

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Mustafa BİÇER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. İlkay ŞİŞMAN

Temmuz 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


**BAKIR NANOPARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Kimyager Mustafa BİÇER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 21/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Yrd.Doç.Dr. İLKAY ŞİŞMAN
Jüri Başkanı


Doç. Dr. MAHmut ÖZACAR
Üye


Doç. Dr. AHmet ALP
Üye

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışma konumun belirlenmesi, planlanması ve tez haline getirilmesinde en büyük paya sahip, yüksek lisans tez çalışması esnasında bende maddi, manevi desteği hiçbir zaman esirgemeyen, tezimin deneysel çalışmalarına büyük katkısı olan danışmanım Yrd. Doç. Dr. İlkey ŞİŞMAN' a,

Yüksek lisans dönemi boyunca deneyimlerinden ve bilgilerinden yararlandığımız tüm öğretim üyeleri ve araştırma görevlilerine,

Bu tez çalışması boyunca bana yardımlarını esirgemeyen fedakâr dostlarıma ve arkadaşlarıma,

Ayrıca beni bu yaşıma kadar büyüten, eğitimim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve her zaman destekçim olan anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
NANOMATERYAL SENTEZ METOTLAR.....	9
2.1. Neden Nanomateryal	9
2.2. Çözelti Ortamında Nanopartiküllerin Oluşumu.	10
2.3. Nanomateryallerin Sınıflandırılması.....	11
2.4. Nanomateryallerin Sentezinde Kullanılan Bazı Metotlar.....	12
2.4.1. Elektrokimyasal sentez	12
2.4.2. Ters misel/mikroemülsiyon metodu.....	14
2.4.3. Hidrotermal sentez.....	15
2.4.4. Metal buhar sentezi.....	15
2.4.5. Sonakimyasal depozisyon.....	18
2.4.6. Kimyasal indirgenme.....	18
2.5. Nanomateryallerin Kullanım Alanları.....	20
2.6. Bakırın Önemi ve Kullanım Alanları.....	21

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT.....	22
3.1. Kullanılan Reaktifler.....	22
3.2. Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi.....	22
3.3. Bakır Numunelerinin Karakterizasyonu.....	24
3.3.1. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi.....	24
3.3.2. X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi.....	24
3.3.3. Taramalı elektron mikroskopisi (TEM).....	28
3.3.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDX)	30

BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Bakır Nanopartiküllerinin Kristal Yapısı ve Kimyasal Kompozisyonu.....	32
4.2. Bakır Numunelerinin Morfolojisi.....	33
4.2.1. CTAB'nin rolü.....	33
4.2.2. pH'nın etkisi.....	35
4.2.3. CuSO ₄ .5H ₂ O konsantrasyonunun etkisi.....	37
4.2.4. Reaksiyon süresinin etkisi.....	38
4.3. Optik Özellikler.....	41

BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
MLCC	: Multilayer Ceramic Capacitor(Çok Tabakalı Seramik Kapasitör)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Depozisyonu)
PVD	: Fiziksel Buhar Depozisyonu
atm	: Atmosfer
K	: Kelvin
sn	: Saniye
V	: Volt
mA	: Miliamper
CTAB	: Cetyltrimethyl Amonyum Bromid (setil trimetil amonyum bromür)
AA:	: Askorbik Asit
AOT	: Sodyum diisostilsülfaksinat
İ	: Oktan
n	: Hekzan
kg /cm ²	: Kilogram / santimetre kare
EG	: Etilen Glikol
ml	: Mililitre
TEM	: Geçirgen elektron mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
EDX	: Electron Diffraction Spectroscopy (Elektron Kırınım Spektroskopisi)
Å	: Angstrom
J.s	: Joule . saniye

Pa	: Pascal
A	: Absorbans
N	: Birim Hacimdeki Partikül Sayısı
L	: Optik Yol Uzunluğu
C	: Optik Yol Kesiti
h:	: Planck Sabiti
c	: Işık Hızı
λ	: X-ışınının Dalga Boyu
d	: Atom Düzlemleri Arasındaki Uzaklık
E	: Potansiyel Enerji
E^0	: Standart Potansiyel Enerji
$K_{\text{çç}}$: Çözünürlük Çarpımı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Nanoteknolojinin disiplinler arası ilişkisi.....	2
Şekil 2.1.	Hücre ya da virüsün büyüklük olarak atom ya da molekülle karşılaştırılması.....	11
Şekil 2.2.	Elektrokimyasal sentez oluşumu.....	13
Şekil 2.3.	Metal buhar depozisyonun oluşumu.....	15
Şekil 2.4.	Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.5.	Sonokimyasal depozisyon	18
Şekil 2.6.	Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi.....	19
Şekil 3.1.	Sentezde kullanılan a) Askorbik asit ve b) Setil trimetil amonyum bromür (CTAB).....	22
Şekil 3.2.	Deney düzeneği.....	23
Şekil 3.3.	Bir X-ışını tüpü.....	26
Şekil 3.4.	(a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi.....	28
Şekil 3.5.	SEM' in şematik yapısı.....	29
Şekil 4.1.	S8 numunesinin XRD grafiği.....	32
Şekil 4.2.	Bakır nanopartiküllerinin (S8) EDX spektrumu.....	33
Şekil 4.3.	Farklı $[CuSO_4.5H_2O]/[CTAB]$ oranlarında elde edilen bakır numunelerin SEM görüntüsü: a) 1 /0 ve b) 1/2.....	34
Şekil 4.4.	Bakır partiküllerinin CTAB molekülünün çift tabakalı yapısı tarafından sarılması.....	34
Şekil 4.5.	Farklı $[CuSO_4.5H_2O]/[CTAB]$ oranlarında elde edilen bakır numunelerin SEM görüntüsü: a) 1/1 ve b) 1/4.....	35
Şekil 4.6.	pH'sı 4,0 (a) ve pH'sı 5,5 (b) olan çözeltilerde sentezlenen bakır numunelerinin SEM görüntüleri.....	36

Şekil 4.7.	Verimliliğin pH değeri üzerindeki etkisi.....	37
Şekil 4.8.	Farklı [AA]/[CuSO ₄ .5H ₂ O] oranlarında elde edilen bakır numunelerin SEM görüntüleri: a) 11/3 ve b) 11/1.....	38
Şekil 4.9.	Farklı sürelerdeki sentezler sonunda elde edilmiş bakır çubukların ve nanotellerin SEM görüntüleri: a) 2.5 saat (CTAB'siz), b) 1,5 saat, c) 2 saat ve d) 2.5 saat.....	39
Şekil 4.10.	Nanoçubukların veya nanotellerin CTAB varlığında oluşum mekanizması.....	41
Şekil 4.11.	Bakır nanopartiküllerinin (S8) UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	42

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Nanomateriyal türleri.....	12
Tablo 3.1	Deneyisel parametreler ve numunelerin morfolojileri.....	23

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, bakır nanopartiküller, bakır nanoteller, çevreci kimya, kimyasal redüksiyon, CTAB

Nanoteknoloji, boyutları 1 ile 100 nm arasındaki materyallerin yeni davranış ve özellikleri ile ilgilenir. Bu çalışmada yüksek verimli metalik bakır nano/mikro yapıların sentezi sulu çözeltide bir katyonik yüzey aktif maddesi (CTAB) ve indirgeyici (askorbik asit) kullanılarak düşük sıcaklıkta (85⁰C) çevreci bir kimyasal redüksiyon ortamında hazırlandı. Elde edilen bakır numuneleri X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX) ve UV- görünür spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Bakır numuneleri; saf mikron polihedronları, mikro çubukları, küresel nanopartikülleri ve nanotellerini kapsayan farklı morfoloji yapılarında karakterize edildi.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER NANOPARTICLES

SUMMARY

Key Words: Nanotechnology, Copper nanoparticles, Copper nanowires, green chemistry, Chemical reduction, CTAB

Nanotechnology involves research to discover new behaviors and properties of materials with dimensions at the nanoscale which ranges roughly from 1 to 100 nanometers(nm). This work describes a green chemical synthesis of various morphologies of copper nano/microstructures with a high yield in aqueous solution using ascorbic acid as a reductant and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, as a capping agent at a low temperature (85⁰C). The obtained copper samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and UV–vis spectroscopy techniques. It was found that the size and morphology of copper samples was influenced by the concentration of precursor salt (CuSO₄.5H₂O), pH and reaction time. By varying the concentration of precursor salt, pH and reaction time, different morphologies of copper samples, including submicron polyhedrons, micrometer rods, spherical nanoparticles and nanowires could be obtained.

BÖLÜM 1.GİRİŞ

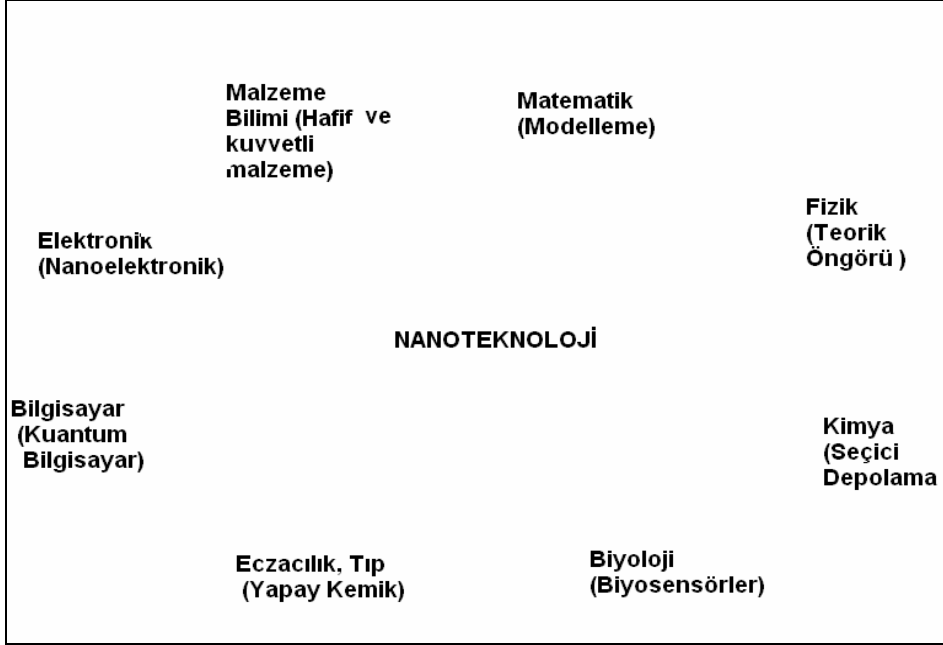
Nanoteknoloji, atomların tek tek kullanılarak, yalnızca çalışabilen değil, iş gören, makro, dünyada olmayan niteliklere sahip aygıtların üretilmesi ve kullanılmasını amaçlayan bir alandır. Türkçe'ye "moleküler üretim" diye çevrilebilecek nanoteknoloji kavramı, son yıllarda çokça adından söz ettirmektedir. Nano değeri, maddenin atomdan önceki son basamağını gösterir.

Nanometre terimi, antik Yunanca 'da "cüce" anlamına gelen "nano" kökünden gelmektedir. Nanometre, metrenin milyarda biri kadar olan bir ölçüdür ve yaklaşık 10 atomluk bir genişliği kapsamaktadır [$1\text{nm}=10^{-9}\text{ m}$]. Karşılaştırma açısından bir saç telinin 150.000 nanometre olduğu söylenebilir ya da harfleri 10 nm boyutunda basılırsa 30 bin sayfalık Britanica ansiklopedisi bir toplu iğne başına sığdırılabilir[1].

Nanoteknoloji ise nanometre ölçeğindeki malzemelerin tasarımı, üretimi, montajı, karakterizasyonu ve bu malzemelerden elde edilmiş minyatür fonksiyonel sistemlerin uygulamalarını inceleyen ve hızla gelişen disiplinler arası araştırma-geliştirme faaliyetlerinin tümünü temsil etmektedir (Şekil-1.1). Moleküler boyutta sistemler üreterek daha büyük sistemleri kontrol etmek (Bottom-Up Approach) ya da, moleküler boyutta çalışan çok yüksek oranda küçültülmüş makineler oluşturma bilimi (Top-Down Approach) olarak ifade edilir [2].

Günümüzde nanobilim alanındaki bilgi birikimi akademik çevreler ve kolektif laboratuvar çalışmaları sayesinde dinamik bir şekilde artmaktadır. Bu dinamik yapı nanoteknolojiyi geleceğin bilimi yapma konusunda sağlam bir şekilde ileriye götürmektedir. Buna rağmen hala nanoteknolojide yolun çok başında olduğumuz söylenebilir. Güncel bilim hala mikro ölçek olarak tabir edilen mikroskobik büyüklüklerle çalışmaktadır. Tasarlanan nanobilim ürünleri boyut olarak klasik fizik

yasaları ile ifade edilemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle nanoteknolojiyi açıklayan fizik kurallarının ortaya konulması güvenilir nanoteknoloji ürünleri için gerekli görülmektedir [1].



Şekil 1.1. Nanoteknolojinin disiplinler arası ilişkisi [2].

Nanoteknolojiyi aslında evrenin oluşumuna kadar götürmeliyiz. Çünkü keşfedilen söz konusu uygulama örneğin canlı hücrelerin içinde bulunmaktadır. Hücreler belli bir plana göre dokuları oluştururlar. Bu dokularda canlı türlerini oluşturur. İnsanlık tarihinde nanoteknoloji vizyonunun ilk olarak ortaya atılması 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın Kaliforniya'da malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekleri üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına kadar dayandırılabilir. Richard Feynman, "There is Plenty of Room at the Bottom" adlı konuşmasında her şeyi küçük bir ölçekte yönlendirme ve denetleme düşüncesini dile getirmiştir. Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nanometre büyüklüğünün ölçülebileceğini ve bunun yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. "2000'li yıllarda insanlar geriye dönüp baktıklarında neden 1960'lara kadar bu konu ile ilgili ciddi çalışmaların başlamadığını merak edecekler" diyen Feynman'ın başlattığı akım, günümüze kadar inanılmaz bir hız ve bilgi birikimi ile gelmiştir.

1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan nanoteknoloji mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesine dayalı olarak hızla ortaya çıkan bir teknoloji olarak değerlendirilmiştir. 80' lerde geliştirilen taramalı tünelleme mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile nano boyutta ölçüm ve modelleme yapılması mümkün hale gelmiştir. 1990'lı yıllarda, atomik kuvvet mikroskobunun geliştirilmesi, 1991'de Sumio Lijima tarafından karbon nanotüplerin bulunması ve kuantum mekaniğinin klasik ve modern sınırları arasındaki farkı anlamadaki gelişmeler nanoteknolojinin gelişimi için ciddi kazanımlar meydana getirmiştir [3].

Böylece 20. yüzyılın son çeyreğinde, doğada bulunmayan yeni nano yapıların atomsal düzeyde tasarlanarak sentezlenmesi devri başladı. İnsanlık, 60 yıl içinde metre ya da milimetre büyüklüğündeki malzemeleri kesici takımlarla işleyen ya da yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek ya da döverek şekillendiren imalat teknolojilerinden, atomsal düzeyde malzemeyi tasarlayıp yeni moleküller oluşturmaya yönelik bir imalat yöntemine geçti ve nanoteknoloji ile tanıştı. Nanoteknoloji nano ölçeklerde malzeme tasarlayıp üretmeyi, bu malzemelerden yeni yöntemlerle aygıt, alet üretmeyi amaçlar. Bu bağlamda nanoteknolojide kullanılan yöntemler, bilinen yöntemlerden çok farklı olabilmektedir.

1999 yılında ABD'de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını, Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlattı. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programına Nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dâhil etti. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlerde yer almak için çalışmalarına hız verdi [4].

Günümüzde bilim insanları her bilim dalına, her teknoloji alanına nano ölçekleri sokmak, olası sıra dışı özellikleri ortaya çıkarıp yeni bir teknoloji ürününde kullanabilmek için hayalleri zorlayan yöntemler keşfetmektedirler.

