) ve $[Zn(3\text{-bpdh})(NO_2)_2]_n$ (3) kullanılmıştır. 4-bpdb = 1,4-bis(4-piridil)-2,3-diaza-1,3-bütadien, 3-bpdb = 1,4-bis(3-piridil)-2,3-diaza-1,3-bütadien ve 3-bpdh = 2,5-bis(3-piridil)-3,4-diaza-2,4-hekzadien dir. Kalsinasyon sonrasında elde edilen ZnO nanoyapılarının SEM görüntüleri yorumlanmıştır [23].

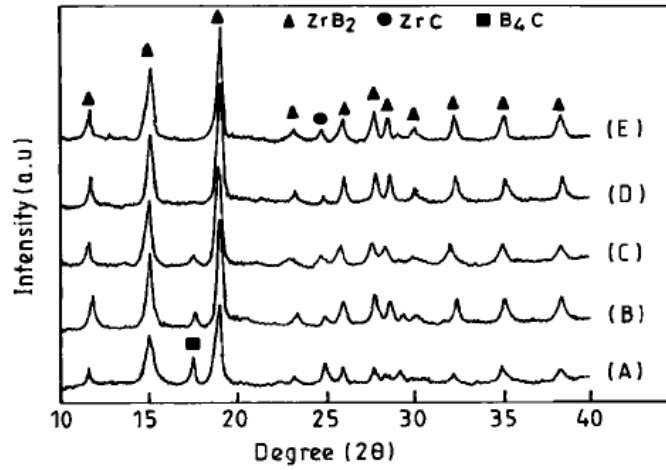
3.4. Nano Seramiklerin Sentezi ve Özellikleri

3.4.1. Nano zirkonyum diborür

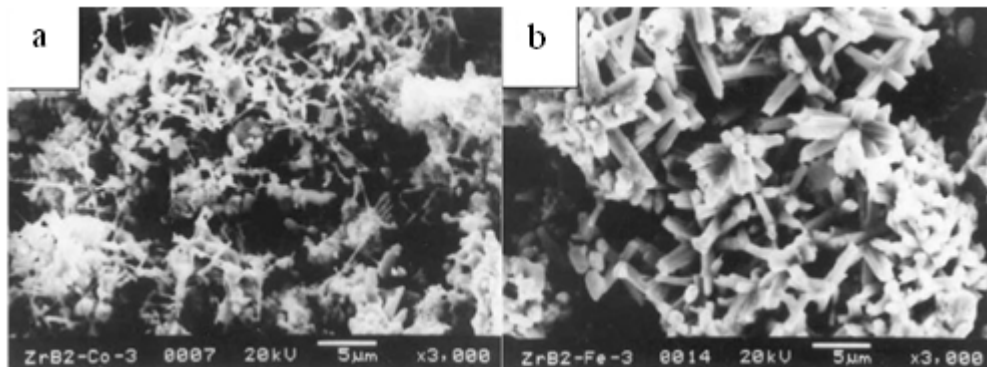
ZrB₂, yüksek sıcaklık seramikleri olarak, çeşitli performans uygulamaları için uygundur. Yüksek dayanıklılık (36 GPa) ve yüksek erime noktasına (3250 °C) sahiptir. Yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona yüksek dirençleri, HCl ve HF e kimyasal dirençleri vardır. Metal eriyikler (Al, Cu, Mg, Zn, Cd, Fe, Pb) içinde stabildirler. Bilyeli öğütme ile yapılan bir çalışmada, 15 saat argon altında, magnezyum (Mg), borik oksit (B₂O₃) ve zirkonyum dioksit (ZrO₂) karışımı öğütülmüştür. 15 saat reaksiyondan sonra, ZrO₂ in ZrB₂ e dönüşümü artmıştır.

Öğütmeden sonra, ZrB_2 nin diğer ürün MgO ten ayrılmasıyla, 75 nm kristal boyutlu saf ZrB_2 elde edilmiştir [41].

ZrB_2 kristalleri üretiminde kullanılan başka bir teknikte, karbotermal sentezdir. Sentez, ZrB_2 , H_3BO_3 ve karbon siyahı karışımının, argon atmosferinde 1300-1700 °C sıcaklık aralığına ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Tanecik veriminin, 1500 °C den düşük sıcaklıklarda düşük olduğu, piroliz sıcaklığıyla birlikte verimin de arttığı bulunmuştur. Katalizör olarak eklenen Ni, Co veya Fe den daha etkili olmuştur. Co katalizörü eklendiğinde, daha kısa tanecikler, Fe katalizörü eklendiğinde çubuk şeklinde tanecikler elde edilmiştir [42].

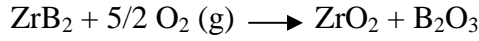


Şekil 3.42. Örneğin farklı piroliz sıcaklıklarındaki XRD modeli. A-1700 °C, B-1600 °C, C-1500 °C, D-1400 °C, E-1300 °C [42]

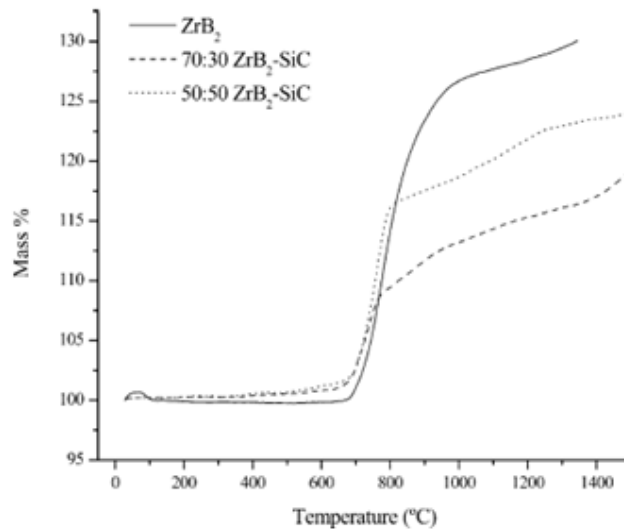


Şekil 3.43. 1500 °C de piroliz edilen a) Co katalizörü eklendiğinde b) Fe katalizörü eklendiğinde numunelerin SEM görüntüleri [42]

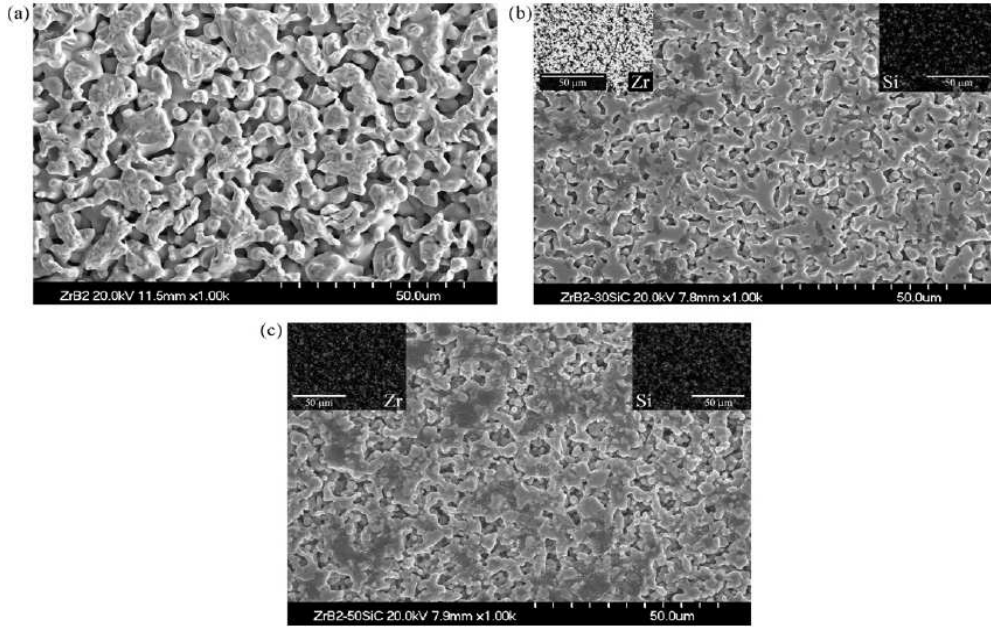
Açık havaya maruz bırakıldığında, kristal ZrB_2 , ZrO_2 ve B_2O_3 e oksitlenmektedir. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ den daha düşük sıcaklıkta, B_2O_3 , ZrB_2 yüzeyine oksijen geçişini sınırlayan sürekli bir sıvı tabakası halini alır. Oluşan ZrO_2 , gözenekli bir yapıdadır.



Bununla ilgili yapılan bir çalışmada, TGA analizlerine bakılarak, örneklerde $650\text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar bir değişim gözlenmezken, devamında oksidasyondan dolayı kütlede hızlı bir artış olmuştur. $1100\text{ }^\circ\text{C}$ üstündeki sıcaklıklarda, oksidasyon oranı artmış ve $1100\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında para-lineer kinetik sergilemiştir. $1400\text{ }^\circ\text{C}$ üstünde, B_2O_3 ün hızlıca buharlaşmasından dolayı, lineer oksidasyon kinetikleri oluşmuştur ve gözenekli ZrO_2 meydana gelmiştir. SiC veya $MoSi_2$ gibi silika formları eklenmesi, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ üstünde oksidasyon direncini geliştirdiğini göstermiştir. ZrB_2 -SiC kompozitlerindeki SiC bileşenin artmasıyla, ZrB_2 oksidasyonu yavaşlamıştır. Oksidasyon başlangıç sıcaklıkları, sırasıyla saf ZrB_2 , 70:30 ZrB_2 -SiC, 50:50 ZrB_2 -SiC için, 661, 670, 691 $^\circ\text{C}$ olarak kaydedilmiştir. Oksidasyonun ertelenmesi SiC kaplamayla ilişkilidir ve bu SEM görüntüleriyle doğrulanmıştır. Şekil 3.44'deki görüntülerde, 70:30 ZrB_2 -SiC ve 50:50 ZrB_2 -SiC örneklerinde, SiC yapısı, ZrB_2 matrisinde düzgün bir dağılım göstermiştir. Saf ZrB_2 örneğinde, ZrB_2 fazının tanecik boyutu, kompozitlerle karşılaştırıldığında, daha büyüktür. Bunun sebebi, tanecik büyümesini durdurucu rol üstlenen SiC varlığıdır [43].

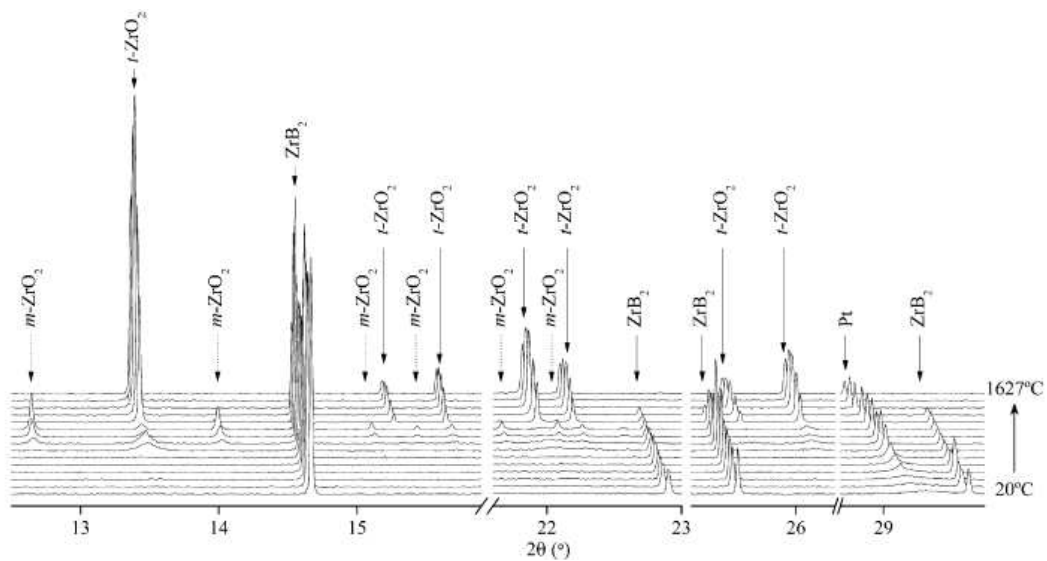


Şekil 3.44. ZrB_2 ve ZrB_2 -SiC kompozit örneklerinin $20\text{ }^\circ\text{C}$ - $1450\text{ }^\circ\text{C}$ aralığındaki TGA analizi [43]



Şekil 3.45. a) ZrB_2 , b) 70:30 ZrB_2 -SiC, c) 50:50 ZrB_2 -SiC SEM görüntüleri [43]

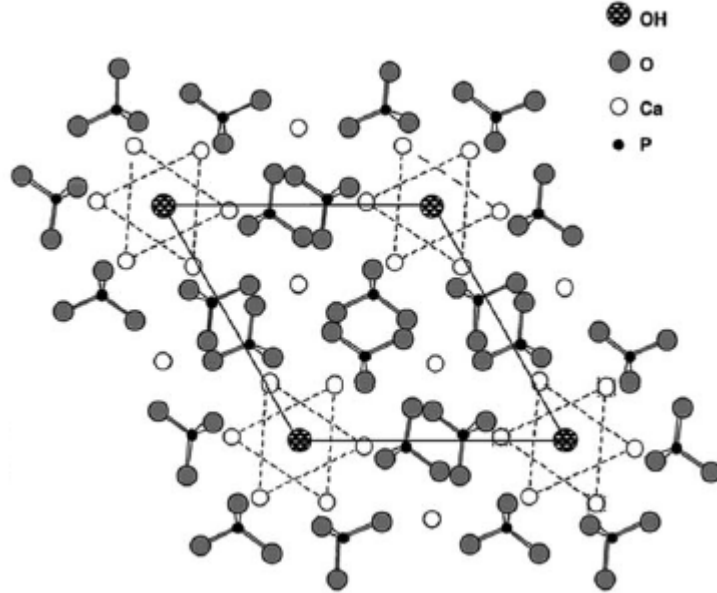
ZrB_2 nin oksidasyonu sırasında oluşan niteliksel değişmelere iyi bir kanıt, şekil 3.46 te görülen XRD modelleridir. Örneğin bir yanı Pt faz ile kaplanmış ve bu fazdaki genişleme baz alınmıştır. 29° civarında ve $20^\circ C$ de göze çarpmaya başlayan keskin pik olan Pt pikindeki değişiklik, sıcaklıkla beraber Pt kristalitinin büyümesinden dolayıdır. ZrB_2 oksidasyonu sonucu oluşan ilk kristal oksit faz, t- ZrO_2 dir. Daha sonra m- ZrO_2 pikinin görünüp kayboluşu, $1250^\circ C$ nin üstündeki yüksek sıcaklıklarda t- ZrO_2 fazına dönüşmesinden dolayıdır [43].



Şekil 3.46. ZrB_2 nin 20 - $1627^\circ C$ aralığındaki yüksek sıcaklık XRD difraksiyon sinyalleri [43]

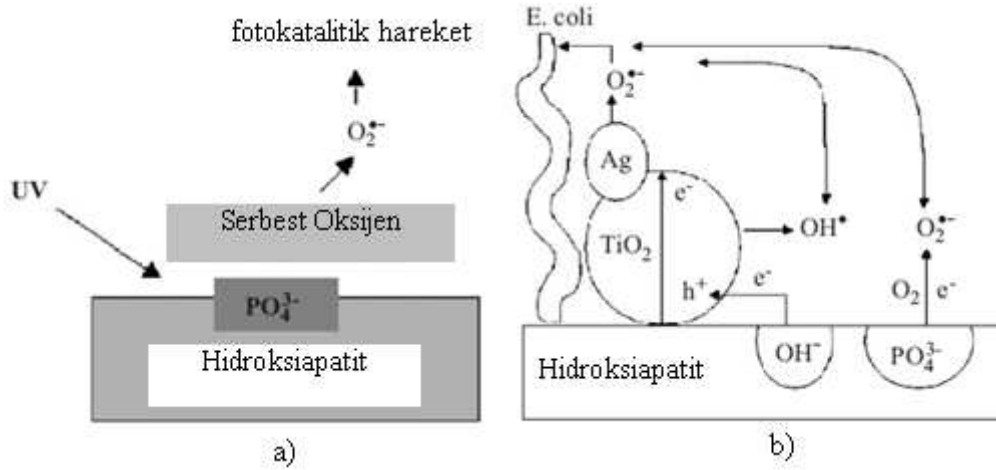
3.4.2. Nano hidroksi apatit

Hidroksi apatit (HAP), doğal zarlarda bulunan büyük inorganik bir bileşiktir. Kimyasal çöktürme, katı-hal reaksiyonu, hidrotermal sentez, sol-jel metodu gibi yöntemlerle sentezlenebilmektedir [44].

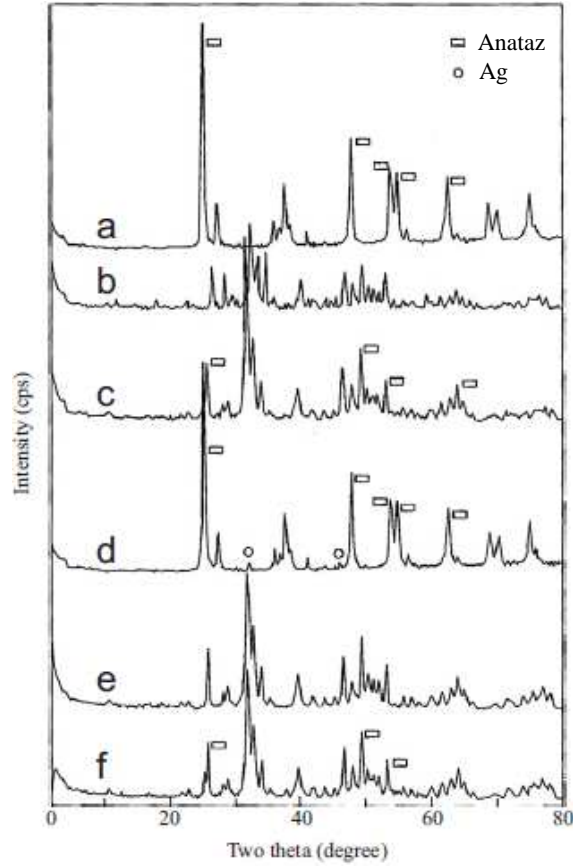


Şekil 3.47. HAP yapısının 001 düzlemindeki projeksiyonu [45]

İçme sularındaki bakteriyel patojenlerin varlığı, kalıcı problemlerden biridir. Fotokataliz, bu bakterilerin dezenfeksiyonunda uygun bir metottur. HAP üzerinde, farklı bakterilerin yüksek bakteriyel adsorpsiyonu ile bir çok çalışma yapılmıştır ve sudaki en popüler bakteriyel kirleticilerden biri E. coli bakterisidir. TiO_2 katalizörü, çeşitli fotokatalitik uygulamalarda geniş çaplı kullanılan bir bileşendir. Cam matriks, optik fiberler, sünger taşı ve paslanmaz çelik gibi farklı destekler üzerine immobilize edilen titanyum ile ilgili çalışmalar mevcuttur. HAP üzerinde desteklenmiş Ag- TiO_2 ile ilgili yapılan bir çalışmada, HAP, ışıksız ortamda yapılan deneyler sırasında %80 bakteri adsorpsiyonu göstermiştir [44].

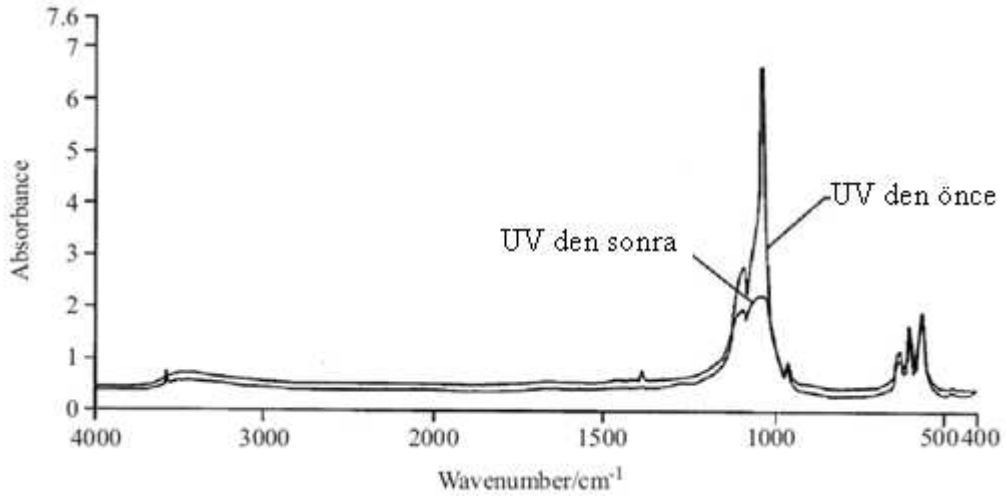


Şekil 3.48. UV ışık altında a) HAP in fotokatalitik davranışı, b) Ag-TiO₂/HAP sisteminin bakteriyeye etkisini gösteren şekil [44]



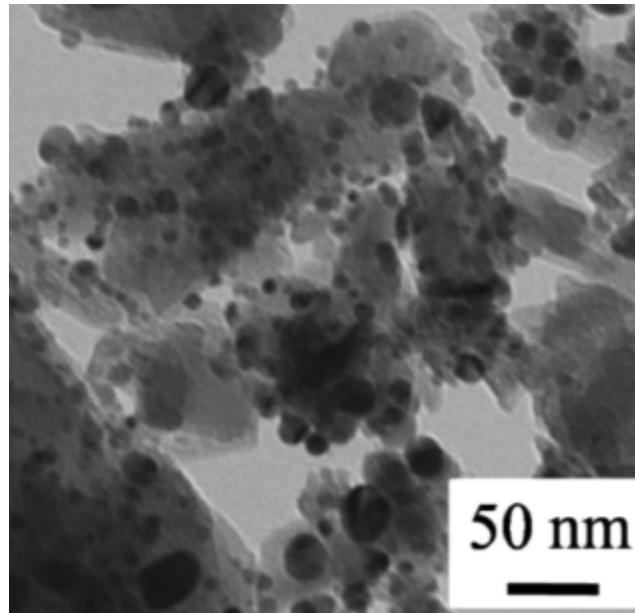
Şekil 3.49. a)TiO₂, b) HAP, c) %5 TiO₂/HAP, d) Ag-TiO₂, e) %1 Ag/HAP, f) %5 Ag-TiO₂/HAP XRD difraksiyon sinyalleri [44]

Ag-TiO₂/HAP katalitik sistemi 2 dk. içinde % 100 E.coli bakteri azalması sağlamıştır. FT-IR spektrumunda, PO₄³⁻ ten kaynaklı olan 1030 cm⁻¹ deki absorbans, 1 saatlik UV ye maruz bırakıldıktan sonra, şiddetli şekilde düşüş göstermiştir [44].



Şekil 3.50. HAP'in UV den önceki ve sonraki FTIR spektrumu [44]

Ag nanopartikülü/HAP hibritlerinin sentezlendiği diğer bir çalışmada, gümüş iyonları, HAP içeren karışımda sodyum tetrahidroborat tarafından indirgenmiştir. Ag/HAP hibritleri, hidroksiapatit yüzeyinde 12 nm lik gümüş nanopartikülleri içermiştir. Çalışmada, hidroksiapatit hidrotermal proses ile alfa-trikalsiyum fosfattan ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) sentezlenmiştir [46].



Şekil 3.51. Ag/HAP TEM görüntüsü [46]

BÖLÜM 4. NANO KOMPOZİTLER

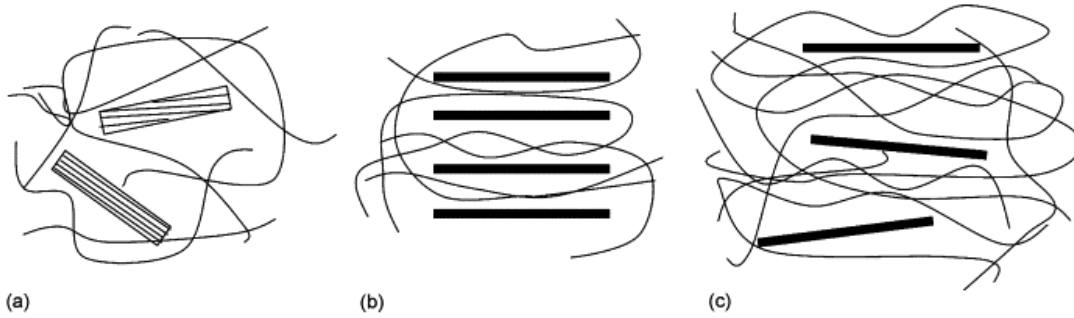
4.1. Giriş

Nanokompozitler, mikrokompozitler ile karşılaştırıldığında üstün özellikler sağlayan yeni bir malzeme sınıfıdır. Üç farklı tipte nanopartiküller içerirler. İlk tip, tek boyutlu nanopartiküllerdir. Tabakalı nanografitler buna örnek olarak verilebilir. İki boyutlu nanopartiküller, uzun yapıya sahiptirler. Nanotüp ve nanofiberler, bu gruptandır. Diğer tip nanopartiküller, üç boyuta sahiptir. Küresel silika partikülleri, nanokristaller, altın ve diğer metal nanopartikülleri, blok kopolimerler örnek olarak verilebilir. Nanopartiküllerin bu üç tipi de, nanokompozit sentez ve proseslerinde kullanılırlar [47].

Nanokompozitler, nanopartiküllerden farklı bileşimlerde, fazlarda ve boyutlarda sentezlenmektedirler. Kompozit hazırlanmasında geleneksel teknolojiler, sol-jel prosesi, sıvı kalıplama ve toz metalurjisi olarak sayılabilir [48]. Kompozit malzemeler, en az iki veya daha fazla fazdan meydana gelirler. Taneciklerin boyutlarına (d) göre, nano kompozit malzemeler iki gruba ayrılabilir; birincisi, $d \geq 100$ nm li nano kompozitler ve diğeri $d < 100$ nm li nano kompozitlerdir. İkinci gruptaki malzemeler, farklı fiziksel ve fonksiyonel özellikler sergilerler. Nanokompozit malzemelerin geliştirilmesinde ana konulardan biri, nanokristal yapılı filmlerin hazırlanmasıdır. Filmlerin hazırlanmasında iki ana proses vardır. Bunlardan birincisi, düşük enerji iyon bombardımanı, diğeri ise, karıştırma prosesidir. İyon bombardımanı yöntemi, tanecik büyümesini sınırlayabilir. Taneciklerin boyut ve kristal yönelimlerini, iyon bombardımanı ve enerjiyle kontrol edebilir. Ancak film ısıtma eşliğinde bu kontrol gerçekleştirilir ve bu yüzden tüm uygulamalar için elverişli bir yöntem değildir. Karıştırma prosesi, bir veya daha fazla malzemenin bir malzeme üzerine eklenmesiyle gerçekleştirilen bir prosesdir. Filmde varolan en az iki elementin varlığıyla, karışım filmler bu proses ile sentezlenmektedir [49].

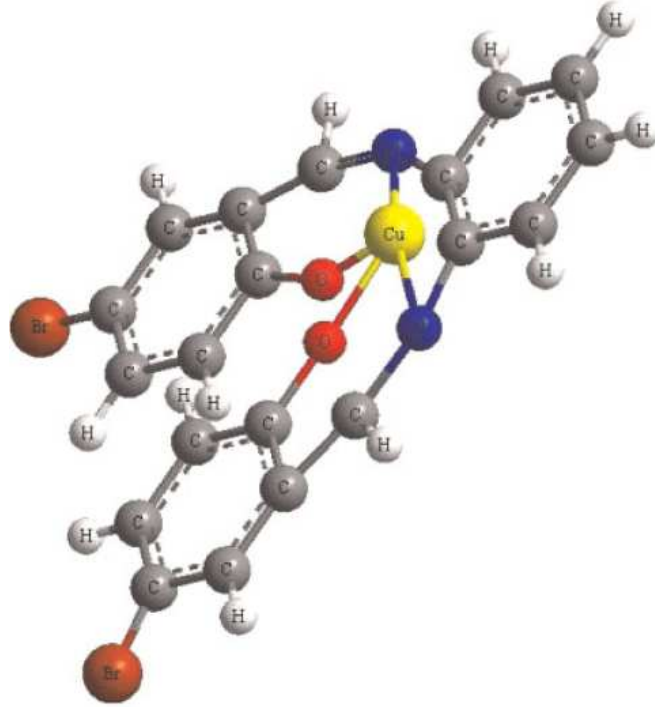
Nanopartiküllerin yüksek yüzey alanlarının, yüksek katalitik aktivitelere öncülük ettiği bilinmektedir. Öte yandan, çok ince partiküllerdeki yüzey enerjisinin fazlalığı, topaklaşma ve oksidasyon bakımından aşırı kararsız olmalarına sebep olmaktadır. Bu yüzden nanopartiküllerin stabilizasyonu en önemli problemlerden biridir. Bu amaçla, makromoleküller ve polimer matrisler, nanopartiküllerin stabilizasyonu için geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Böylelikle, çok çeşitli fonksiyonel nanokompozit materyaller sentezlenebilmektedir. Polimer-metal nanomalzemeler; sensörler, katalitik sistemler, optik malzemeler gibi çeşitli uygulama alanlarında geniş çapta kullanılmaktadırlar [50].

İndirgeme yoluyla elde edilen metal nanopartiküller, indirgen, sabitleyici ve içinde formlaştırıldıkları matris gibi çeşitli faktörlerden etkilenirler. Bu nanopartiküllerin farklı morfolojileri, elde edilen nanokompozit sistemlerin elektronik, optik, manyetik ve katalitik özelliklerini etkileyebilir. Polimerler, oksidasyona ve bütünleşmeye engel olarak metal nanopartiküllerin kararlılığını sağlamak için veya nanokompozitlerde matris olarak görev alırlar [19]. Polimer nanokompozitlerin muhtemel yapıları şekilde görüldüğü gibidir.



Şekil 4.1. a) faz ayrımlı nanokompozit, b) arakatlı nanokompozit, c) pullar halinde dökülmüş nanokompozit yapısı [51]

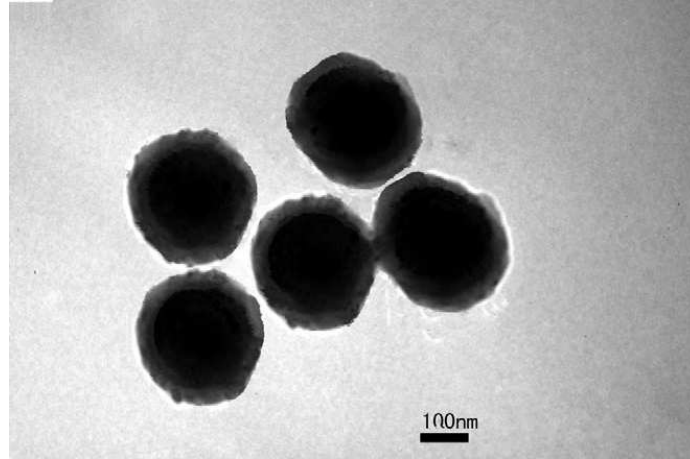
Metal-organik koordinasyon polimerleri, fonksiyonel malzemeler olarak ilgi çekici potansiyel uygulamalara ve yapılara sahiptirler. Polimer-metal komplekslerinin, katalitik aktivite, termal kararlılık, iyon seçiciliği, iletkenlik ve anti-mikrobiyal özellikleri vardır. Schiff baz-metal komplekslerinin termal, iletkenlik ve anti-mikrobiyal özellikleri çalışılmıştır. Bu özelliklerinden dolayı, kompozit malzeme hazırlamak için kullanılmaktadırlar [22].



