

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN  
POLİFENOLLERLE SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Emrah BULUT**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR**

**Haziran 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN  
POLİFENOLLERLE SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Emrah BULUT**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR**

**Bu tez 15/06/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Doç. Dr.  
Mahmut ÖZACAR  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.  
Ali Osman AYDIN  
Üye**

**Prof. Dr.  
Hatem AKBULUT  
Üye**

## TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitime başlamamda ve pozitif bilimler açısından günümüzün en önemli konusu olan nanoteknolojiye merakımın uyanmasında ve bu tezin hazırlanmasında en büyük paya sahip olan; maddi, manevi desteği ile her zaman yanımda olan danışmanım Kimya Bölüm Başkan Yardımcısı Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR'a,

Yüksek lisans derslerinde endüstriyel deneyim ve bilgilerinden istifade ettiğimiz; nanoteknoloji konusunda kaydedilecek ilerlemelere her zaman destekçi olan, sabrı ve hoşgörüsüyle yanımızda olan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a,

Üretilen nano partiküllerin karakterizasyonu için gereken SEM ve XRD cihazlarının kullanımında bizlerden yardımını esirgemeyen ve her türlü desteği sağlayan Sayın Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a,

Ve bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan aileme

Teşekkür ederim.

Emrah BULUT

# 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.	
SENTEZ VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	5
2.1. Nano Partiküllerin Oluşumu.....	5
2.1.1. Kararlı dispersiyon ve kümelenme.....	6
2.2. Nano Materyallerin Sınıflandırılması.....	11
2.3. Nano Materyallerin Sentezinde Kullanılan Bazı Kimyasal Metotlar.....	13
2.3.1. Nano yapılı materyallerin elektrodepozisyonu.....	13
2.3.2. Sol-jel metodu.....	15
2.3.3. Ters misel/mikro emülsiyon metodu.....	20
2.3.4. Poliol metodu.....	22
2.4. Nano Materyallerin Kullanım Alanları.....	25
2.5. Nano Gümüş Partiküller ve Kullanım Alanları.....	29
2.6. Nano Yapıların Karakterizasyonu.....	31
2.6.1. Taramalı elektron mikroskopisi.....	32

2.6.2. X-ışını kırınımı yöntemleri.....	36
2.6.3. Yüksek çözünürlüklü aktarım elektron mikroskopisi.....	38
2.6.4. Taramalı uç mikroskopisi.....	38
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	39
3.1. Kullanılan Reaktifler.....	39
3.2. Metalik Gümüş Nano Partiküllerin Sentezi.....	39
3.3. Nano Partiküllerin Karakterizasyonu.....	40
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	41
4.1. AgNO <sub>3</sub> Derişiminin Etkisi.....	41
4.2. Stabilizör Etkisi.....	44
4.3. Stabilizör Derişiminin Etkisi.....	51
4.4 pH ve Sıcaklığın Etkisi.....	51
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
AFM	: Atomic Force Microscop (Atomik Güç Mikroskobu)
BSE	: Backscattering Electrons (Geri Saçılan Elektronlar)
CRT	: Catot Ray Tube (Katot Işın Tüpü)
EDS	: Electron Diffraction Spectroscopy (Elektron Kırınım Spektroskopisi)
eV	: Elektronvolt
GA	: Gallik Asit
M	: Molar
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
PF	: Polifenoller
PVA	: Polivinil alkol
PVP	: Polivinilpirolidon
SE	: Scattering Electrons (Saçılan Elektronlar)
SEM	: Scanning Tunelling Microscop (Tarama Elektron Mikroskobu)
STM	: Scanning Tunelling Microscop (Taramalı Tünelleme Mikroskobu)
TA	: Tannik Asit
TEM	: Tunelling Electron Mikroskop (Tünelleme Elektron Mikroskobu)
THF	: Tetrahidrofuran
UV	: Morötesi
V	: Volt
VT	: Valonya Tanin