Örneğin, karbon nanotüplerin otomobil lastiklerinde kullanılmasıyla, çelikten elde edilen dayanıklılığın ve güvenilirliğin çok daha fazlasının elde edilmesi beklenmektedir. Ya da viral RNA ve DNA'dan yapılan nanorobotların yakıt olarak kimyasal bileşenleri kullanarak, hücre içindeki sarılık virüsüne saldırımları düşünülmektedir. Diğer yandan genetik yapısıyla oynanan virüsler, kuantum yapıları mükemmel olarak dizebilen kölelere dönüştürülebilir. Bilişim alanında ise, nanoteknoloji kullanarak kuantum bilgisayarların işlemcilerini geliştirmek için uğraş verilmektedir. Böylece mevcut en hızlı bilgisayarlardan binlerce kat daha hızlı bilgisayarların yapılması planlanmaktadır.

Her geçen gün hızla ilerleyen teknolojinin sokaktaki insana yansıyan yüzü öncelikle cihaz boyutlarında yaşanan hızlı küçülmedir. Hepimizin bildiği gibi ilk bilgisayar bir oda kadar büyüktü ve yaptıkları işlemi ve hızlarını bugünkü modellerle kıyaslamak bile şu an için çok anlamsız bir davranış olarak değerlendirilebiliriz. Günümüzde çok güçlü bir bilgisayarın bir saat büyüklüğünde olabileceğini ve günlerce şarj edilmeden çalışabileceğini duyduğumuzda “neden olmasın” diyebiliyoruz. Bundan 15 yıl önce ise 10 MHz hızındaki işlemciler kullanıyorduk. Oysa bugün 2 GHz 'lik bir işlemci için ise “idare eder” dediğimiz bile oluyor. 15 yıl sonra ise “2GHz 'lik işlemciler kullanırdık” diyerek belki kendi kendimize güleceğiz [5].

Doğanın temel taşı oluşturulan atomların gözle görülemeyecek kadar küçük olduğunu hepimiz biliyoruz. Bu atomların dizilişleri sonucunda farklı tür malzemeler meydana gelmektedir. Örneğin, kömür atomlarının sıralanışı değiştirilebilseydi elmas bile elde edilebilirdi. Günümüzde moleküler düzeyde üretim yöntemleri açısından çok ta ileri bir durumda olmadığımızı rahatlıkla söyleyebiliriz. Günlük yaşamın çoğu alanında yapabildiğimiz işlemler, öğütme, ezme ve ısıtma gibi yöntemlerle maddeleri şekillendirmektedir.

Georgia Tech Üniversitesi profesörlerinden Ralph C. Merkle 'in günümüzdeki işleme teknolojisi ile çok güzel bir benzetmesi var: “Şu anda gerçekleştirebildiğimiz işlemler, ellerinde boks eldivenleri olan bir kişinin lego oyuncaklar ile bir şeyler yapmasına benzetilebilir. Bu küçük lego parçalarını kullanarak bir şeyler yapabilirsiniz, ama yaptıklarınız oldukça kaba bir halde olur. Hâlbuki bu parçaları

hassas bir şekilde bir araya getirebilirsek çok daha hızlı bir biçimde daha hassas ürünler ortaya çıkarabiliriz. İşte bu noktada nanoteknoloji devreye giriyor. Nanoteknoloji sayesinde bu eldivenleri çıkarma imkânına sahip olacağız. Doğanın temel taşlarını oluşturan atomları ucuz bir biçimde ve kolayca düzenleyebileceğiz. Bu şekilde üretilen ürünler daha dayanıklı, daha hafif ve daha hassas özelliklerle donatılmış olacak [5].”

Kimya, atomların ve moleküllerin üzerine kurulmuştur ve doğrusu nano yapıları da içeren materyallerin sentezinde oldukça uzun bir tarihe sahiptir. Nano bilimin bugünkü popülaritesi, kullanılan birçok eski kimyasal metodun yeniden canlanmasına sebep olmakla kalmamış aynı zamanda nano yapılı materyallerin sentezi için yeni bir modifiye kimyasal metotların devamlı olarak gelişmesine yol açmıştır. Nano yapılı materyallerin kimyasal sentezlerinin ve proseslerinin kapsamı çok geniş olup optik, elektronik, manyetik, biyolojik, katalitik ve biyomedikal materyaller gibi birçok uygulama alanına sahiptir [6].

Kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin yönlendirilmesi, biyokatalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı hataları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzeyin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi çağımız kimyacılarını, özellikle analitik kimyacıları nanoteknolojiye de yönelmeye zorlamıştır [7].

Analitik kimya, farklı maddeleri tanıma, onların bileşenlerini tayin etme sanatı olup kimyasal işlemlerin bilimsel veya teknik amaçla kullanıldığı her yerde karşılaşılan sorunlara cevap verebilmemizi sağlar.

Analitik kimya ve analiz metotları madde sisteminin;

- a) Kimyasal bileşimini (nitel-nicel analiz),
- b) Madde yapısını (yapı tayini)

inceleyen iki uygulama alanı doğrultusunda yöntemler geliştirir [7].

Günümüzde sağlık ve ekolojik problemlerin ekonomik ve etik değerlere uygun araştırılması daha ön plana çıkmıştır. Bunun sonucu günümüzde analitikçi yaşanan çevre ve iş ortamının, solunan havanın, içilen suyun, yararlanılan nehirlerin, göllerin ve denizlerin, toprağın, yediğimiz gıdaların hatta insan ve hayvan bedeninin maddesel yapısına yönelik soruları yaptığı analiz sonuçlarını bir ekonomist gibi toplumsal politikalara yön verecek şekilde yorumlayarak ifade edebilmelidir.

Çağımıza yön verenler;

- a) İletişim teknolojisi,
- b) Gen teknolojisi,
- c) Uzay teknolojisi,
- d) Nanoteknoloji,

gibi ileri teknolojiler, analitik tayin ve kontrol yöntemlerinin gelişim yönünü de belirlemiştir.[7]

Günümüzde nanoteknolojinin amaçları;

- a) Nanometre ölçekli yapıların analizi ve imalatı,
- b) Nanometre boyutundaki yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- c) Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,
- d) Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi,
- e) Daha farklı ve üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemler geliştirilmesi,
- f) Daha az malzeme ve enerji kullanımı

olarak ifade edilir [8].

Nanoteknolojinin günümüzde ki bazı uygulamalarına aşağıdakiler örnek olarak verilebilir:

- a) Karbon nanotüpler
- b) Karbon lifler üreterek hidrojen bataryası olarak kullanma
- c) Nano kütüphaneler
- d) Veri depolama
- e) Hücre onarım robotları
- f) Polietilen üretiminde zincir yapısı değişimi ile çelikten sağlam taşıyıcı halat üretimi
- g) Kola plastik şişelerinin mono tabakalı silisyum dioksitle kaplanarak cam ve plastiğin üstün özelliklerinin birleştirilmesi [9].

Ancak nanoteknoloji uygulamalarının bazı dezavantajları vardır:

- a) Atomik boyutta yapışma
- b) Sürtünme ve aşınma
- c) Termal titreşimler
- d) Cihazın rijitliği
- e) Pozisyon bulma ve kontrol mekanizmaları
- f) Kuantum etkisi [10].

Metalik nano yapılarının çözelti ortamında sentezi için çeşitli metotlar uygulanmıştır. Bunlardan bazıları kimyasal indirgenme, sonokimyasal indirgenme, metal buhar sentezi ve mikro emülsiyon teknikleridir. Bu çalışmaların çoğunda elde edilen nano yapıların belirli bir büyüklüğe ve morfolojiye sahip olmaları hedeflenmektedir.

Tez kapsamındaki bu çalışmada, metalik bakır nanopartiküllerin ve nanotellerin sentezi, ilk kez oldukça düşük bir sıcaklıkta CTAB ihtiva eden askorbik asit (vitamin C) çözeltisi içerisinde kimyasal redüksiyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametrelerin değiştirilmesiyle mikron ve nano boyutta farklı morfolojilere sahip

bakır partikülleri sentezlendi. Askorbik asit, proseste hem bir indirgen hem de oluşan bakır partiküllerinin oksidasyonunu etkili bir şekilde önlemek için bir antioksidant olarak kullanılmıştır. Ayrıca söz konusu reaktifin bir çeşit vitamin olması dolayısıyla benzer diğer metotlardaki reaktiflerin aksine kirletici olmayışı ve neticede çevreci bir metodun uygulanması bakımından önem arz etmektedir.

BÖLÜM 2. NANOMATERYAL SENTEZ METOTLARI

2.1. Neden Nanomateryal?

Nanopartiküller; metal, yarıiletken, seramik, organik moleküler topluluk, polimerik ya da kompozit malzemeler olabilir. Nanopartiküller yalnızca minyatürizasyonda yeni bir aşama olarak düşünülmemelidir; tümüyle yeni bir alandır. Geleceğin teknolojilerinin atom, molekül ve nanoküme boyutlarında, nanoyapıların organize edilmesi, aygıtlara dönüştürülmesi, malzemenin ve yüzeylerin tasarlanması ve işlenmesi üzerine inşa edileceği öngörülmektedir. Nanopartiküller boyutlarından dolayı, elektronik, optik, manyetik, yapısal ve mekanik özelliklerinde farklılık gösterirler. Bu farklılığın nedenleri ise; yüksek yüzey-hacim oranları ve nano boyutlu yapılarda ortaya çıkan kuantum alan etkileridir. Bir maddenin, nanopartiküllerin sahip oldukları bu özellikleri gösterebilmesi için genellikle 100 nm ya da daha küçük boyutta olması gerekmektedir [11]. Bu noktada metal nanopartiküllerin göstermiş olduğu kuantum alan etkilerini açıklamak faydalı olacaktır. Birçok metal kolloit dispersiyonlarının UV-görünür bölgede absorpsiyon yaptıkları bilinmektedir. Söz konusu absorpsiyon partikül büyüklüğünden etkilenir. Partikül büyüklüğü, iletkenliği sağlayan elektronların hareket mesafesinden küçük olduğunda partikül yüzeyindeki elektronların çarpışmaları öne çıkar. Absorbans (A), birim hacimdeki N sayıdaki partiküllerin bir dispersiyonu için aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır:

$$A = (CNl) / 2,303$$

Burada l ve C sırasıyla optik yol uzunluğu ve kesiti göstermektedir. Buna göre partikül yarıçapı yüzey elektronlarının hareket mesafesi kadar (küçüldüğünde) olduğunda sahip olduğu etkin mesafe daha büyük boyuttaki materyalinkine göre küçük olur. Bunun neticesinde de elektronların enerji bantları kuantlaşır yani kesikli hale gelir. Böylece elektronların hareketinde bir kısıtlanma meydana gelir. Bu da

absorpsiyonun değişmesine yol açar. Sonuç itibariyle optik yol uzunluğu (l), elektronların çarpışma zamanına (ya da relaksasyon zamanı) yani partikül yarıçapına bağlıdır. Literatürde metallerin, partikül büyüklüğüne göre absorpsiyon değerlerinin değiştiiğine dair çalışmalar mevcuttur [12].

Nanomateriyallerin sahip olduğu bir diğer özellik ise yüzey / hacim oranlarının boyut olarak kendinden büyük olan materyallere göre daha büyük olmasıdır. Bu özelliği sayesinde katalizör olarak kullanılmaları halinde daha az miktardaki nanomateriyallerle daha yüksek verimde ya da hızda kimyasal reaksiyonların katalizlenmesi gerçekleştirilebilir.

2.2. Çözelti Ortamında Nanopartiküllerin Oluşumu

Nanopartikül, bir çözelti ortamında çekirdekleşmeye başlayan ve daha sonra da çekirdekleşen partiküllerin büyümesiyle oluşan bir kimyasal reaksiyonla meydana gelmektedir. Çekirdekleşme ve büyüme olayları sentezlenen yapılarda iki önemli prosestir. Çekirdekleşme, atomların agregasyonunu sağlayan bir prosestir ve faz dönüşümlerinin ilk adımıdır. Çekirdekleşme hem homojen hem de heterojen olabilir. Homojen çekirdekleşme, reaksiyonun gerçekleştiği ortamdaki türlerin aynı olması halinde gerçekleşen bir çekirdekleşme türüdür. Heterojen çekirdekleşme de ise yabancı türler içeren bir ortamda çekirdekleşme gerçekleşir.

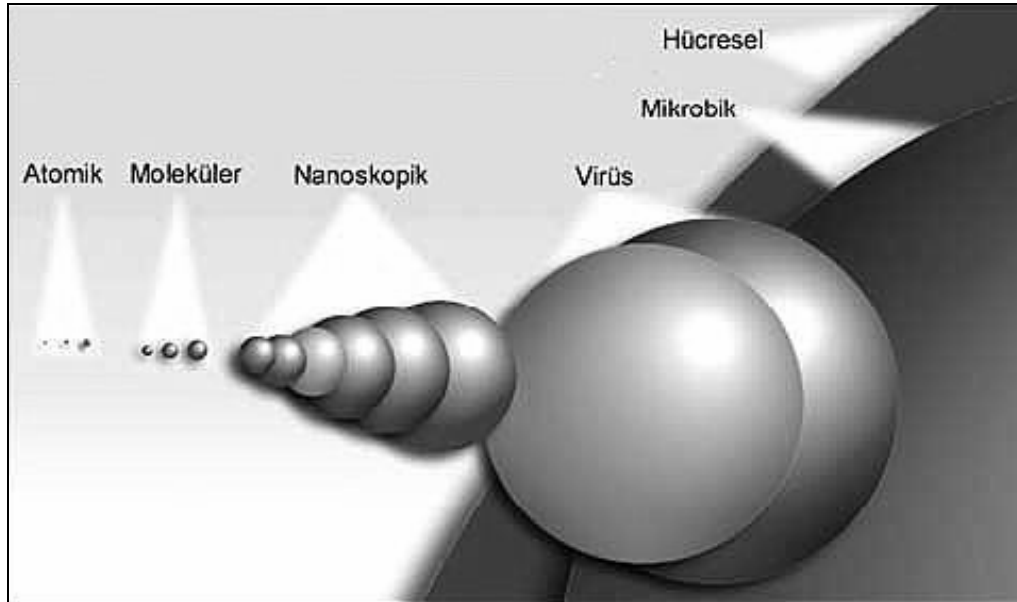
Büyüme sürecinde sistemin termodinamiği kadar kinetik faktörler de ön plana çıkmaktadır. Partikül büyümesinde reaktiflerin geçiş hızı, reaksiyon hızı, maddenin çözültiden uygun şekilde uzaklaşması ve maddenin tekrar dağılımı gibi kinetik faktörler termodinamik faktörlerle yarışmaktadır. Reaksiyon ve geçiş hızı reaktiflerin konsantrasyonundan, sıcaklıktan, pH'dan, çözültiye eklenen reaktiflerin düzenlenmesinden ve karıştırmadan etkilenmektedir. Partiküllerin yapısı ve kristalizasyonu reaksiyon hızı ve safsızlıklardan etkilenebilir. Doygunluk, çekirdekleşme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, tekrar kristallenme ve bekleme süreci gibi faktörler partiküllerin morfolojisini etkilemektedir. Genelde aşırı doygunluk oluşan ürünlerin (çökeltilerin) morfolojisi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Düşük doygunluktaki partiküller küçük, sık, iyi biçimlenmiştir ve partikül

şekli kristal yapısına ve yüzey enerjisine bağlıdır. Yüksek doygunluk seviyelerinde büyük ve dallanmış partiküller oluşur. Daha fazla doygunlukta ise daha küçük fakat sıkıştırılmış, topaklanmış (aglomera) partiküller oluşur. Partikül küçükken çözeltideki büyüme ara yüzey kontrollüdür. Kritik boyuta ulaşıldıktan sonra difüzyon kontrollü hale gelir [6].