Şekil 4.2. Schiff baz - Cu metali kompleksi [22]

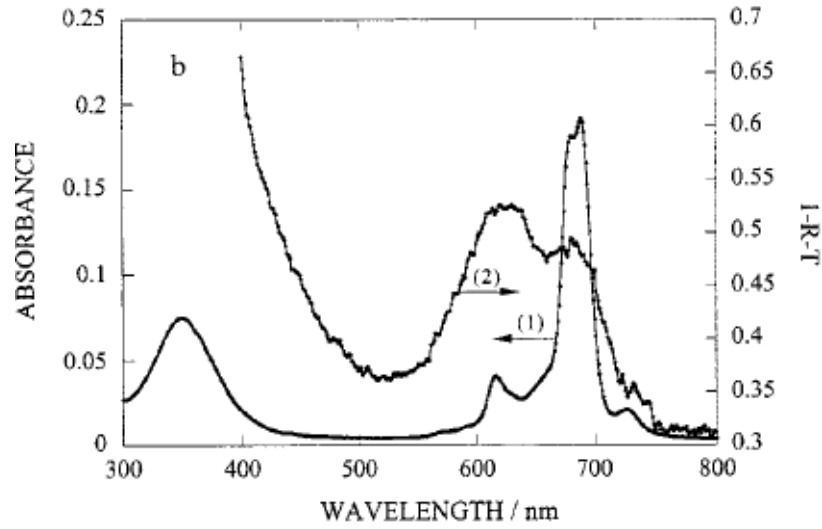
4.2. Metal Kompleksli Nano Kompozitler

Nano kompozit yapılar, gelişmiş fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı, onları meydana getiren tekli bileşenlerinden daha çok ilgi çekmektedir. Sentezlenen çekirdek-kabuk nanokompozit yapıları, yüksek antibakteriyal aktivite, düşük toksiklik, kimyasal kararlılık, uzun süre dayanıklılık ve organik antibakteriyal ajanlara karşı termal direnç göstermektedirler. Çekirdek-kabuk yapıların sentezlenmesinde, radyasyon metotları, mikro-emülsiyon teknikleri, süperkritik teknikler, sonokimyasal indirgeme, kimyasal buhar depolama gibi teknikler kullanılmaktadır. SiO₂ kürelerinin çekirdek, Cu nanopartiküllerinin kabuk olarak kullanılıp hazırlandığı bir çalışmada, SiO₂@Cu kompozit yapısı iyi bir antibakteriyal malzeme olmuştur. Küresel SiO₂ yüzeyinde Cu nanopartiküllerini biriktirmek için, CuSO₄.5H₂O nun belli bir miktarı ve Fe tozu, SiO₂ bulamacına ilave edilmiştir [26].



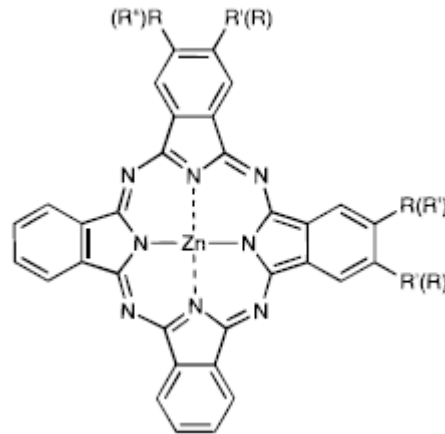
Şekil 4.3. SiO₂@Cu kompoziti TEM görüntüsü [26]

Destekli ftalosiyeninler (Pc) ve metaloftalosiyeninler (MPc), katalizörler, kimyasal sensörler, yakıt hücreleri, fotoelektrik malzemeler gibi alanlarda uygulanmaktadır. Bir çalışmada, TiO₂ yüzeyi üzerinde, bakır (II) ftalosiyenin (CuPc), bakır (II) ftalosiyeninsülfonat (CuPcS) ve kobalt (II) ftalosiyenintetrasülfonat (CoPcTS) dağılımı incelenmiştir. CuPc ve TiO₂ arasındaki etkileşimin çok zayıf olduğunu ve destek yüzeyinde CuPc dağılımının zor olduğu bulunmuştur. Sülfü grupları ile kısmen sülfürlenmiş CuPcS, destek yüzeyinde dağıtılabilmektedir ve dağılma kapasitesi 0.085 g CuPcS/g TiO₂ olarak bulunmuştur. Tamamen sülfürlenmiş CoPcTS in, dağılma kapasitesi 0.12 g CoPcTS/g TiO₂ olarak bulunmuştur. CoPcTS molekülleri, TiO₂ yüzeyi üzerine düz-yatış modunda, CuPcS nin ise eğik-yatış modunda adsorblandığı kanıtlanmıştır [52]. Ftalosiyeninler, her çözücüde çözülmezler. Makrohalkanın dış kenarındaki süstitüentlerin uygun seçimiyle, bu problem ortadan kaldırılabilmektedir. Ftalosiyeninler, karboksilik asitlerle, sülfonik asit gruplarıyla substitue olabilir. Yapılmış olan bir çalışmada, çinko tetrakarbonsil ftalosiyenin (ZnTcPc)-kaplı nano TiO₂ elektrot bazlı güneş pili, 690 nm dalga boyunda %4.3 ile en yüksek monokromatik foton-akım dönüşüm verimini (IPCE) göstermiştir. TiO₂ filmleri, önce yüzey hidroksil gruplarını oksijen anyonlarına çevirmek için (CH₃)₃COLi ile işlem görmüştür. Bu, boyanın ester fonksiyonlarına karşı, yüzeyi daha reaktif yapmak için uygulanmıştır. Boya, daha sonra, karboksilat gruplarıyla, yarıiletken yüzey üzerine bağlanır. Ftalosiyenin (PcBu) ve çinko 2,9,-16,23-tetra(n-butoksikarbonil)ftalosiyenin (ZnPcBu) ile muamele edilen elektrotlar, absorpsiyon spektroskopisi, fotoakım spektroskopisi ve fotoakım-fotovoltaik ölçümleriyle karakterize edilmiştir [53].



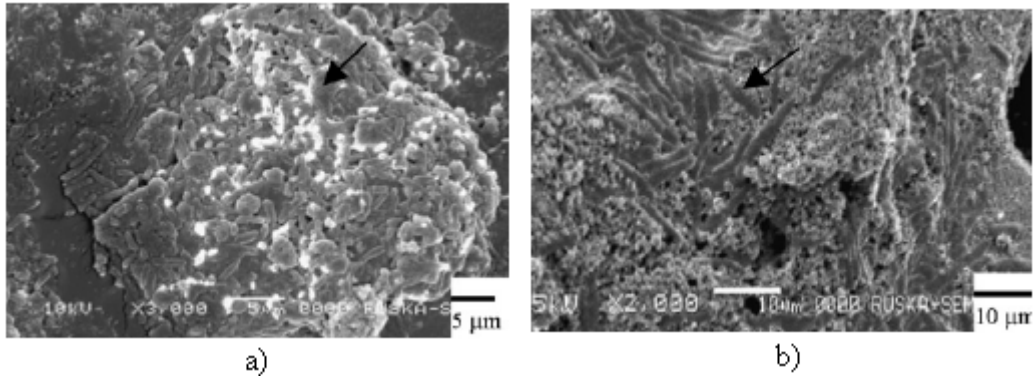
Şekil 4.4. Kloroform çözeltilisindeki (1.spektra), nano TiO₂ film üzerindeki (2.spektra) ZnPcBu absorpsiyon spektrası [53]

(Hidroksi ftalosiyanın)-Zn(II) türevlerinin sentezlendiği bir çalışmada, sentezlenen çinko ftalosiyanınların (ZnPc) kanserin fotodinamik terapisindeki etkisi incelenmiştir. Yapay ortamda, 2-hidroksi ZnPc en aktif, 2,3- ve 2,9- dihidroksi ZnPc lerin ondan daha az aktif olduğu ve 2,9,16-trihidroksi ZnPc in ise en az aktiflik gösterdiği tespit edilmiştir. Canlı içinde ise, monohidroksi ve 2,3-dihidroksi türevlerinin 1 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ de tümör nekrozu harekete geçirmede eşit verimde olduğu fakat bütünde tümör gerilemesinin zayıf olduğu saptanmıştır. 2,9-dihidroksi izomerinin ise üzerine uygulanan tüm hayvanlarda tümör nekrozu harekete geçirdiği ve bütünde %75 gerileme olduğu bulunmuştur. Bu da Pc halkasındaki substituentlerin yerlerinin, maddenin tümöre etkisi üzerindeki önemini göstermiştir [54].



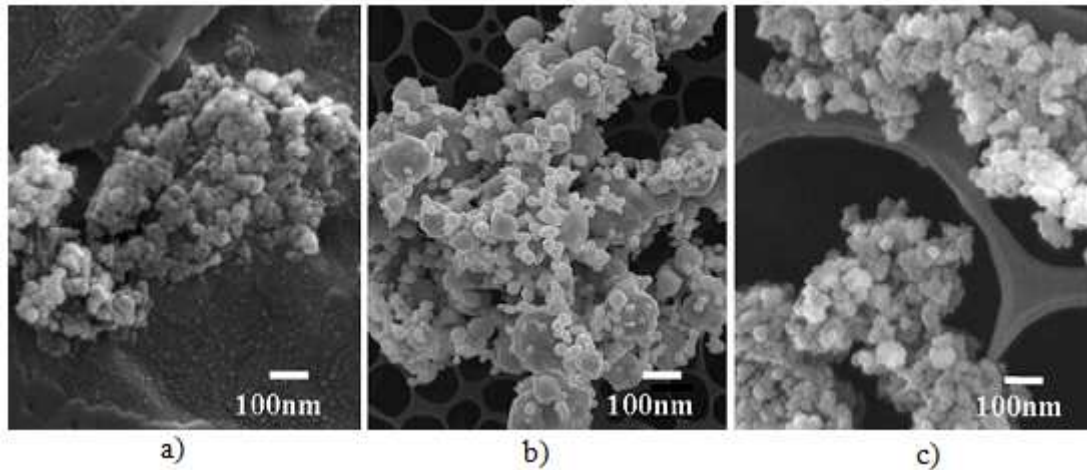
Şekil 4.5. 2,9-dihidroksi çinko ftalosiyanın. (R=H, R'=OH) [54]

Hidroksi apatit (HAP) üzerinde desteklenmiş Ag-TiO₂ ile ilgili yapılan bir çalışmada, HAP, ışısız ortamda yapılan deneyler sırasında %80 bakteri adsorpsiyonu göstermiştir. Ag-TiO₂/HAP katalitik sistemi 2 dk. içinde %100 E.coli bakteri azalması sağlamıştır. SEM görüntüleri hazırlanan katalitik sistemin, 1 saatlik karanlık ortam adsorpsiyonu sonrasında, katalizör yüzeyinde ciddi derecede bakteri adsorplandığını göstermiştir [44].



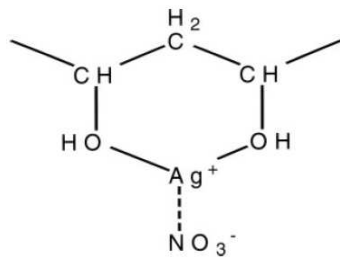
Şekil 4.6. a) Ag-HAP, b) Ag-TiO₂/HAP yapısının SEM görüntüsü (ok işaretleri E.coli bakterisini gösterir) [44]

Kıvılcım plazma sinterleme metodu ile hazırlanmış %5 Ag içerikli Ag-HAP kompozitlerinde, HAP, Ca(NO₃)₂.4H₂O çözeltisi ve (NH₄)₂HPO₄ çözeltisi kullanılarak çökeltme yöntemiyle hazırlanmıştır. Ag kaynağı olarak AgNO₃ kullanılmış ve indirgenmiştir. Hazırlanan Ag-HAP kompoziti sinterlenmiştir. Hazırlanan kompozitin SEM görüntüsü şekil 4.7. de verilmiştir [55].



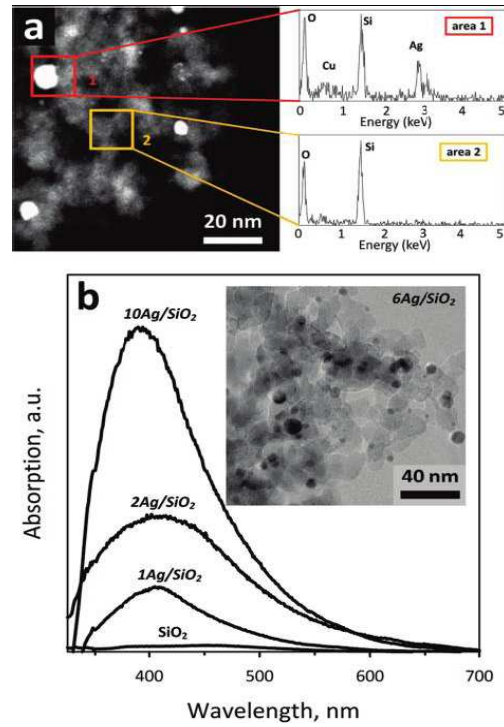
Şekil 4.7. a) nano HAP, b) Ag, c) Ag kaplı HAP tozlarının SEM görüntüleri [55]

Polivinil alkol (PVA) ve gümüş nitratin (AgNO_3) sulu çözeltisinden hibrit organik/inorganik filmlerin hazırlandığı bir çalışmada, gümüş nanopartiküller, PVA matriksinde, termal işlem uygulanarak oluşturulmuştur. XRD ve DSC analizleri, PVA matriksinde Ag kompleksinin girişinin, polimerin kristalinitesini önemli ölçüde değiştirmedğini göstermiştir. Ayrıca ısı işlem görmemiş hibrit filmlerde gümüş iyonlarının çoğu polimerin OH grupları ile şelat yapısı oluşturmak üzere koordine olmuştur. Kristal gümüş nanopartikülleri, hibrit filmlerin 90 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda ısı işlem görmesiyle oluşmuştur [56].



Şekil 4.8. PVA- Ag^+ şelat yapısının gösterimi [56]

Yapılan bir çalışmada, Ag içeriği ve büyüklüğü kontrol altında tutularak ve nano yapılı silika partikülleri üzerine nano gümüş sabitleyerek, Gram negatif *Escherichia coli* bakterisine karşı nano gümüşün antibakteriyal aktivitesi incelenmiştir. Nanoyapılı silika üzerine nano gümüş, ateş püskürtmeli piroliz (FSP) ile tek basamakta gerçekleştirilmiştir ve Ag/SiO_2 nanopartikülleri bir filtre üzerine toplanmıştır [18].



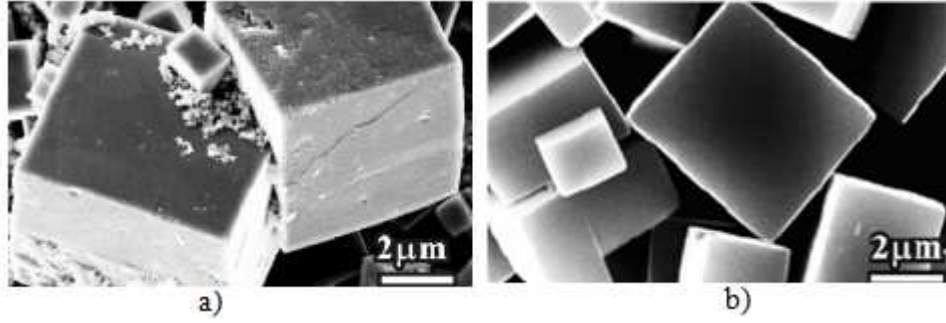
Şekil 4.9. a) Ag-SiO₂ STEM görüntüsü ve gümüş içeren (1.alan) ile saf SiO₂ (2.alan) bölgelerinin EDX spektrasi b) Ag-SiO₂ UV/vis spektrasi [18]

Koordinasyon polimerleri, ilginç özellikleri ve zengin yapılarından dolayı, katalizörler, moleküler tanıma, sensörler, manyetizma, fotokimya gibi alanlarda çok ilgi çekici olmuştur. Koordinasyon polimerleri, farklı yöntemlerle sentzlenebilmektedir. Bu sentz yöntemlerinden biri de, hidrotermal sentzdir. Moleküler mıknatıslar olarak bilinen prusya mavisi [$MFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6].nH_2O$] ve benzerleri, koordinasyon polimeri örnekleridir. Prusya mavisinin hidrotermal şartlarda sentzlendiği bir çalışmada, klasik kristallenme prosesinden farklı olarak, kristal büyümesi sırasında nanokristalitlerin orta ölçek kendiliğinden düzenlenme prosesiyle kristal büyümesi gerçekleşmiştir [57].



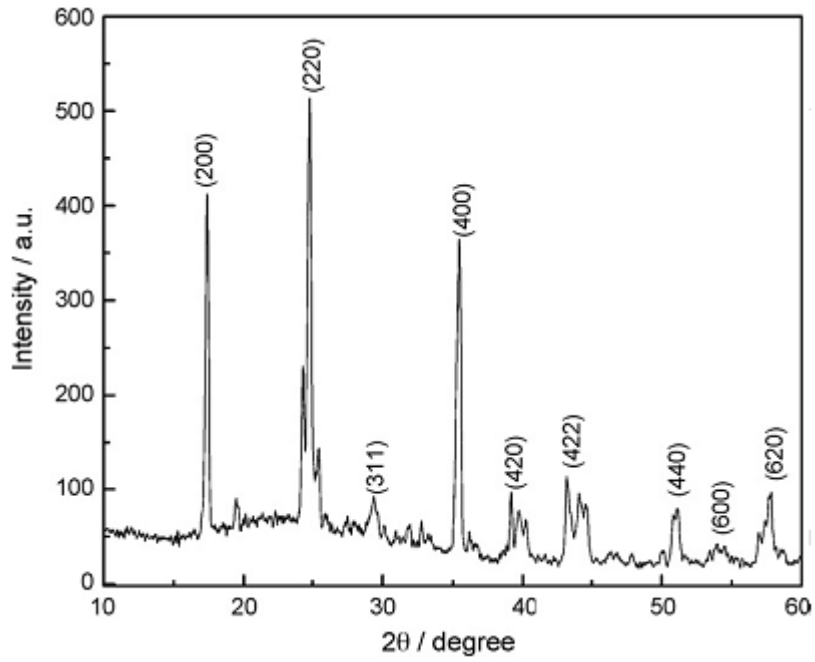
Şekil 4.10. Prusya mavisi partiküllerinin büyüme mekanizması [57]

Çalışmada, $K_3Fe(CN)_6$ çözeltisi ve glikoz ($C_6H_{12}O_6$) çözeltisi kullanılmıştır ve $[KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6].3H_2O]$ üretilmiştir. Glikoz tarafından $Fe(CN)_6^{-3}$, $Fe(CN)_6^{-4}$ ye indirgenmiş ve aynı zamanda Fe^{+3} serbest kalmıştır [57].



Şekil 4.11. a) 2.5 saatte, b) 12 saatte hazırlanan Prusya mavisi mikroküplerinin SEM görüntüleri [57]

Hidrotermal prosesin kullanıldığı diğer bir çalışmada, Prusya mavisi $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ nano yapraklar elde edilmiştir [58].



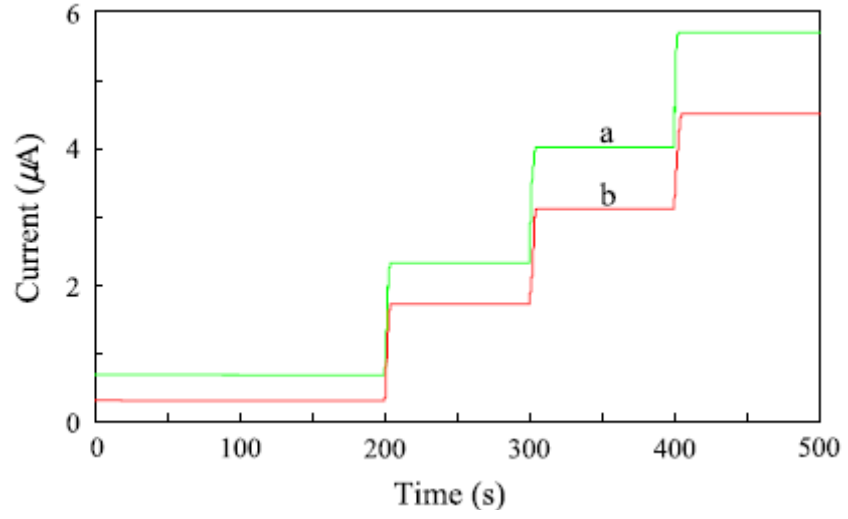
Şekil 4.12. Prusya mavisi nano yapraklarının XRD difraksiyon sinyalleri [58]



Şekil 4.13. Prusya mavisi nano yapraklarının TEM görüntüsü [58]

Bakteriyel patojen algılaması, su kalite kontrol, gıda güvenliği, halk sağlığı gibi konularda oldukça önemlidir. Bu amaçla, elektrokimyasal biyosensörler kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada kompozit peroksidaz biyosensörü kullanılmıştır. Grafit-Teflon-peroksidaz-ferrosen elektrodu ile hidrojen peroksit oluşumu veya tüketiminin denetlenmesiyle 2 çeşit katalaz-pozitif ve katalaz-negatif bakteri tayini yapılmıştır [59].

Sütte hidrojen peroksit kalıntısını tayin etmek amacıyla seçici, duyarlı ve hızlı bir amperometrik sensör kullanıldığı bir çalışmada, bu sensörü oluşturmak amacıyla, Prusya mavisi ince filmi, önce camsı karbon elektrot üzerine biriktirilmiştir. Daha sonra üst kısımda Nafion polimer tabakası oluşmuştur. Nafion filmin, Prusya mavisi modifiyeli elektrodun kararlılığını ve parazit giderici yeteneğini artırdığı bulunmuştur. Tabakaların kararlılığını sağlamak için film modifiyeli elektrot, fosfat tampon çözeltisinde 10 dakika tutulmuştur. Hazırlanan sensör, hidrojen peroksit karşı etkin elektrokatalitik aktivite göstermiştir ve sütte hidrojen peroksit tayini için kullanılmıştır [60].



Şekil 4.14. a) fosfat tampon çözeltisindeki, b) süt numunesindeki 10.0 μM H_2O_2 ye karşı PB/Nafion film modifiyeli camı karbon elektrodun amperometrik ölçümleri [60]

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOD

5.1. Materyal

Gümüş nitrat (AgNO_3 , % 99.8) Carlo Erba'dan satın alındı. Çinko tozu Sigma-Aldrich'ten temin edildi. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich'ten sağlandı. Altın metali yerel kaynaklardan satın alındı. Silika gel 60 G (Partikül boyutu: % 90 < 55 μm , \leq % 0.02 Fe, % 12-13.5 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) Merck'ten temin edildi. Titanyum oksit ve çinko oksit Fluka'dan sağlandı. Zirkonyum diborür Dumlupınar Üniversitesi Doç.Dr.H.Göşmez'den temin edildi. Hidroksi apatit XPT-D-703 (15-50 μm) Sulzer Metco'dan satın alındı. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich'ten temin edildi. 2,4-Dihidroksi benzaldehit Sigma-Aldrich'ten satın alındı. NaHCO_3 Merck'ten sağlandı. Ftalonitril Merck'ten temin edildi. FeCl_3 ve $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich'ten satın alındı. 5-Hidroksi 1,4-naftokinon (juglan, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$, % 97) Aldrich'ten sağlandı. Poli(2-etil-2-oksazolin) Sigma-Aldrich'ten satın alındı. PdCl_2 Riedel-de-Haen'den temin edildi. Etil asetat ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) Riedel-de-Haen'den satın alındı. Aseton Merck'ten temin edildi.

5.2. Nano Malzemelerin Hazırlanma Yöntemleri

5.2.1. Nano metallerin hazırlanması

a) Nano gümüş: Hassas terazide tartılan 0.2 gr AgNO_3 ve 1 gr sülfanilik asit, ince toz haline gelene kadar iyice öğütülerek karıştırıldı. Üzerine 20 mg ferrosen ilave edilerek karıştırılmaya devam edildi. Rengin beyazdan bordo renge döndüğü gözlemlendi. Bordo renkli toz numune kabına alındı.

Elde edilen tozdan 6 farklı behere 50 şer mg lık numuneler alındı. Numuneler üzerine, 6 farklı çözücü ilavesi yapıldı. 1. ye 2 ml etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 2. ye 2 ml etilen glikol,

3.ye 2 ml H₂O, 4.ye 2 ml aseton, 5.ye 2 ml etilasetat eklendi. Kullanılan çözücüler suyu, moleküler elek ilave edilerek giderilmiş kuru çözücülerdir.

Tablo 5.1. Nano gümüşün farklı çözücülerdeki renk değişimleri

Çözücü	H ₂ O	Etilen Glikol	Etanol	Aseton	Kloroform	Etil Asetat	Etanol + H ₂ O
Çözelti	Siyah-hafif mor	Bordo-mor	Sarı	Berrak açık sarı	Berrak	Berrak hafif sarı	Koyu sarı
Çökelti	Hafif sarı-beyaz	Beyaz toz	Turuncu toz	Kırmızı-sarı	Koyu sarı	Koyu sarı	Sarı toz

Çözeltiler 12 saat bekletildi. 2'şer ml daha çözücüler eklenip, hazırlanan çözeltilerin UV spektroskopisinde absorbansları ölçüldü [61].

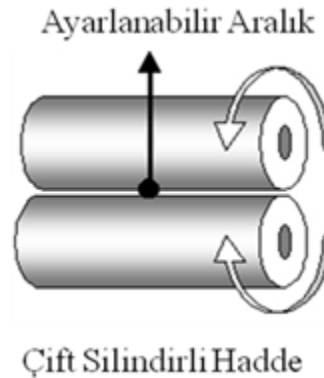


Şekil 5.1. Nano gümüş partiküllerinin farklı çözücülerdeki çözeltileri

Nano gümüş kaplı ince silika: Hassas terazi ile tartılan 0.1698 gr AgNO₃ 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 µm) eklendi. Ardından 5 ml PDMS ilave edildi. Bu işlemler 23 °C'de gerçekleştirildi. Çözelti rengi açık kahverengi olarak gözlemlendi. 10 dakikalık karıştırma işlemi sonunda çözeltide

partiküllerin dibe çöktüğü üst kısmın ise berrak olduğu tespit edildi. Dibe 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 gr olarak tespit edildi. Elde edilen silika partikülleri daha sonra çift silindirli hadde (roll mill) kullanılarak mekanik olarak öğütüldü ve ince silika partikülleri elde edildi. Analizler için partiküllerden numune alındı [17].

b) Nano çinko: Nano çinko partikülleri, çift silindirli hadde kullanılarak, mekanik öğütme yöntemiyle hazırlanmıştır. Çalışmalarımızda kullanılan çift silindirli hadde Şekil 5.2’de görülmektedir. Satın alınan çinko tozuna öğütme uygulandıktan sonra nano boyutlarda partiküller oluşmuştur. Hazırlanan nano çinko partiküllerinin SEM ve TEM analizleri Bölüm 6.1.2 de verilmiştir [17].



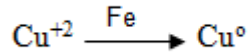
Şekil 5.2. Nano partiküllerin hazırlanmasında kullanılan çift silindirli hadde

c) Nano alüminyum: Metal alüminyumun üzeri 2 ml (1.6722 gr) PDMS ile ıslatıldı. Mekanik aşındırma ile alüminyumun çözeltiye geçmesi sağlandı. Nano Al ve PDMS içeren Al çözeltisi behere alındı ve 1.7224 gr olarak tartıldı. Gerekli hesaplama yapılarak, 2 ml çözeltide nano Al miktarı 0.05 gr olarak hesaplandı. %2.5 (w/v) Al çözeltisi hazırlanmış oldu [62].

3 mg %97 lik juglan (5-hidroksi-1,4-naftokinon), 2 ml PDMS ve 4 ml aseton karışımı içinde çözüldü. Daha önceden hazırlanan Al çözeltisi, bu çözelti içine eklendi. Üzerine 0.5 ml R₃N eklendi. Yeşilimsi bir çözelti elde edildi. Çözeltiye 1 ml H₂O eklendi. Yaklaşık 5 ml aseton ilave edilip, 0.5 ml daha H₂O eklendi. Faz ayrımı

gözlemlendi. Üzerine tekrar 0.5 ml R₃N ve 1 ml H₂O ilavesi yapıldı. Üzerine 10 ml hekzan katılıp, sarı renkli üst faz alındı. Çöken partiküller, film üzerine alındı. Partiküller juglan ile kaplandığından dolayı, oksitlenme olmadan parlak renk elde edildi. Son ürün 6 mg olarak tartıldı [61].

d) Nano bakır: Hassas terazide tartılan 0.1 gr CuSO₄.5H₂O ve 0,1 gr 2,4-Dihidroksi benzaldehit (DHBA), %50 lik aseton-su karışımında çözüldü. Üzerine 0.05 gr Fe tozu eklendi. Cu⁺², Fe tozu ile indirgenildi (Cu⁰). Nano Cu kolloidi içeren kahverengi çözelti elde edildi.



Ayrı bir beherde, 0,1 gr 2,4-DHBA, 0,1 gr dithiooxamide (Rubeanik asit) ve 0.05 gr NaHCO₃ tartılarak toz halde karıştırıldı. Elde edilen ürün, aseton-su karışımında çözüldü, sıcakta 1 saat ısıtıldı. Açık sarı çözelti elde edildi.

Hazırlanmış olan nano Cu kolloidi içeren kahverengi çözelti, açık sarı çözeltiye ilave edildi. Reaksiyon sıcakta gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda kırmızı-kahverengi kolloid elde edildi. Çökme gözlenmedi ve oda sıcaklığında çözücünün uçması beklendi [61].

e) Nano altın: Hassas terazide 10.5 mg Au tartıldı. %37 lik 5 ml HCl ve %30 luk 2.5 ml H₂O₂ karışımında çözüldü. Hazırlanan çözültiden 1 ml alındı. Üzerine 4 ml saf su, 0.5 ml R₃N ilave edildi. Daha sonra 3 ml seyreltik NaOH eklendi. Önce hafif mavi çözelti, sonra kırmızı-mor çökelti elde edildi. Çözeltinin Ph ı 6-7 olarak belirlendi.

Hassas terazide 15 mg Au tartıldı. %37 lik 5 ml HCl ve %30 luk 2.5 ml H₂O₂ karışımında çözüldü. Hazırlanan çözültinin tamamı alındı. Üzerine 5 ml saf su, 1 ml R₃N ilave edildi. Daha sonra NaOH eklendi. Önce mavi, sonra mor çökelti oluştu [61].

5.2.2. Nano metal oksitlerin hazırlanması

Metal oksitlerin nano boyutlarda hazırlanması amacıyla mekanik öğütme yöntemi kullanılmıştır. Satın alınan Silika gel 60 G, titanyum oksit ve çinko oksit tozları çift silindirli hadde (roll mill) kullanılarak öğütülmüştür. Nano metal oksitlerin hazırlanmasında kullanılan haddenin fotoğrafı Şekil 5.3’de görülmektedir.



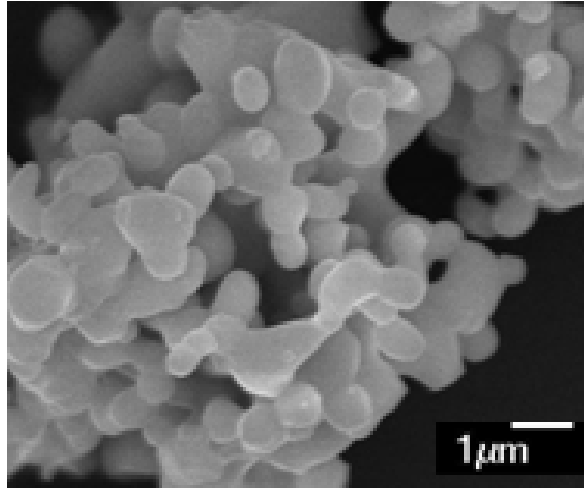
Şekil 5.3. Çift silindirli hadde (roll-mill cihazı)

Aşağıdaki numuneler bu yöntem ile hazırlanmıştır: [61]

- a) Nano silika: Partiküllerde mekanik öğütme işlemi hadde ile gerçekleştirilmiştir ve mekanik öğütme sonrasında partiküllerin tanecik boyutunun mikron altına indiği gözlemlenmiştir.
- b) Nano titanyum oksit: Mekanik öğütme sonrasında partiküllerin tanecik boyutunda kısmen incelmeye gerçekleşmiştir.
- c) Nano çinko oksit: Çinko oksit partiküllerinin mekanik öğütme sonrasında rengi beyazdan sarıya dönmüş ve iletkenliği önemli derecede artmıştır.