XRD : X-Ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Çekirdeklenmenin oluşumu.....	6
Şekil 2.2.	Partikül sentezinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.3.	Yüzey aktif madde membran yapılarına örnekler.....	10
Şekil 2.4.	Nano kristallerin bakteri, virüs ve moleküllerle boyut karşılaştırması	11
Şekil 2.5.	Metal nanodemetler ve süper demetlerin oluşumunun şematik gösterimi	13
Şekil 2.6.	Sol-jel teknolojisi ve ürünleri.....	17
Şekil 2.7.	Sol-jel dip-coating kaplama tekniğinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.8.	Nano partikül içeren bir mikro emülsiyon modeli.....	20
Şekil 2.9.	Ters misel metodunun şematik gösterimi.....	21
Şekil 2.10.	Mikrodalga poliol metodu ile uzun ve kısa zincirli PVP varlığında Ag nano yapıların oluşum mekanizması.....	24
Şekil 2.11.	Bir SEM cihazının işlem şeması.....	33
Şekil 2.12.	SEM’de numune yüzeyine çarpan elektronların dağılımı.....	34
Şekil 2.13.	Gümüşe ait EDS histogramı.....	35
Şekil 2.14.	Tipik XRD temel özellikleri.....	37
Şekil 3.1.	Deneyde kullanılan bitkisel polifenoller (a) gallik asit (b) tanin (c) tannik asit.....	39
Şekil 4.1.	Farklı AgNO <sub>3</sub> konsantrasyonlarında tanin ile elde edilen metalik Ag nano partiküller (a) 0,1 M (b) 0,05 M (c) 0,01 M.....	41
Şekil 4.2.	Farklı AgNO <sub>3</sub> konsantrasyonlarında TA ile elde edilen metalik Ag nano partiküller (a) 0,1 M (b) 0,05 M (c) 0,01 M.....	42
Şekil 4.3.	Farklı AgNO <sub>3</sub> konsantrasyonlarında Gallik Asit ile elde edilen metalik Ag nano partiküller (a) 0,1 M (b) 0,01 M.....	44



Şekil 4.4.	Stabilizör ve indirgen reaktif olarak kullanılan bitkisel polifenollerin partikül oluşumuna etkileri; (a) GA (b) TA (c) T...	46
Şekil 4.5.	(a) GA (b) TA ve (c) VT ile indirgenerek elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait XRD desenleri.....	47
Şekil 4.6.	AgNO <sub>3</sub> ve TA kullanılarak elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait (a) XRD ve (b) EDS desenleri, (c) Ag-VT EDS desenleri.....	48
Şekil 4.7.	Dallanmış polifenollerin moleküller arası birleşmesi ile meydana gelen boyut sınırlamalı havuzda metal nano partiküllerin oluşumu.....	50
Şekil 4.8.	AgNO <sub>3</sub> /stabilizör derişim oranlarının metalik Ag nano partikül oluşumuna etkisi. AgNO <sub>3</sub> /Gallik Asit oranı (a) 1/2 (b) 1/3, AgNO <sub>3</sub> /Tanin oranı (c) 1/1 (d) 1/2.....	52
Şekil 4.9.	%1 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisi kullanılmadan (a) TA (b) VT ve (c) GA kullanılarak elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait SEM görüntüleri.....	53

## **TABLÖLAR LİSTESİ**

Tablo 2.1. Nano yapıları içeren bazı materyaller.....	12
---	----

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Nanoteknoloji, gümüş nano partiküller, bitkisel polifenoller, antibakteriyel,

Nanoteknoloji yüzyılın teknolojisi olarak adlandırılmaktadır. Nanobilim ve nano teknoloji yeni yapı materyallerinden ilaç endüstrisine kadar her yönüyle insan hayatını kapsadığından, geçmişten günümüze kadar diğer teknik gelişmelerle kıyaslanamayacak bir teknolojik patlamayı başlatacaktır. Eğer nano partiküllerin özellikleri aydınlatılabilirse en büyük gelişme bunların kullanım alanlarında yaşanacaktır. Nano partiküllerle ilgili önemli temel olaylar bilinmekte ve gelecek uygulamalar çeşitli araştırmalar ile ortaya konacak bu yeni özellikler üzerine inşa edilebilir.

Bu çalışmada antibakteriyel etkiye sahip metalik gümüş nano partiküllerin sentezinde; hem -OH grupları sayesinde indirgen hem de makro molekül yapısı ile yüzey aktif madde özelliği gösteren bitkisel polifenoller kullanılarak yeni bir metot uygulanmıştır. Böylece indirgeme ajanı olarak ayrıca bir reaktif kullanmaya gerek kalmamıştır. Reaksiyon 70-80°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan AgNO<sub>3</sub> ve polifenol derişimlerinin, polifenol türlerinin ve pH değerinin hazırlanan partikül boyutuna ve morfolojisine etkileri incelenmiştir. Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak elde edilen partiküllerin boyutunun 30-120 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. X-Işını Kırınım (XRD) analizleri ile de gümüş partiküllerin kristalografisi ve saflığı incelenmiştir.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES BY USING POLYPHENOLS**

## **SUMMARY**

Key Words: Nanotechnology, Ag nanoparticles, plant polyphenols, antibacterial.