2.3. Nanomateryallerin Sınıflandırılması

Nanoteknolojide güncel olaylar düşünülünce, nano ifadesi temel bilimlerde önemli bir yere sahiptir. Katı hal fiziği 100 nm'den daha büyük boyutlarda atomlara ve moleküllere bağlı tamamıyla sınırsız düzenin katıları ile ilgilenirken, kimya genellikle 100 nm'den daha az boyutları, maddenin alanı, atomlar ve moleküller ile çalışır.

Nanokristal yapıların boyutunu anlamak için dünyamızda bulunan diğer küçük varlıklarla kıyaslama yapabiliriz. Şekil-2.1'de gösterildiği gibi bir hücre ya da virüs nano ölçekteki büyüklüklere göre belirgin bir şekilde büyüktür.



Şekil 2.1. Hücre ya da virüsün büyüklük olarak atom ya da molekülle karşılaştırılması [7].

Birçok madde normal sıcaklıklarda katıdır. Maddeleri metaller, seramikler, yarıiletkenler, kompozitler ve polimerler olarak çeşitli bölümlere ayırabiliriz. İlave olarak biyomateryaller, katalitik materyaller, camlar, manyetik ve elektronik materyaller olarak da sınıflandırma yapılabilir. Söz konusu maddeler nanopartikül formunda üretilir ve bu yeni formdaki uygulamalar bir alt küme olarak karşımıza çıkar. Bu uygulamalarda nanomateryallerin yüksek verimde sentezi birinci koşuldur. Diğer koşullar ise saflık, homojen boyutta dağılım, diğer kimyasal uygulamalar ve bunların kullanımlarıdır. Tablo 2.1’ de nanomateryallere ait boyutlar ve bu boyut aralıklarındaki örnek materyaller gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Nanomateryal türleri [6]

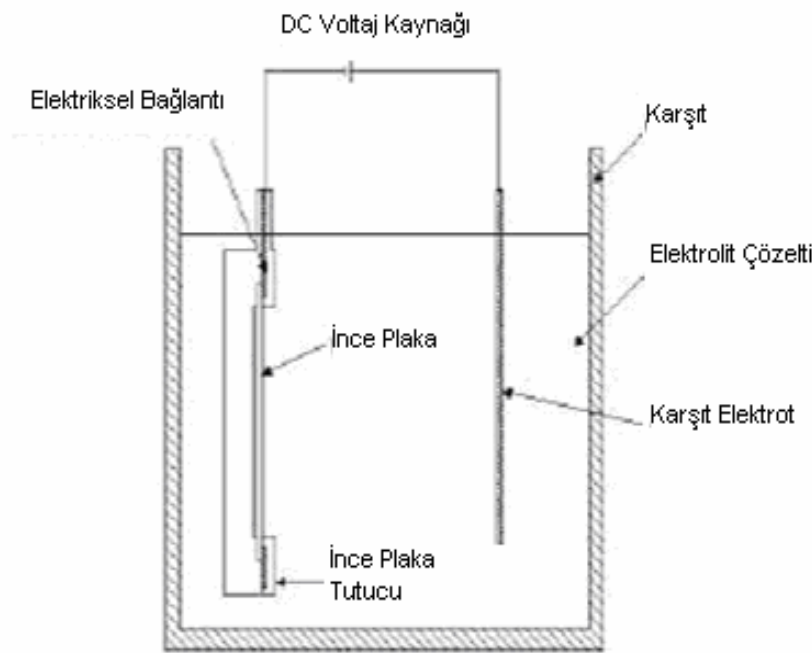
Materyaller	Boyut (yaklaşık)	Örnekler
Nanokristaller veya kuantum noktalar	1–10 nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
Nanopartiküller	1–100 nm	Metaller, seramik oksitler
Nanoteller	1–100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, nitritler
Nanotüpler	1–100 nm	Karbon
Nano gözenekli katılar	0,5–10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, alümina
İki boyutlu nanopartiküller	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarıiletkenler, manyetik materyaller
İnce filmler	1–1000 nm (kalınlık)	Yarıiletkenler

2.4. Nanomateryallerin Sentezinde Kullanılan Bazı Metotlar

2.4.1. Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez katı yüzeyler üzerinde inorganik depozitler oluşturmak için kullanılan bir metottur. Bu metot son on yıldan beri genellikle periyodik cetvelin III-V ve II-VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır [13]. Ayrıca toz haldeki metalik nanopartiküllerin sentezinde kullanılan bir metottur. Bu metot Reetz ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Metot elementel haldeki metalin, okside olmasını ve

çözeltiye geçen metal iyonlarının katotta indirgenmesini içermektedir. Proseste bulunan tetra alkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler, partiküllerin katot yüzeyinde birikmesini önler. Reetz' in ilk denemesinde Pd nanometali, 0,1 M tetra oktil amonyum bromür çözeltisinde 4:1 oranında asetonitril-THF karışımında 0,1 mA/cm² akım ve 1,0 V' ta elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda monodispers 4–8 nm boyutuna sahip partiküller toplanır ve kurutulur [14]. Bir malzemenin elektrot olarak bağlanıp elektrik akımı oluşturması Şekil 2.2'te verilmektedir.



Şekil 2.2. Elektrokimyasal sentez oluşumu.

Bu metot temelde bir kaplama prosesidir. Korozyona dayanıklılık, dekoratif uygulama ve fiziksel özelliklerin yüzeyde değiştirilmesi amacı ile uygulanır. Çok düşük kaplama hızları ve kalınlıkları kontrol edilebilir. Kompleks kimyasallarla kaplama yapılabilir. En fazla kullanıldığı alan yarıiletken üretimidir.

Elektrokimyasal sentezin birçok avantajı vardır:

- a) Sentezin maliyeti düşüktür.
- b) Operasyon düşük sıcaklıkta ve açık hava basıncında yapılabilir.

- c) Değişken uygulamalara yöneliktir. Örneğin, porozitesi düşük malzeme ve kaplamalar üretilebilir.
- d) Üretim hızı istenildiği ölçüde ayarlanabilir.

2.4.2. Ters misel/mikroemülsiyon metodu

Bu yöntemde; özel ekipmanlara, yüksek sıcaklık ve basınca gerek duyulmamakta, proseste hem tek reaksiyon hem de birden fazla reaksiyon kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca proseste elde edilen taneciklerin şekli, büyüklüğü ve kristal yapısı deneysel parametreler ile rahatlıkla kontrol altında tutulabilmektedir [15,16].

Mikro emülsiyon sistemlerde; organik faz ortamında, organik faz / su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşan nano boyutta su küreleri bulunur. Söz konusu küreler [yüzey aktif maddesi] / [su] oranına göre farklılaşır. Bu oran 15'in altında olduğu durumlarda ters misel, üstünde olduğu durumlarda ise mikro emülsiyon sistem olarak tarif edilen sistemler oluşur. Nano boyutta su küreleri, moleküler bazda heterojen olmalarına karşın termodinamik açıdan kararlı yapıdadırlar. Su küreleri nano yapıda taneciklerin üretilebilmesi için gerekli olan mikro reaktörlerdir. Su kürelerinin büyüklüğü ise oluşacak taneciklerin boyutunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir [17,18,19].

Mikro emülsiyon yöntemi ile elde edilen nano yapıdaki ürünün morfolojik özellikleri;

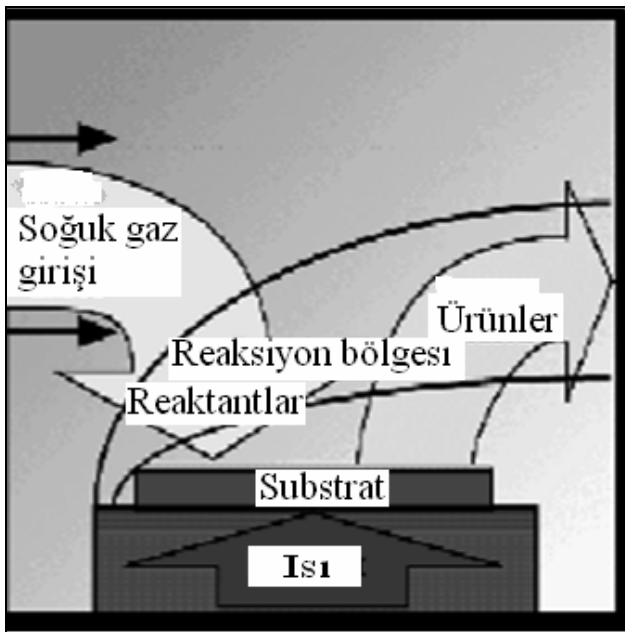
- a) Malzemenin yapısına (kristal, kompozit veya saf) ve derişimine,
- b) Yüzey aktif maddesinin türüne (Polietilen glikol, Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), Sodyum diisostilsülfaksinat (AOT), vb.),
- c) Organik fazın türüne (i-oktan, n-hekzan vb.),
- d) Su / Organik faz molar oranına (w),
- e) İkinci organik fazın türüne (Hidrojen peroksit, NaBH₄, bütanol vb.)
ve
- f) tepkime süresine
bağlıdır [20,21,22,23].

2.4.3. Hidrotermal sentez

Hidrotermal tekniklerde; reaksiyon karışımı otoklav gibi kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılır. Sonuçta dar bir boyut dağılımına, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilir. Örneğin; 250°C’de $MgSO_4$ ya da $(NH_4)_2SO_4$ ’ın varlığında hidrotermal muamele maruz bırakılmış $Zr(SO_4)_2$ ’tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0,3 ve 1,3 mikron arası uzunluğa ve 0,1–0,2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur [24].

2.4.4. Metal buhar sentezi

Bir kaynaktan transfer edilen malzemenin kimyasal kompozisyonunun kontrol altına alınarak bir substrat üzerinde biriktirilmesidir.



Şekil 2.3. Metal buhar depozisyonunun oluşumu .

Metal Buhar Biriktirmenin Özellikleri;

a) Buhar biriktirme temelde bir kaplama prosesidir.

- b) Kaplama hızı değiştirilebilir. Kaplama hızı ayarlanabilir.
- c) Herhangi bir yüzeyin kimyasal yapısını değiştirmek için kullanılabilir.
- d) Her türlü malzeme kaplanabilir.
- e) Yarıiletken üretiminde yaygın olarak kullanılabilir.

Metal buhar depozisyonu, Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD) ve Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD) olmak üzere ikiye ayrılır.

a) Fiziksel Buhar Depozisyonu (PVD)

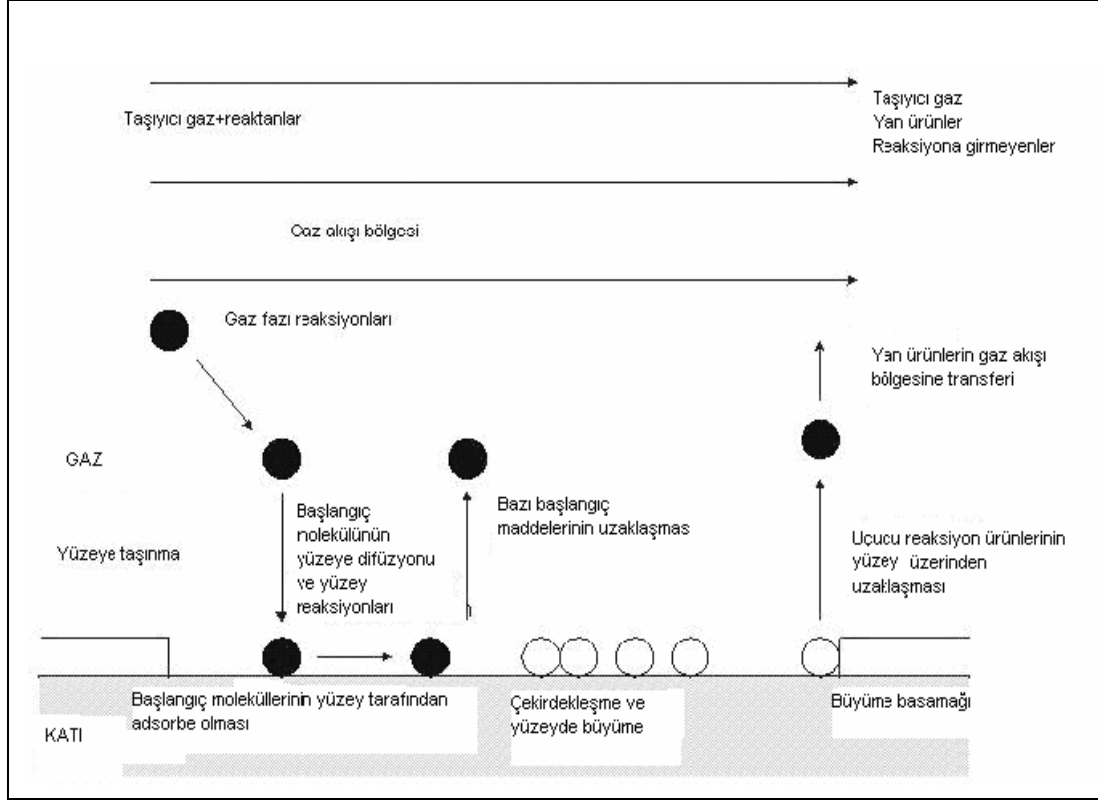
PVD; çekirdeklenme, çökme ve biriktirme olarak üç kısımda incelenir. Çekirdeklenme basamağında nano boyuttaki metal parçacıklar substrat (alttaş) üzerine yerleşir (Alttaş ve kaynak materyal tüp içine yerleştirilen alümina veya kuartz tüp içinde yer alırlar). Daha sonra tüp fırın merkezinden elde edilen kaynak materyal buharı taşıyıcı gaz vasıtası ile tüp fırın içinde merkeze göre daha düşük sıcaklıktaki bölgeye yerleştirilmiş olan alttaş üzerine biriktirilerek metalce yoğun bir ortam oluşturulur. Bu ötektik alaşım doyumuna ulaştığında çökme aşaması başlamış olur. Kaynak materyal, sıvı – katı ara yüzeyine doğru çöker. Sıvı yüzeyde metal için yapışma katsayısı yüksek olduğundan birikme bu yüzey üzerinden sağlanır [25].

b) Kimyasal Buhar Depozisyonu (CVD)

CVD nanometre ya da mikron altı ölçekte partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. CVD bir kimyasal reaksiyon prosesidir. Bir veya birden fazla gazın sıcak bir altlık üzerinde ayrıştırılmasıyla kararlı bir katı ürün oluşturulur. CVD prosesinin yürüyüş basamakları Şekil 2.4' de şematize edilmiştir. Şekilde gösterilen kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını maddeler halinde şu şekilde açıklamak mümkündür.

- a) Başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması ve reaktör üzerine taşınması
- b) Başlangıç molekülünün yüzey üzerine yayılması
- c) Başlangıç moleküllerinin yüzey tarafından adsorbe edilmesi

- d) Başlangıç molekülünün ayrışması ve birleşme basamağı
 e) Yan ürünlerin moleküler olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi [26].



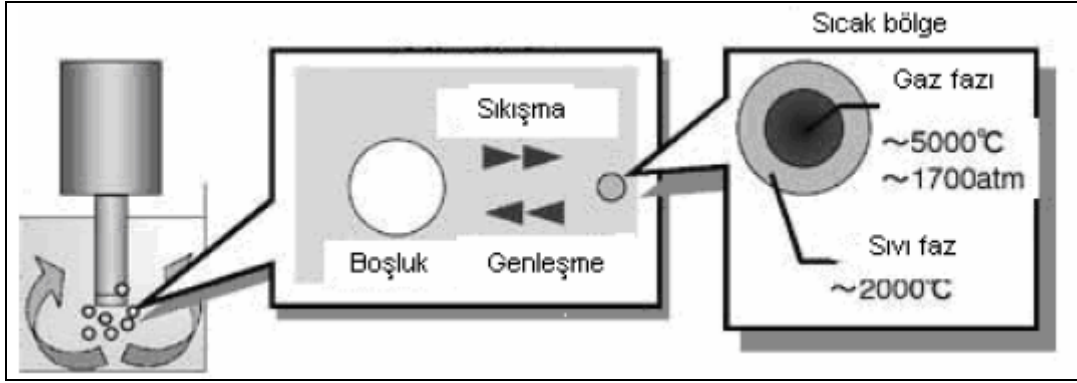
Şekil 2.4. Kimyasal buhar depozisyonunun şematik gösterimi [27].