5.2.3. Nano seramiklerin hazırlanması

- a) Nano zirkonyum diborür: Nano ZrB_2 hazırlamak için iki kademeli mekanik öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4.’de yaklaşık 0.3-1 μm boyutlu ZrB_2 partiküllerinin mekanik işlem öncesi SEM analizi görülmektedir.



Şekil 5.4. ZrB_2 partiküllerinin mekanik işlem öncesi SEM görüntüsü

İlk aşamada, bakır yüzeyler arasında partiküller öğütülmüştür. Son aşamada ise, ZrB_2 partiküllerinin doğrudan paslanmaz çelik silindir yüzeyine karşı öğütülmesi gerçekleştirilmiştir. Her bir aşamadaki partiküllerin boyut değişimi SEM analizleri ile takip edilmiştir. Öğütmenin ilk aşamasında, partiküllerin parçalanarak 50-500 nm aralığına kadar azaldığı görülürken, öğütmenin son aşamasında ise yüzeydeki partiküllerin tamamen deformasyona uğradığı görülmektedir. Partikül boyutu son aşamadan sonra tamamen 10-100 nm aralığına inerken birçok partikülün uzayarak fiber şeklinde yapılar oluşturduğu veya birbirlerine bağlandığı görülmektedir. Öğütmenin ilk aşamasında Cu üzerindeki kaplama kalınlığı 20-25 μm iken, son aşamadan sonra ZrB_2 kalınlığının 10-15 μm 'ye incelendiği görülmektedir [61].

b) Nano hidroksi apatit: Mikron boyutlu olan hidroksi apatit (HAP) partikülleri diğer seramiklerde olduğu gibi mekanik öğütme ile hazırlanabilir. Buna yönelik çalışmalarımız devam etmektedir. Nano HAP partiküllerinin yüzey alanının daha yüksek olacağı düşünülmektedir. Yapıdaki yüklü kalsiyum fosfat ve hidroksil grupları üzerinden yüzeye çeşitli polimerlerin (PDMS, POX..) ve nano gümüş partiküllerinin bağlanması sağlanabilecektir. Bu şekilde oluşturulan bir hibrit nano kompozit malzeme yapısı Şekil 6.66'da görülmektedir. Bölüm 5.2.1'de silika üzerine nano gümüş kaplama yöntemine benzer şekilde, HAP üzerine nano gümüş kaplama gerçekleştirilmiştir. Bu partiküllere yönelik SEM ve TEM analizleri Bölüm 6.4.4'de verilmiştir [61].

5.2.4. Metal kompleksli nano kompozitlerin hazırlanması

a) Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel: 35 gr NaSiO_2 çözeltisi üzerine 35 ml aseton ilave edilerek ara yüzeyde katılaştıran saydam silika tabakası ayrılarak tekrar asetonla yıkanıp oda sıcaklığında kurutuldu. Hazırlanan silika SiO_2 -a olarak adlandırıldı. Hassas terazide tartılan 0.14 gr 2,4-dihidroksi benzaldehit, 0.047 gr o-fenilen diamin üzerine 0.6 gr SiO_2 -a ilave edildi. Elde edilen karışım hadde (roll mill) kullanılarak öğütüldü. Öğütme sonrasında yoğun sarı renkte kremi sıvı çıkışı ve bir miktar katı film elde edildi. Daha sonra 0.1 gr CuSO_4 ilave edildi ve etanol içinde yıkanıp kurutuldu. Mavi renk gözlemlendi. Analiz için partikülden numune alındı ve FT-IR cihazında IR görüntülerine bakıldı. Silika yüzeyine bakır kompleksinin bağlandığı belirlendi [61].

b) Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile ftalosiyanın sentezi: Hassas terazide tartılan 10 mg nano Cu ve 81 mg ftalonitril, 1 ml baz (R_3N :) içinde reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon 120°C de 12 saat sürdü. Reaksiyon sonunda koyu yeşil karışım elde edildi. CH_3OH ile muamele edildi. Elde edilen çökeltiler hekzan ve eter ile yıkandı. Son ürün 14 mg olarak tartıldı [61].

c) Fonksiyonel nano altın hazırlanması ve ftalosiyanın sentezi: Hassas terazide tartılan 10 mg nano Au ve 26 mg ftalonitril, 1 ml baz (R_3N :) içinde reaksiyona sokuldu. 120°C de 12 saat süren reaksiyondan sonra koyu lacivert çökeltiler elde edildi. CH_3OH ile yıkandıktan sonra ele geçen ürün 15 mg olarak tartıldı.

10 mg Au ve 37 mg alliloksi ftalonitril, 1 ml baz (R_3N :) içinde reaksiyona sokuldu. 120°C de 12 saat süren reaksiyondan sonra koyu yeşil çözelti elde edildi. CH_3OH ile yıkandıktan sonra ele geçen ürün 2 mg olarak tartıldı [61].

d) Poli(2-etil-2-oksazolin)-nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti:

1-A: 0.3 gr mekanik olarak öğütülmüş HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) tozu (HAP-R), 0.1 gr polioksazolin (POX) / 5 ml aseton karışımında dispers edildi.

32 mg AgNO_3 , 1 ml saf su ve 9 ml aseton içinde çözüldü. Üzerine 0.5 ml PDMS ilave edildi. Nano Ag kolloidi oluşturuldu. Hazırlanan bu çözelti, daha önceden hazırlanmış HAP-R karışımına hızlıca ilave edildi. Koloidal koyu kahverengi dispersiyon ve açık sarı çökelti gözlemlendi.

Kolloidal dispersiyon ayrılıp, üzerine aseton ilave edildi ve çöktürülüp yıkandı, kurutuldu. Elde edilen ürün, 95 mg olarak tartıldı.

2: Dispersiyon kısmından ayrılan açık sarı çökelti üzerine aseton ilave edilerek yıkandı kurutuldu. Son ürün 156 mg olarak tartıldı.

1-B: 1-A da elde edilen çökeltiden 45 mg alındı. 2 ml etanol ve 1 ml asetik asit içinde dispers edildi. Üzerine 3 ml su ilave edildi. Oluşan açık sarı koloidal çökelti alınıp, aseton ile çöktürülerek yıkandı. Açık sarı çökelti elde edildi. Son ürün 24 mg olarak tartıldı [61].

5.3. Hazırlanan Nano Malzemelerin Karakterizasyonu

Partiküllerin karakterizasyonunda; optik mikroskop (Olympus IX81), FE-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (JEOL JSM-6335F) , TEM geçirimli elektron mikroskobu (JEOL 2100), UV absorpsiyon spektroskopisi (SHIMADZU-2401 PC), FT-IR spektroskopisi (SHIMADZU-Prestige) kullanılmıştır. XRD analizleri için ise, Shimadzu XRD-6000 X-ray Diffractometer kullanılmıştır.

BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. Nano Metaller

6.1.1. Nano gümüş

Gümüş nanopartikülleri, değerli fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, sağlık alanında geniş çapta kullanılan ticari nanomalzemelerden biridir. Nanogümüşün heterojen katalizlerdeki geleneksel uygulamalarından ayrı olarak, antibakteriyal özellikleri onları gıda paketlenmede ve tekstil ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanıldığı uygulamalarda çekici kılmıştır [10].

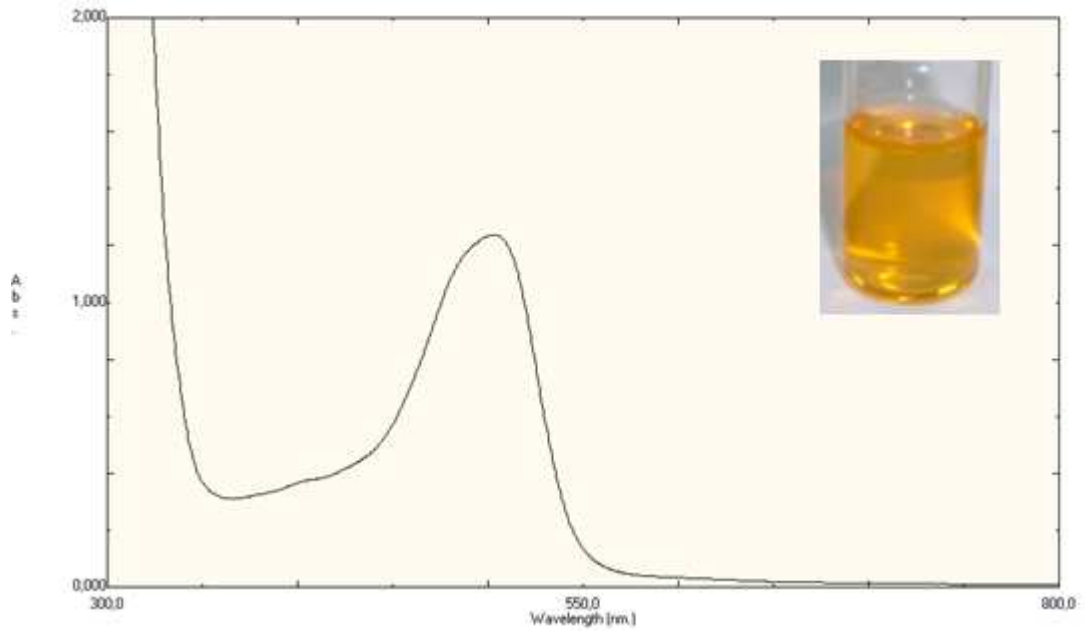
İndirgeme yoluyla elde edilen metal nanopartiküller, indirgen, sabitleyici ve içinde formlaştırıldıkları matris gibi çeşitli faktörlerden etkilenirler. Bu nanopartiküllerin farklı morfolojileri, elde edilen nanokompozit sistemlerin elektronik, optik, manyetik ve katalitik özelliklerini etkileyebilir. Polimerler, oksidasyona ve bütünleşmeye engel olarak soy metal nanopartiküllerin kararlılığını sağlamak için veya nanokompozitlerde matris olarak görev alırlar. Gümüş, kimyasal kararlılığı, elektriksel iletkenliği ve katalitik özelliklerinden dolayı ilgi çekici bir malzemedir. Gümüş nanopartiküllerinin farklı polimerlerde uygulanmış çalışmaları vardır. Örneğin, polivinilpiroliden (PVP), polivinilalkol ve poliakrilonitrilde yapılan sentezler gibi. Ayrıca doğal polimerlere de biyolojik olarak uyumlu olmaları ve toksik olmamalarından dolayı yoğun ilgi gösterilmektedir [11].

Bu çalışmada, Ag nanopartikülleri indirgeme yöntemiyle elde edilmiştir. Nanopartiküllerin kararlılığını sağlamak için sülfanilik asit kullanılmıştır. Hazırlanan nano gümüş partiküllerinin farklı çözücüler içindeki çözeltileri hazırlanmıştır. Nano gümüş partiküllerinin etilen glikoldeki ve sudaki çözeltisi Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1. Nano gümüş partiküllerinin a) etilen glikoldeki, b) sudaki çözeltisi

12 saat bekletilen çözeltilerin UV-görünür bölge absorpsiyonları ölçülmüştür.

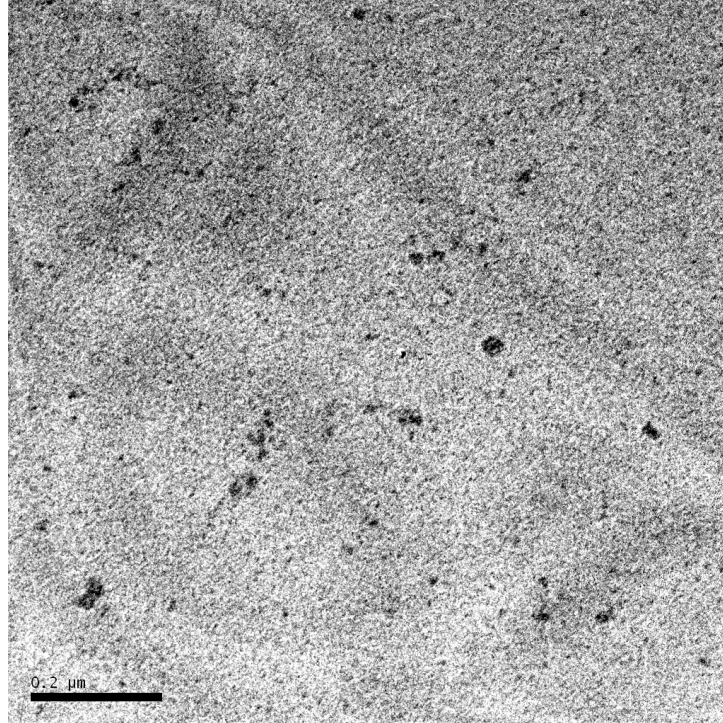


Şekil 6.2. Nano gümüş partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

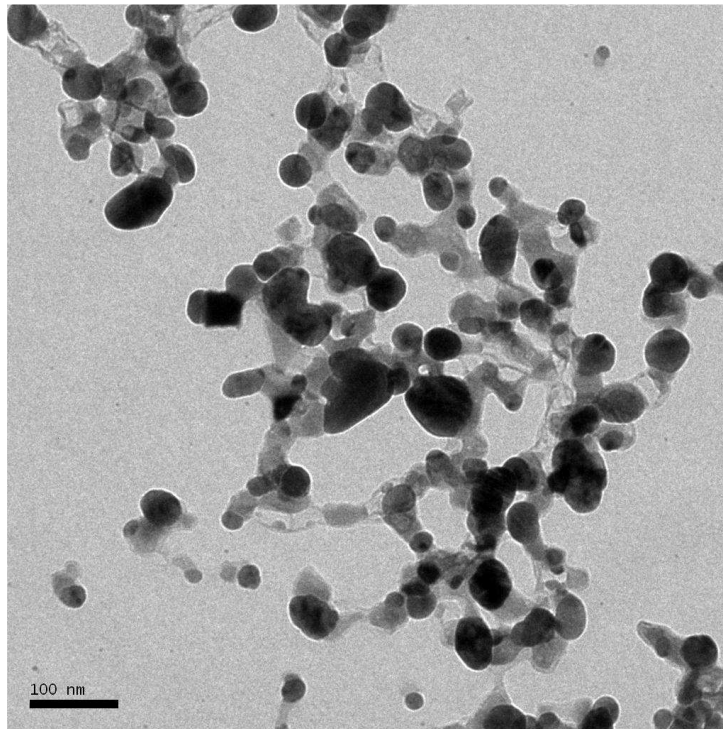
Tablo 6.1. Nano gümüş partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki absorpsiyon değerleri

Çözücü	λ (nm)	Abs.
Etilen glikol	504	1,2385
	269	3,6268

Nano gümüş partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki ve sudaki TEM görüntüleri Şekil 6.3'te görülmektedir.

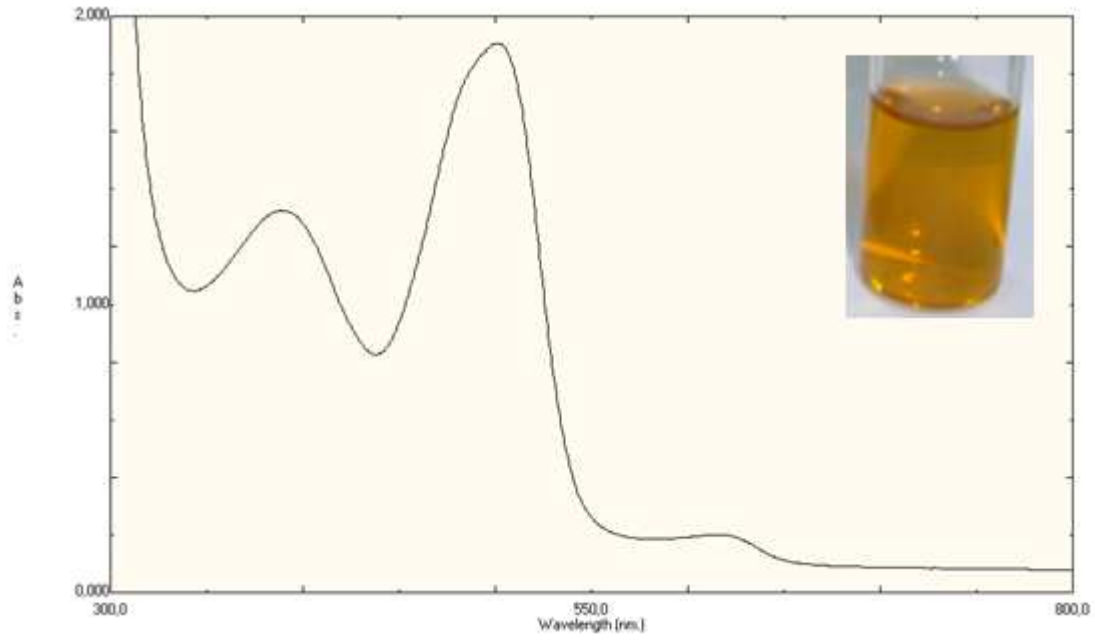


a)



b)

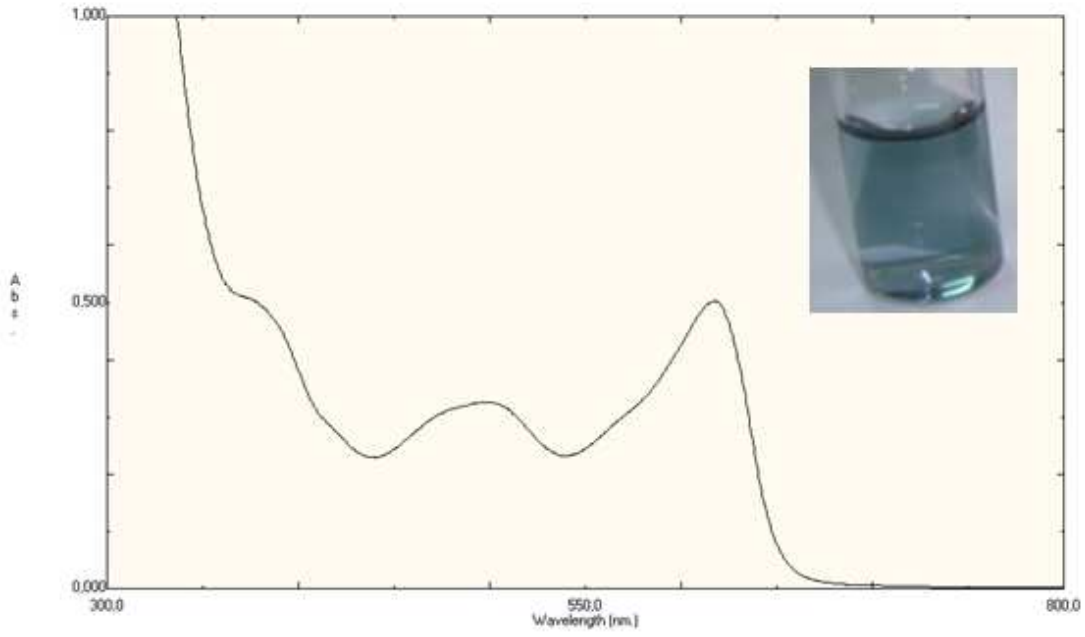
Şekil 6.3. Nano gümüş partiküllerinin a) etilen glikol çözeltisindeki, b) sudaki TEM görüntüleri



Şekil 6.4. Nano gümüş partiküllerinin %50 etanol-su çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.2. Nano gümüş partiküllerinin %50 etanol-su çözeltisindeki absorpsiyon değerleri

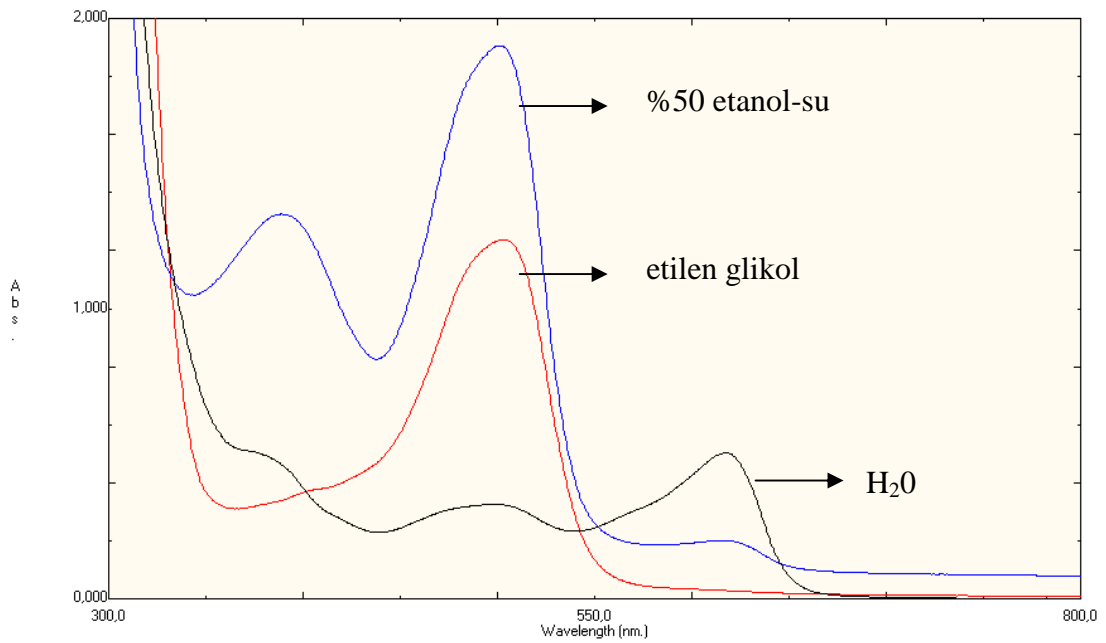
Çözücü	λ (nm)	Abs.
%50 etanol-su	389	1,3261
	501	1,9063
	614,50	0,2011



Şekil 6.5. Nano gümüş partiküllerinin sudaki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

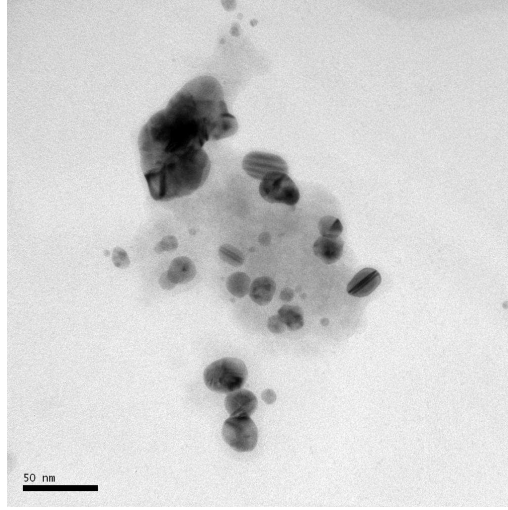
Tablo 6.3. Nano gümüş partiküllerinin sudaki absorpsiyon değerleri

Çözücü	λ (nm)	Abs.
H ₂ O	496,50	0,3257
	617,50	0,5024

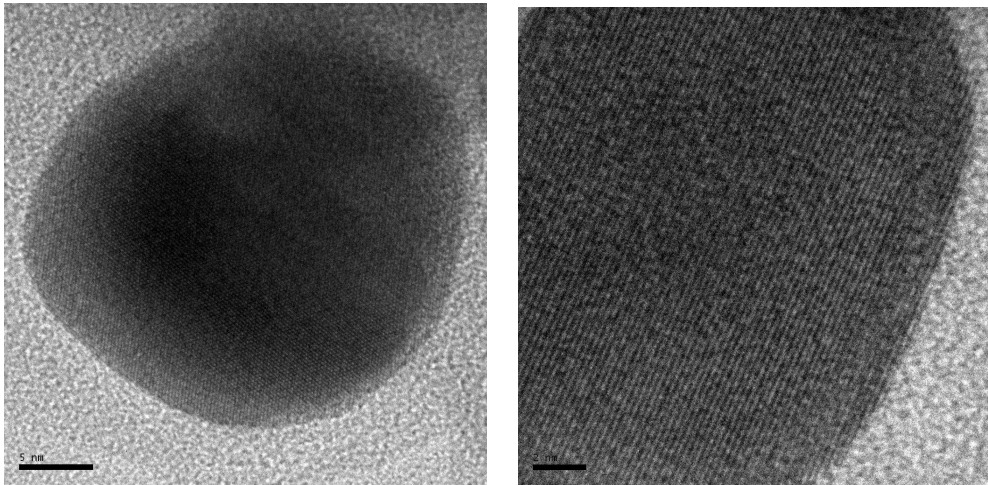


Şekil 6.6. Nano gümüş partiküllerinin farklı çözücülerdeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Nano silika yüzeyleri üzerinde kaplanmış nano gümüş partiküllerinin TEM analizleri, 5-30 nm boyutlarında nano gümüş partiküllerinin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 6.7 ve Şekil 6.8).

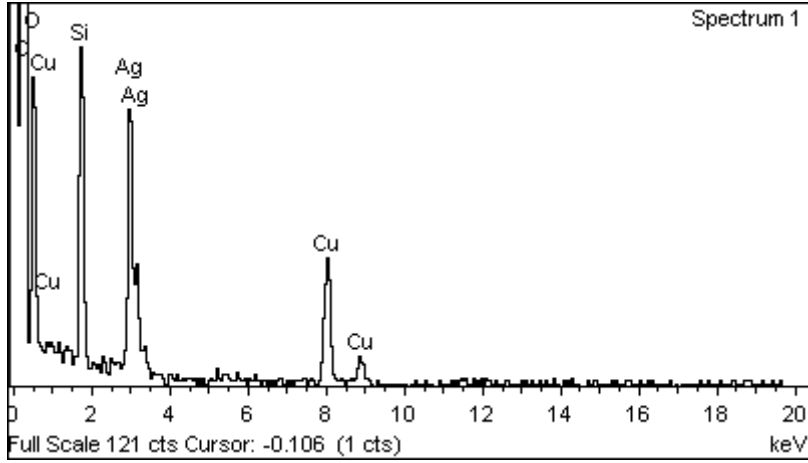


Şekil 6.7. Nano SiO₂ üstüne kaplanmış nano gümüş partiküllerinin TEM görüntüsü



Şekil 6.8. Nano gümüş partiküllerinin SiO₂ üzerindeki farklı büyütmelerdeki TEM görüntüsü

Nano gümüş kaplı silika yüzeyindeki nano gümüş partikül yüzeyinin TEM görüntüsü alınarak yapılan EDS elementel analiz spektrumu Şekil 6.9'da görülmektedir. EDS elementel analiz sonuçları Tablo 6.4'de verilmiştir.

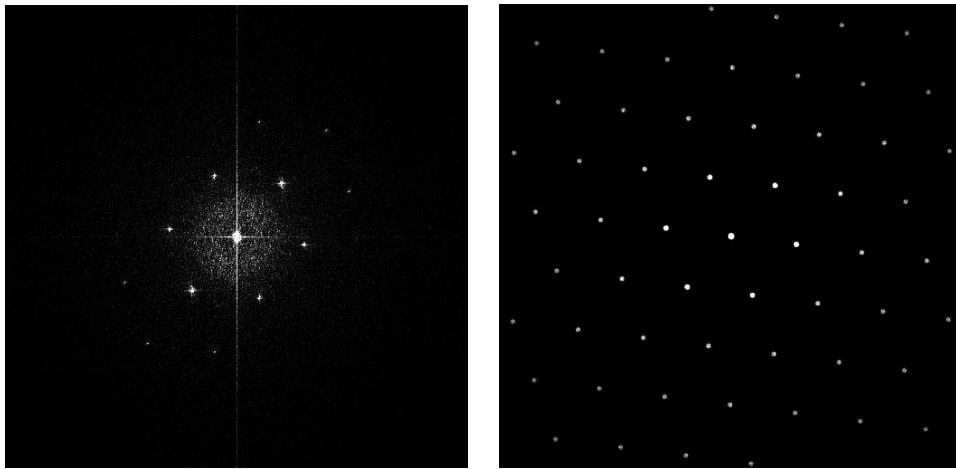


Şekil 6.9. Ag/SiO₂ nanopartiküllerinin EDS elementel analiz spektrumu

Tablo 6.4. Ag/SiO₂ nanopartiküllerinin EDS elementel analiz sonuçları

Element	Ağırlıkça %	Atomik %
O	1.18	4.30
Si	27.72	57.38
Ag	71.10	38.32
Toplam	100.00	

Nano silika üzerinde kaplanmış nano gümüş partiküllerinin FFT analizleri, Şekil 6.10'da görülmektedir.

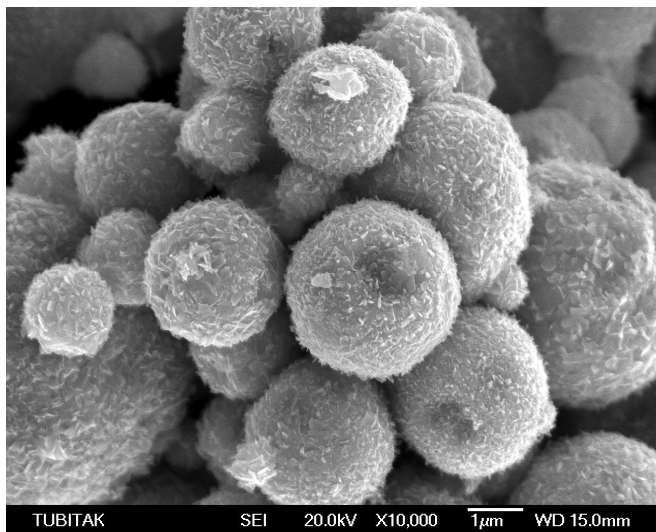
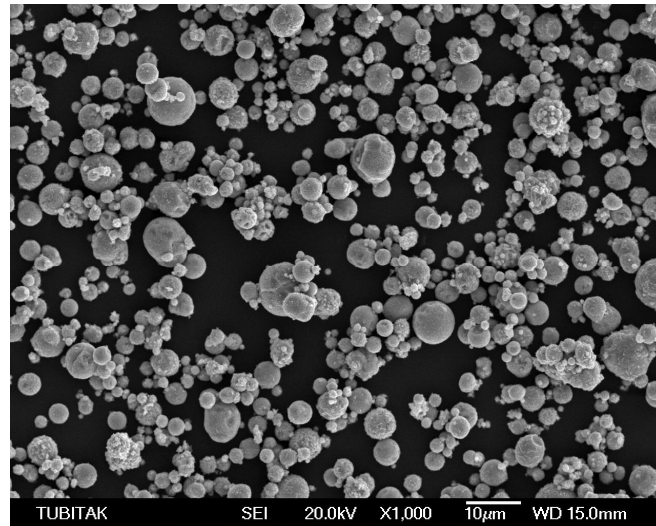


Şekil 6.10. Nano SiO₂ üstüne kaplanmış nano gümüş partiküllerinin FFT görüntüsü

6.1.2. Nano çinko

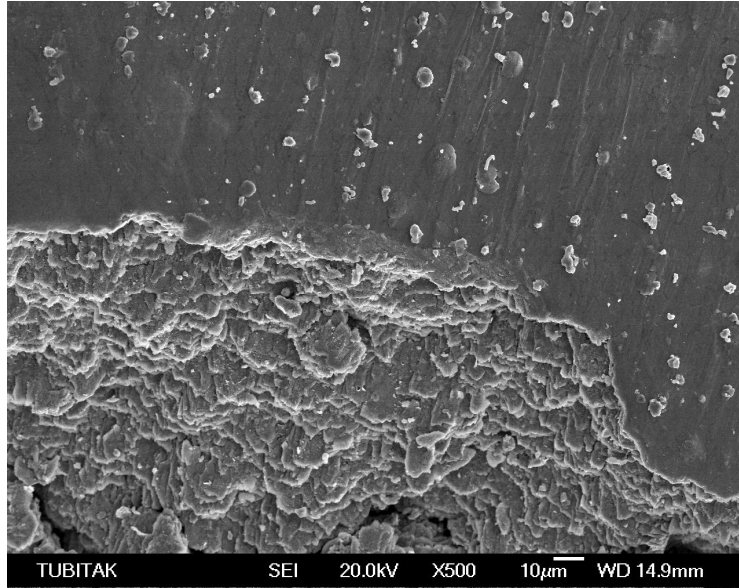
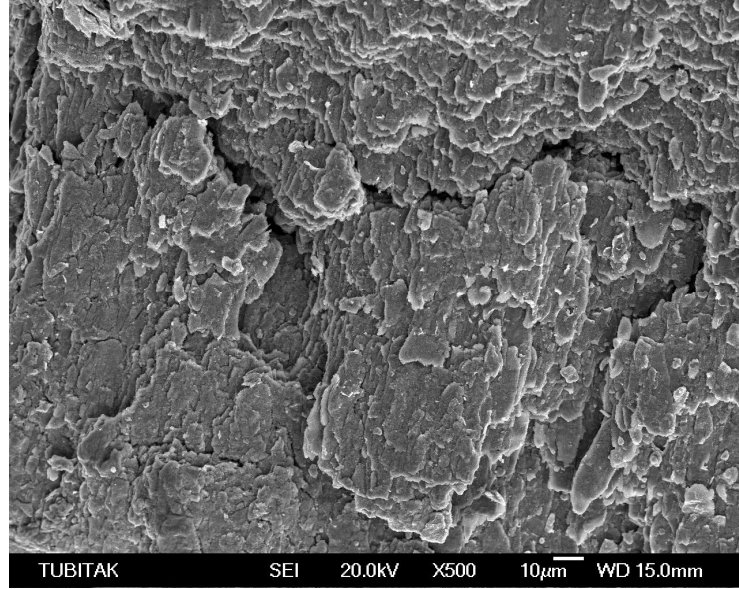
Metalik nano çinko ve nano çinko alaşımları, çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Son yıllarda metal-organik koordinasyon polimerleri, fonksiyonel malzemeler olarak, yapı ve potansiyel uygulamalarda ilgi çekici olmuştur. Termal ve iletkenlik özelliklerinden dolayı, Zn(II), polimer-metal komplekslerinde çalışılan yaygın metallere dendir. d^{10} metal iyonu olan Zn^{+2} , özellikle koordinasyon polimerleri için uygundur [13,14].