İnce film oluşturma açısından CVD, PVD den çok daha karmaşık bir metottür. CVD, çok saf, yoğun ve ince taneli kaplamaların oldukça hızlı biriktirme hızlarında yapılmasına imkân veren bir yöntemdir. Özellikle plazma desteği ile kompleks şekilli parçaların kaplanması ve üretilmesine imkan verir. CVD, metalik, seramik ve yarıiletken kaplamaların üretiminin çok yaygın yapıldığı bir tekniktir.

2.4.5. Sonokimyasal depozisyon

Yüksek enerjili sonokimyasal reaksiyonlarda; moleküler birleşme olmaksızın bir sıvı içinde bulunan kimyasal türlerin ultrasonik etki ile topakçık şeklinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi ile nanoyapılar meydana gelmektedir. Sıvı içerisinde oluşan 5000 °C sıcaklık ve 1700 atm' lik basınca sahip akustik bir boşluk 109 K/sn

soğuma hızına sahiptir. Bu tabaka soğurken boşluğu saran düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık 2000 °C sıcaklığa sahip olmaktadır. Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmi içinde yer alan kimyasalların nanoyapılı birikimi meydana gelir [28]. Şekil 2.5'de sonokimyasal depozisyonun aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.5. Sonokimyasal depozisyon

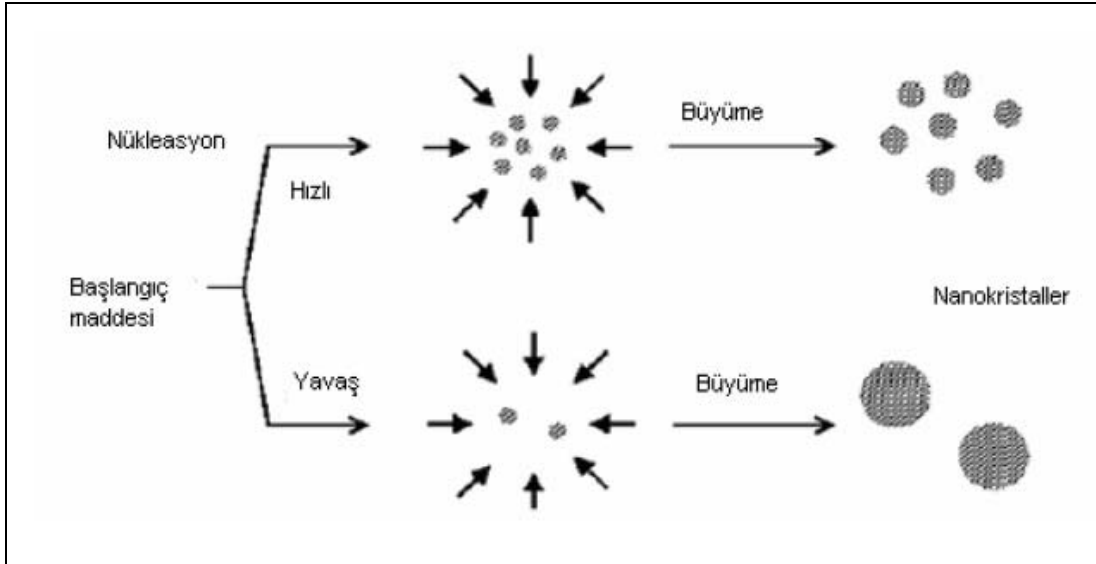
Sıcak bölgede gaz fazına geçen numune genleşir ve sonikasyon bölümüne gönderilir. Bu bölümde genleşen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karışır ve zamanla şekillenir. Düşük buhar basınçlı çözücülerde, genellikle uçucu kaynaklar (başlangıç kimyasalı) verimi optimize etmek için kullanılır. Katalitik uygulamalar için nano yapılı parçacıklar, uçucu organometalik başlangıç maddeleri kullanarak sonokimyasal olarak sentezlenir. Sonokimyasal depozisyon tipik olarak 3 saatlik zamanda değişik sıcaklıklarda inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir [29].

2.4.6. Kimyasal indirgenme

Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde (NaBH_4 , $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibi) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenmeye ve oksitlenmeye maruz kalacak reaktiflerin çözeltiye dâhil edilmesi ile reaksiyon olur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçiğin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir.

Partiküller son hallerine çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi neticesinde kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökeltme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır. Çökeltme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanılarak da yapılabilmektedir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökeltme koşullarına özellikle dikkat edilmelidir. Son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak önemlidir. Çünkü çok bileşenli yapılarda değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çökeltir.

Çekirdeklenmenin homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde olduğu önceki kısımlarda ifade edilmişti. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşıma oranları, yer değişikliği, ayraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir. Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir.



Şekil 2.6. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi [30].

Kısaca özetlemek gerekirse, reaksiyon hızlı olduğunda çok sayıda küçük çekirdekler oluşurken, reaksiyon yavaş olduğunda ise az sayıda büyük çekirdekler oluşur (Şekil 2.6). Parçacığın kristallenmesi ise reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır. Parçacık

morfolojisini; aşırı doymuşluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, koloidal kararlılık, geri kristallenme ve işlenme süresi gibi parametreler etkiler [31,32].

2.5. Nanomateryallerin Kullanım Alanları

- a) Bilgisayar teknolojisi, hafıza kartları
- b) Hidrojen üretimi ve bataryalar
- c) Televizyon teknolojisi, elektronik cihazlar, mobil iletişim sistemleri
- d) Nanotüp içeren bileşikler, nanopartiküle sahip bileşikler, kimyasal kaplamalar, alaşımlar, akıllı malzemeler
- e) Optik sistemler
- f) Sensörler, detektörler, lazerler
- g) Biyoanaliz sistemleri, ayrıştırma teknolojileri, su arıtma sistemleri
- h) Tıpta görüntüleme teknolojileri
- i) Filtre sistemleri, yapıştırıcılar, parlatıcı maddeler, boyalar
- j) Tekstil, otomobil endüstrisi, inşaat malzemeleri

2.6. Bakırın Önemi ve Kullanım Alanları

Bakır modern teknolojilerde kullanılan en önemli metallere birisidir. Günümüzde altın ve gümüş en iyi elektriksel iletkenliğine sahip metaller olarak bilinmektedir. Fakat bakır, altın ve gümüşte göre daha düşük maliyetli iyi bir iletkendir. Bu nedenle bakır, altın ve gümüşe iyi bir alternatif olmaktadır.

Günümüzde refah içinde yaşayan toplumların elektrik enerjisi ihtiyacının yüksek olduğu bir gerçektir. Elektrik enerjisi tüm ekonomik faaliyetlerin en önemli müşterek girdisidir, ana hammaddesidir. İşte burada bakır metalinin önemi ortaya çıkmaktadır. Elektrik üretmesinde (jeneratör, trafo gibi), nakledilmesinde (enerji nakil hatları) ve kullanılmasında (elektrik motorları, elektrikli makineleri v.b.) en iyi ekonomik iletken olan bakırın vazgeçilmez stratejik bir metal olduğu bellidir. Evlerimizdeki aydınlatma gereçleri, radyo ve TV cihazları, çamaşır ve bulaşık makineleri, buzdolabı ve mutfak robotları gibi çağdaş yaşamın gerektirdiği tüm donanımlar bakır

sayesinde insanlığın hizmetindedir. Uzun ömürlü çatı kaplaması olarak bakır levha kullanımına da rastlanmaktadır.

Torna, freze, matkap, kaynak makineleri ve trafoları gibi elektrikli makinelerde de bakır kullanılmaktadır. Bu tür makinelerde bakır, elektriğin tüketimi ve dâhili iletimi amacına hizmet eder. Gemi, tren, otomobil türünden ulaşım araçlarında da bakırın önemli katkısı vardır. Bunlarda bakırın elektriğin üretiminde, iletiminde ve tüketiminde kullanıldığı bilinmektedir.

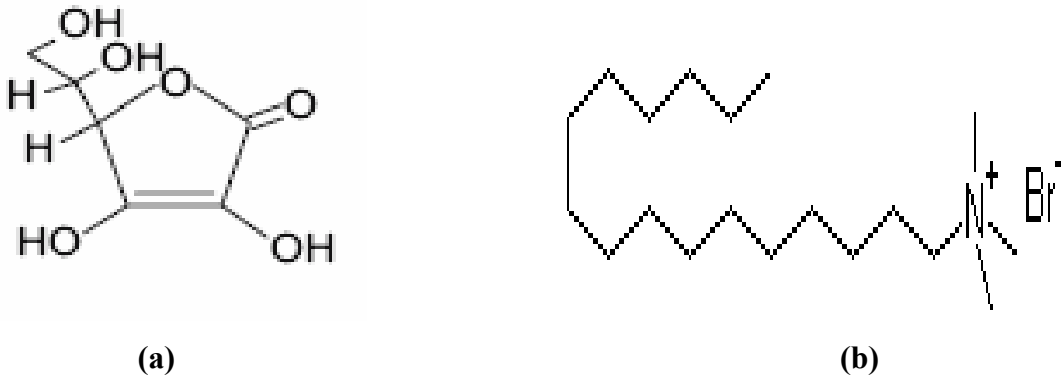
Özetle bakırın takriben % 80'inin elektrik/(elektronik) sektöründe, kalan % 20'sinin ise makine, mobilya, inşaat ve makine sektörlerinde kullanıldığı söylenebilir [33].

Mikron ya da mikron altı ölçekteki partiküllerden ibaret bakır tozları ise, çok tabakalı seramik kapasitörlerde (MLCC) tabakalar arasında kullanılan iletken elektrot materyali olarak kullanılmaya başlanmıştır. Nano ölçekteki bakır partikülleri ise termal iletkenlikte, yağlamada (gresleme), nano akışkanlarda ve katalizlemede potansiyel uygulamalara sahiptir [34,35].

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Reaktifler

Bakır numunelerinin sentezinde analitik saflıkta bakır sülfat penta hidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Merck), L(+)- askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (Carlo Erba), setil trimetil amonyum bromür ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) (Aldrich), etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Askorbik Asit ve Setil trimetil amonyum bromürün açık formülleri Şekil 3.1’de verilmektedir.

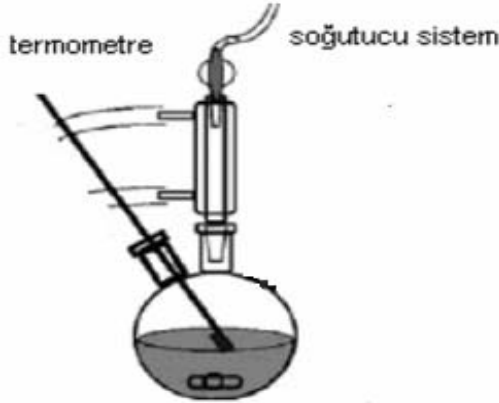


Şekil 3.1. Sentezde kullanılan a) askorbik asit ve b) Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)

3.2. Bakır Nanopartiküllerinin Sentezi

Numunelerinin sentezinde iki boyunlu yuvarlak dipli 250 mL’lik balon, yağ banyosu, termometre, soğutucu ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.2’de verilmiştir. Söz konusu düzenekte kimyasal reaksiyon, 85°C sıcaklıkta ve 0,5 –2,5 saatlik sürelerde gerçekleştirilmiştir. Önce 100 mL deiyonize edilmiş saf su içeren iki boyunlu balon içerisine belli miktarlarda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CTAB ve askorbik asit (AA) katı halde eklendi. Manyetik karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılan bu çözeltinin pH’ sı NaOH ile ayarlandı. Son olarak bütün karışım 85°C sıcaklıkta karıştırıldı. Reaksiyon sonunda Cu^{+2} iyonları indirgenerek koyu-açık ton arasında

kırmızı renkli elementel bakıra dönüşmektedir. Daha sonra elde edilen bakır süspansiyon halinde içeren karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Oluşan bakır numuneleri önce destile su daha sonra da etil alkolle yıkanarak safsızlıklar giderildi. Daha sonra yıkanan karışım santrifüj edildi. Yıkayıp temizlenen bakır numuneleri vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 3.2. Deney düzeneği.

Değişik boyutta ve morfolojide bakır numuneleri elde edebilmek için deneysel çalışmalarda $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, askorbik asit (AA), CTAB ve NaOH miktarları ve reaksiyon süreleri değiştirilmiştir. Deneysel şartlar ve elde edilen numunelerin morfolojileri Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1 Deneysel parametreler ve numunelerin morfolojileri

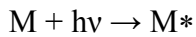
Numune	AA (M)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M)	CTAB (M)	pH	Süre (saat)	Tozların morfolojisi
S1	0,110	0,030	-----	3,0	0,5	Düzensiz partiküller
S2	0,110	0,030	0,060	3,0	0,5	Çok köşeli partiküller
S3	0,110	0,030	0,030	3,0	0,5	Küresel partiküller
S4	0,110	0,030	0,090	3,0	0,5	Küresel partiküller
S5	0,110	0,030	0,090	4,0	0,5	Çok köşeli partiküller
S6	0,110	0,030	0,090	5,5	0,5	Küresel partiküller
S7	0,110	0,030	0,090	6,5	0,5	Küresel partiküller
S8	0,110	0,010	0,030	6,5	0,5	Nanopartiküller
S9	0,110	0,010	-----	6,5	2,5	Partiküller ve çubuklar
S10	0,110	0,010	0,030	6,5	1,5	Partiküller ve nanoteller
S11	0,110	0,010	0,030	6,5	2,0	Partiküller ve nanoteller
S12	0,110	0,010	0,030	6,5	2,5	Nanoteller

3.3. Bakır Numunelerinin Karakterizasyonu

Bakır numunelerin karakterizasyon ölçümleri farklı tekniklerle yapıldı. Öncelikle numunelerin morfolojileri JEOL JSM-6060 LV markalı taramalı elektron mikroskopisinde incelenmiştir. Ayrıca SEM'e bağlı halde bulunan Elektron Dağılım Spektroskopisi (EDX) ile bakır numunelerinin kimyasal kompozisyonu belirlendi. RIGAKU D max 2200 marka ve model x-ışını kırınım cihazıyla numunelerin kristal yapısı incelendi. SHIMADZU UV-2401 marka bir UV-görünür bölge spektrometre ile nanopartikül kolloitlerinin absorpsiyonları ölçüldü.

3.3.1. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Buradan hareket edilerek, absorpsiyon piklerinin dalga boyları, incelenen türlerdeki bağların tipleriyle ilişkilendirilebilir. Moleküler bir M türünün ultraviyole veya görünür ışını absorplaması iki basamakta cereyan eden bir olaydır. Bunlardan ilki, o türün aşağıda gösterildiği şekilde elektronik uyarılmasıyla ilgilidir.



M ile $h\nu$ fotonu arasındaki reaksiyon ürünü, elektronik olarak uyarılmış M^* ile gösterilen türdür. Uyarılmış türlerin ömürleri kısa olup ($10^{-8} / 10^{-9}$ s) çeşitli durulma süreçleriyle başka türlere dönüşürler. En yaygın durulma tipi uyarılma enerjisinin ısıya dönüştüğü durumdur [36].

3.3.2. X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal

düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir.

XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır (Şekil 3.3).