Çinko partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6.11’de görülmektedir.

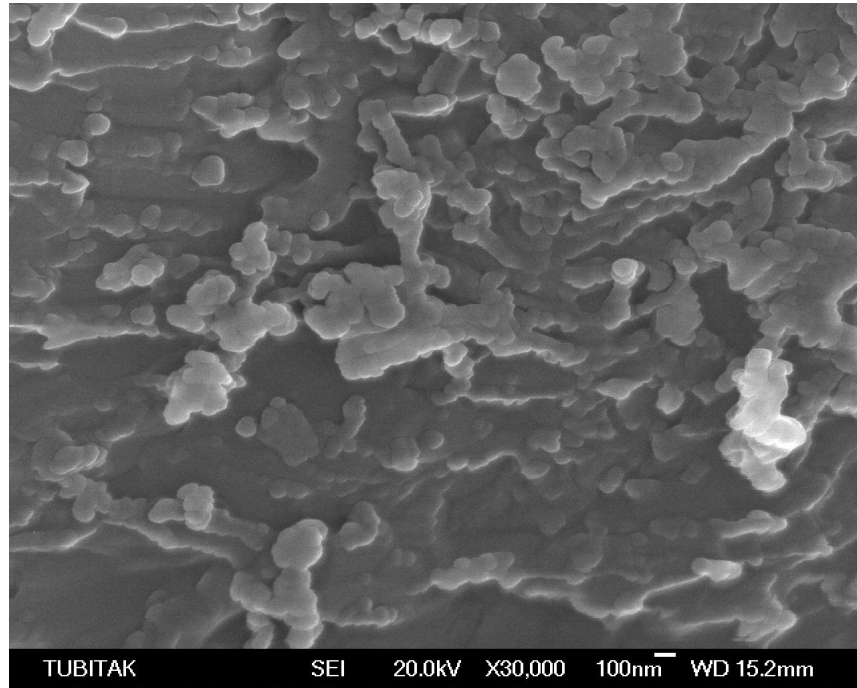
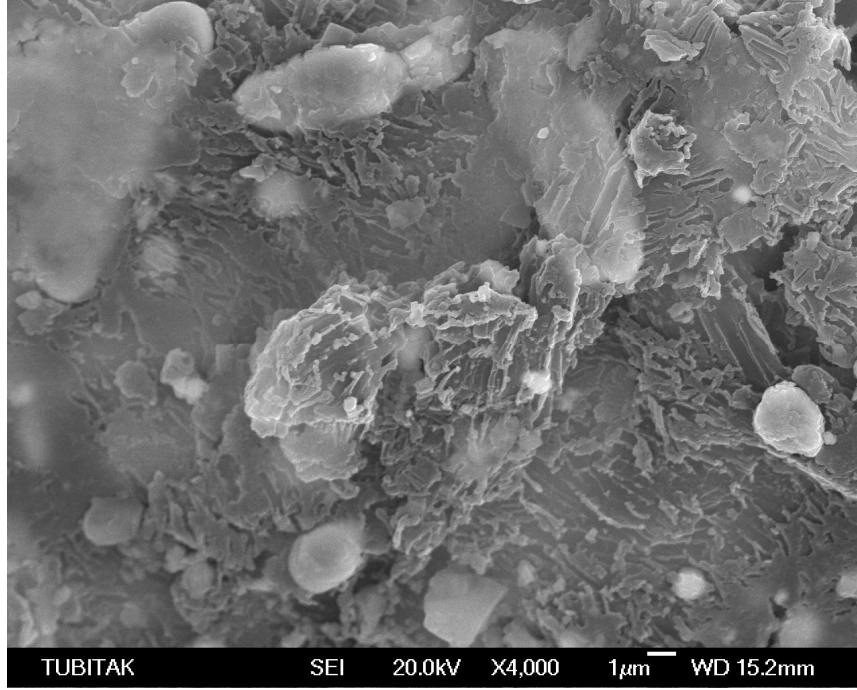


Şekil 6.11. Mikron boyutlu çinko partiküllerinin öğütme öncesi SEM görüntüleri

Çift silindirli hadde (roll mill) kullanılarak, mekanik olarak öğütülmüş nano çinko partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6.12’de görülmektedir.

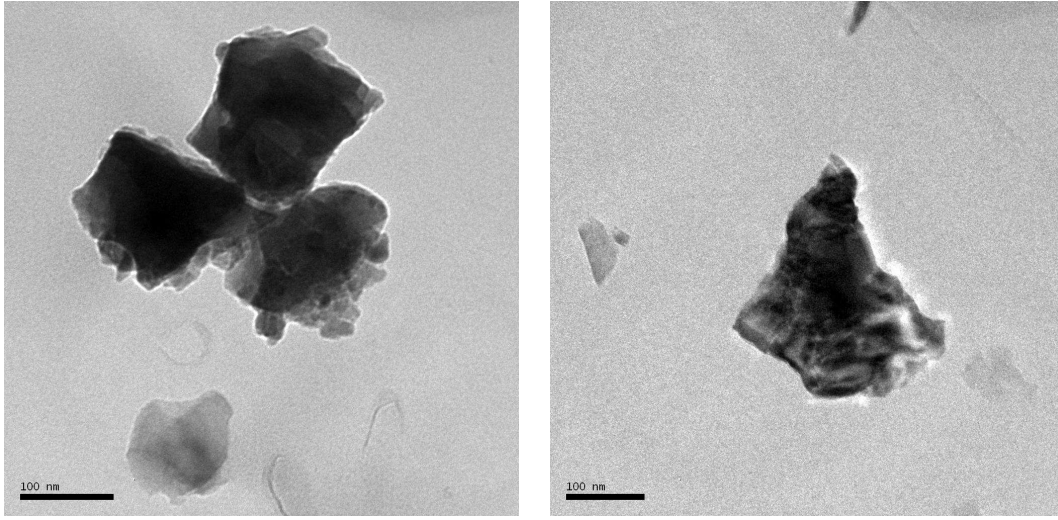


Şekil 6.12. Mekanik olarak öğütülmüş nano çinko partiküllerinin SEM görüntüleri



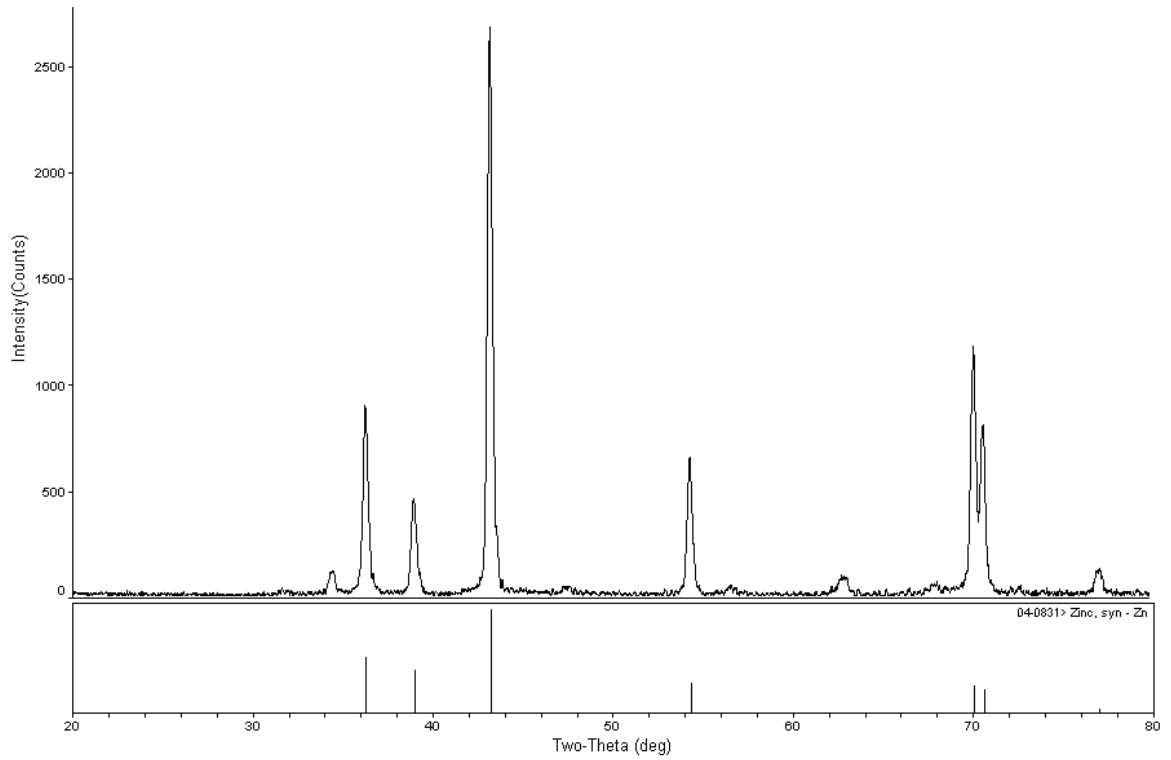
Şekil 6.13. Mekanik öğütme ile hazırlanan nano çinko partiküllerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Hazırlanan nano çinko partiküllerinin TEM görüntüleri Şekil 6.14’de görülmektedir.



Şekil 6.14. Nano çinko partiküllerinin TEM görüntüleri

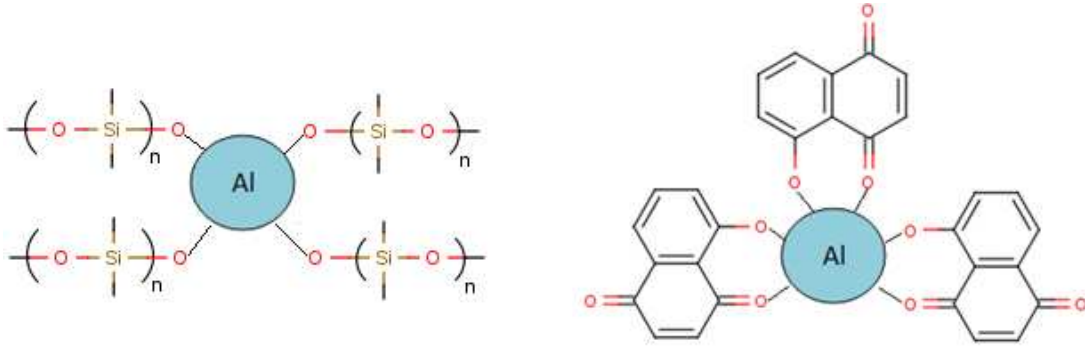
Nano çinko partiküllerinin XRD toz difraksiyon sinyallerindeki keskin pikler, çinko partiküllerinin varlığını kanıtlamaktadır (Şekil 6.15).



Şekil 6.15. Nano çinko partiküllerinin XRD toz difraksiyon sinyalleri

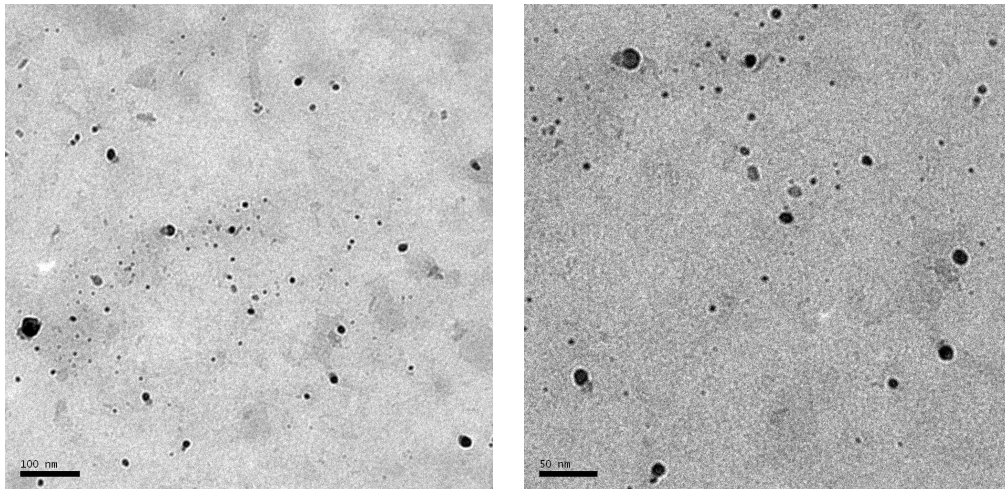
6.1.3. Nano alüminyum

Alüminyum tozları, parmak izi belirlemede, gözenekli hafif betonda, endüstriyel uygulamalar ve otomobiller için boya bileşenlerinde, mürekkepte katkı maddesi ve patlayıcılarda kullanılmaktadır. Çünkü gümüş renge, yüksek parlaklık ve iyi yapışma özelliğine sahiptirler. Alüminyum tozları üretiminin, ezerek öğütme, kuru ve ıslak biyeli öğütme, sürtümlü aşınma değirmeni, titreşim değirmeni ve ıslak kimyasal sentez gibi çeşitli uygulamaları vardır. Daha sonra da bazı metaller veya organik maddeler kullanılarak yüzey oksidasyondan korunur [15,16]. Çalışmada, PDMS ile ıslatılan metal alüminyumun yüzeyine mekanik aşındırma uygulanmış ve %2.5 (w/v) Al çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra nano Al partikülleri juglan ile kaplanmıştır.



Şekil 6.16. PDMS ve juglan kaplı nano Al partiküllerinin muhtemel yapıları

Hazırlanan nano Al partiküllerinin TEM görüntüleri Şekil 6.17’de görülmektedir.

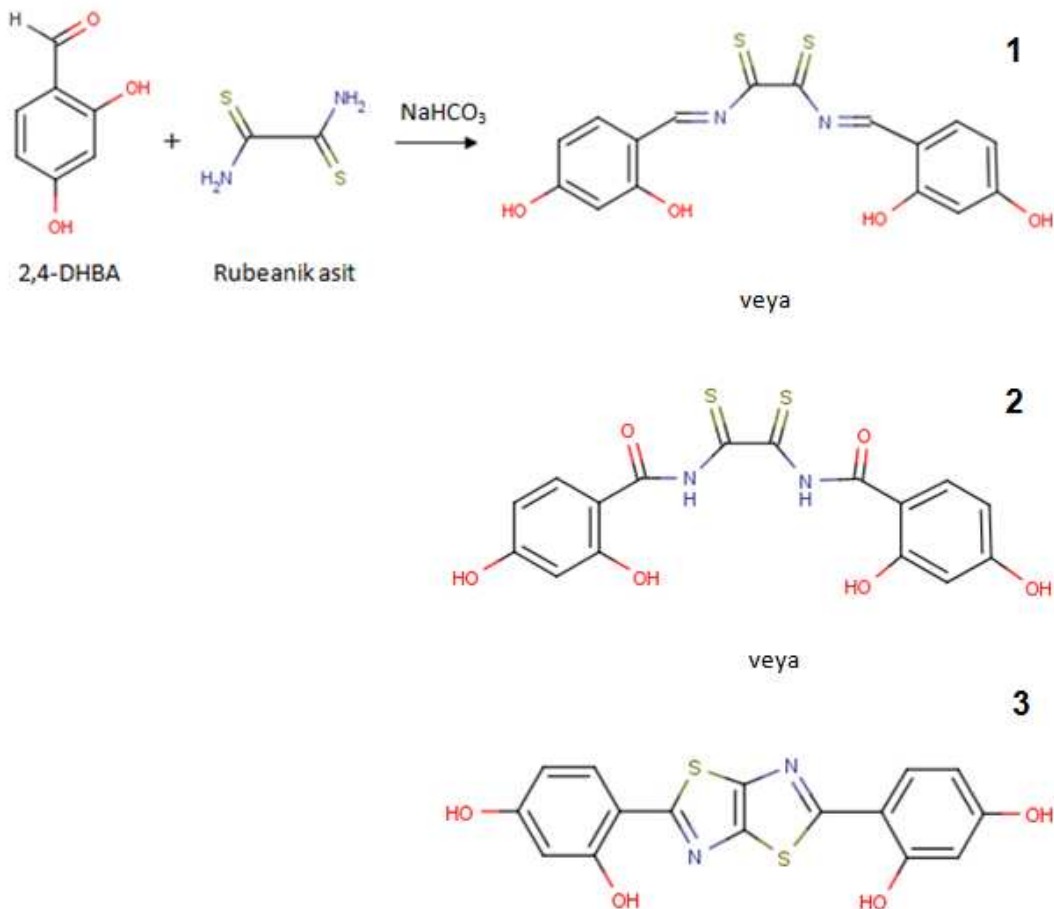


Şekil 6.17. Nano Al partiküllerinin TEM görüntüleri

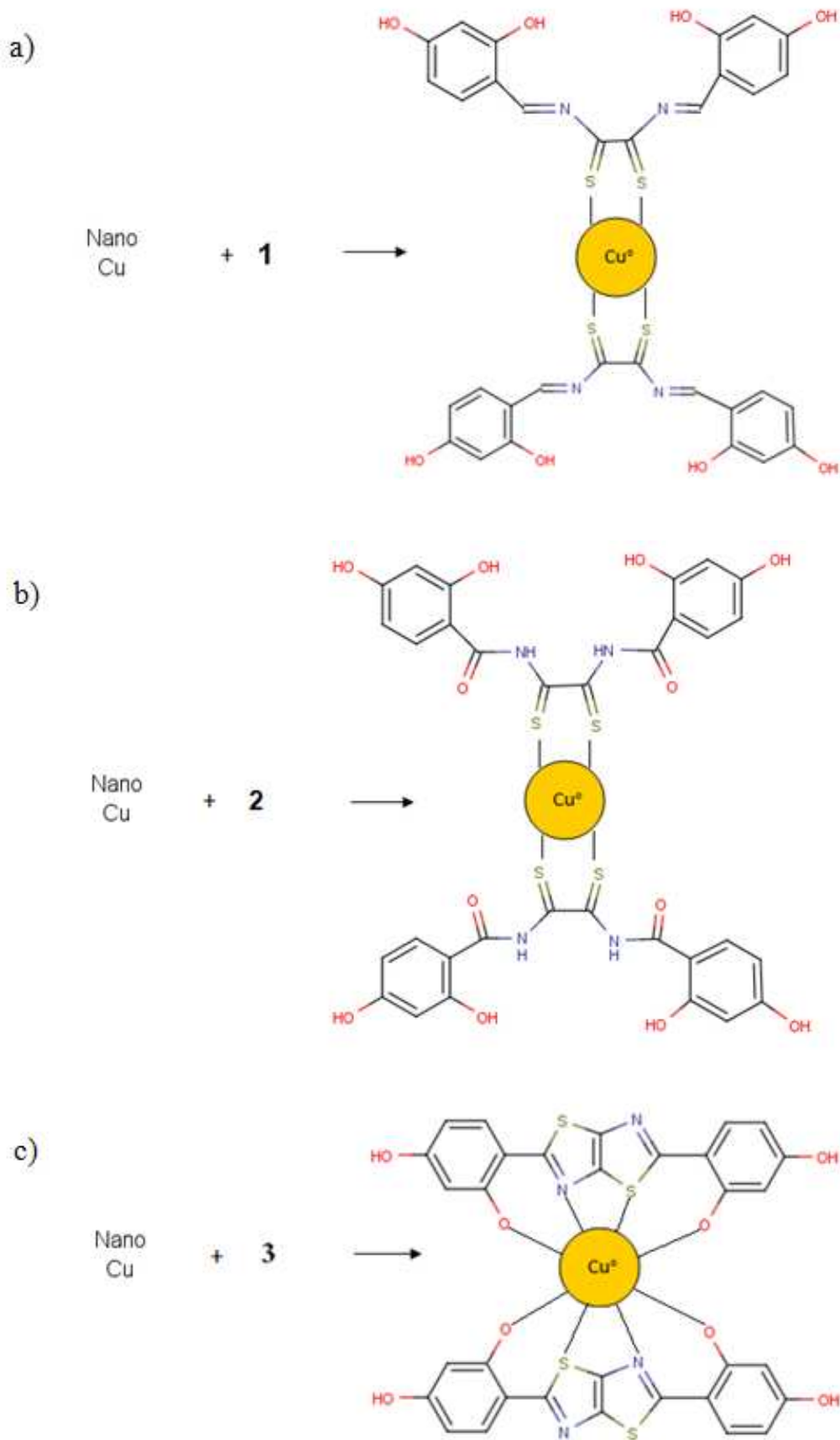
6.1.4. Nano bakır

Bazı metal nanopartikülleri, antibakteriyel özelliğe sahiptir. Bunlardan biri de düşük toksiklik göstermesinden dolayı, bakırdır. Literatürde Sol-jel prosesiyle sentezlenen bakır katkılı silika kserojeller, bakır yüklü karboksimetil kitosan nanopartikülleri, bakır çöktürülmüş aktif karbon fiberler, bakırın ftalosiyaninlerle çalışılmış uygulamaları gibi çeşitli uygulamalar mevcuttur [18].

İndirgeme metodu ile hazırlanan nano bakır partiküllerine ligandların bağlanması ile nano bakır kompleksi içeren kırmızı-kahverengi kolloid çözelti hazırlanmıştır. Oluşması beklenen muhtemel shiff baz ligandlarının oluşum reaksiyonu Şekil 6.18'de, nano Cu partiküllerine ligandların bağlanması ile oluşabilecek nano Cu kompleksleri Şekil 6.19'da verilmiştir.

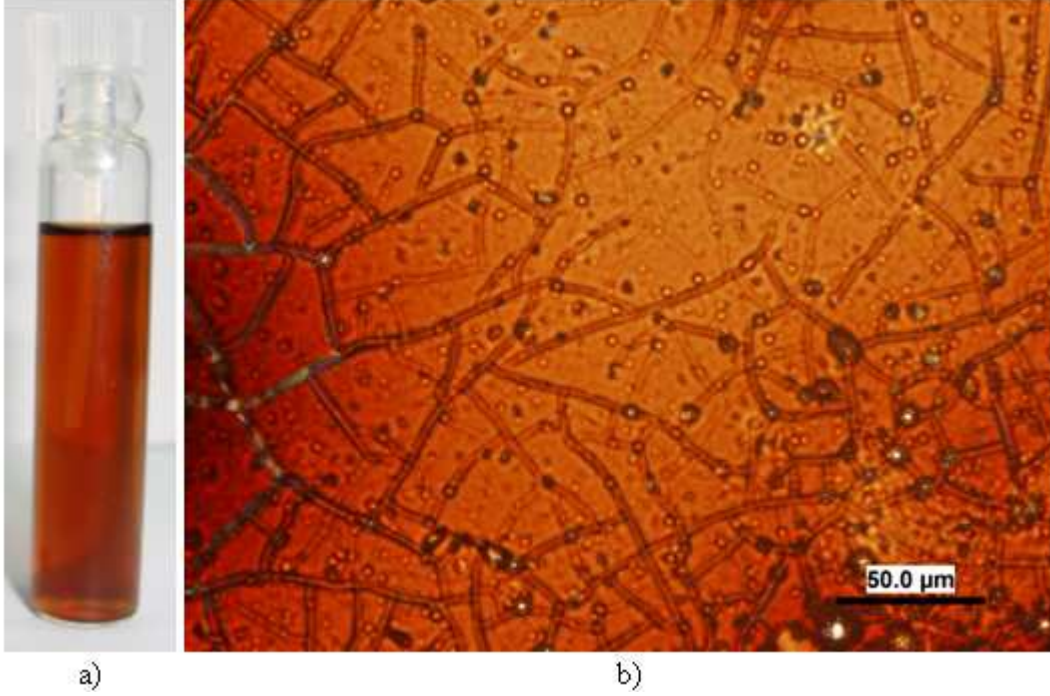


Şekil 6.18. Oluşması beklenen muhtemel shiff baz ligandlarının oluşum reaksiyonu



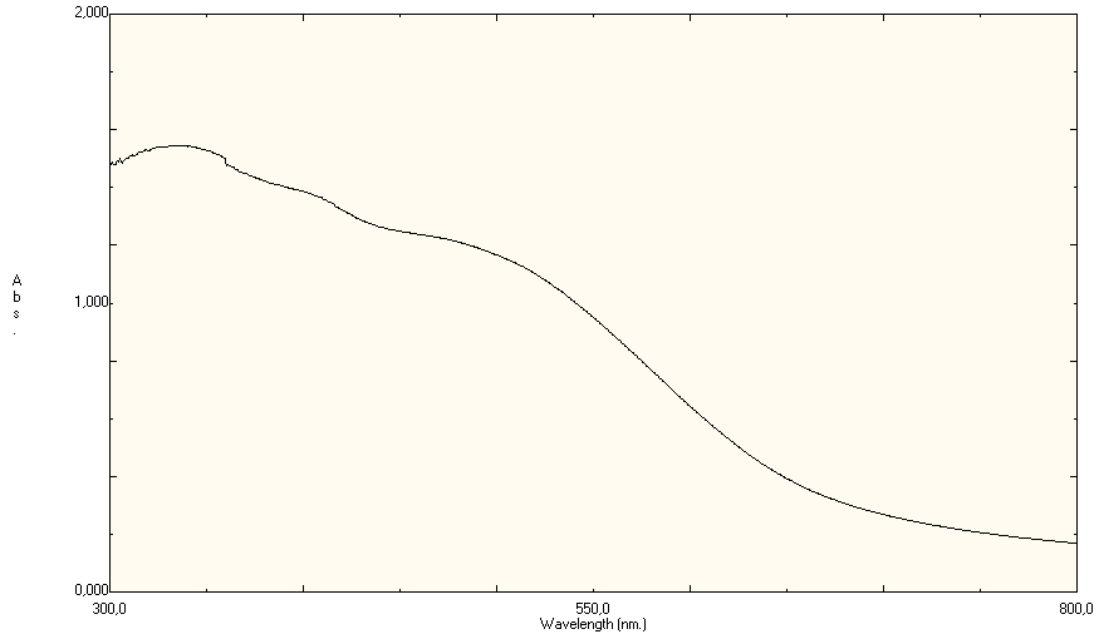
Şekil 6.19. Nano Cu partiküllerine a) 1.ligandın, b) 2.ligandın, c) 3.ligandın bağlanması ile oluşabilecek nano Cu kompleksleri

Hazırlanan nano bakır kompleksinin etilen glikol-etanoldeki kırmızı-kahverengi çözeltisi ve optik mikroskoptaki görüntüsü Şekil 6.20’de görülmektedir.



Şekil 6.20. Nano Cu partiküllerinin a) etilen glikol-etanol çözeltisindeki fotoğrafı, b) cam üzerindeki film kaplamanın optik mikroskop görüntüsü

Nano Cu partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.21’de görülmektedir.

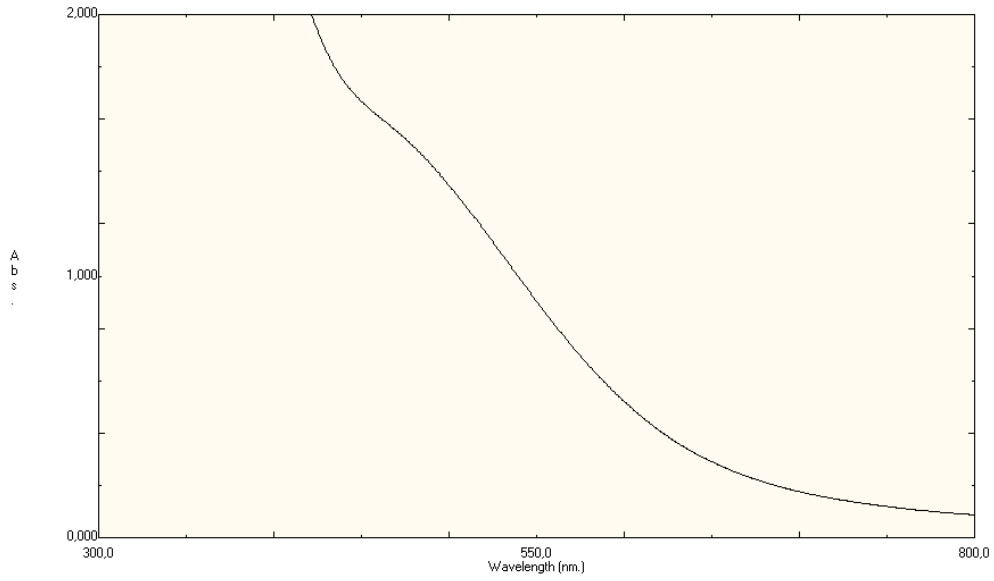


Şekil 6.21. Nano Cu partiküllerinin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.5. Nano Cu partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri

Cam üzerinde ince film	λ (nm)	Abs.
kaplama	336	1,5456

Etilen glikol çözeltisindeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.22’de görülmektedir.

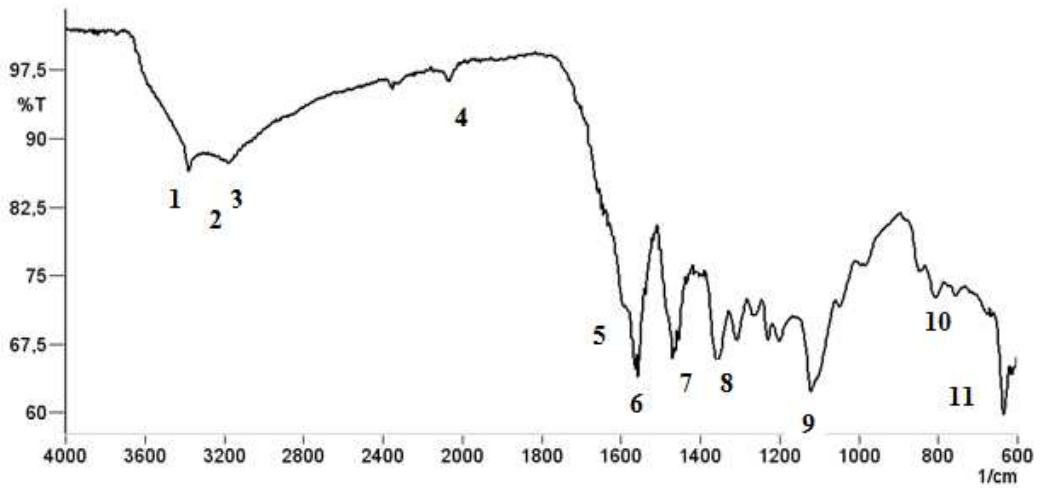


Şekil 6.22. Nano Cu partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.6. Nano Cu partiküllerinin etilen glikol çözeltisindeki absorpsiyon değerleri

Çözücü	λ (nm)	Abs.
eg	487,50	1,4426

Nano Cu partiküllerinin FT-IR spektrumu Şekil 6.23’de verilmiştir. FT-IR sinyallerinin analizi sonucunda Şekil 6.19.c’de verilen kompleks yapısının muhtemel olduğu görülmüştür.