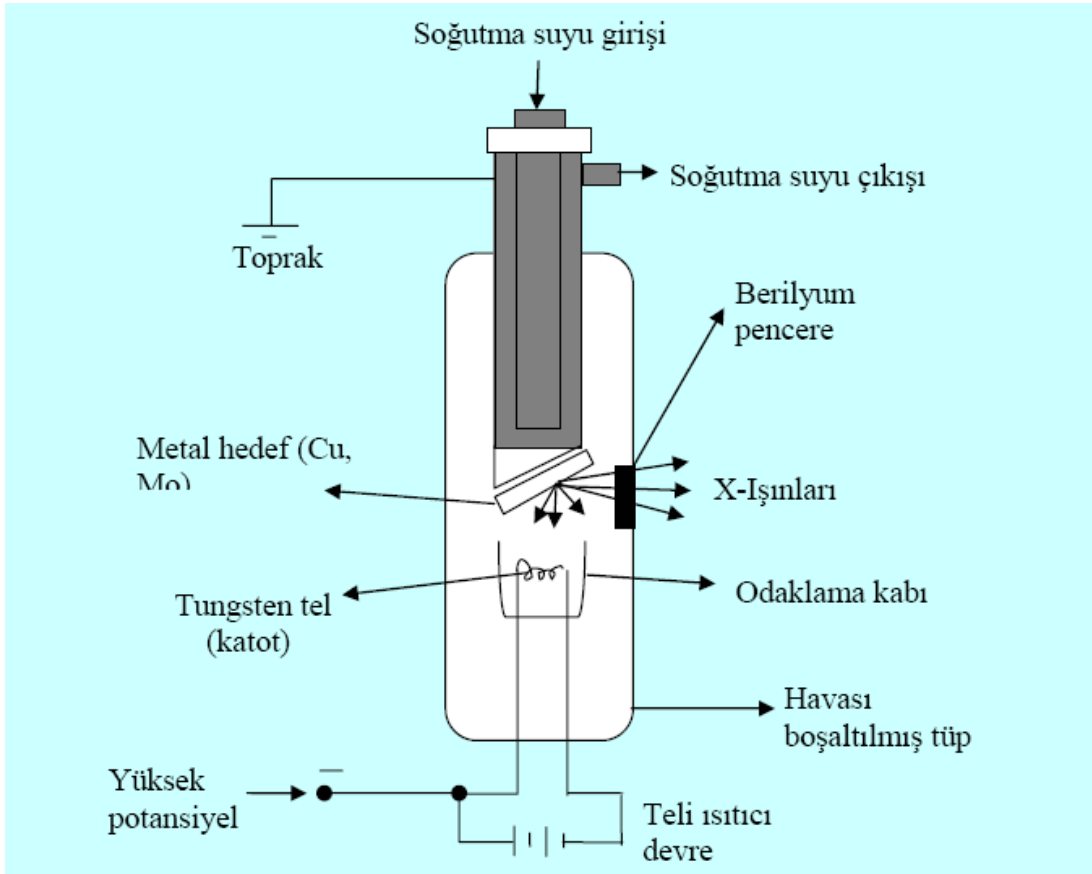
Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anota (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anotun elektron kabuklarına girerler [37]. Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybindan dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise x-ışınının dalga boyudur.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen x-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (şekil 3.4). X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen x-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen x-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorft) bir kristal düzlemine gelen x-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü, kristal düzlemlerinden

yansıyan x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.



Şekil 3.3. Bir X-ışını tüpü

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ) tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan x-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; x-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir x-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, x-ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir.

Kırınımın meydana gelişi şekil 3.4.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların dedektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de şekil 3.4'daki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında xışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar şekil 3.4.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\theta = \frac{MB}{d} = \frac{BN}{d}$$

$$MB = BN = d \sin\theta$$

şeklinde yazılır.

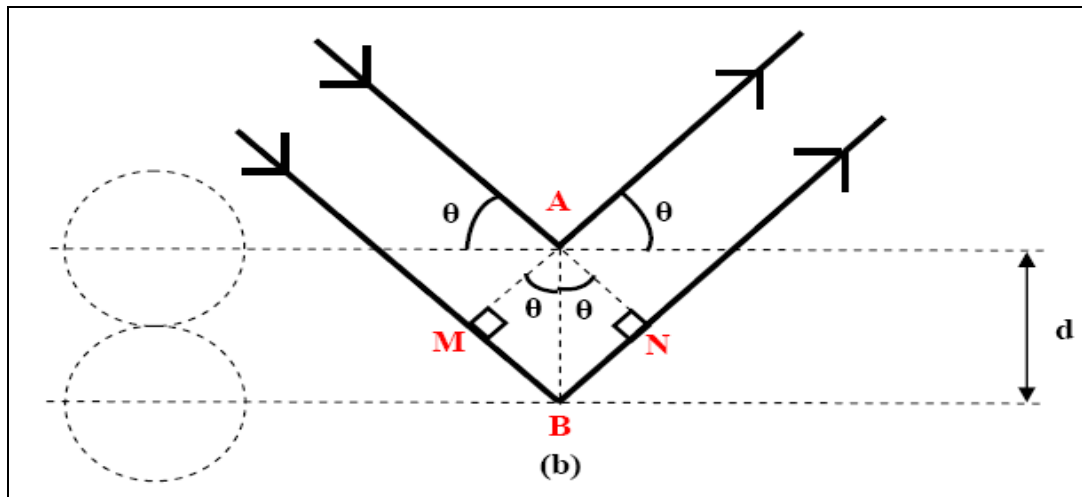
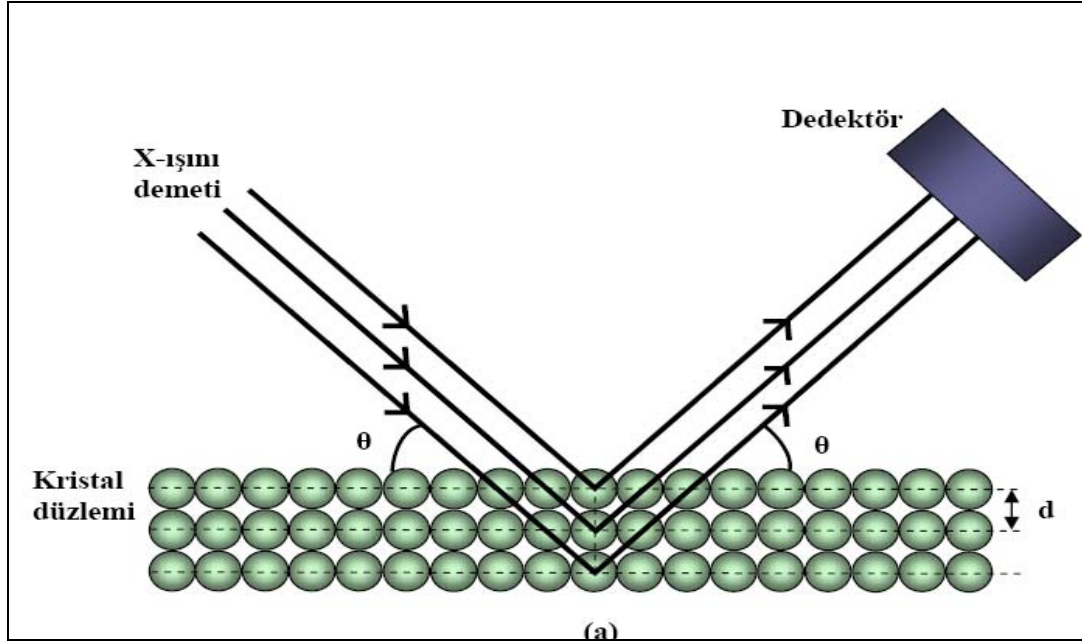
Buradan, x-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\theta$$

olarak bulunur. Kırınımın gerçekleşmesi için bu yol farkının λ veya λ 'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Bu nedenle;

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan x-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı x-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder [36].

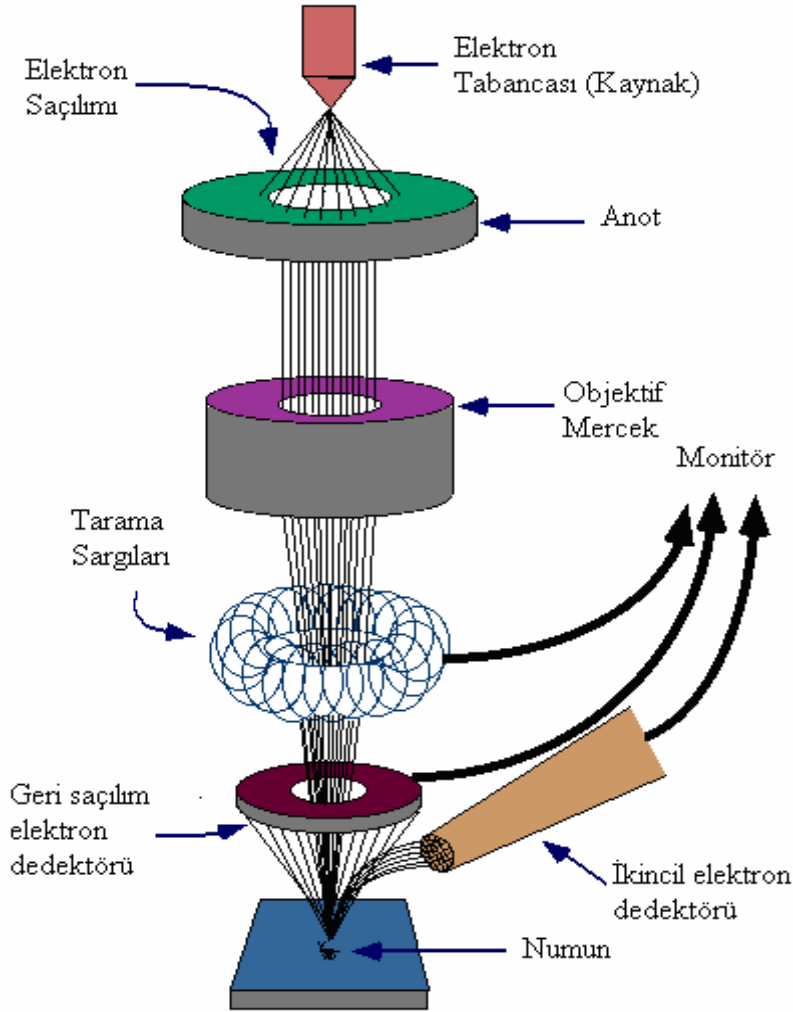


Şekil 3.4. (a) Bir kristal düzleminde x-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında x-ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

3.3.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopunda (SEM-scanning electron microscop) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot

ışınları tütünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (şekil 3.5).



Şekil 3.5. SEM' in şematik yapısı [38]

Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser mercekleri, demeti numune üzerine odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatürler ve elektron demetinin numune üzerini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromagnetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya

numune üzerine odaklanmaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [39].

3.3.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDX)

EDX tekniği ile yüzeydeki komponentlerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılmaktadır. Ancak bu teknik taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile kombine haldedir. Taramalı elektron mikroskopu tekniğinde elektron demeti kullanılır. Buna göre SEM'de, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Tarama neticesinde yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroprob analizde kullanılan X-ışını emisyonudur. EDX ise elektron bombardımanına maruz bırakılan katı numunenin verdiği X-ışını emisyonunu ölçer. Yüzeydeki türlere göre söz konusu X-ışını emisyonunun enerjisi ya da dalga boyu farklılık gösterir [36].

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kimyasal indirgenme metodu ile bakır metalinin sentez kademeleri; metal iyon kaynağının çözünmesi, çözünmüş türlerin indirgenmesi, çekirdekleşme (nükleasyon) ve büyüme gibi basamaklardan oluşmaktadır [40]. 85⁰C sıcaklıktaki sulu CTAB ve askorbik asit içerisinde CuSO₄.5H₂O'in indirgenmesi sonucu elementel bakır atomları oluşmakta ve bunlar da kısa ve uzun reaksiyon sürelerinde büyüyerek sırasıyla nanopartikülleri ve nanotelleri oluşturmaktadır.

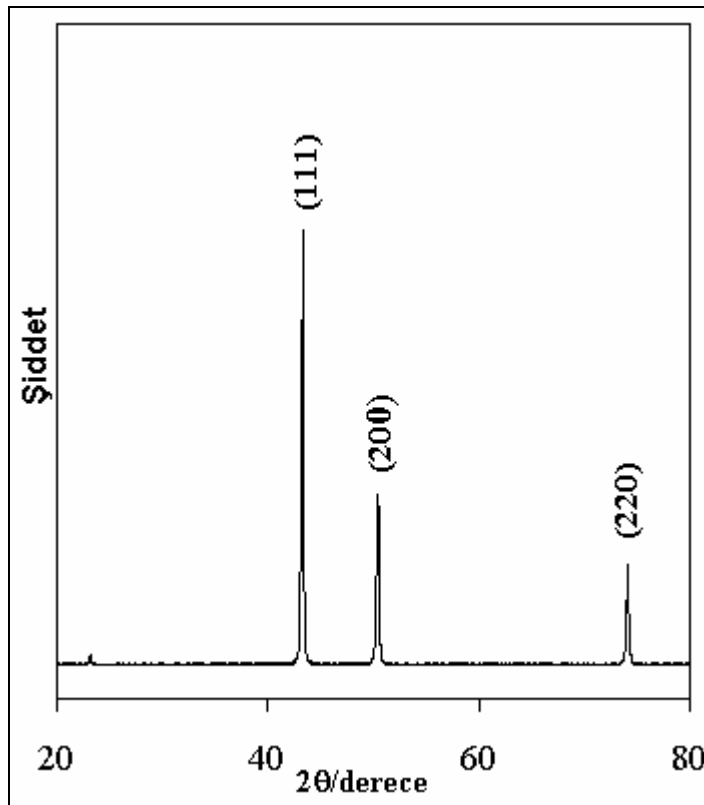
Bakır nano yapılarının sentezinde indirgen olarak hidrazin hidrat, etilen glikol ve sodyum bor hidrür sıkça kullanılmıştır [12,41,42]. Fakat kullanılan indirgenlerin birçoğu çevresel kirliliğe sebep olmaktadır [43]. Kararlı ve monodispers bakır nano yapılarının sentezi oluşan bakırın oksitlenmeye meyilli olması sebebiyle kısmen zor olmaktadır [44]. Bakırın oksidasyonunu en aza indirmek için genellikle birçok çalışmada proseslerin bir inert gaz atmosferinde yapıldığı görülmektedir. [41,45]. Ayrıca sentez esnasında oluşan partiküllerin bir araya gelmeleri oldukça kolay olmaktadır. Partiküllerin bir araya gelmelerini engelleyip kararlı nanopartiküller ya da nanoteller sentezlemek için birçok çalışmada polimer, sürfaktant veya koordine ligand gibi düzenleyiciler kullanılmıştır [46].

Söz konusu tez kapsamında, bakır nano yapılarının sulu çözeltilerden kimyasal indirgenme yöntemiyle sentezi hedeflendi. Bu amaçla bakır kaynağı olarak CuSO₄.5H₂O, indirgen reaktif olarak askorbik asit (AA) ve sürfaktant olarak ise CTAB kullanıldı. Kullanılan reaktifler çevresel kirlenici değildir. Bakır nanopartiküllerinin ve nanotellerinin CTAB ve zayıf bir indirgen olan AA içeren sulu çözeltilerden sentezi literatürde mevcut değildir. Çalışmada AA, hem bakır iyonlarının indirgenmesinde, hem de elde edilen elementel bakırın oksidasyonunun engellenmesinde kullanıldı. Böylece herhangi bir inert gaz atmosferi kullanılmamış oldu. Sentez CTAB varlığında yapılarak oluşan partiküllerin aglomerasyonu

engellendi. Sürfaktantın bu etkisi, paralel denemelerle yani CTAB ihtiva etmeyen ortamlarda yapılan sentezlerle kıyaslandı. Bazı deneysel parametrelerin partikül boyutuna ve morfolojisine yapabileceği etkileri incelendi.

4.1. Bakır Nanopartiküllerinin Kristal Yapısı ve Kimyasal Kompozisyonu

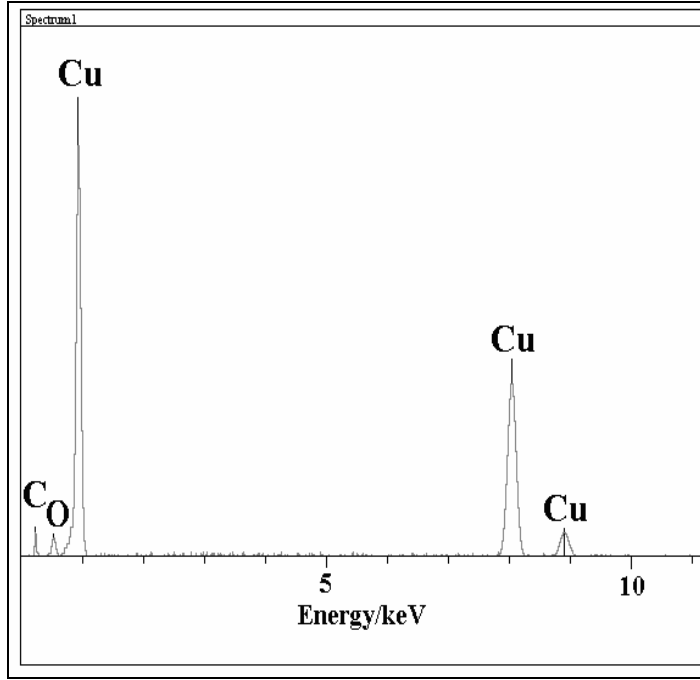
Bakır nanopartiküllerinin (S8) XRD grafiği Şekil 4.1’de gösterilmektedir. Şekildeki kırınım piklerinin tamamı saf yüzey merkezli kübik bakıra aittir (JCPDS kart no.: 85-1326). Herhangi bir oksit ya da safsızlık piki olmayışı elde edilen numunenin saflığını göstermektedir.



Şekil 4.1. S8 numunesinin XRD grafiği

S8 numunesinin kimyasal kompozisyonu ise enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) ile belirlendi. Buna göre numunenin EDX spektrumu Şekil 4.2’de verilmektedir. Spektrumda, bakır atomlarından gelen kuvvetli sinyallerin yanı sıra karbon (C) ve oksijen (O) atomlarından kaynaklanan zayıf sinyallerde görülmektedir.

Ancak O atomundan kaynaklanacak herhangi bir oksitli bileşimin XRD ile tespit edilemeyecek düzeyde düşük olduğu açıktır. Bu sonuçlara göre elde edilen bakır nanopartiküllerinin saf olduğu açıkça görülmektedir.



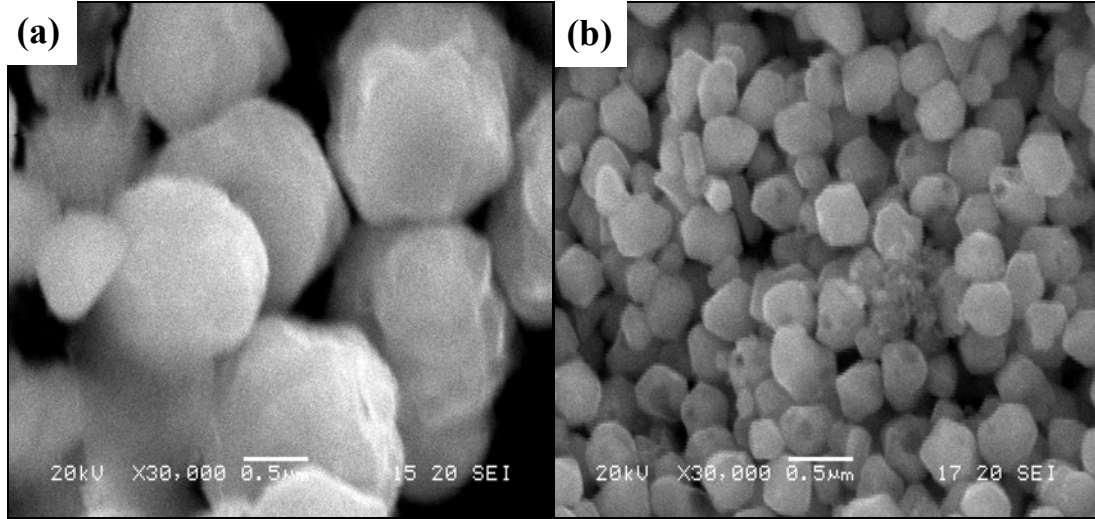
Şekil 4.2. Bakır nanopartiküllerinin (S8) EDX spektrumu

4.2. Bakır Numunelerinin Morfolojisi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile [CTAB], [CuSO₄.5H₂O], pH ve reaksiyon süresinin sentezlenen bakır numunelerinin morfolojilerine etkileri incelenildi.

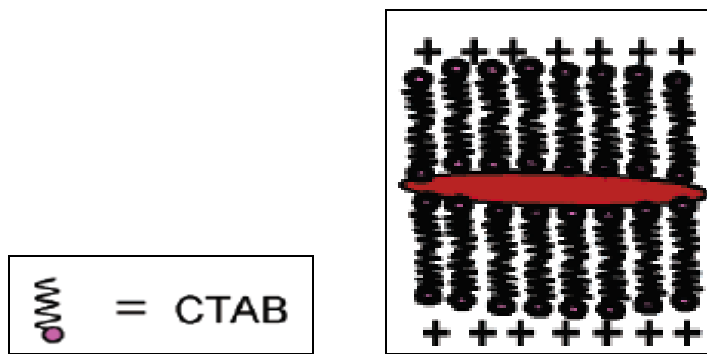
4.2.1. CTAB'nin rolü

Şekil 4.3.a'da CTAB kullanılmadan elde edilen her biri yaklaşık 1,5 µm çapındaki partiküller görülmektedir. Şekil 4.3.b'de ise CTAB varlığında elde edilen her biri yaklaşık 0,4 µm çapındaki çok köşeli partiküller görülmektedir. Her iki numunenin sentezinde [CTAB] dışındaki bütün deneysel parametreler ([AA], [CuSO₄.5H₂O], pH ve reaksiyon süresi) sabit tutulmuştur. Görüldüğü gibi CTAB oluşan partiküllerin aglomerasyonunu engellemiş ve ürünün partikül boyutunu azaltmıştır.



Şekil 4.3. Farklı $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]/[\text{CTAB}]$ oranlarında elde edilen bakır numunelerin SEM görüntüsü: a) 1/0 ve b) 1/2.

Katyonik bir surfaktant olarak CTAB, suda CTA^+ ve Br^- iyonlarına ayrılarak çözünür. Dolayısıyla reaksiyon başlangıcında ortamda bulunan Cu^{2+} iyonları CTAB miselleri üzerine adsorbe olamazlar. Ancak reaksiyon sonunda oluşan elementel bakır (Cu^0), çift tabakalı CTAB molekülleri tarafından kaplanacaktır (Şekil-4.4). Bu durum, sulu çözeltide Cu^0 yüzeyinin negatif yük ile yüklenmesinden kaynaklanmaktadır [47].

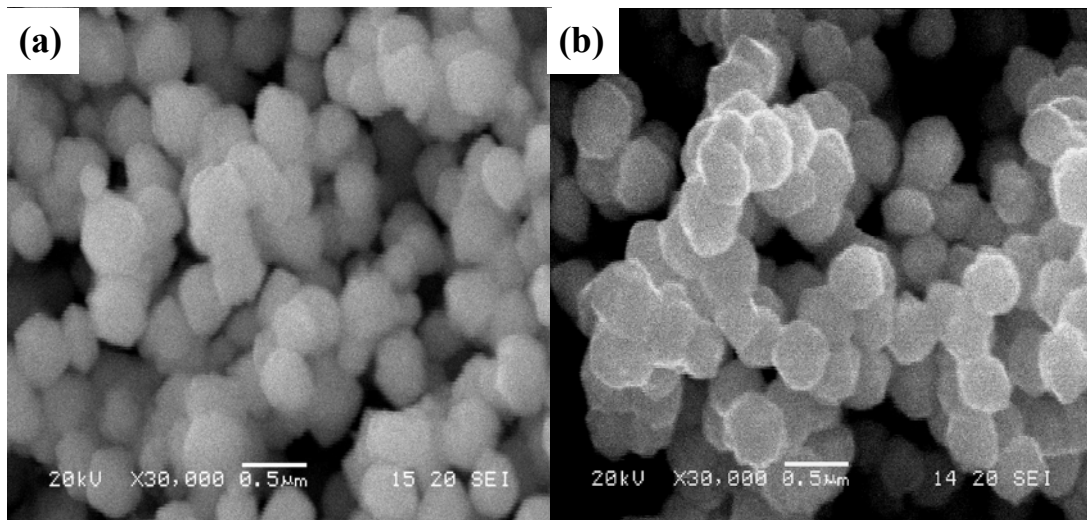


Şekil 4.4. Bakır partiküllerinin CTAB molekülünün çift tabakalı yapısı tarafından sarılması [48].

Aslında bakırın agregasyon büyümelerinde CTAB molekülünün tam olarak rolü hala belli olmamasına rağmen iki önemli konuda rol oynadığına inanılmaktadır. Bunlardan ilki, bakırın üç boyutlu yüzeylerinin üzerine CTAB moleküllerinin

adsorplanması ile kristal yüzeyi ve çevreleyen çözelti arasındaki ara yüzey gerilimini azaltmasıdır. Bunun sonucunda nano boyutta partiküller ya da teller elde edilir. Diğeri ise nano yapıların karmakarışık birleşmesini engellemesidir [49].

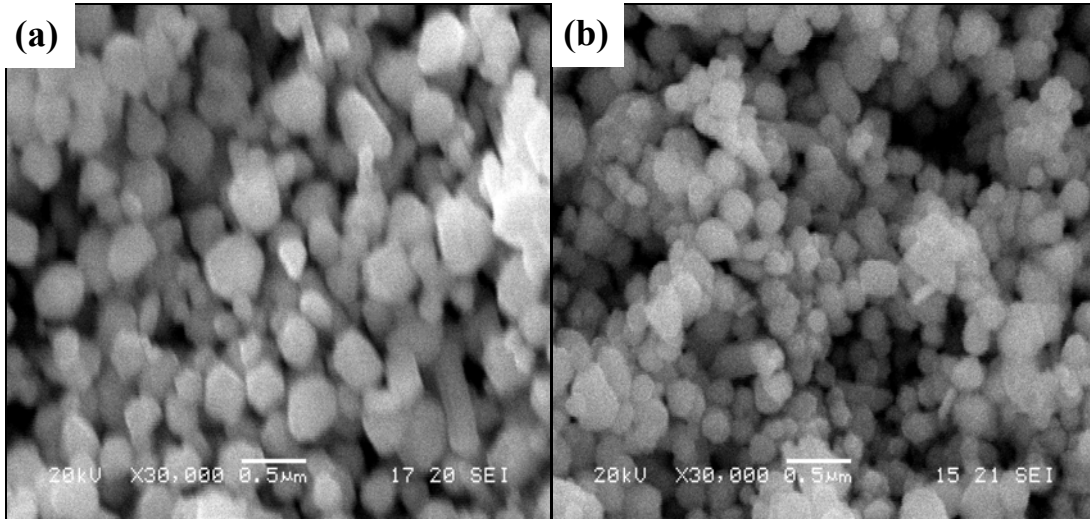
Paralel iki çalışmada farklı CTAB konsantrasyonlarında sentez yapılarak, [CTAB]'nin partikül boyutuna etkisi incelendi. Şekil 4.5'de farklı [CuSO₄.5H₂O]/[CTAB] oranlarında elde edilen bakır partiküllerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi yüksek CTAB ya da düşük CTAB konsantrasyonlarında elde edilen numunelerin partikül büyüklüğü neredeyse hiç değişmemiştir. Sulu çözeltilerde CTAB'nin kritik misel konsantrasyonunun 0,94 mM olduğu göz önüne alınırsa proste CTAB'nin reaksiyonda misel yerine çift tabakalı yapısının oluşan partikülleri sardığı açıktır [47].



Şekil-4.5. Farklı [CuSO₄.5H₂O]/[CTAB] oranlarında elde edilen bakır numunelerin SEM görüntüsü: a) 1/1 ve b) 1/3.

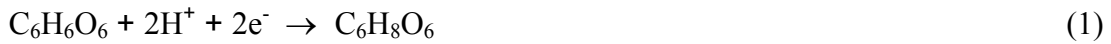
4.2.2. pH'nın etkisi

pH, bakır partiküllerinin boyutunda önemli bir etkiye sahiptir. Askorbik asidin indirgeme etkisinin artan pH ile arttığı bilinmektedir [50,51]. pH 4,0'da hazırlanan S5 numunesi ve pH 5,5'de hazırlanan S6 numunesinin Şekil 4.6'da ve b'de SEM görüntüleri verilmektedir. Söz konusu numunelerin sentezinde pH'ları dışındaki diğer deneysel parametreleri aynıdır. Görüldüğü gibi artan pH ile birlikte partikül boyutu azalmıştır.



Şekil 4.6. pH'sı 4,0 (a) ve pH'sı 5,5 (b) olan çözeltilerde sentezlenen bakır numunelerinin SEM görüntüleri.

Askorbik asidin indirgeme gücünün pH ile ilişkisi Nernst eşitliği ile açıklanabilir. Askorbik asit aşağıdaki reaksiyonda olduğu gibi okside olmaktadır:

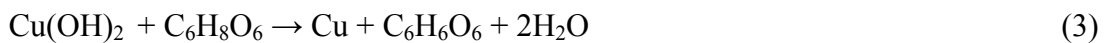


Söz konusu reaksiyon için Nernst eşitliği aşağıdaki gibi yazılıp, düzenlenebilir:

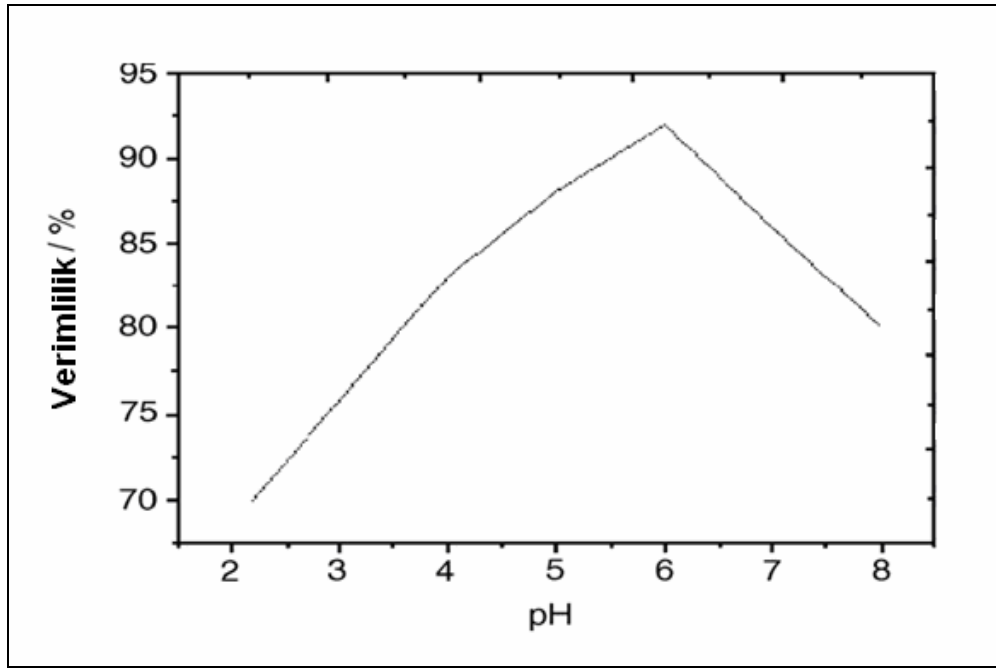
$$E = E^0 + (0,059 / 2) \cdot \log[\text{H}^+]^2$$

$$E = E^0 - 0.059 \cdot \text{pH}$$

Bu eşitliğe göre artan pH ile birlikte askorbik asidin yarı hücre potansiyeli başlangıçtaki değerine (E^0) göre daha negatif değerlere kayar. Bunun sonucunda ise indirgenmesi gereken türün (Cu^{2+} gibi) yarı hücre potansiyeli ile askorbik asidin yarı hücre potansiyelleri arasındaki fark (ΔE), düşük pH'lardakine göre daha pozitif değerlere ulaşır. Böylece indirgenme düşük pH'lara göre daha kolay ya da hızlı olur. Ancak artan pH ile birlikte proses aşağıda verildiği gibi iki reaksiyon basamağında gerçekleşmektedir.