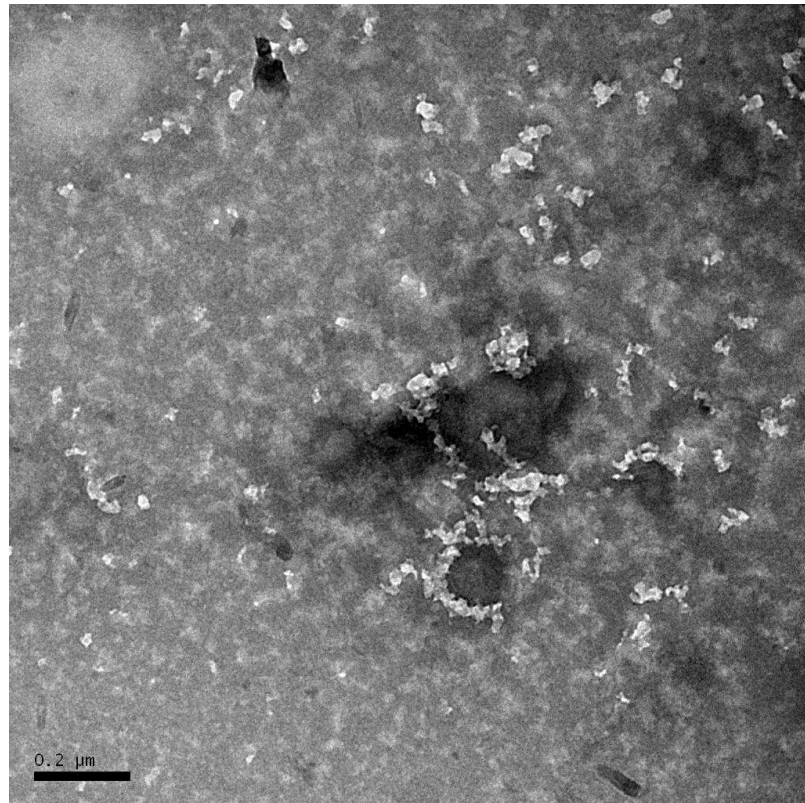


Şekil 6.23. Nano Cu partiküllerinin FT-IR spektrumu

Tablo 6.7. Nano Cu partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri

No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	3381,21	O-H, N-H gerilmesi
2	3250	O-H gerilmesi
3	3176,76	O-H gerilmesi
4	2067,69	
5	1595,13	C=O gerilmesi
6	1560,41	C=N gerilmesi
7	1473,62	C=C gerilmesi
8	1361,74	C-C gerilmesi
9	1122,57	C-O gerilmesi
10	810,10	Aromatik C-H
11	638,44	Aromatik C-H

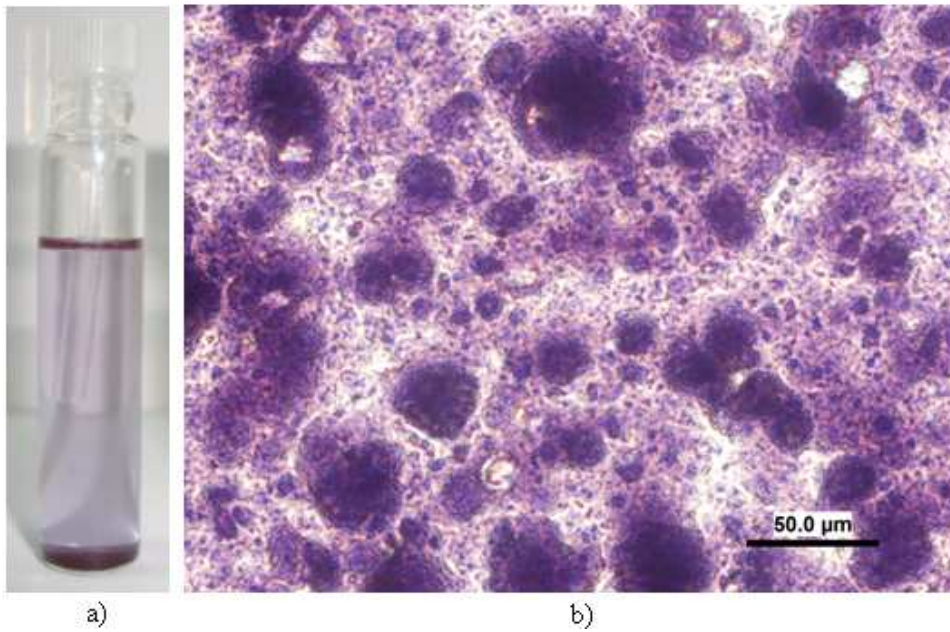
Hazırlanan nano bakır partiküllerinin TEM görüntüsü Şekil 6.24'te verilmiştir.



Şekil 6.24. Nano bakır partiküllerinin TEM görüntüsü

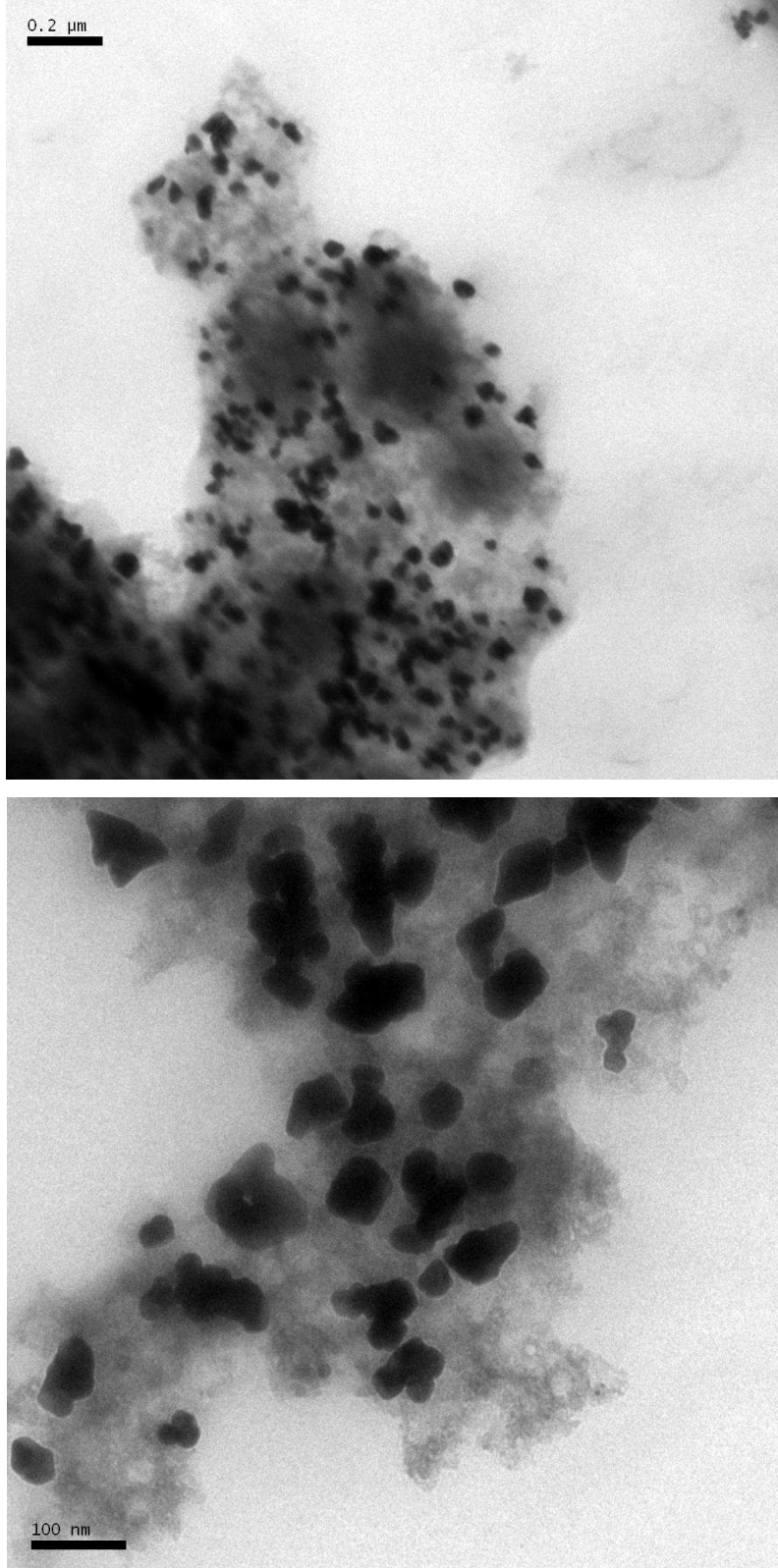
6.1.5. Nano altın

Altın nanopartiküller, en kararlı metal nanopartiküller olarak, 21. Yüzyılın anahtar malzemeleri ve yapıtaşları olma yolundadır. Faraday'ın CS_2 deki fosforlu $AuCl_4^-$ sulu çözeltisinin, kimyasal indirgenmesiyle, altın nanopartiküllerin koyu kırmızı çözeltileri üzerine yaptığı çalışmadan sonra, bu alanda geniş çaplı çalışmalar yapılmıştır [22]. İndirgeme yoluyla hazırlanan mor nano Au partiküllerinin $R_3N-CHCl_3$ içindeki çözeltisi ve optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.25'te görülmektedir.



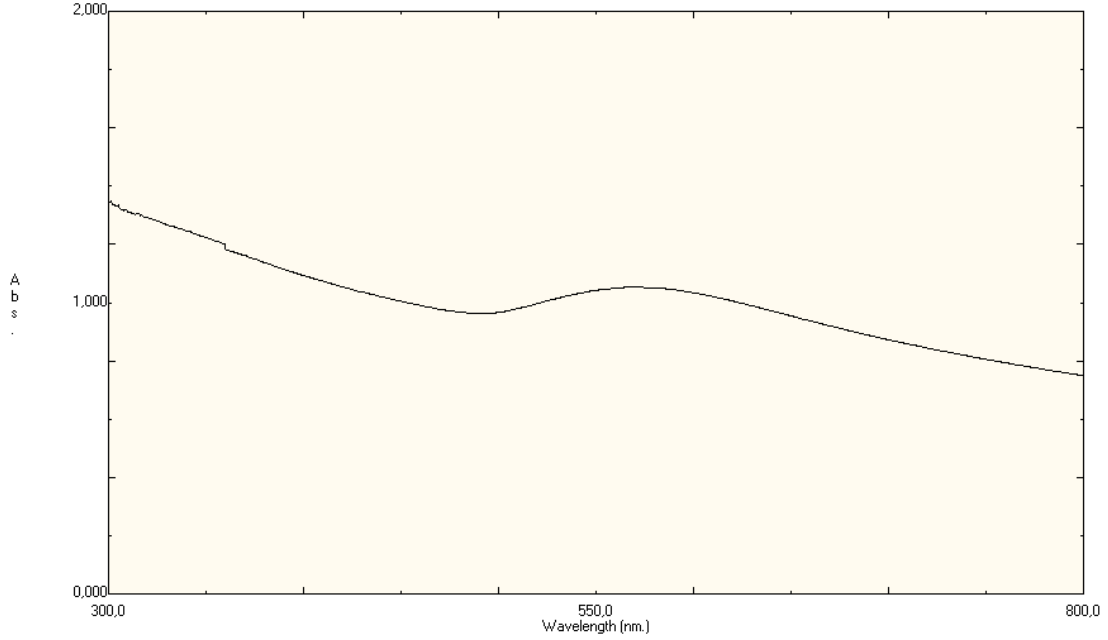
Şekil 6.25. Nano Au partiküllerinin a) $R_3N-CHCl_3$ çözeltisindeki fotoğrafı, b) cam üzerindeki film kaplamanın optik mikroskop görüntüsü

Nano Au partiküllerinin TEM görüntüleri Şekil 6.26'da verilmiştir.



Şekil 6.26. Nano Au partiküllerinin TEM görüntüleri

Nano Au partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.27’de görülmektedir.

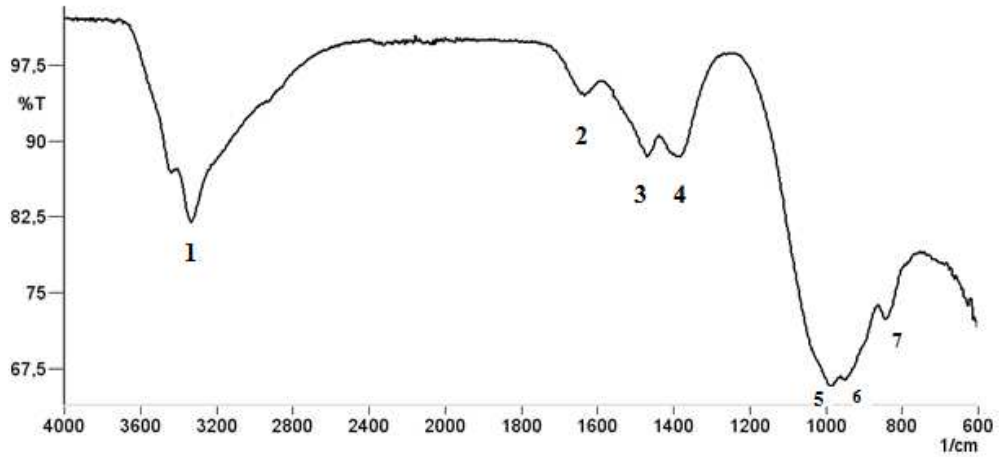


Şekil 6.27. Nano Au partiküllerinin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.8. Nano Au partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri

Cam üzerinde ince film	λ (nm)	Abs.
kaplama	569	1,0531

Nano Au partiküllerinin FT-IR spektrumu Şekil 6.28’de görülmektedir.



Şekil 6.28. Nano Au partiküllerinin FT-IR spektrumu

Tablo 6.9. Nano Au partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri

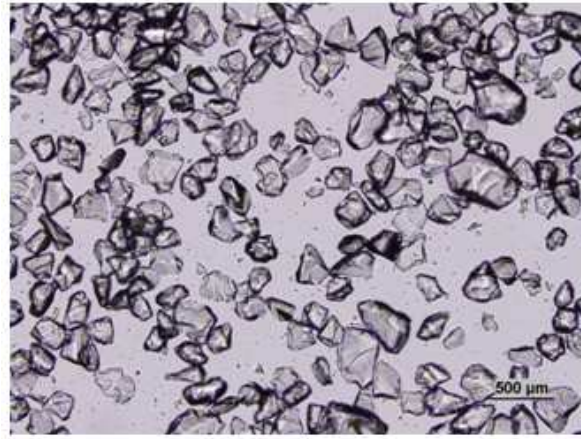
No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	3331,07	O-H gerilmesi
2	1639,49	C-N deformasyonu
3	1467,83	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
4	1394,53	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
5	985,62	Alifatik C-H eğilmesi
6	947,05	Alifatik C-H eğilmesi
7	842,89	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi

6.2. Nano Metal Oksitler

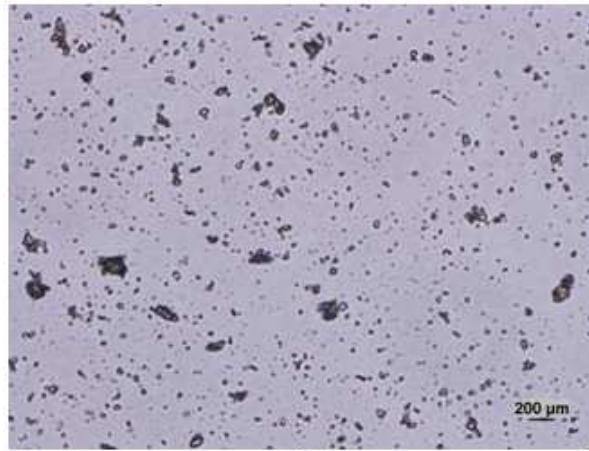
6.2.1. Nano silika

Silika nanopartikülleri, yüksek yüzey alanlarından dolayı ve kolay fonksiyonelleştirilebilir olduklarından, ilaç taşıma sisteminde ve teşhis biliminin gelecek uygulamaları için vaat edicidir. Fizyolojik ortamda bulduklarında, bu nanopartiküller plazma proteinleri ile etkileşmeye eğilimlidirler. Bu da boyut büyümesi ve kümeleşmeye yol açar. Bunu önlemek için de, çeşitli metotlar ve materyaller ile silika nanopartikülleri kaplanarak korunabilmektedir [26].

Hazırlanan silika partiküllerinin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.29'da görülmektedir.



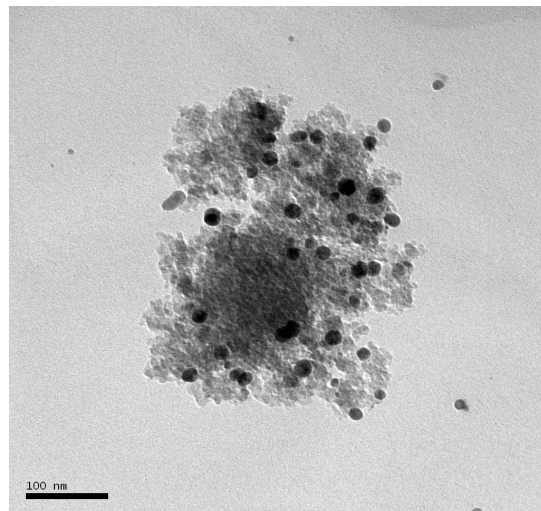
a)



b)

Şekil 6.29. a) Mekanik öğütme öncesi, b) mekanik öğütme sonrası nano silika partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü

Çalışmada hazırlanan nano gümüş kaplı silika partiküllerinin TEM görüntüsü Şekil 6.30'da görülmektedir.

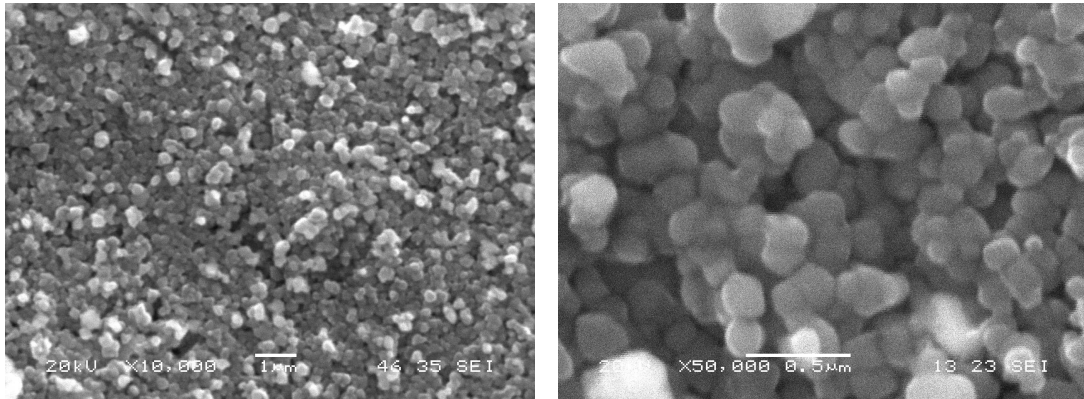


Şekil 6.30. Nano gümüş kaplı silika partiküllerinin TEM görüntüsü

6.2.2. Nano titanyum oksit

Son yıllarda fotokatalitik antimikrobiyal kaplamalar, çok ilgi çekmektedir. Nano TiO_2 , bu tip bir fotokatalizördür ve fotokimyasal kararlılık, düşük maliyet ve toksik olmamalarından dolayı kendi kendini temizleme ve dezenfekte malzemeleri olarak kullanılırlar. Nano TiO_2 polimerler ile kombine edildiğinde, solar hücreler, fotofonksiyonel malzemeler, su arıtma gibi uygulamalarda kullanılır. Ayrıca, gümüş, bakır ve çinko gibi metal iyonların da antibakteriyel yetenekleri vardır. Bu metal iyonları TiO_2 ile kombine edilirse, UV ışık altında steril etki ve karanlıkta bile antibakteriyel etki sağlayabilecek hijyenik malzemeler üretilebilir [29].

Çalışmada hazırlanan nano titanyum oksit partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 6.31'de görülmektedir.

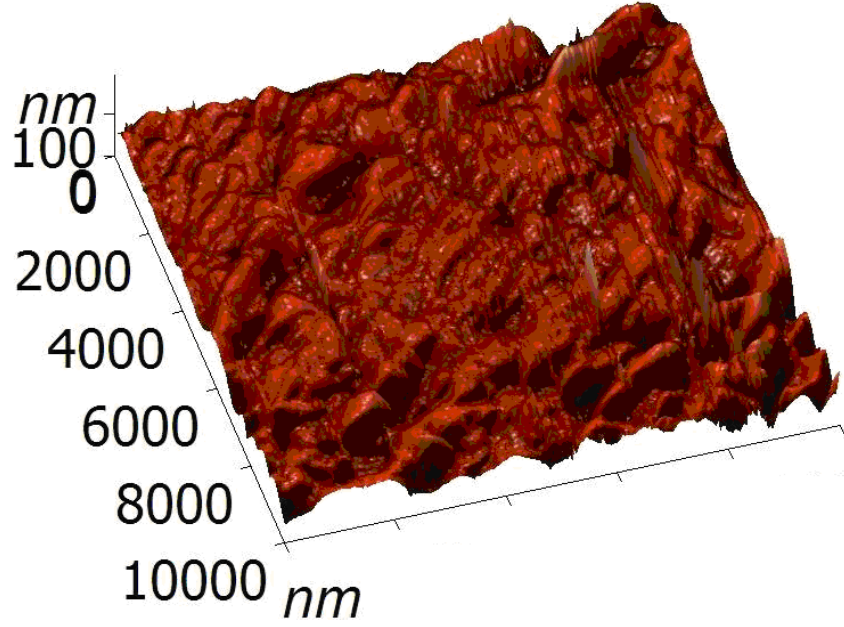


Şekil 6.31. Nano titanyum oksit partiküllerinin SEM görüntüleri

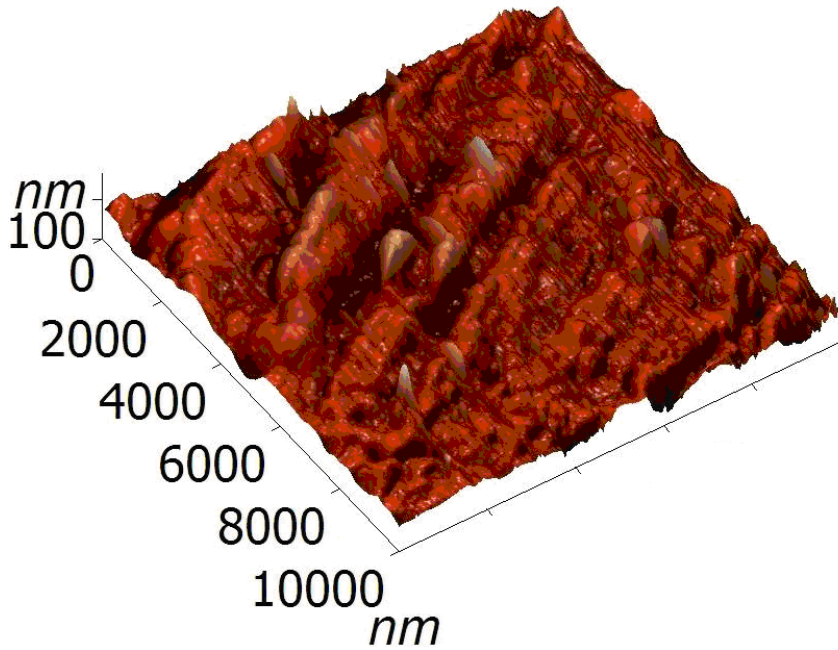
6.2.3. Nano çinko oksit

ZnO, geniş bant aralıklı ve 60 meV luk büyük bağlama enerjili II-IV grubu yarı iletken olan önemli bir gruptur. Işık yayan diyotlar (led), şeffaf iletken filmler, güneş pilleri ve UV engelleyici malzemelerde ZnO nanokristaller kullanılmaktadır. Bu nedenle, ZnO nanopartiküllerinin sentezinde, mikrodalga metot, sol-jel proses, solvo/hidrotermal reaksiyonları, çözelti-yanma metodu, sprej piroliz, gaz fazı yoğunlaşması, termal buharlaştırma, direk öğütme ve mekanokimyasal reaksiyonlar gibi bir çok yöntem uygulanmaktadır [31].

ZnO nano partikülleri ve mekanik öğütme sonrası oluşan ZnO nano partiküllerinin AFM görüntüleri Şekil 6.32 ve 6.33’de verilmiştir.



Şekil 6.32. Beyaz ZnO film yüzeyinin AFM görüntüsü



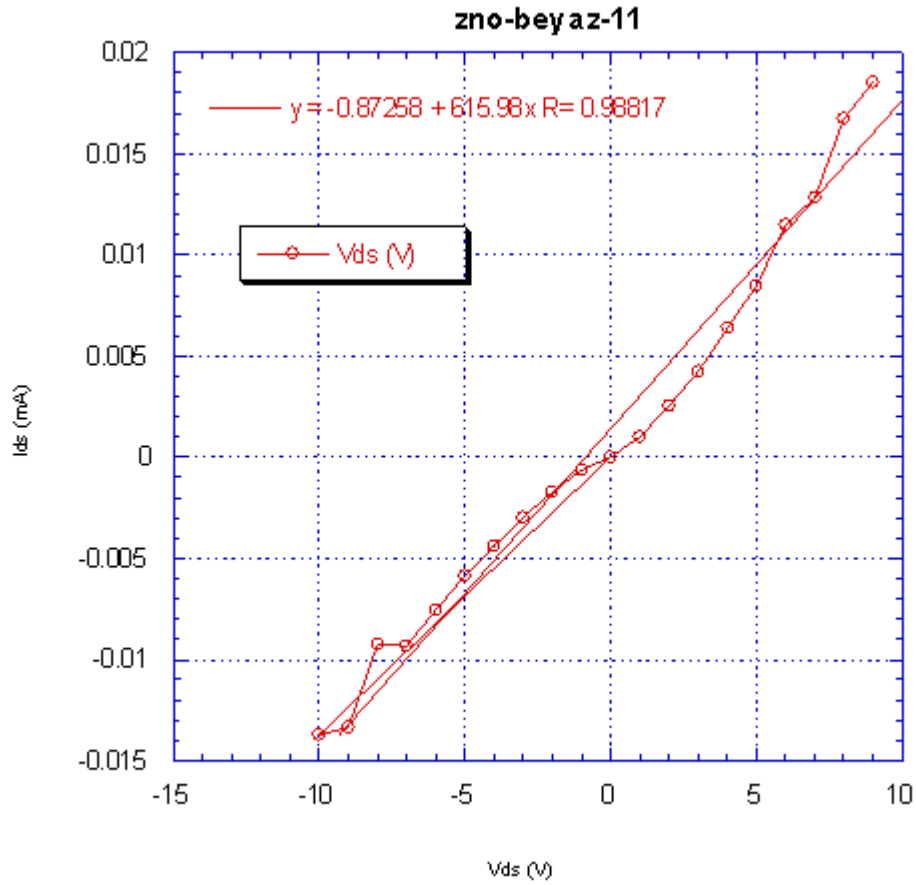
Şekil 6.33. Mekanik öğütme sonrası oluşan sarı ZnO film yüzeyinin AFM görüntüsü

Nano ZnO partiküllerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucunda, mekanik öğütme sonrası oluşan ZnO nano partiküllerin iletkenliğinin ciddi derecede artış gösterdiği görülmektedir (Tablo 6.10).

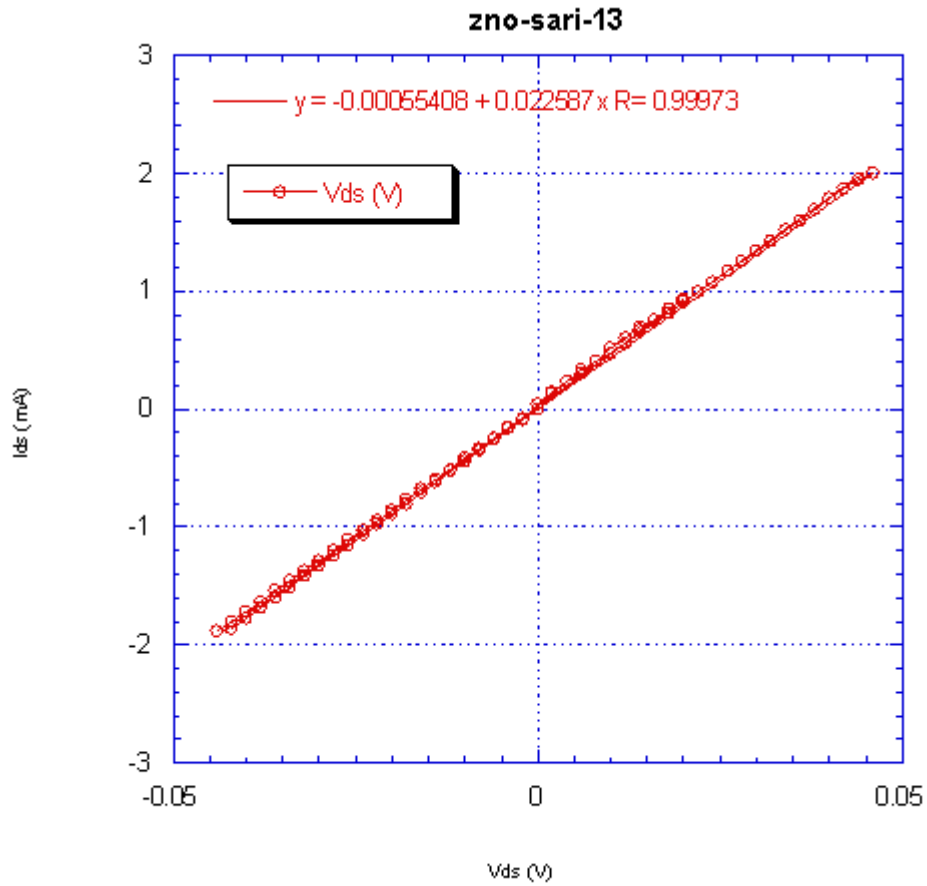
Tablo 6.10. Nano ZnO partiküllerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri

	Rezistans (ohm)	İletkenlik (S)
Sarı ZnO 1	0.0234	42,74
Sarı ZnO 2	0.0225	44,44
Sarı ZnO 3	0.043	23,26
Beyaz ZnO 1	5.34	0,19
Beyaz ZnO 2	615	0,0016

ZnO nanopartiküllerinin akım-voltaj eğrileri Şekil 6.34 ve 6.35'te görülmektedir.



Şekil 6.34. Beyaz ZnO partiküllerinin akım-voltaj eğrisi

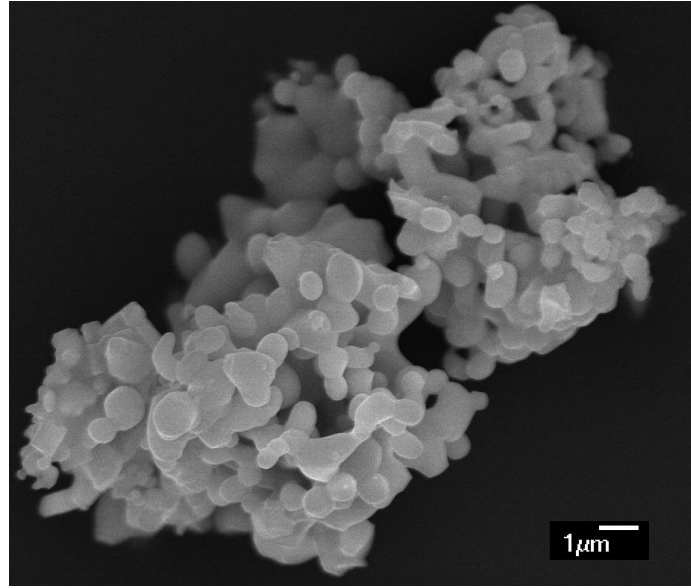


Şekil 6.35. Sarı ZnO partiküllerinin akım-voltaj eğrisi

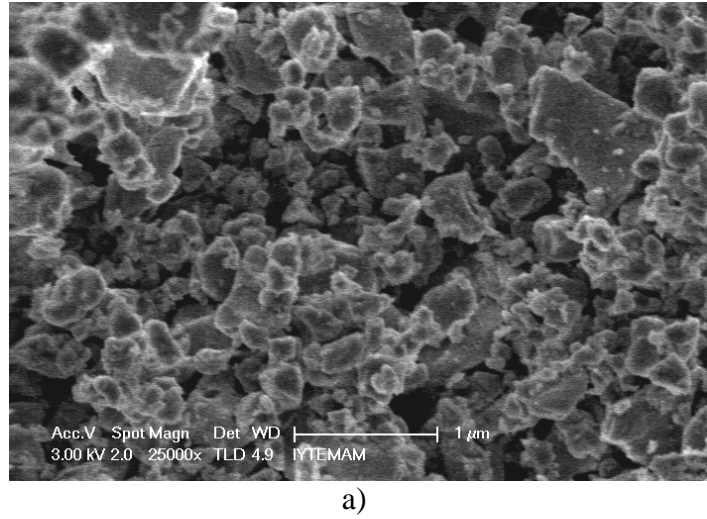
6.3. Nano Seramikler

6.3.1. Nano zirkonyum diborür

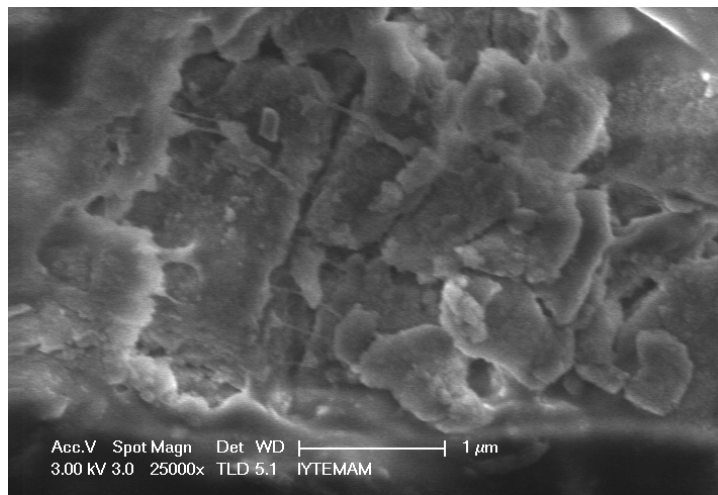
ZrB₂, yüksek sıcaklık seramikleri olarak, çeşitli performans uygulamaları için uygundur. Yüksek dayanıklılık (36 GPa) ve yüksek erime noktasına (3250 °C) sahiptir. Yüksek sıcaklıklardaki oksidasyona yüksek dirençleri, HCl ve HF e kimyasal dirençleri vardır. Metal eriyikler (Al, Cu, Mg, Zn, Cd, Fe, Pb) içinde stabildirler. Bilyeli öğütme, karbotermal sentez gibi çeşitli sentez metotları vardır [33,34]. Hazırlanan nano ZrB₂ nano partiküllerinin, tek aşama ve iki aşama öğütme sonrası oluşan SEM görüntüleri Şekil 6.36'da görülmektedir.



Şekil 6.36. Yaklaşık 0.3-1 μm boyutlu ZrB₂ partiküllerinin mekanik işlem öncesi SEM görüntüsü



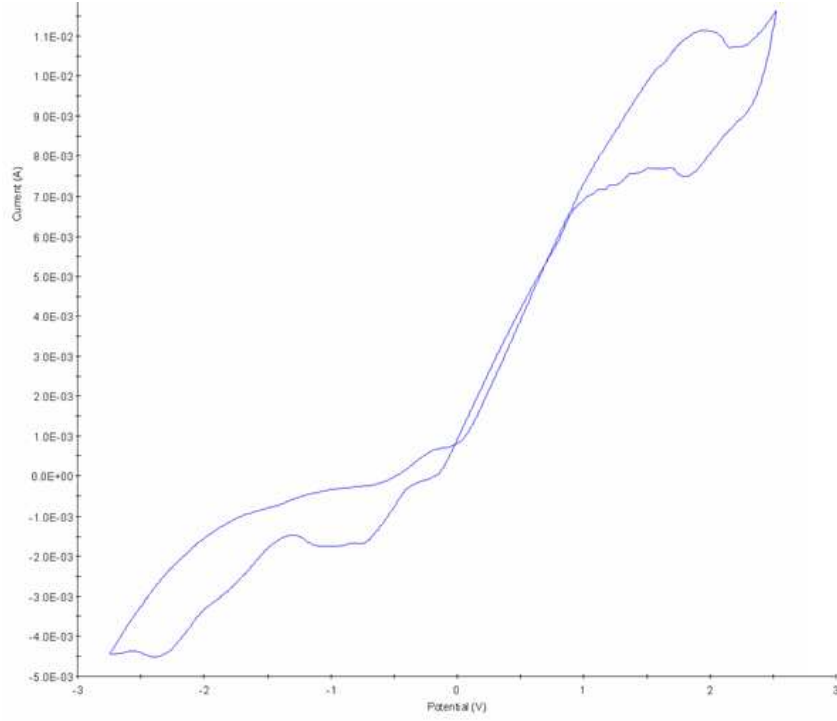
a)



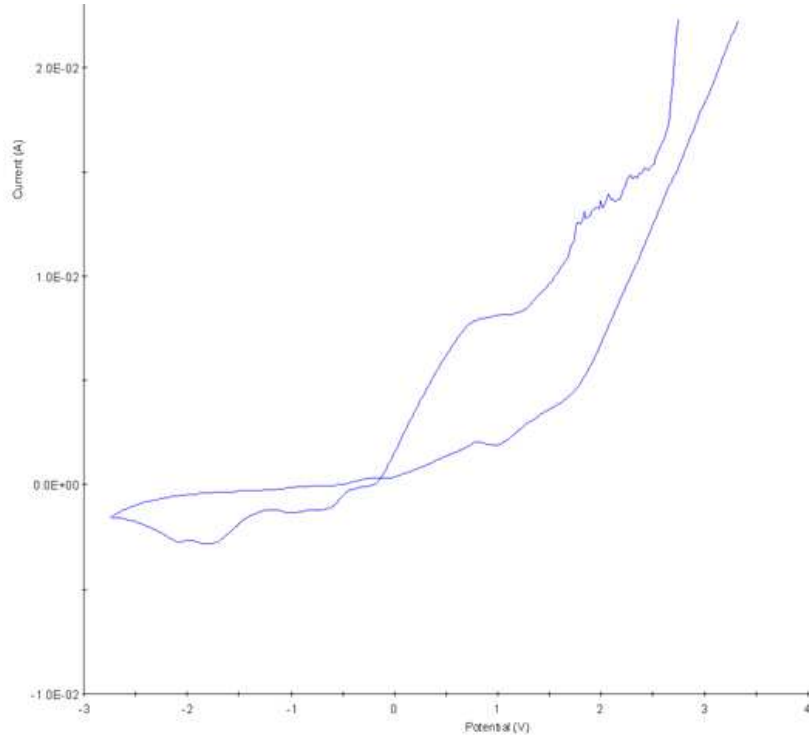
b)

Şekil 6.37. a) Tek aşama öğütme sonrası oluşan nano ZrB₂, b) ikinci öğütme sonrası oluşan nano ZrB₂ partikülleri SEM görüntüleri

Cu yüzeyinden ve nano ZrB₂ kaplı Cu yüzeyinden elde edilen voltogram eğrileri Şekil 6.38 ve Şekil 6.39’da görülmektedir.

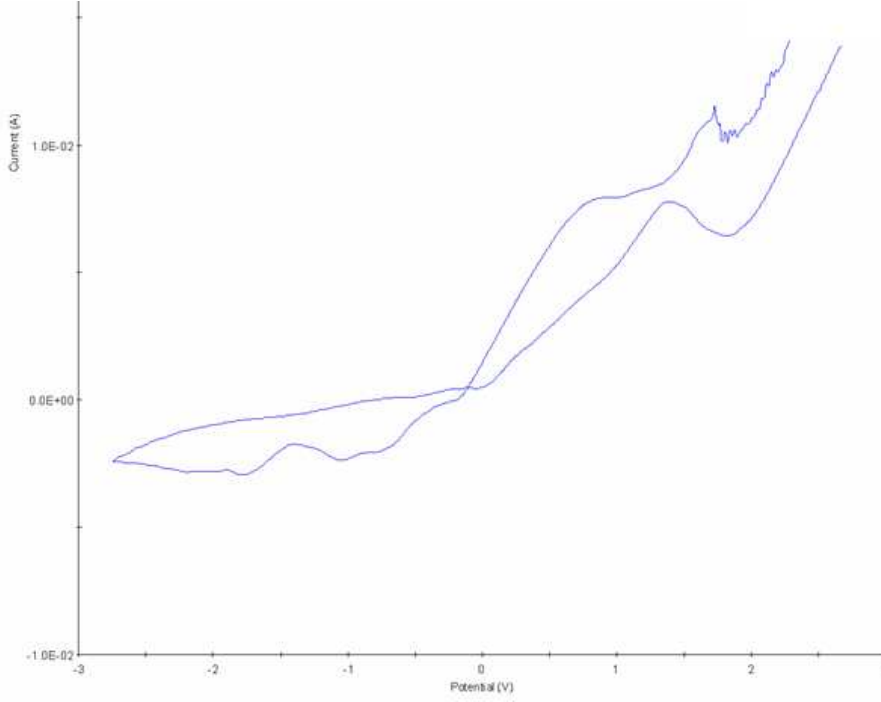


Şekil 6.38. Cu yüzeyi voltogram eğrisi (elektrolit: 0.1 M LiClO₄ CH₃CN çözeltisi)



Şekil 6.39. Nano ZrB₂ kaplı (kaplama kalınlığı: 20-25 µm) Cu yüzeyi voltogram eğrisi (elektrolit: 0.1 M LiClO₄ CH₃CN çözeltisi)

Mekanik olarak öğütüldükten (roll milling) sonra ise, kaplama kalınlığı, 20-25 μm den 10-15 μm ye düşmüş ve bununla birlikte potansiyel de düşüş göstermiştir (Şekil 6.40).

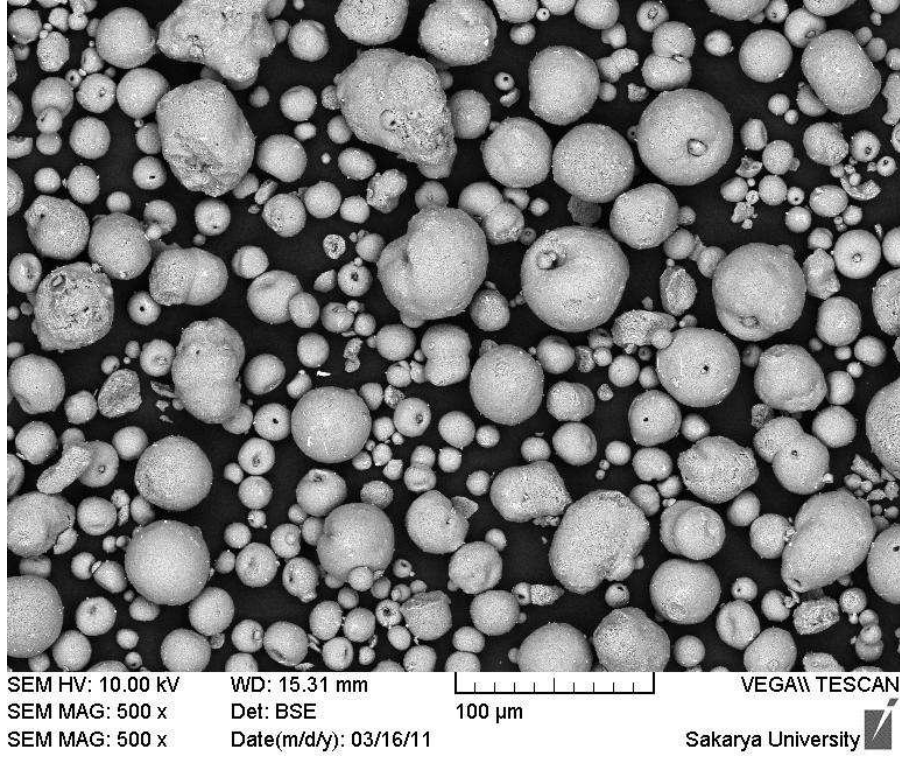


Şekil 6.40. Nano ZrB_2 kaplı (kaplama kalınlığı: 10-15 μm) Cu yüzeyi voltogram eğrisi (elektrolit: 0.1 M LiClO_4 CH_3CN çözeltisi)

6.3.2. Nano hidroksi apatit

Hidroksi apatit (HAP), doğal zarlarda bulunan büyük inorganik bir bileşiktir. Kimyasal çöktürme, katı-hal reaksiyonu, hidrotermal sentez, sol-jel metodu gibi yöntemlerle sentezlenebilmektedir. İçme sularındaki bakteriyel patojenlerin varlığı, kalıcı problemlerden biridir. Fotokataliz, bu bakterilerin dezenfeksiyonunda uygun bir metottur. HAP üzerinde, farklı bakterilerin yüksek bakteriyel adsorpsiyonu ile birçok çalışma yapılmıştır [36].

Hidroksi apatit partiküllerinin SEM analizleri Şekil 6.41’de görülmektedir.

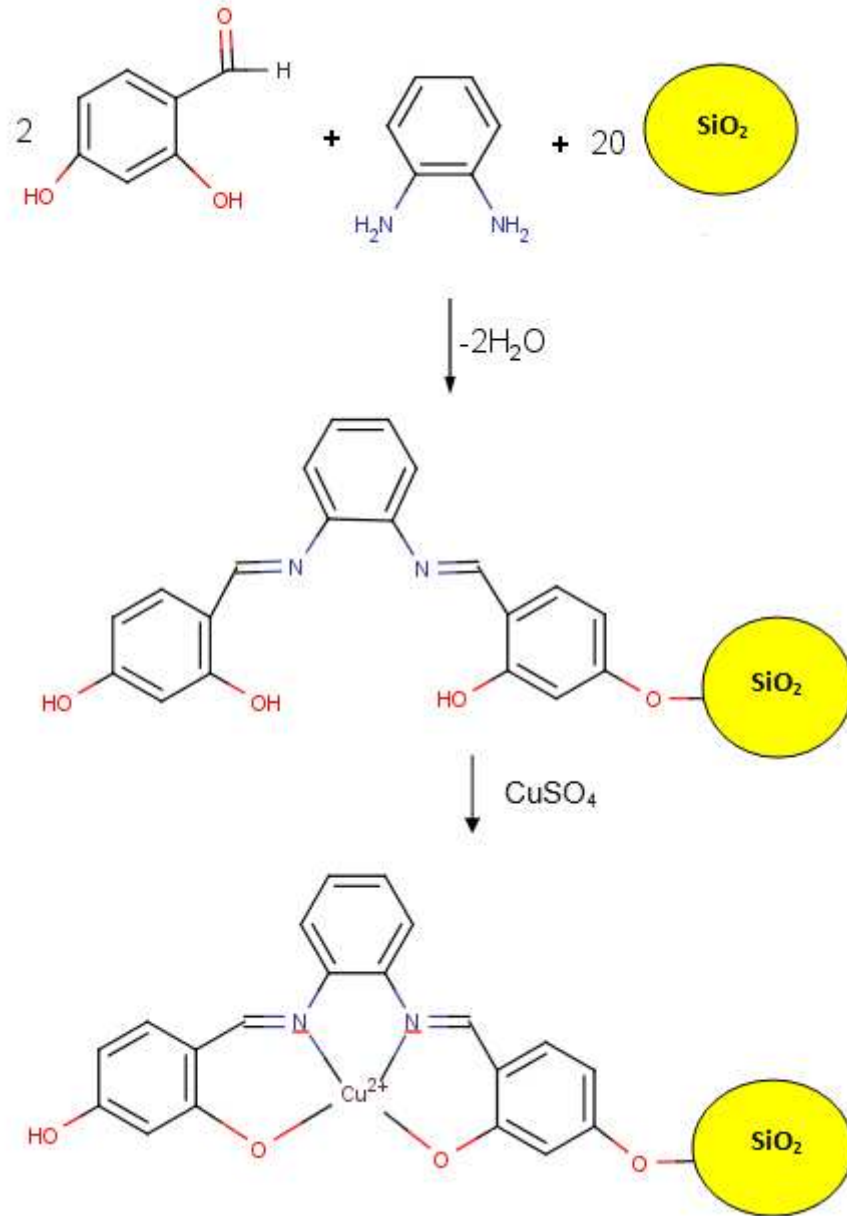


Şekil 6.41. Hidroksi apatit partiküllerinin SEM görüntüsü

6.4. Metal Kompleksli Nano Kompozitler

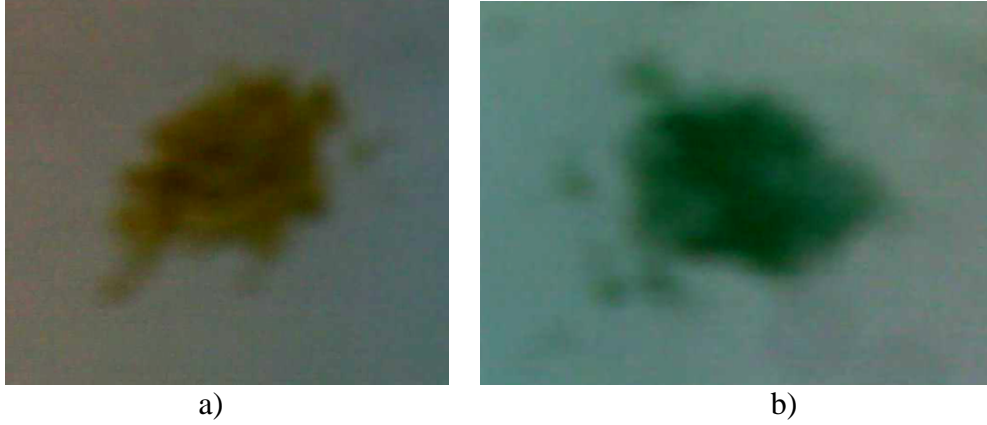
6.4.1. Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel

Ligand ve hazırlanmış olan bazik silika ($\text{SiO}_2\text{-b}$) karışımının mekanik öğütme kullanılarak film haline getirilmesinden sonra, CuSO_4 ilavesiyle elde edilen kompleksin oluşum reaksiyonu Şekil 6.42’de verilmiştir.



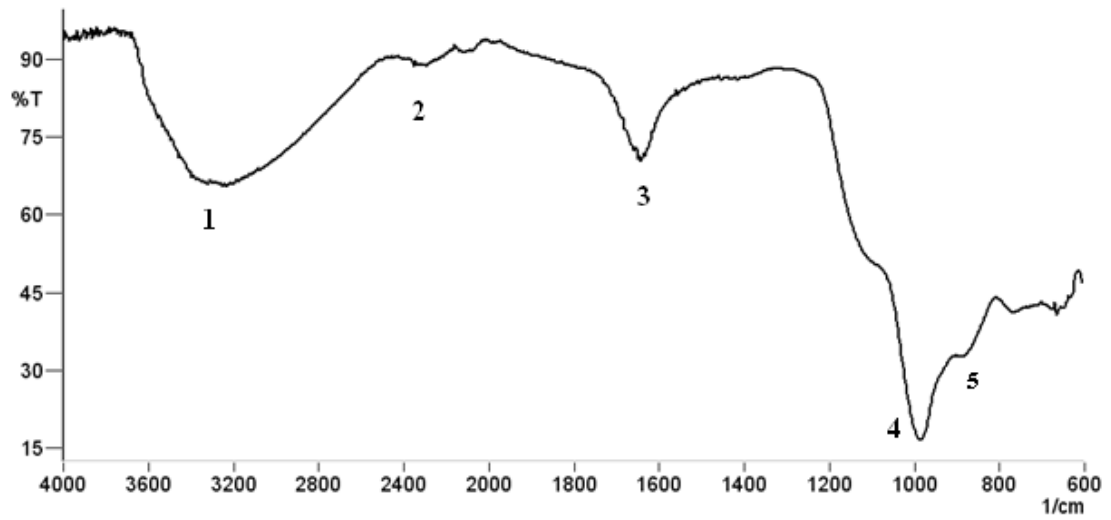
Şekil 6.42. Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silikanın sentez reaksiyonu

Ligand ve bazik silika (SiO₂-b) karışımına mekanik öğütme uygulandıktan sonraki elde edilen Schiff baz ligandlı nano silika tozunun ve CuSO₄ ilavesinden sonra elde edilen tozun fotoğraflarından, tozlarının renginin sarıdan yeşile döndüğü görülmektedir (Şekil 6.43).



Şekil 6.43. a) Schiff baz ligandlı nano silika tozlarının, b) Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika tozların görüntüsü

Silika tozlarının hazırlanışında kullanılan bazik silika ($\text{SiO}_2\text{-b}$) maddesinin FT-IR spektrumu Şekil 6.44'te verilmiştir.

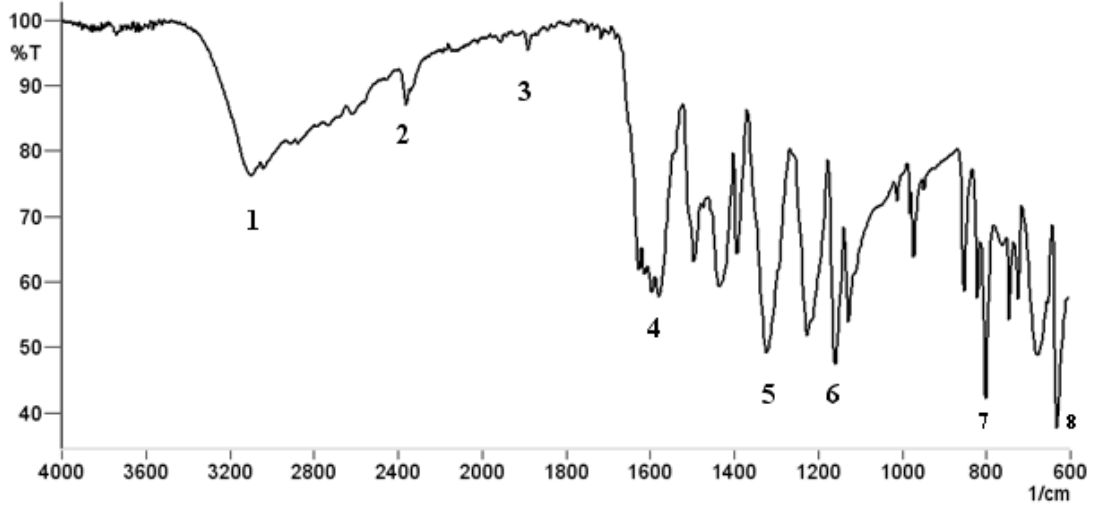


Şekil 6.44. $\text{SiO}_2\text{-b}$ maddesinin FT-IR spektrumu

Tablo 6.11. $\text{SiO}_2\text{-b}$ maddesinin FT-IR spektrum değerleri

No	cm^{-1}	Bağ Çeşidi
1	3302,13	O-H gerilmesi
2	2316,51	
3	1643,35	SiO-H gerilmesi
4	985,62	Si-O gerilmesi
5	883,40	Si-O gerilmesi

Sentezde kullanılan 2,4-dihidroksi benzaldehit (DHBA) maddesinin FT-IR spektrumu şekil 6.45'te verilmiştir.

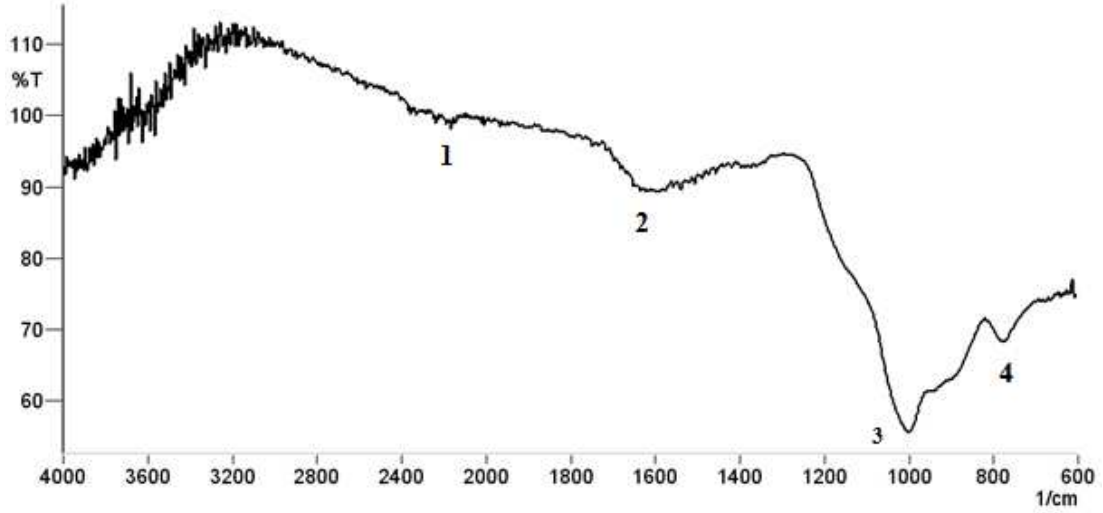


Şekil 6.45. DHBA maddesinin FT-IR spektrumu

Tablo 6.12. DHBA maddesinin FT-IR spektrum değerleri

No	cm^{-1}	Bağ Çeşidi
1	3107,32	O-H gerilmesi
2	2360,87	
3	1892,17	C=O gerilmesi
4	1579,70	Aromatik C=C gerilmesi
5	1327,03	Aromatik C=C
6	1161,15	Aromatik C-H düzlem içi eğilmesi
7	804,32	Aromatik C-H eğilmesi
8	634,58	Aromatik C-H eğilmesi

Shiff baz ligandlı nano silika tozlarının etanol içinde yıkanıp kurutulduktan sonra alınan FT-IR spektrumu 6.46'da verilmiştir.

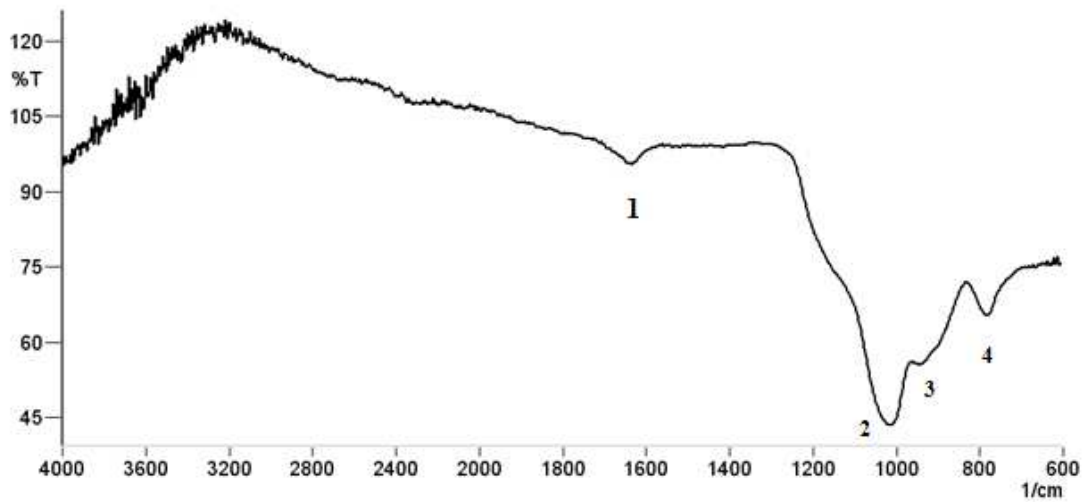


Şekil 6.46. Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrumu (etanol)

Tablo 6.13. Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri (etanol)

No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	2166,06	
2	1620,21	SiO-H gerilmesi
3	999,13	Si-O gerilmesi
4	781,17	

Shiff baz ligandlı nano silika tozlarının etanol-su karışımında yıkanıp kurutulduktan sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 6.47'de verilmiştir.

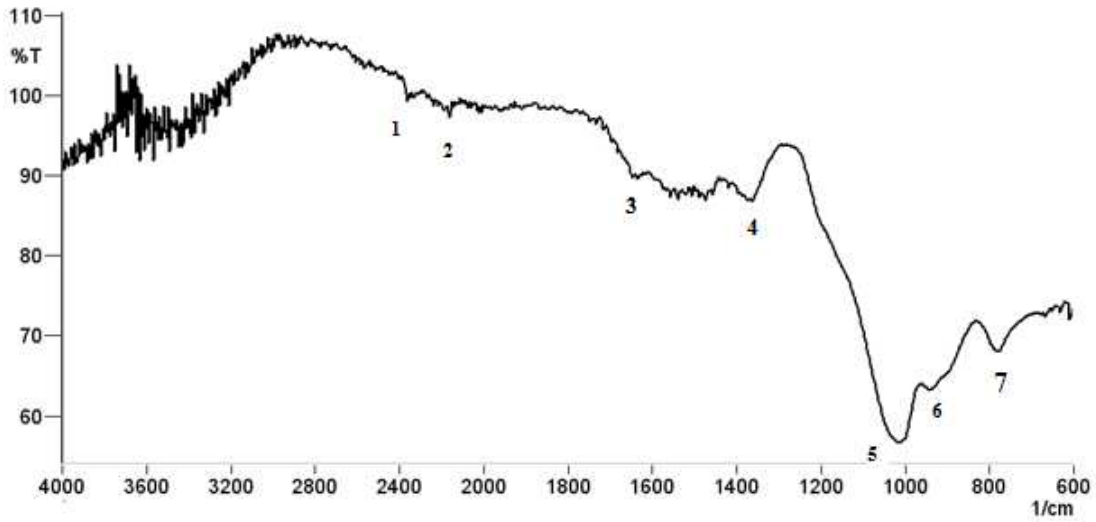


Şekil 6.47. Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrumu (etanol-su)

Tablo 6.14. Nano silika partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri (etanol-su)

No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	1639,49	
2	1020,34	Si-O gerilmesi
3	947,05	Si-O gerilmesi
4	785,03	

Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika tozların etanol ile muamelesinden sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 6.48’de verilmiştir.

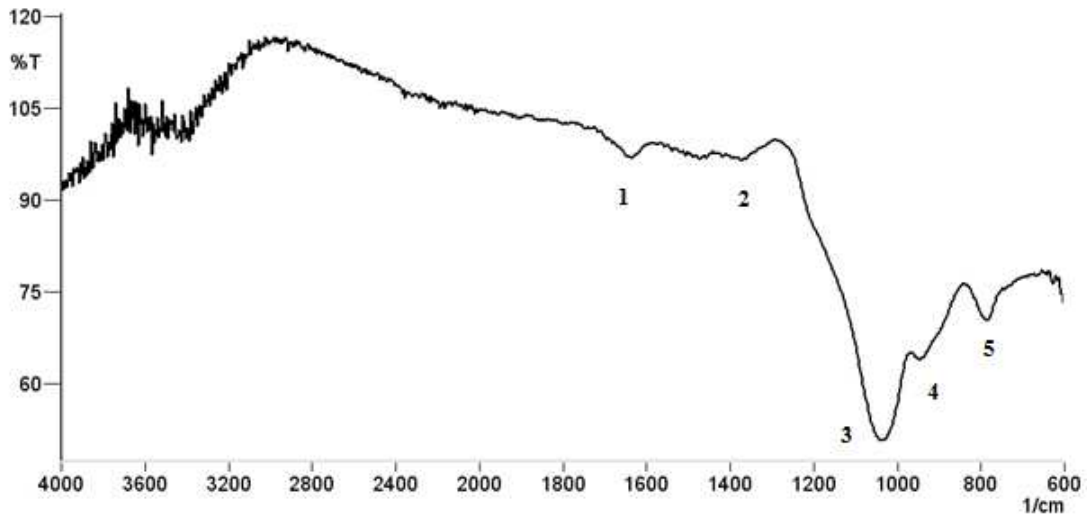


Şekil 6.48. Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrumu (etanol)

Tablo 6.15. Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrum değerleri (etanol)

No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	2357,01	
2	2160,27	
3	1639,49	
4	1371,39	Organik gruplar
5	1014,56	Si-O gerilmesi
6	941,26	Si-O gerilmesi
7	781,17	Aromatik C-H eğilmesi

Shiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika tozların etanol-su karışımı ile muamelesinden sonra alınan FT-IR spektrumu Şekil 6.49’da verilmiştir.