Buna göre Cu^{+2} iyonu, NaOH ilavesi ile birlikte $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 'ye dönüşür. Daha sonra $\text{Cu}(\text{OH})_2$ askorbik asit tarafından elementel bakıra indirgenir. Yapılan çalışmalar söz konusu reaksiyonun pH 6,5'lardan daha büyük pH'larda yapıldığında elementel bakır veriminin önemli ölçüde düşürdüğünü göstermiştir. Bu sebeple daha yüksek pH'larda yapılacak çalışmanın ekonomik olamayacağı göz önüne alınıp vazgeçilmiştir. Literatürde yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar alınmıştır (Şekil 4.7).

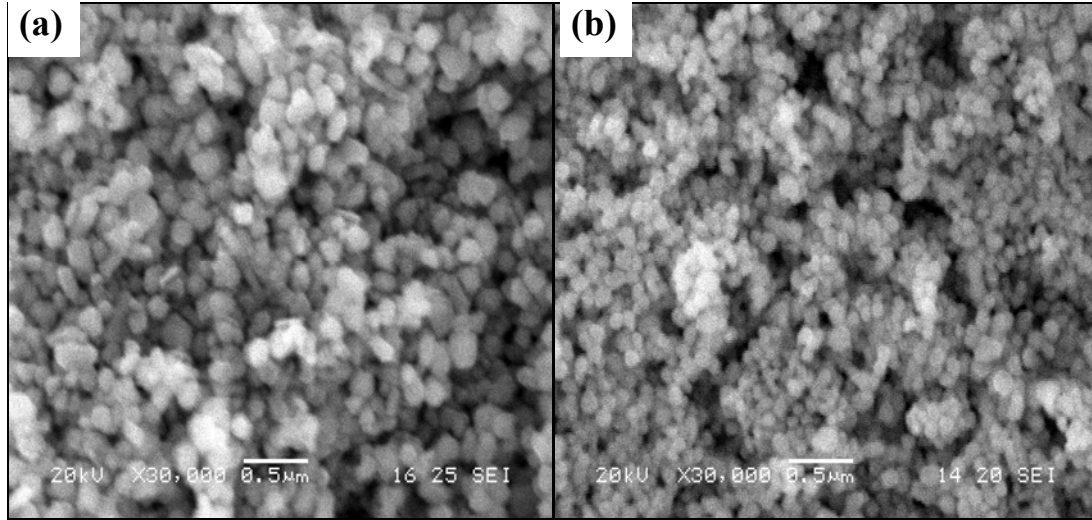


Şekil 4.7. Verimliliğin pH değeri üzerindeki etkisi [52]

4.2.3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonunun etkisi

Partikül boyutuna etkisi incelen bir diğer parametre ise $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu oldu. Bu etki aslında indirgen (AA) ile yükseltgenin ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) miktarları ya da molariteleri arasındaki orandan kaynaklanmaktadır. Şekil-4.8 a ve b'deki SEM fotoğrafları sırasıyla S7 ve S8 numunelerine aittir. S7 numunesi için $[\text{AA}]/[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ oranı 11/3 ve S8 numunesi için ise 11/1 olarak alındı. Her iki numune de verimin en yüksek olabileceği pH 6,5'de sentezlendi. Görüldüğü gibi artan $[\text{AA}]/[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ oranıyla birlikte partikül büyüklüğü azalmıştır. Sonuçta

ortalama 80 -90 nm büyüklüğe sahip bakır nanopartikülleri elde edilmiştir (Şekil 4.8b).

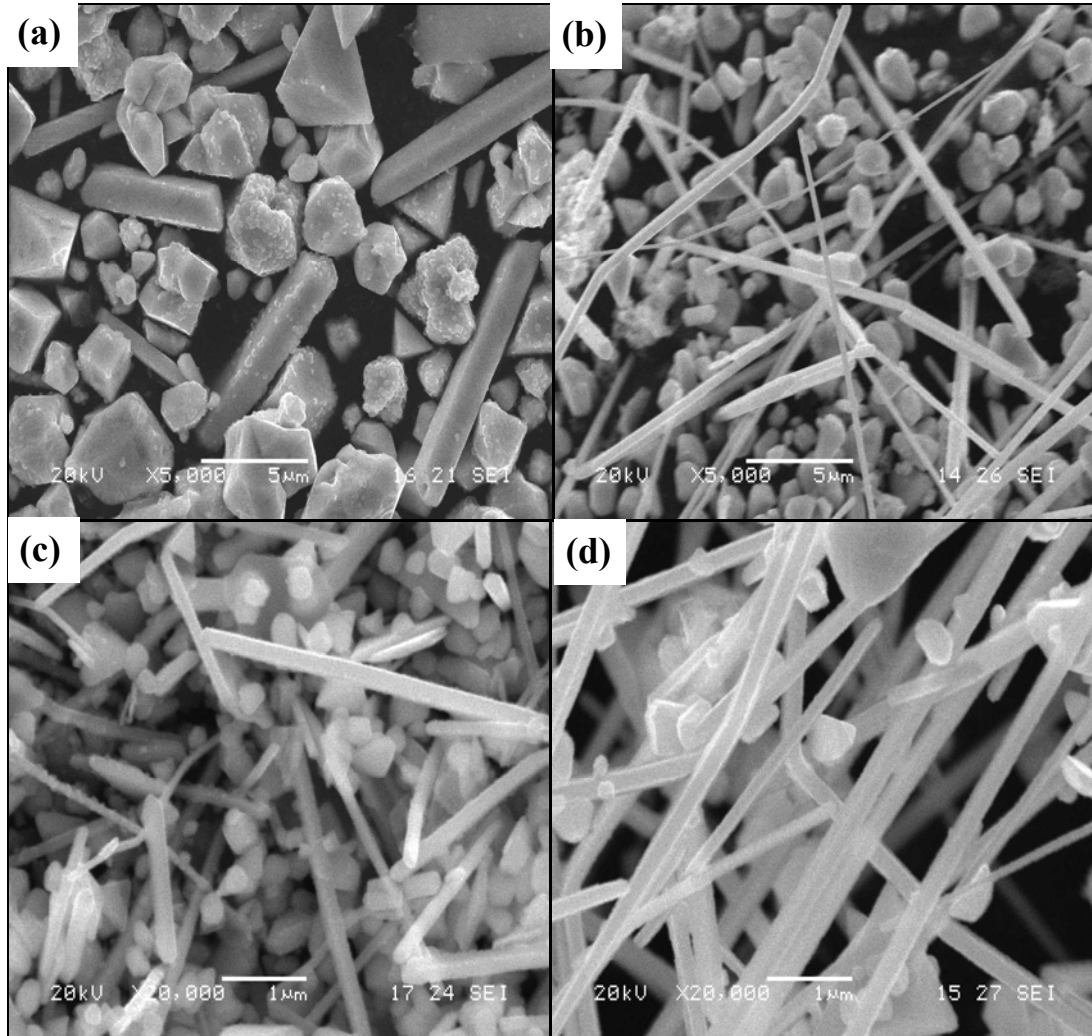


Şekil-4.8. Farklı [AA]/[CuSO₄.5H₂O] oranlarında elde edilen bakır numunelerin SEM görüntüleri: a) 11/3 ve b) 11/1.

Görüntülere göre aynı miktarda AA içeren çözeltilerde CuSO₄.5H₂O konsantrasyonu azaltıldığında partikül büyüklüğü de azalmaktadır. Bu şartlar altında, yüksek CuSO₄.5H₂O konsantrasyonu içeren çözeltinin aksine indirgenecek Cu²⁺ miktarı daha az ya da indirgen reaktif (AA) miktarı daha fazla olacağına göre diğer ortama göre daha çok sayıda elementel bakır çekirdeği oluşacak ve bunlar da nispeten daha küçük partikülleri yani nanopartikülleri meydana getireceklerdir. Alınan bu sonuç literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumaktadır [53,54,55].

4.2.4. Reaksiyon süresinin etkisi

Numunelerin morfolojilerine reaksiyon süresinin de etkisi incelendi. Şekil-4.9'da değişik reaksiyon süreleri sonunda elde edilen numunelerin SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil-4.9 b, c ve d'deki görüntüler, CTAB varlığında sırasıyla 1,5, 2,0 ve 2,5 saatlik sürelerde elde edilmiş numunelere aittir. Paralel bir çalışma da ise CTAB kullanılmaksızın 2,5 saatlik reaksiyon yapıldı (Şekil 4.9 a). Öncelikle görüntüler artan süre ile numunelerin partikül yapısından çubuk, tel ya da nanotele dönüştüğünü açıkça göstermektedir.

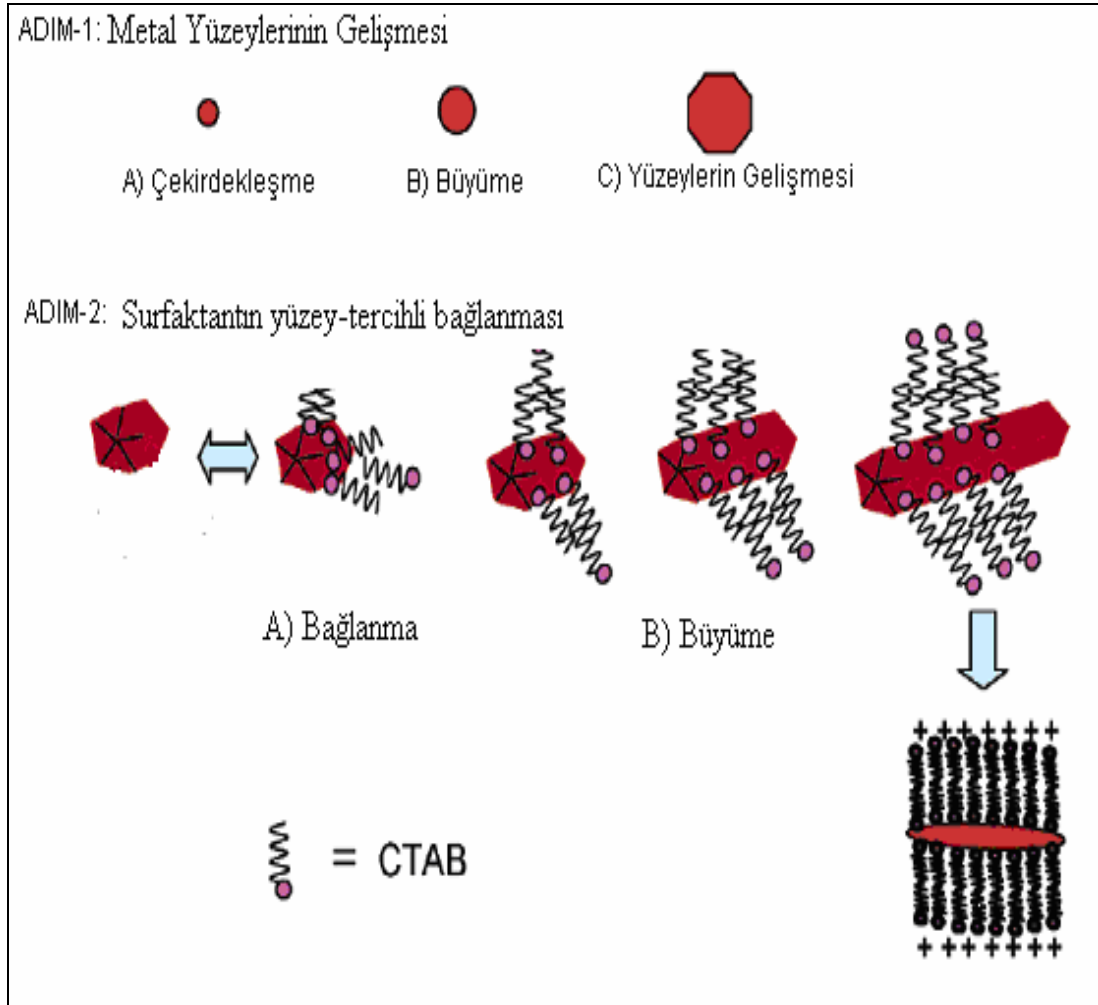


Şekil-4.9. Farklı sürelerdeki sentezler sonunda elde edilmiş bakır çubukların ve nanotellerin SEM görüntüleri: a) 2,5 saat (CTAB'siz), b) 1,5 saat, c) 2 saat ve d) 2,5 saat.

Süre arttıkça farklılaşan morfoloji Ostwald olgunlaşması ile açıklanabilir [56]. Buna göre belli bir sıcaklıktaki reaksiyona partikül oluşumu gerçekleştikten sonra da devam edilirse partiküllerin bazıları çözelti içerisinde çözünür ve yavaşça nispeten daha büyük kristaller üzerinde toplanmaya ya da kristallenmeye başlar. Uzatılan süre sonunda daha da büyüyen kristallere başka atomların da eklenmesiyle nanoteller oluşur. Ancak bu reaksiyon CTAB içermeyen ortamda yapılırsa nanotel yerine daha büyük çubuğumsu yapılar elde edilmesi kaçınılmazdır. Sürenin morfoloji üzerine yapmış olduğu bu etki literatürdeki çalışmalarla uyum halindedir [57,58].

Ancak görüldüğü gibi CTAB içermeyen ortamda da yapı partikül formundan çubuğumsu forma gitmiştir. Çünkü AA zayıf bir indirgendir ve büyük ihtimalle elementel bakır partiküllerin oluştuğu anda dahi indirgenmeyi bekleyen hala belli bir miktar Cu^{2+} iyonları çözeltide bulunmaktadır. Devam eden reaksiyonla birlikte kalan iyonların da indirgenmesiyle oluşan yeni elementel bakır atomları önceden oluşan büyük partiküllerin yüzeylerine eklenerek mikron boyutunda çubuğumsu yapıları teşkil ederler. Ancak dikkat edilirse CTAB yokluğunda çubukların dışında farklı büyüklük ve morfolojide partiküller de oluşmuştur. Bu durum AA'nın tek başına hem nano boyutta partikül ve tel üretmeye yeterli olmadığını hem de homojen ürün elde etmeye elverişli olmadığını göstermektedir.

CTAB'nin, oluşan partikülleri çift tabakalı molekülleriyle sardığı önceki kısımlarda ifade edilmişti. CTAB'nin artan süreyle nanopartiküllerin nanotellere dönüşümünde nasıl bir rol oynadığı önemlidir. Eğer çift tabakalı CTAB molekülleri oluşan elementel bakır partiküllerinin etrafını sardığıysa devam eden süreyle partikül formu değişmemesi yani Ostwald olgunlaşması prosesinin gerçekleşmemesi gerekirdi. Bu durum C.J. Murphy ve grubunun önerdiği nanotellerin oluşma ve büyüme mekanizması ile açıklanabilir [48]. Bu mekanizmaya göre CTAB molekülleri henüz oluşmuş olan partiküllerin bütün yüzeyini kaplamaz (Şekil 4.10). Bir başka deyişle sadece uzun eksenli kristal yüzeyleri CTAB tarafından bloke edildiği için ilerleyen süreyle birlikte partikülün büyümesi kısa eksenli kristal yüzeylerinde olur. Bu büyüme yapının nanopartikül formundan nanotel haline dönmesine yol açar.