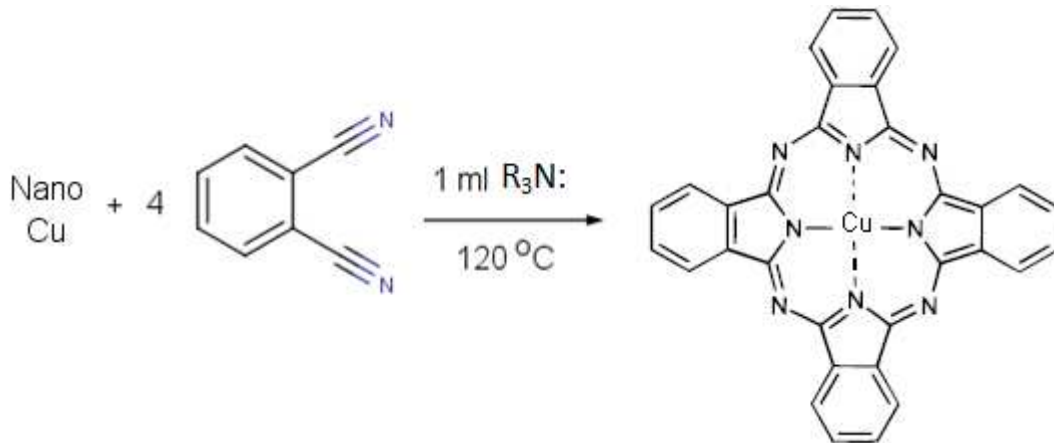
Şekil 6.49. Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrumu (etanol-su)

Tablo 6.16. Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika jel FT-IR spektrum değerleri (etanol –su)

No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	1639,49	
2	1375,25	Organik gruplar
3	1039,63	Si-O gerilmesi
4	941,26	Si-O gerilmesi
5	785,03	Aromatik C-H eğilmesi

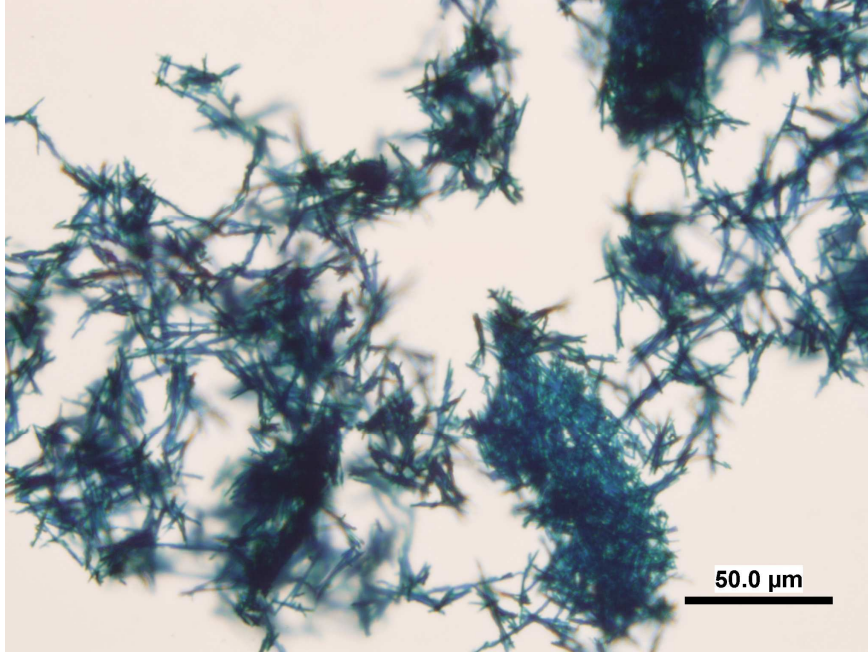
6.4.2. Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile ftalosiyanın sentezi

Nano Cu ve ftalonitrilin, R₃N: bazı içinde 120°C de 12 saatlik reaksiyon sonunda oluşum mekanizması Şekil 6.50’de verilmiştir.



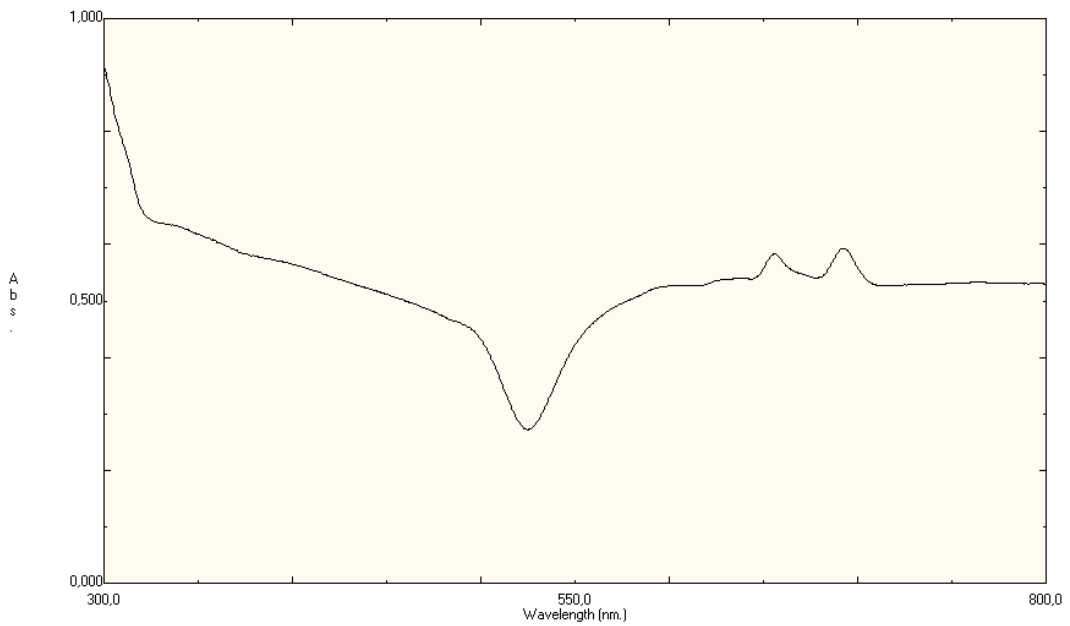
Şekil 6.50. Bakır ftalosiyanın oluşum reaksiyonu

Reaksiyon sonunda elde edilen koyu yeşil karışımın optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.51’de verilmiştir.



Şekil 6.51. Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyanın partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü

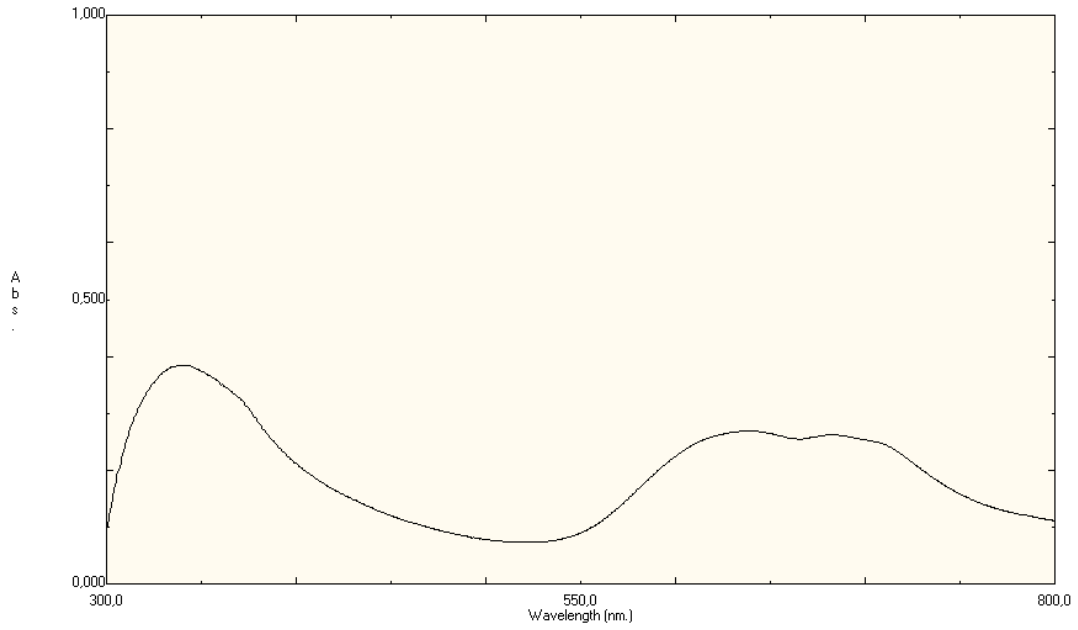
Ftalosiyanın diklorometan çözeltisindeki ve cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları verilmiştir (Şekil 6.52 ve Şekil 6.53).



Şekil 6.52. Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyanın diklorometan çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.17. Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyaninin diklorometan çözeltilisindeki absorpsiyon değerleri

Çözücü	λ (nm)	Abs.
CH ₂ Cl ₂	655,50	0,5828
	692,50	0,5928



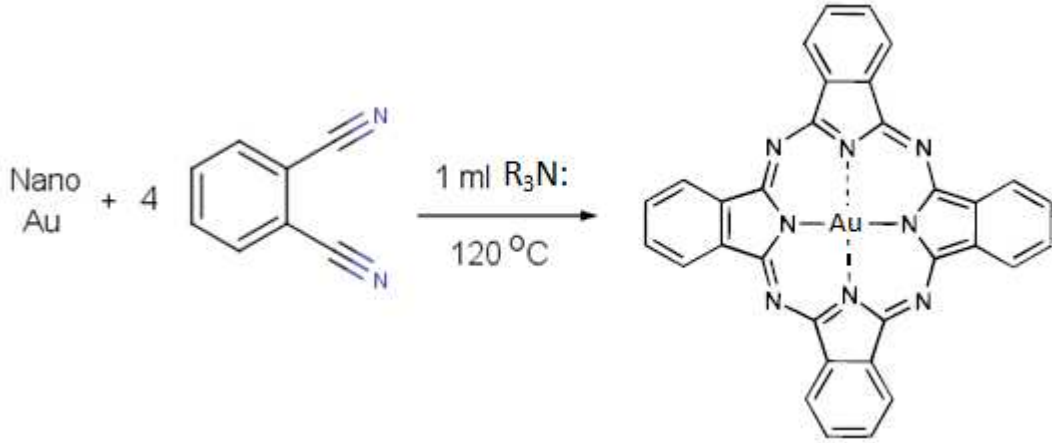
Şekil 6.53. Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyaninin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.18. Schiff baz ligandı içeren nano bakır ile hazırlanan ftalosiyaninin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri

Cam üzerinde ince film kaplama	λ (nm)	Abs.
	339	0,3847
	639	0,2688
	683	0,2618

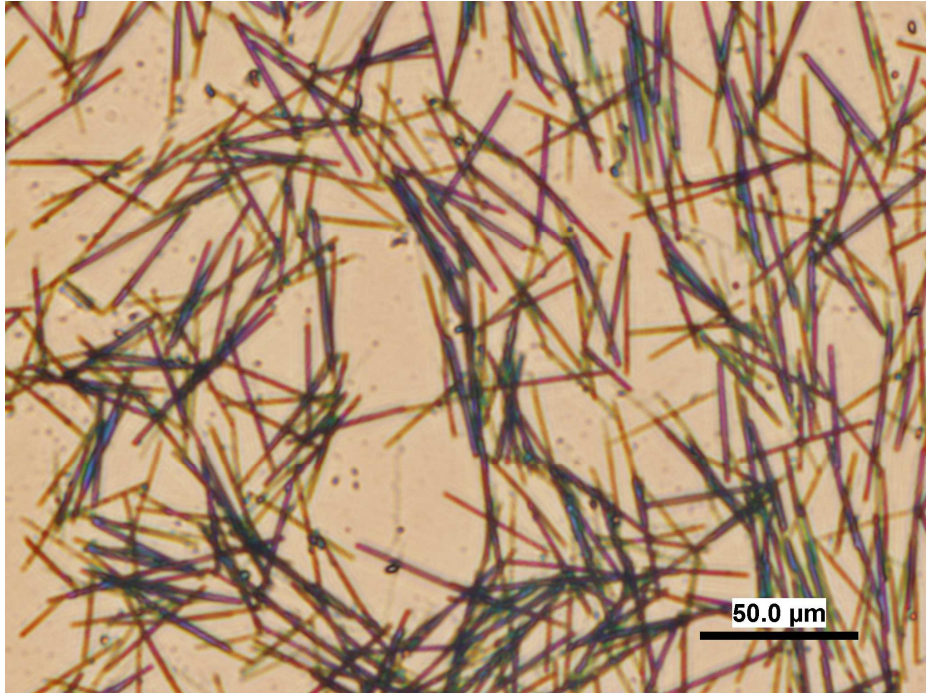
6.4.3. Fonksiyonel nano altın hazırlanması ve ftalosiyanın sentezi

Nano Au ve ftalonitrilin, R_3N : bazı içinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ de 12 saatlik reaksiyon sonunda oluşum mekanizması Şekil 6.54'te verilmiştir



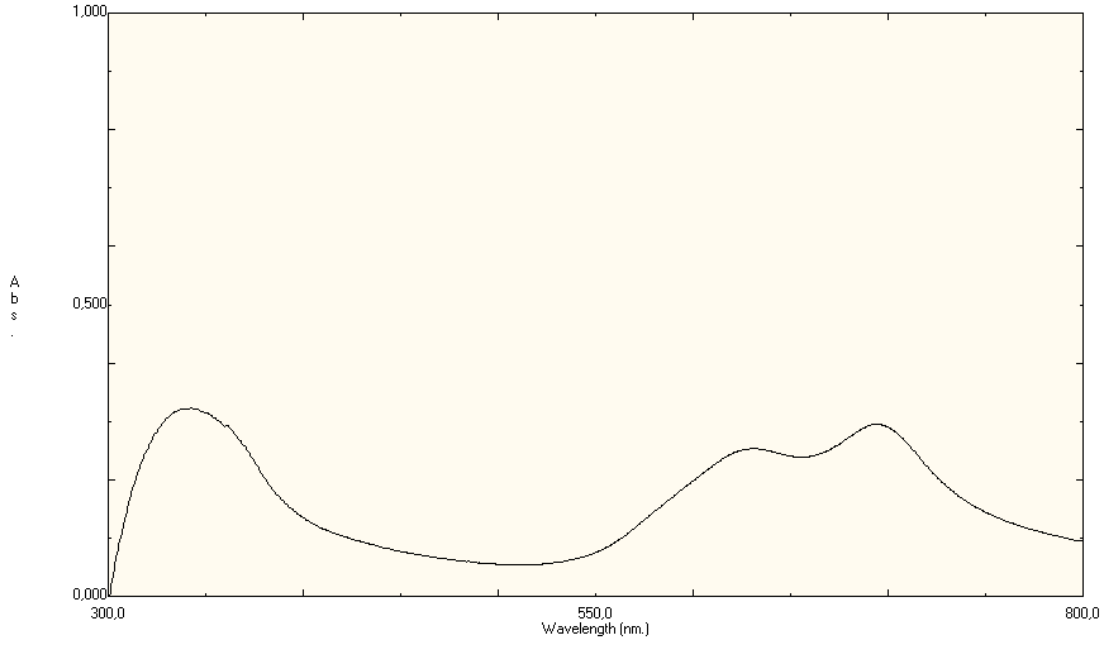
Şekil 6.54. Altın ftalosiyanın oluşum reaksiyonu

Reaksiyon sonunda elde edilen koyu lacivert karışımın optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.55'te verilmiştir.



Şekil 6.55. Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü

Partiküllerin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu Şekil 6.56’da verilmiştir.

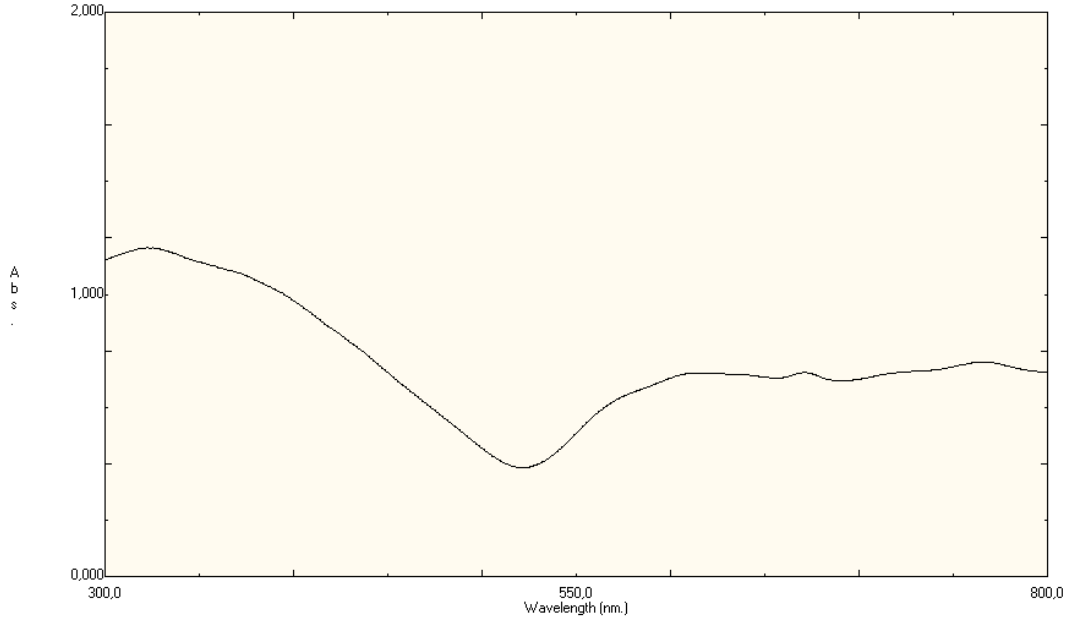


Şekil 6.56. Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin cam üzerinde film halindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.19. Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin cam üzerinde film halindeki absorpsiyon değerleri

	λ (nm)	Abs.
Cam üzerinde ince film kaplama	342,50	0,3230
	630	0,2531
	694,50	0,2951

Nano altın ftalosiyanin partiküllerinin CHCl_3 çözeltisindeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.57’de görülmektedir.

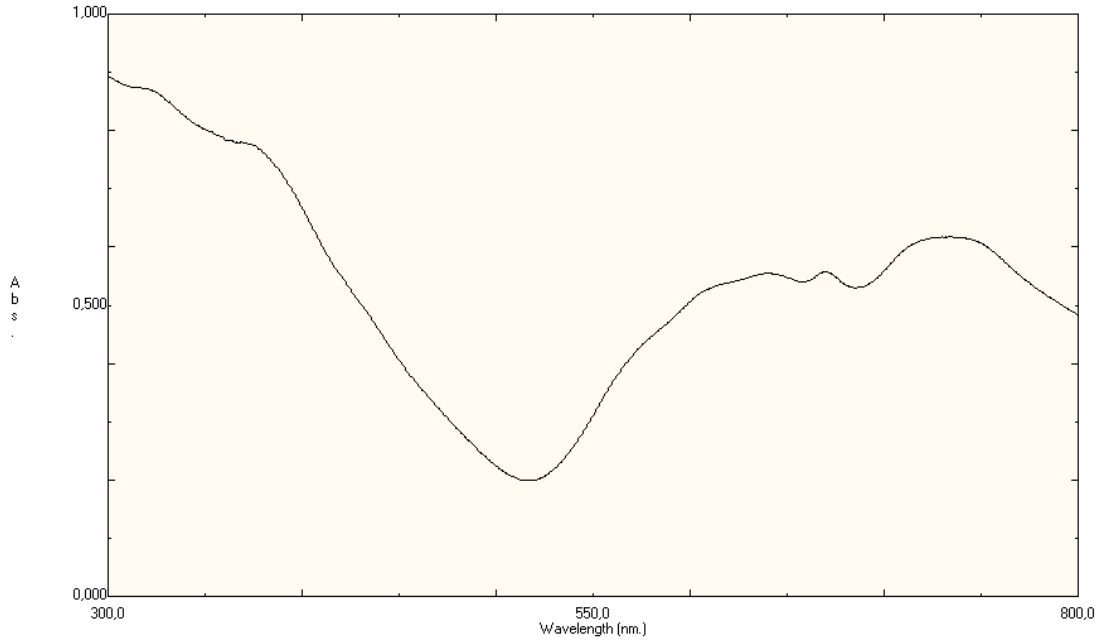


Şekil 6.57. Nano altın ftalosiyanin partiküllerinin kloroform çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.20. Nano altın ftalosiyanin partiküllerinin kloroform çözeltisindeki absorpsiyon değerleri

Çözücü	$\lambda(\text{nm})$	Abs.
CHCl_3	322,50	1,1657
	617	0,7215
	670,50	0,7229
	766	0,7606

Toluen çözeltisindeki absorpsiyon spektrumu Şekil 6.58’de görülmektedir.

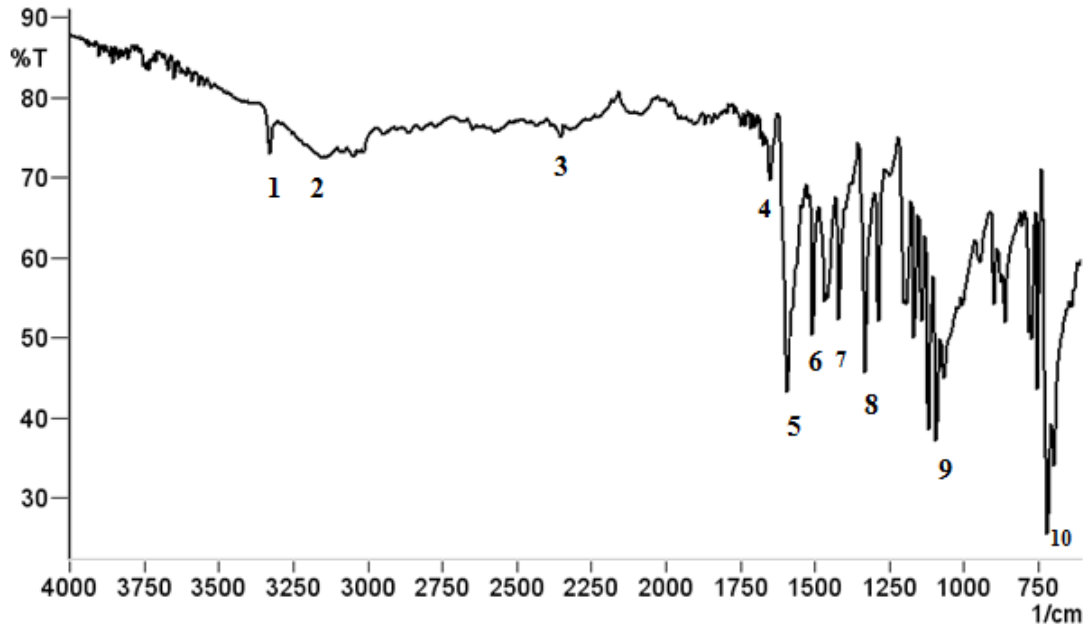


Şekil 6.58. Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin tolueu çözeltisindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.21. Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin tolueu çözeltisindeki absorpsiyon değeri

Çözücü	λ (nm)	Abs.
Toluen	639,50	0,5550
	670	0,5578
	734,50	0,6173

Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrumu Şekil 6.59'da görülmektedir.

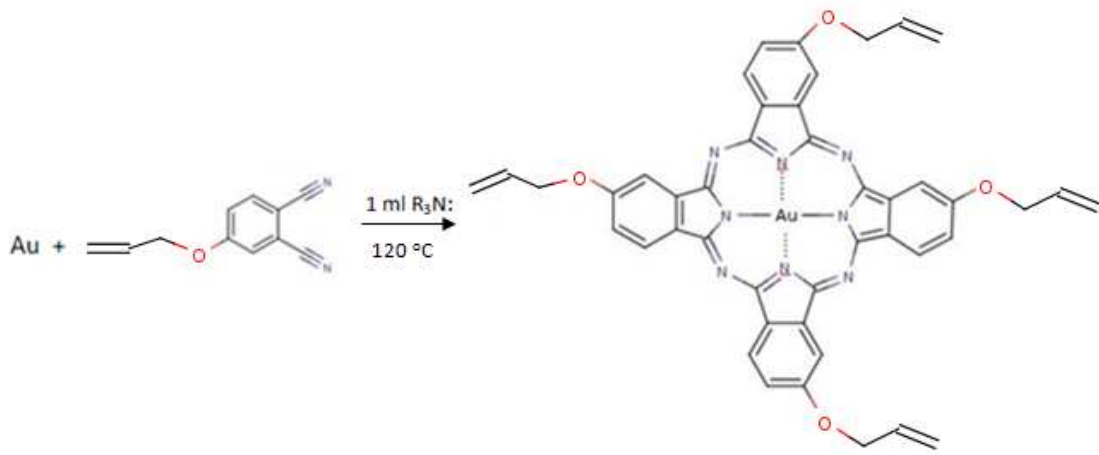


Şekil 6.59. Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrumu

Tablo 6.22. Nano altın ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri

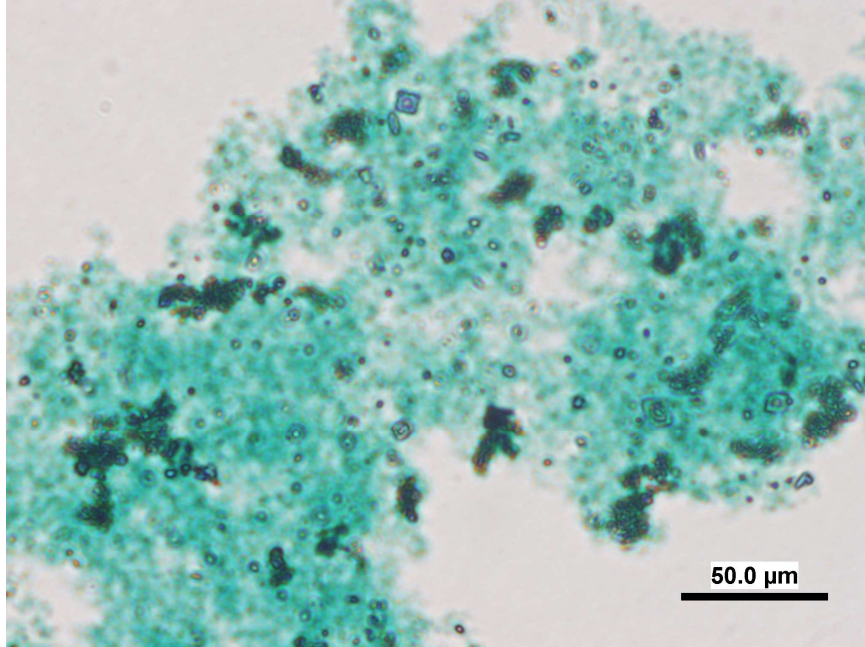
No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	3331,07	O-H gerilmesi
2	3145,90	
3	2357,01	
4	1653	C=N gerilmesi
5	1591,27	Aromatik C=C gerilmesi
6	1558,48	Aromatik C=C
7	1456,26	Aromatik C=C
8	1419,61	Aromatik C=C
9	1091,71	Aromatik C-H düzlem içi eğilme
10	717,52	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi

Au ve ftalonitrilin, R_3N : bazı içinde $120\text{ }^\circ\text{C}$ de 12 saatlik reaksiyon sonunda oluşum mekanizması Şekil 6.60'da verilmiştir.



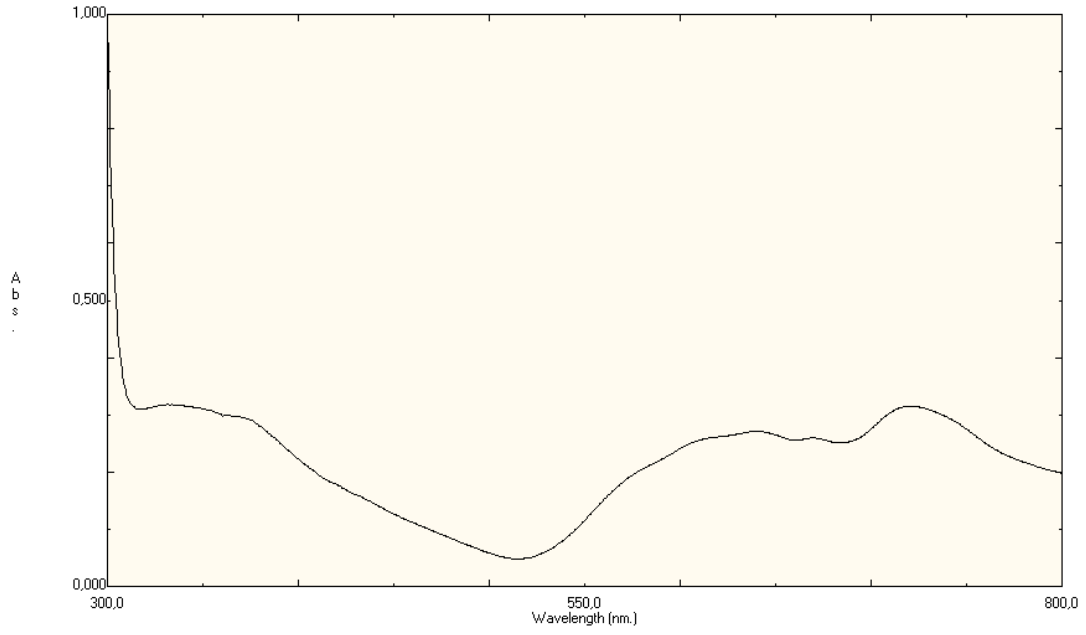
Şekil 6.60. Fonksiyonel nano altın ftalosiyanın oluşum reaksiyonu

Reaksiyon sonunda elde edilen koyu yeşil karışımın optik mikroskop görüntüsü Şekil 6.61'de verilmiştir.



Şekil 6.61. Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyanın partiküllerinin optik mikroskop görüntüsü

Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyanın partiküllerinin toluen içindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu Şekil 6.62'de verilmiştir.

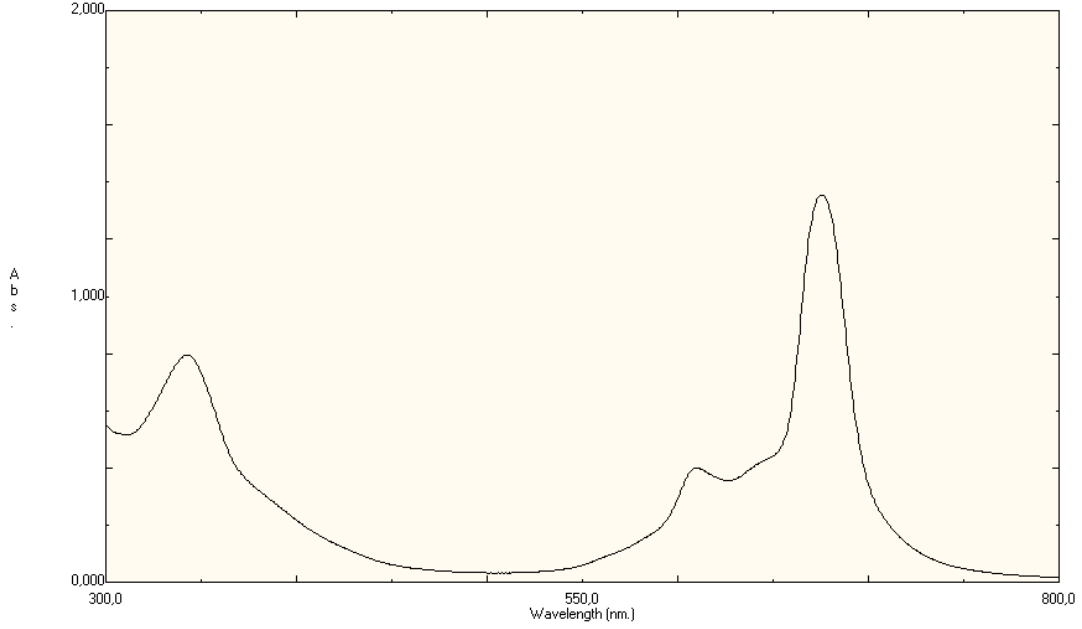


Şekil 6.62. Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyenin partiküllerinin toluen içindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.23. Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyenin partiküllerinin toluendeki absorpsiyon değerleri

Çözücü	λ (nm)	Abs.
Toluen	332	0,3182
	638,50	0,2708
	669,50	0,2598
	720	0,3150

Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyanın partiküllerinin THF içindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu Şekil 6.63'de verilmiştir.

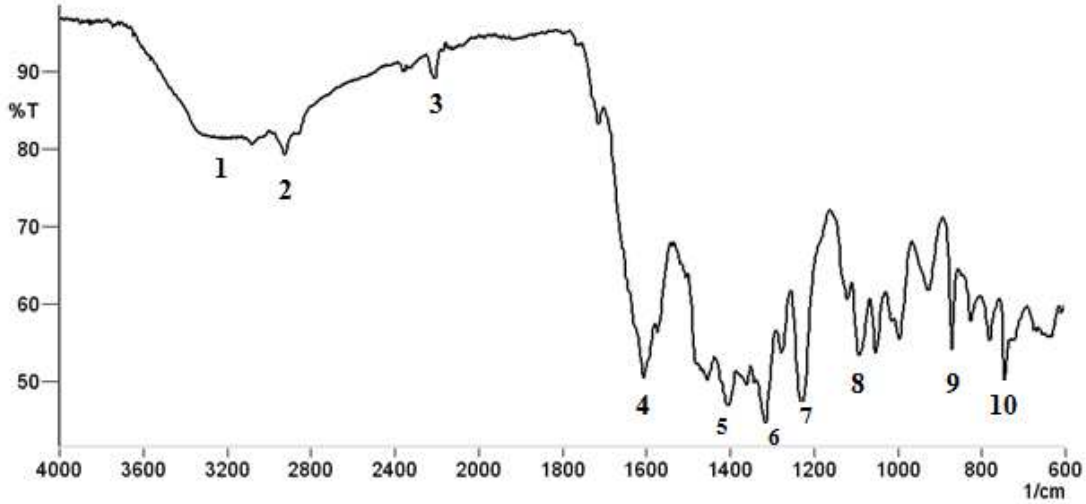


Şekil 6.63. Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin THF içindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Tablo 6.24. Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin THF içindeki absorpsiyon değerleri

Çözücü	λ (nm)	Abs.
THF	342,50	0,7956
	610	0,3998
	675,50	1,3555

Au metali ile hazırlanan alliloksi Au ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrumu Şekil 6.64'te verilmiştir.



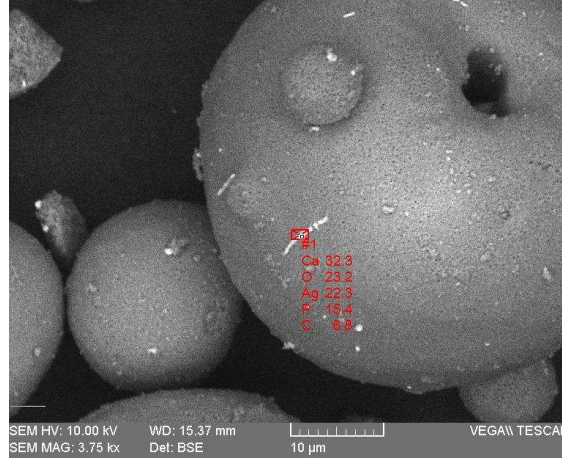
Şekil 6.64. Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrumu

Tablo 6.25. Au metali ile hazırlanan alliloksi ftalosiyanın partiküllerinin FT-IR spektrum değerleri

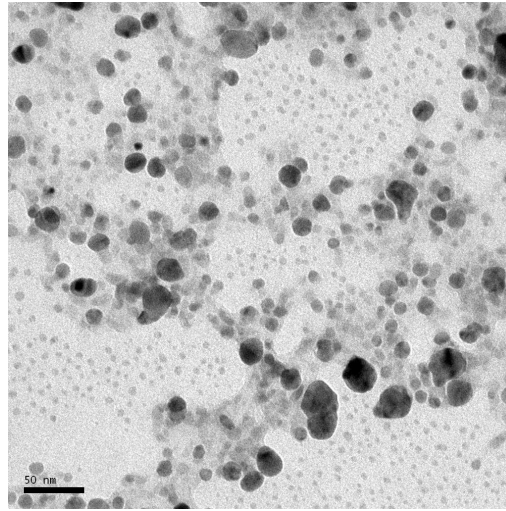
No	cm ⁻¹	Bağ Çeşidi
1	3228,84	O-H gerilmesi
2	2927,94	C-H
3	2210,42	
4	1610,56	C=N gerilmesi
5	1404,18	C=C gerilmesi
6	1317,38	C=C gerilmesi
7	1228,66	C-O gerilmesi
8	1091,71	C-O-C gerilmesi
9	873,75	
10	746,45	

6.4.4. Poli(2-etil-2-oksazolin)-nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti

Silika üzerine nano gümüş kaplama yöntemi ile hidroksi apatit (HAP) üzerine nano gümüş kaplama gerçekleştirilmiştir. Nano gümüş-HAP kompozitinin SEM görüntüsü Şekil 6.65'de, kompozitin TEM görüntüsü ise Şekil 6.66'da verilmiştir. Bu kompozitin EDS elementel analizi yapılmıştır.

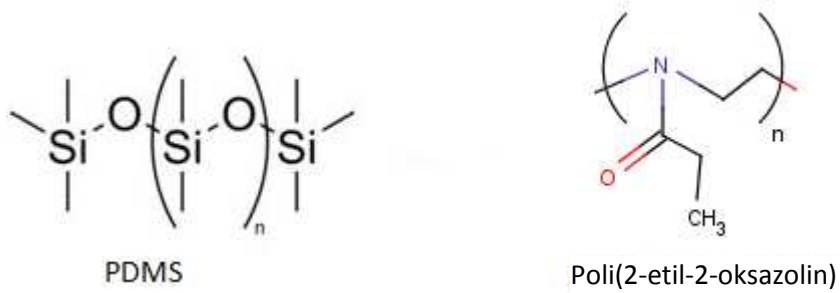


Şekil 6.65. Nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti SEM görüntüsü

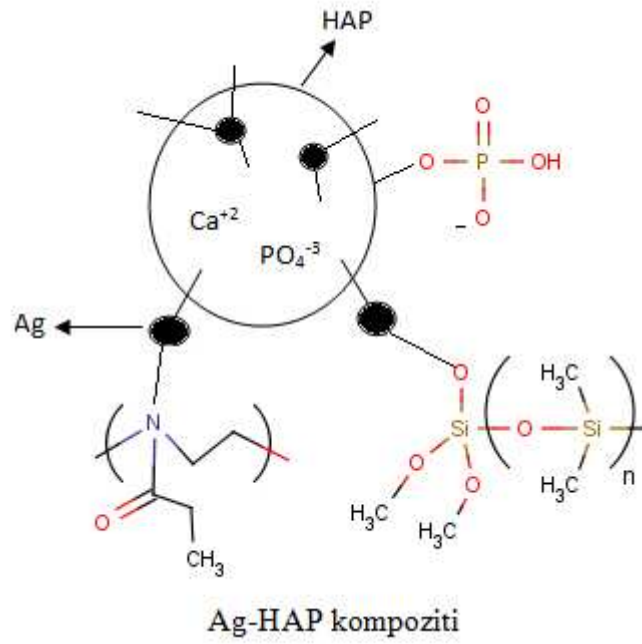


Şekil 6.66. Nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti TEM görüntüsü

Poli(2-etil-2-oksazolin)-nano gümüş-hidroksi apatit kompozit (POX-Ag-HAP) sentezinde ise, kullanılan PDMS ve poli(2-etil-2-oksazolin) kimyasallarının (Şekil 6.67) ve hazırlanan nano gümüş-hidroksi apatit kompozitinin (Şekil 6.68) açık gösterimleri verilmiştir.



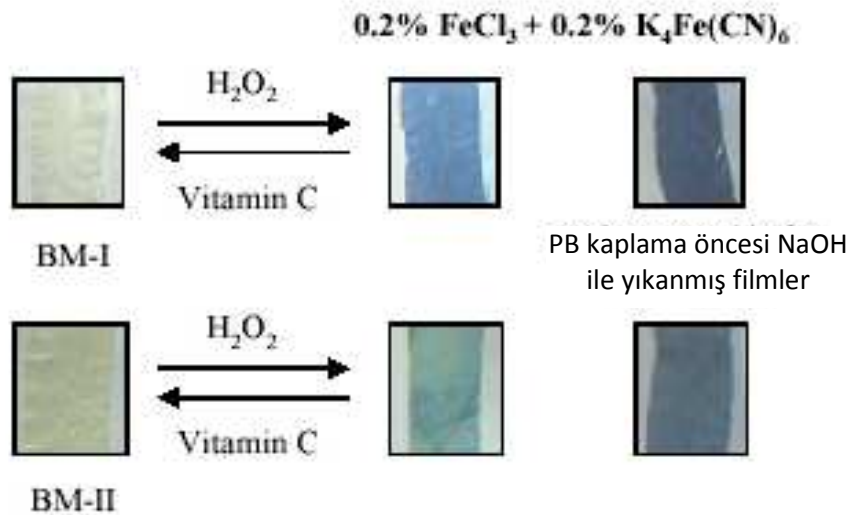
Şekil 6.67. PDMS ve poli(2-etil-2-oksazolin) kimyasallarının açık formülleri



Şekil 6.68. Hazırlanan POX-Ag-HAP nano kompozitinin gösterimi

6.4.5. Nano Prusya mavisi

Hidrojen peroksit ve C vitamini tayini için hazırlanan arka arkaya tekrar kullanılabilir Prusya mavisi (PB) kaplı BM-I ve BM-II membranların yüzey fotoğrafları Şekil 6.69’da görülmektedir.



Şekil 6.69. Prusya Mavisi kaplamalı optik sensör biyomembranlar

Biyomembranların, Prusya Mavisi (PB) kaplaması FeCl₃ ve K₄Fe(CN)₆.3H₂O çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. %0.2 ve %1 lik çözeltiler kullanılmıştır.

Biyomembranların NaOH çözeltisiyle ön işlemi ve bunu takiben nötralizasyon için bol miktarda su ile yıkama işleminin yüzeye PB adsorpsiyonunu artırdığı gözlemlenmiştir. Bu şekilde, hazırlanan optik sensörlerin farklı konsantrasyon-absorbans aralıklarında çalışması sağlanabilir.

Bu sensör filmler aşağıda verilen yeni gelişmiş özelliklere sahiptir:

- yüksek seçicilik
- hızlı cevap süresi
- tekrar kullanılabilirlik
- düşük maliyet ve basit üretim

Membranların, optik sensör özelliğinin yanı sıra elektrot özelliği de vardır. Bununla ilgili hazırladığımız elektrot örneğinin fotoğrafı Şekil 6.70'de verilmiştir.



Şekil 6.70. Yüzeyi PB-BM membran kaplı H₂O₂ duyarlı grafit elektrot

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Nanoyapılı malzemeler, 1-10 nm lik karakteristik uzunluk ölçüsünde malzemelerdir. Son 20 yıldır nanometre boyutlu malzemeler sentezlenmekte ve çalışılmaktadır. Bu malzemeler nanometre boyutlu yapıtaşları “küçük kristalitler” dir. Bunların, atomik yapıları, kristal dizilimi veya kimyasal bileşimi farklı olabilir [12]. Farklı malzemelerden yapılan küreler, nanotüpler, nanoteller ve nanokafesler gibi farklı şekillerdeki nanopartiküller kimya, malzeme bilimi, fizik, sağlık ve elektroniğin farklı alanlarında kullanılmaktadır [13]. Nanoteknoloji elektronik, optik haberleşme ve biyolojik sistemlerden yeni malzemelere çok çeşitli potansiyel uygulama alanları sunmaktadır. Bunların bir kısmı, katalizörler, sensör uygulamaları, fotoelektrokimyasal hücreler, antibakteriyal uygulamalar, nanomekanikler, karbon nanotüpler olarak sayılabilir [11]. Çalışmamızda, farklı yöntem ve teknikler kullanılarak hazırlanmış nano metallerin fonksiyonelleştirilmesi amaçlanmıştır. Basit ve düşük maliyetli yöntemler ile yüksek verim ve ürün kalitesi gösteren tozların üretimi hedeflenmiştir. Bu çalışmada, yeni tür fonksiyonel nano partiküllerin hazırlanması ve kullanım alanlarına yönelik olarak yapılan çeşitli çalışmalardan örnekler verilmiştir.

Nano gümüş partiküllerinin hazırlanmasında redoks reaksiyonu ile indirgeme yöntemi kullanılmış ve hazırlanan nano gümüş partiküllerinin farklı çözücülerdeki UV-görünür bölge absorbansları ölçülmüştür. Ayrıca silika yüzeyi üzerinde kaplanmış nano gümüş partiküllerinin TEM analizleri, 5-30 nm boyutlarında nano gümüş partiküllerinin varlığını göstermiştir. Daha önceki çalışmalarda, nano gümüş kaplı silika partikülleri kullanılarak antibakteriyel biyopolimer kompozitleri hazırlanmıştır [17,63]. Literatürde, polikaprolakton (PCL) kompozitlerinin biyomalzeme olarak farklı alanlardaki uygulamaları mevcuttur [64,65]. Ayrıca, bir başka çalışmada, nano gümüş ve alüminyum partiküllerin mikrodalga kullanılarak cam yüzeylere organize şekilde kaplanması çalışılmıştır [20].

Çalışmalarımızda kullandığımız yöntemlerden biri de mekanik öğütme (roll-mill) yöntemidir. Mekanokimyasal sentezin ilgi çekici özelliği, öğütülen malzemenin kolayca nano yapıya hale getirilebilmesidir. Öğütme hareketi reaksiyona giren toz karışımının reaksiyon kinetiğini etkilemektedir. Kimyasal reaksiyonlar normalde yüksek sıcaklıklar gerektirirken, bu durumda oda sıcaklığındaki öğütme kimyasal reaksiyonu aktive edebilmektedir [10]. Öğütme metodu malzeme sentezinde kullanılan önemli yöntemlerden biri olmuştur. Sentezlenen malzemeler ortalama 10 nm boyut tanecikli kristal malzemeler olmaktadır. Kristal boyutu, öğütme süresi ile birlikte hızlıca düşüş göstermektedir [15]. Çalışmamızda, hazırlanmış partiküllerin tanecik boyutunun nano seviyeye indirilmesi amacıyla mekanik öğütme yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan çinko partiküllerinin mekanik öğütme ile şekil ve boyutlarının değiştiği SEM ve TEM görüntüleri ile doğrulanmıştır. Çinko oksit partiküllerinin ise iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Öğütme öncesinde iletkenliği 0.19 S olan partikülün öğütme sonrasında 42.74 S olduğu ve böylece mekanik öğütme ile çinko oksit nano partiküllerinin iletkenliğinin ciddi derecede artış gösterdiği kanıtlanmıştır.

Nanopartiküllerin yüzey enerjisinin fazlalığı, topaklaşma ve oksidasyon bakımından aşırı kararsız olmalarına sebep olmaktadır. Bu amaçla, makromoleküller ve polimer matrisler, nanopartiküllerin stabilizasyonu için geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Böylelikle, çok çeşitli fonksiyonel nanokompozit materyaller sentezlenebilmektedir. [50]. Bu amaçla çalışmamızda, çeşitli ligandlar kullanılarak, nano kolloidler hazırlanmış ve nano partiküllerin kararlılığı sağlanmaya çalışılmıştır. Hazırlanan nano metal kompleksler nano kompozit malzeme sentezinde kullanılmıştır. Bu çalışmada, Schiff baz ligandın, mekanokimyasal sentezi sırasında bazik silika jel yüzeylerine bağlanması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sentezlenmiş olan Schiff baz ligandı ve bakır kompleksi içeren nano silika partiküllerinin FT-IR spektrumları alınmış ve silika partikülleri yüzeyindeki bakır kompleksinin varlığı doğrulanmıştır. Ayrıca, fonksiyonel hidroksil grupları içeren nano bakır kullanılarak hazırlanan ftalosiyanın partiküllerinin optik mikroskop görüntülerinde koyu mavi renk gözlemlenmiştir ve aynı şekilde fonksiyonel nano altın kullanılarak ftalosiyanın sentezi yapılmıştır.

Literatürde çeşitli hidroksi apatit kompozitleri farklı alanlarda çalışılmış ve uygulanmıştır. Hidroksi apatit (HAP), doğal dokuya bileşimsel ve biyolojik benzerliklerinden dolayı kemik nakli ve kemik dolgusu uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır. Dolayısıyla, hazırlanan çeşitli hidroksi apatit biyokompozitleri gelişmiş dayanıklılık ve mekanik özelliklerinden dolayı doku mühendisliği uygulamaları için değişik potansiyel uygulama alanları sunmaktadır [66]. Bu amaçla, çalışmamızda, nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti ve poli(2-etil-2-oksazolin)-nano gümüş-hidroksi apatit kompoziti hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın ilerki aşamalarında sentezlenmiş olan nano malzemelerin, ileri uygulamaları olarak, katalitik, optik sensör ve antibakteriyal özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] SALERNO, M., LANDONI, P., VERGANTI, R., Designing foresight studies for nanoscience and nanotechnology (NST) future developments, *Technological Forecasting & Social Change*, 75:1202-1223, 2008
- [2] MIYAZAKI, K., ISLAM, N., Nanotechnology systems of innovation-An analysis of industry and academia research activities, *Technovation*, 27:661-675, 2007
- [3] MAMALIS, A.G., Recent advances in nanotechnology, *Journal of Materials Processing Technology*, 181:52-58, 2007
- [4] MAMALIS, A.G., VOGTLÄNDER, L.O.G., MARKOPOULOS, A., Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, *Precision Engineering*, 28:16-30, 2004
- [5] DOWLING, P.A., Development of nanotechnologies, *Materials Today*, 7(12):30-35, 2004
- [6] SAHOO, S.K., PARVEEN, S., PANDA, J.J., The present and future of nanotechnology in human health care, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3:20-31, 2007
- [7] RATNER, M., RATNER, D., Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea, Prentice Hall PTR, pp. 5-65, United States of America, 2003
- [8] SANCHEZ, F., SOBOLEV, K., Nanotechnology in concrete-A review, *Construction and Building Materials*, 24:2060-2071, 2010
- [9] LUGOVSKOY, S., NISNEVITCH, M., ZINIGRAD, M., WOLF, D., Mechanochemical synthesis of salicylic acid-formaldehyde chelating copolymer, *Clean Techn. Environ. Policy*, 10:279-285, 2008
- [10] KAUPP, G., Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking, *CrystEngComm*, 11:388-403, 2009
- [11] CAO, G., Nanostructures & Nanomaterials, Imperial College Press, pp. 329-412, London, 2004
- [12] GLEITER, H., "Nanostructured materials: Basic concepts, microstructure and properties", *Nano science and technology: Novel structures and phenomena*, Ping Sheng, Zikang Tang (Eds), CRC Press, pp. 24-36, London, 2003

- [13] DIOS, A.S., DIAZ-GARCIA, M.E., Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects, *Analytica Chimica Acta*, 666:1-22, 2010
- [14] FARAJI, A.H., WIPF, P., Nanoparticles in cellular drug delivery, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17:2950-2962, 2009
- [15] GAFFET, E., BERNARD, F., NIEPCE, J.C., CHARLOT, F., GRAS, C., CAËR, L.G., GUICHARD, J.L., DELCROIX P., MOCELLIN, A., TILLEMENT, O., Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis, *Journal of Materials Chemistry*, 9:305-314, 1999
- [16] STEIN, I., RUSCHEWITZ, U., Mechanochemical synthesis of new coordination polymers with acetylenedicarboxylate as bridging ligand, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 636:400-404, 2010
- [17] 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:10.2002/pat.1524, 2009
- [18] SOTIRIOU, G.A., PRATSINIS, S.E, Antibacterial activity of nanosilver ions and particles, *Environmental Science & Technology*, 44:5649-5654, 2010
- [19] ABU BAKAR, N.H.H., ISMAİL, J., ABU BAKAR, M., Synthesis and characterization of silver nanoparticles in natural rubber, *Materials Chemistry and Physics*, 104:276-283, 2007
- [20] OLGUN, U., Rapid microwave-assisted deposition of microwire patterns of nanoaluminum and nanosilver from colloids, *Applied Materials & Interfaces*, 2(1): 28-34, 2010
- [21] IONKIN, A.S., FISH, B.M., LI, Z.R., LEWITTES, M., SOPER, P.D., PEPIN J.G., CARROLL, A.F., Screen-printable silver pastes with metallic nano-zinc and nano-zinc alloys for crystalline silicon photovoltaic cells, *Applied Materials & Interfaces*, 3(2): 606-611, 2011
- [22] KAYA, İ., AYDIN, A., Synthesis and characterization of chelate polymers containing etheric diphenyl ring in the backbone: thermal, optical, electrochemical, and morphological properties, *Polymers Advanced Technologies*, DOI:10.2002/pat.1601, 2009
- [23] BIGDELI, F., MORSALI, A., RETAILLEAU, P., Syntheses and characterization of different zinc(II) oxide nano-structures from direct thermal decomposition of 1D coordination polymers, *Polyhedron*, 29:801-806, 2010
- [24] HONG, S.H., LEE, D.W., KIM, B.K., Manufacturing of aluminum flake powder from foil scrap by dry ball milling process, *Journal of Materials Processing Technology*, 100:105-109, 2000

- [25] MEZIANI, M.J., BUNKER, C.E., LU, F., LI, H., WANG, W., GULIANTS, E.A., QUINN, R.A., SUN, Y.P., Formation and properties of stabilized aluminum nanoparticles, *Applied Materials & Interfaces*, DOI: 10.1021/am800209m, 2009
- [26] ZHANG, N., GAO, Y., ZHANG, H., FENG, X., CAI, H., LIU, Y., Preparation and characterization of core-shell structure of SiO₂@Cu antibacterial agent, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 81:537-543, 2010
- [27] GONG, H., HU, J.Q., WANG, J.H., ONG, C.H., ZHU, F.R., Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO, *Sensors and Actuators B*, 115:247-251, 2006
- [28] ZHANG, M., SHAO, C., GUO, Z., ZHANG, Z., MU, J., CAO, T., LIU, Y., Hierarchical nanostructures of copper(II) phthalocyanine on electrospun TiO₂ nanofibers: controllable solvothermal-fabrication and enhanced visible photocatalytic properties, *Applied Materials & Interfaces*, dx.doi.org/10.1021/am100989a, 2010
- [29] KARUNAKARAN, C., ABIRAMASUNDARI, G., GOMATHISANKAR, P., MANIKANDAN, G., ANANDI, V., Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light, *Journal of Colloid and Interface Science*, 352:68-74, 2010
- [30] LUO, Y., Formation of submicrometer-scale gold nanoparticle aggregates and their self-organization into "supracrystals", *Colloid Journal*, 69(3):391-393, 2007
- [31] SHEN, M., DU, Y.K., RONG, H.L., LI, J.R., JIANG, L., Preparation of hydrophobic gold nanoparticles with safe organic solvents by microwave irradiation method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 257-258:439-443, 2005
- [32] GU, J., FAN, W., SHIMOJIMA, A., OKUBO, T., Microwave-induced synthesis of highly dispersed gold nanoparticles within the pore channels of mesoporous silica, *Journal of Solid State Chemistry*, 181:957-963, 2008
- [33] STOEVA, S.I., SMETANA, A.B., SORENSEN, C.M., KLABUNDE, K.J., Gram-scale synthesis of aqueous gold colloids stabilized by various ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309:94-98, 2007
- [34] JIA, G., CAO, Z., XUE, H., XU, Y., JIANG, S., Novel Zwitterionic-polymer-coated silica nanoparticles, *Langmuir*, 25:3196-3199, 2009
- [35] 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

- [36] PENG, Z., KONG, L.X., LI, S.D., CHEN, Y., HUANG, M.F., Self-assembled natural rubber / silica nanocomposites: Its preparation and characterization, *Composites Science and Technology*, 67:3130-3139, 2007
- [37] WANG, R.M., WANG, B.Y., HE, Y.F., LV, W.H., WANG, J.F., Preparation of composited nano-TiO₂ and its application on antimicrobial and self-cleaning coatings, 21:331-336, 2010
- [38] LEE, H.J., LEVENTIS, H.C., HAQUE, S.A., TORRES, T., GRATZEL, M., NAZEERUDDIN, M.,K., Panchromatic response composed of hybrid visible-light absorbing polymers and near-IR absorbing dyes for nanocrystalline TiO₂-based solid-state solar cells, *Journal of Power Sources*, 196:596-599, 2011
- [39] LU, J., NG, K.M., YANG, S., Efficient, one-step mechanochemical process for the synthesis of ZnO nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(4):1095-1101, 2008
- [40] MOBALLEGH, A., SHAHVERDI, H.R., AGHABABAZADEH, R., MIRHABIBI, A.R., ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties, *Surface Science*, 601:2850-2854, 2007
- [41] SETOUDEH, N., WELHAM, N.J., Formation of zirconium diboride (ZrB₂) by room temperature mechanochemical reaction between ZrO₂, B₂O₃ and Mg, *Journal of Alloys and Compounds*, 420:225-228, 2006
- [42] KHANRA, A.K., PATHAK, L.C., GODKHINDI, M.M., Carbothermal synthesis of zirconium diboride (ZrB₂) whiskers, *Advances in Applied Ceramics*, 106(3): 155-160, 2007
- [43] SARIN, P., DRIEMEYER, P.E., HAGGERTY, R.P., KIM, D.K., BELL, J.L., APOSTOLOV, Z.D., KRIVEN, W.M., In situ studies of oxidation of ZrB₂ and ZrB₂-SiC composites at high temperatures, *Journal of the European Ceramic Society*, 30:2375-2386, 2010
- [44] REDDY, M.P., VENUGOPAL, A., SUBRAHMANYAM, M., Hydroxyapatite-supported Ag-TiO₂ as *Escherichia coli* disinfection photocatalyst, *Water Research*, 41:379-386, 2007
- [45] USKOKOVIĆ, V., USKOKOVIĆ, D.P., Nanosized hydroxyapatite and other calcium phosphates: Chemistry of formation and application as drug and gene delivery agents, *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, 96B(1): 152-191, 2010
- [46] ICHIKAWA, Y., OGATA, S.I., TORIMOTO, T., KAWACHI, G., KIKUTA, K., OHTSUKI, C., Hybridization of silver nanoparticles on hydroxyapatite in an aqueous solution, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(3): 294-298, 2009

- [47] LEE, L.J., ZENG, C., CAO, X., HAN, X., SHEN, J., XU, G., Polymer nanocomposite foams, *Composite Science and Technology*, 65:2344-2363, 2005
- [48] WU, Y., WU, X., ZHANG, L., Preparation and microstructure characterization of Ni/TiO₂ nanocomposite, *China Particuology*, 1(6):262-265, 2003
- [49] MUSIL, J., VIČEK, J., Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, *Surface and Coatings Technology*, 142-144:557-566, 2001
- [50] ZEZIN, A.B., ROGACHEVA, V.B., FELDMAN, V.I., AFANASIEV, P., ZEZIN, A.A., From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites, *Advances in Colloid and Interface Science*, 158:84-93, 2010
- [51] VISWANATHAN, V., LAHA, T., BALANI, K., AGARWAL, A., SEAL, S., Challenges and advances in nanocomposite processing techniques, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 54(5-6): 121-285, 2006
- [52] ZHU, J.F., WANG, C.M., ZHU, Y.X., ZHAO, B.Y., XIE, Y.C., Dispersion of metal phthalocyanines on surface of TiO₂, *Chinese Journal Of Chemistry*, 23:506-510, 2005
- [53] HE, J., HAGFELDT, A., LINDQUIST, S.E., GRENNBERG, H., KORODI, F., SUN, L., ÅKERMARK, B., Phthalocyanine-sensitized nanostructured TiO₂ electrodes prepared by a novel anchoring method, *Langmuir*, 17:2743-2747, 2001
- [54] HU, M., BRASSEUR, N., YILDIZ, S.Z., LIER, J.E.V., LEZNOFF, C.C., Hydroxyphthalocyanines as potential photodynamic agents for cancer therapy, *Journal of Medicinal Chemistry*, 41(11): 1789-1802, 1998
- [55] LEE, B.T., SHIN, N.Y., HAN, J.K., SONG, H.Y., Microstructures and fracture characteristics of spark plasma-sintered HAP-5 vol. % Ag composites, *Materials Science and Engineering A*, 429:348-352, 2006
- [56] CLÉMENTSON, S., DAVID, L., ESPUCHE, E., Structure and morphology of nanocomposite films prepared from polyvinyl alcohol and silver nitrate: Influence of thermal treatment, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45:2657-2672, 2007
- [57] ZHENG, X.J., KUANG, Q., XU, T., JIANG, Z.Y., ZHANG, S.H., XIE, Z.X., HUANG, R.B., ZHENG, L.S., Growth of prussian blue microcubes under a hydrothermal condition: Possible nonclassical crystallization by a mesoscale self-assembly, *J. Phys. Chem. C*, 111:4499-4502, 2007

- [58] PAN, Q., HUANG, K., NI, S., YANG, F., HE, D., Synthesis of two-dimensional micron-size single-crystalline Prussian blue nanosheets by hydrothermal methods assisted by glucose, *Materials Research Bulletin*, 44:388-392, 2009
- [59] SERRA, B., ZHANG, J., MORALES, M.D., PRADA, A.G.V., REVIEJO, A.J., PINGARRÓN, J.M., A rapid method for detection of catalase-positive and catalase-negative bacteria based on monitoring of hydrogen peroxide evolution at a composite peroxidase biosensor, *Talanta*, 75:1134-1139, 2008
- [60] PING, J., MAO, X., FAN, K., LI, D., RU, S., WU, J., YING, Y., A prussian blue-based amperometric sensor for the determination of hydrogen peroxide residues in milk, *Ionics*, 16:523-527, 2010
- [61] OLGUN, U., Communication, 2011 (Bu çalışmada kullanılan nano malzemeler olan Ag, Zn, Al, Cu, Au, nano gümüş kaplı silika, nano Ag-HAP, nano ZnO, nano ZrB₂ ve nano PB-BM ile bunların hazırlanmasında kullanılan yöntemler Yrd. Doç. Dr. Uğursoy Olgun tarafından geliştirilmiş olup her türlü ticari kullanım ve yayın hakkı saklıdır. Bu yüksek lisans çalışmasında sadece bilimsel amaçlı olarak kullanılmıştır.)
- [62] OLGUN, U., Zeolit filmlerinin oluşumu ve özellikleri, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, sf. 59-61, 2004
- [63] HOŞ, A., Antibakteriyel nano gümüş katkılı polimer filmler, Y.Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, sf. 45-67, 2010
- [64] OZKAN, S., KALYON, D.M., YU, X., MCKELVEY, C.A., LOWINGER, M., Multifunctional protein-encapsulated polycaprolactone scaffolds: Fabrication and in vitro assessment for tissue engineering, *Biomaterials*, 30:4336-4347, 2009
- [65] ERİSKEN, C., KALYON, D.M., WANG, H., Functionally graded electrospun polycaprolactone and b-tricalcium phosphate nanocomposites for tissue engineering applications, *Biomaterials*, 29:4065-4073, 2008
- [66] DEĞİRMENBAŞI, N., KALYON, D.M., BİRİNCİ, E., Biocomposites of nanohydroxyapatite with collagen and poly(vinyl alcohol), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 48:42-49, 2006

ÖZGEÇMİŞ

Emine ERDOĞAN, 14 Ekim 1987’de İstanbul’da doğdu. 2001 yılında Emlak Kredi Bankası İlköğretim Okulundan, 2005 yılında Florya Tevfik Ercan Lisesinden mezun oldu. 2005 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2009’da bitirdi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda 2009 yılında yüksek lisans eğitimine başladı.