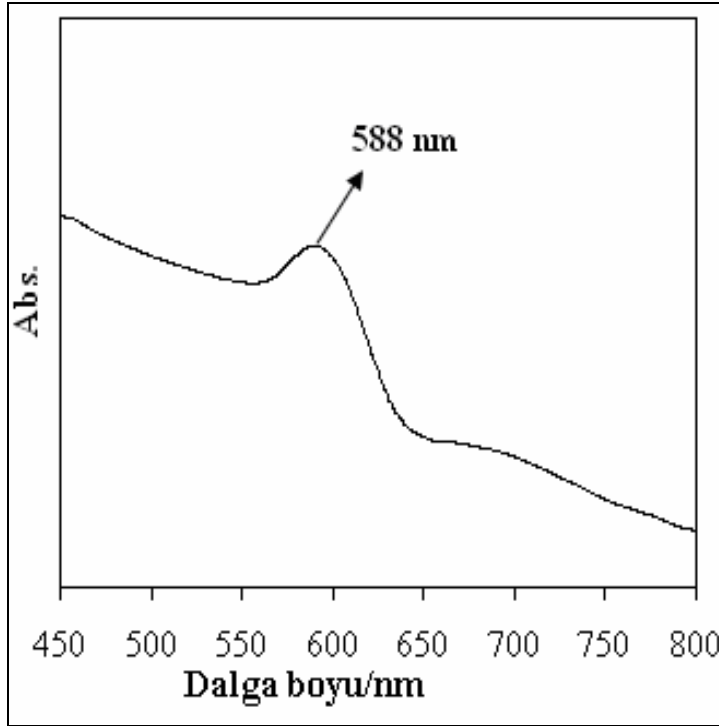


Şekil 4.10. Nanoçubukların veya nanotellerin CTAB varlığında oluşum mekanizması [48].

4.3. Optik Özellikler

Önceki kısımlarda değinildiği üzere gümüş, altın veya bakır gibi metal nanopartikül kolloitlerinin absorpsiyonu onlardan daha büyük kolloitlerinin absorpsiyonuna göre farklılık gösterir. Yığın haldeki yani daha büyük haldeki elementel bakır kolloitlerinin karakteristik absorpsiyon bandı 600 nm'dedir. Buna göre nanopartikül düzeyindeki bakır kolloitlerinin bu değerden daha düşük dalga boylarında absorpsiyon vermesi beklenir. Başka bir deyişle elde edilen nanopartiküllerin boyutu SEM ile görülen boyutta (80-90 nm) ya da daha küçük boyuttaysa spektrumun daha yüksek enerjili bölgesinde absorpsiyon vermesi gerekir. Bu amaçla bakır nanopartikül kolloitlerinin (S8) etil alkol içerisinde UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 4.11).

Görüldüğü gibi numune 588 nm’de absorpsiyon vermiştir. Söz konusu dalga boyu değeri literatürdeki bakır nanopartikülleri için deneysel olarak belirlenmiş olan dalga boyu değeri ile örtüşmektedir [59]. Ayrıca oksitlenmeden kaynaklanan ve 800 nm’de olması beklenen karakteristik oksit bandının spektrumda görülmeysi ise numunenin oldukça saf olduğunu göstermektedir [12].



Şekil 4.11. Bakır nanopartiküllerinin (S8) UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Elde edilen sonuçlara göre düşük $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu ve yüksek pH’ya sahip CTAB içeren AA çözeltileri oldukça kısa sürelerde (0,5 saat gibi) 85°C ’de reaksiyona maruz bırakılırlarsa 100 nm’den küçük bakır partikülleri elde edilebilir. Söz konusu partiküllerin nano boyutta olduğu hem SEM hem de UV-görünür bölge spektroskopisi teknikleriyle kanıtlanmıştır. Ayrıca aynı şartlara sahip çözeltiler eğer daha uzun sürelerde (2,5 saat gibi) reaksiyona maruz bırakılırlarsa nanopartiküller yerine nanoteller elde edilebilir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Literatürde askorbik asitin yanında CTAB dışındaki başka düzenleyicilerin kullanıldığı bakır nanomateryallerinin sentezine dair az sayıda çalışmalar mevcuttur. Ancak bu çalışmalarda ya sadece nanopartikül sentezi ya da sadece nanotel sentezi gerçekleştirilmesi dikkate değer bir durumdur. Yani askorbik asitin kullanıldığı ortamlarda hem nanopartikül hem de nanotel sentezinin bir arada gerçekleştirildiği herhangi bir çalışma mevcut değildir. Ayrıca bakır nanomateryallerinin sentezinde bugüne kadar askorbik asidin yanında henüz düzenleyici olarak CTAB kullanılmamıştır. Yine bakır nanotellerinin sentezinde askorbik asit varlığında henüz düşük sıcaklıklarda sentez yapılmamıştır. Bu sebeplerden dolayı tez kapsamında yapılan çalışmalarda, metalik bakır nanopartikülleri ve nanotelleri $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, askorbik asit ve CTAB içeren sulu çözeltilerden 85°C gibi diğer metotlara göre düşük sayılabilecek bir sıcaklıkta gerçekleştirildi.

Elde edilen sonuçlar, bakır numunelerinin boyutuna ve morfolojisine [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], [AA], pH ve reaksiyon süresi gibi deneysel parametrelerin etki ettiğini göstermiştir. Buna göre düşük $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu ve yüksek pH'ya sahip CTAB içeren AA çözeltileri oldukça kısa sürelerde (0,5 saat gibi) 85°C 'de reaksiyona maruz bırakıldığında partikül büyüklüğü ortalama 80-90 nm olan bakır nanopartikülleri elde edilebilmektedir. Eğer aynı şartlara sahip çözeltiler daha uzun sürelerde (2,5 saat gibi) reaksiyona maruz bırakılırlarsa nanopartiküller yerine nanoteller elde edilmektedir. Bu durum, istenilen boyut ve morfolojiye sahip ürünlerin söz konusu kimyasal indirgenme metodu ile yapılabileceğinin bir göstergesidir.

Bu çalışmada AA yanında ilk kez CTAB gibi bir katyonik surfaktantın kullanımı ile hem nanopartiküller hem de nanoteller elde edilmiştir. CTAB'nin diğer düzenleyicilere göre üstün tarafı oluşan partiküllerin belli yüzeylerini bloke etmesi ve böylece partiküllerin farklı büyümelerini (nanotel gibi) sağlamasıdır.

Benzer çalışmalarda kullanılan reaktiflerle kıyaslandığında bu çalışmada kullanılan reaktiflerin tamamı evre dostudur, diyebiliriz.

Yine benzer çalışmalarla ekonomik yönden kıyaslandığında, çalışmalarda kullanılan AA'nın bir antioksidant olması ve sentez esnasında ilave bir inert gaza ihtiyaç duyulmaması bir avantaj olarak kabul edilebilir.

Yapılan çalışmada elde edilen bakır nanomateryallerinin, benzer yollarla elde edilen maliyeti yüksek olan gümüş ve altın gibi nanomateryallere alternatif teşkil etmesi beklenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://www.nano.org.tr.>, Eylül, 2007.
- [2] MILUNOVICH, S., JOHN, M.A., FAN, Z., “Nanotech Report”, Merrill Lynch Nanotech Index, 2004.
- [3] GÜMÜŞ, B., Nanoteknoloji Nanopartiküller Başkent Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Bölümü Bme-212 Biyomalzeme Projesi,
- [4] http://www.nanoturk.com/NT_tarihi.htm, Eylül, 2007.
- [5] <http://www.forumpaylas.net/nanoteknoloji-arastirma-konusu-t43580.html>, Ekim, 2007
- [6] KOCH, C.C., Nanostructured Materials Processing Properties and Potential Applications Noyes Publications William Andrew Publishing New York 2000
- [7] <http://www.erdogansenturk.com/index-5.html> (Nanoteknoloji), Ekim,2007
- [8] DAĞ, Ö., Kimyasal yöntemlerle nanomalzeme sentezi ve nanoteknoloji, Kimya ve Sanayi, 39, Sayfa numarası:20-22., 2006;
- [9] GOGOTSI, Y. et al., Nature, V. 411, p.283, 2001
- [10] MNYUSIWALLA, A. et al., Nanotechnology, 14, p.92-97, 2004
- [11] MURPHY, C. J., Optical sensing with quantum dots. Anal. Chem., 74, p.520 A., 2002
- [12] LISIECKI, I., BILLOUDET, F, PILENI M. P., J. Phys. Chem., 100, p.4160-4166, 1996
- [13] ŞİŞMAN, İ., ALANYALIOĞLU, M., DEMİR, Ü., J. Phys. Chem. C, 111, p.2670-2674., 2007
- [14] REETZ, M. T.; HELBIG, W., “Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters”, J. Am. Chem. Soc.;116, p.7401-7402., 1994

- [15] CONNOR, O., KOLESNICHENKO, C.J., CARPENTER, V., SANGREGORIO, E., ZHOU, C., KUMBHAR, W., SIMS, A. J., AGNOLI, F., Fabrication and Properties of Magnetic Particles with Nanometer Dimensions, *Synthetic Metals*, 122, p.547-557., 2001
- [16] AGOSTIANO, A., CATALANO, M., CURRI, M.L., DELLA MONICA, M., MANNA, L., VASANELLI, L., "Synthesis and Structure Characterization of CdS Nanoparticles Prepared in a Four-Components "Water-in-oil" Microemulsion", *Micron*, 31, p.253 – 258., 2000
- [17] PETIT, C., JAIN, T.K., BILLOUDET, F., PILENI, M.P., "Oil-in Water Micellar Solution Used to Synthesize CdS Particles", *Langmuir*, 10, p.4446-4450., 1994
- [18] SATO, H., HIRAI, T., KOMASAWA, I., "Mechanism of Formation of Composite CdS-ZnS Ultrafine Particles", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, p.2493-2498., 1995
- [19] TANORI, J., DUXIN, N., PETIT, C., VEILLET, P., PILENI, M.P., "Synthesis of Nanosize Metallic and Alloyed Particles", *Colloid. Polym. Sci.*, 273, p.886-892., 1995
- [20] STATHATOS, E., TSIOURVAS, D., LIANOS, P., "Titanium Dioxide Films Made From Reverse Micelles and Their Use for the Photocatalytic Degradation of Adsorbed Dyes", *A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 149, p.49-56., 1999
- [21] SRIKANTH, E., CARPENTER E.E., SPINU, L., WIGGINS, ZHOU, W.L., O'CONNOR, C.J., "Dynamic Transverse Susceptibility in Au-Fe-Au Nanoparticles", *Materials Science and Engineering, A*, p.304-306, 901-904., 2001
- [22] LAI, L.B., CHEN, D.H., HUANG, T.C., "Preparation and Characterization of Ti-Supported Nanostructures Pt electrodes by Electrophoretic Deposition", *Materials Research Bulletin*, 36, p.1049-1055., 2001
- [23] O'CONNOR, C.J., SEIP, C.T.S., CARPENTER, E.E., "Synthesis and Reactivity of Nanophase Ferrites in Reverse Micellar Solutions", *Nano Structured Materials*, 12, p.65-70., 1999
- [24] LI, C., YAMAI, I., MURASE, Y., AND KATO, E., "Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal conditions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, p.1479–1480., 1989
- [25] <http://www.msxlabs.org/forum/members/217152-dram3vlh.html>, 2006
- [26] <http://www.nt.ntnu.no>, Agosto, 2005.
- [27] http://online.nanopolis.net/subject_details, Agosto, 2005

- [28] SUSLICK, K. S., *Sonochemistry Science*, 247, p.1439–1445., 1990
- [29] SUSLICK, K. S., HYEON, T., FANG, M., AND CICHOWLAS, A. A., “Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts”, *Materials Science and Engineering A*, 204, p.186-204., 1995
- [30] NOZIK, A.J., MICIC, O.I., “Colloidal quantum dots III-V semiconductors”, *MRS Bull*, 23, p.24-30., 1998
- [31] NIELSEN, A.E., “Kinetics of Precipitation”, Pergamon Press, London, 1964.
- [32] WALTON, A.G., “The Formation and Properties of Precipitates”, Robert Krieger Publishing Company, Huntington, 1979
- [33] www.metalurji.org.tr/dergi/dergi133/d133_3444.pdf, 2007
- [34] LU, L., SUI, M. L., LU, K., *Science* 287 p.1463., 2000
- [35] EASTMAN, J.A., CHOI, S.U.S., LI, S., YU, W., THOMPSON, L., *J. Appl. Phys. Lett.* 78, p.718., 2001
- [36] ŞİŞMAN, İ., CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-vıs Spektroskopisi ile Karakterizasyonu, 2006
- [37] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Principles of Instrumental Analysis*. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida. 1998
- [38] Copyright © 2006, Purdue University, all rights reserved.Last Modified: Friday, October 6, 2006
- [39] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>, Ağustos, 2007.
- [40] <http://www.nt.ntnu.no> , Ağustos, 2005.
- [41] CHENG, X., ZHANG, X., YIN, H., WANG, A., XU, Y., *Appl. Surf. Sci.* 253 p.2727., 2006
- [42] HUANG, H.H., YAN, F.Q., KEK, Y.M., CHEW, C.H., XU, G.Q., JI, W., et al., *Langmuir* 13, p.172. 1997
- [43] ZHAO, Y., ZHU, J.-J., HONG, J.-M., BIAN, N., CHEN, H.-Y., *Eur. J. Inorg. Chem.* p.4072., 2004
- [44] MOTT, D., GALKOWSKI, J., WANG, L, LUO, J., ZHONG, C.-J., *Langmuir* 23 p.5740., 2007
- [45] XINYU, S., SIXIU, S., *J. Colloid Interface Sci.* 273 p.463. 2004

- [46] RAO, C.N.R., KULKARNI, G.U., AGRAWAL, V.V., GAUTAM, U.K., GHOSH, M., TUMKURKAR, U., *J. Colloid Interface Sci.* 289, p.305., 2005
- [47]. WU, S.H., CHEN, D.H., *J. Colloid Interface Sci.* 273 p.165. 2004
- [48] MURPHY, Catherine J., SAU, Tapan K., GOLE, Anand M., ORENDORFF, Christopher J., GAO, Jinxin, GOU, Linfeng, HUNYADI, Simona E., and LI, Tan, *J. Phys. Chem. B*, 109, p.13857-13870, 2005
- [49] ZHANG, Y., WANG, S., LI, X., CHEN, L., QIAN, Y., ZHANG, Z., *Journal of Crystal Growth* 291, p.196–201, 2006
- [50] WU, Szu-Han and CHEN, Dong-Hwang, *Journal of Colloid and Interface Science* 273, p.165–169, 2004
- [51] LIU, B., GENG, Q., DU, J., MA, X., *Mater. Sci. Eng. A* 448 p.7., 2007
- [52] SONGPING, Wu, *Materials Letters* 61, p.1125–1129, 2007
- [53]. ZHU, H.T., ZHANG, C.Y., YIN, Y.S., *J. Cryst. Growth* 270, p.722., 2004
- [54] WU, S.P, *Mater. Lett.* 61, p.1125., 2007
- [55] ŞİŞMAN, İ., TÜTÜNOĞLU, Ç., AYDIN, A.O., *Cent. Eur. J. Chem.* 6, p.253., 2008
- [56] SUN, Y.G., GATES, B., MAYERS, B., XIA, Y.N, *Nano Lett.* 2, p.165., 2002
- [57] WANG, Y., JIANG, X., HERRICKS, T., XIA, Y, *J. Phys. Chem. B* 108, p.8631, 2004
- [58] ZHANG, X., ZHANG, D., NI, X., ZHENG, H, *Solid State Commun.* 139. p.412., 2006
- [59] WU, C., MOSHER, B.P., ZENG, T., *J. Nanopart. Res.* 8, p.965., 2006

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa Biçer, 1982 yılında Ankara' da doğdu. İlk, orta, ve lise eğitimini Ankara' da tamamladı. 2001 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı. 2005 yılında bölümü başarılı olarak bitirdi. 2006 yılı güz döneminde yüksek lisansa başladı.