Nanotechnology is called the technology of the next century coming after microtechnology. Nanoscience, and nanotechnology, is going to initiate a technological impact that can probably not be compared with any other technical development up to the present time, since it will concern all aspects of human life, ranging from novel building materials to medicine. The most revolutionary consequences can be expected if the most valuable properties of nanoparticles, their electronic properties, are exploited. Meanwhile, we know the most important basic facts about nanoparticles and so can predict future applications based on their novel properties.

In this study a novel and facile method to synthesize silver nanoparticles that have antibacterial feature was applied by using plant polyphenols which have reduction effect with involving –OH groups and keeps the prepared particles stable since their macro molecular structures. There is no other reducing agents were used. This reaction was carried out at 70-80°C temperature. Effects of reactants' concentrations, polyphenol species and pH were investigated on particle size and morphology. The sizes of these silver nanoparticles were found to be in the range of 30-120 nm as analyzed using Scanning Electron Micrographs (SEM). Also the crystallography of the particles were investigated by X-Ray Diffraction patterns.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde hemen her konuşma veya yazıda nanoteknoloji, metrenin bir milyarda biri yani nanometre büyüklüğünde boyutlara sahip yeni malzemelerin üretim teknolojisi tanımlanıyor. Nanobilim, nanometre ölçütlerinde ortaya çıkan bu yeni davranışları kuantum kuramı yardımı ile anlamamızı sağlar; nanoteknoloji ise, ya yeni nanoyapılar tasarlayıp sentezlemeyi ya da nanoyapılara yeni olağanüstü özellikler kazandırmayı ve bu özellikleri yeni işlevlerde kullanmayı amaçlar. Bilim adamları, nanoteknolojinin yeni bir sanayi ve bilgi devrimi olarak 21. yüzyıla damgasını vuracağına inanıyorlar. Yakın bir gelecekte, bir ülkenin nanoteknolojideki seviyesi o ülkenin gücünün bir göstergesi olabilecektir.

Nanoteknoloji terimi, nanometre ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) ölçülerinde en az bir boyutlu materyallerin üretilmesi ve kullanımı ile bu materyalleri oluşturan atomlarla diğer materyaller arasındaki yapı özelliklerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Nanometrik boyutta materyallerin özellikleri yığın haldeki materyallerin özelliklerinden önemli ölçüde farklıdır. Nanometrik ölçüdeki yapı özelliklerinin amaca uygun şekilde kontrolü, yeni bilim kadar yeni araçlara ve teknolojilere de öncülük edebilir. Nanoteknolojinin önemi 1959'larda Feynman tarafından "dipte bir yerler var" başlığıyla vurgulanmış olup ana teması minyatürleştirme [1].

Nano yapı ile ilgili bilim ve teknoloji, son yıllarda görülen uygulamalarla tanımlanabilir bir araştırma alanı haline gelmiştir. Nano yapılı materyaller; atomik demetleri, lamelar filmleri, iplikli yapıları ve nano yapılardan meydana gelmiş daha büyük boyuttaki materyalleri içermektedir. Bazı durumlarda, nano yapılı materyallerin çeşitli fiziksel karakterler aynı düzlemdeki makro yapılı materyallerinkine göre çok farklı olabilmektedir. Genelde daha üstün nitelikli olan nano yapılı farklı özellikler, bu materyaller üzerinde olan araştırmalara karşı ilgiyi arttırmıştır. Materyallerin özelliklerinin optimizasyonu için nano ölçekli boyutların

kullanılması yeni değildir. 1980’lerin başında Gleiter ve arkadaşlarının atomik demetleri güçlendirerek oluşturdukları nano ölçekli tanecik boyutuna sahip materyallerin sentezinin bugünkü çalışmalara öncülük ettiği söylenebilir. Dünya Teknoloji Departmanı (WTEC) ve Uluslararası Teknoloji Araştırmaları Enstitüsü, 1996–1998 yılları boyunca nano parçacıkların, nano yapılı materyallerin ve nano araçların gelişim durumlarını, araştırılmalarını ve eğilimlerini konu alan bir paneli desteklemiş ve bu çalışmanın sonuçları yayınlanmıştır. Bu rapor, sentez ve oluşum, dispersiyon ve kaplama, geniş yüzey alanlı materyaller, fonksiyonel nano ölçekli araçlar, nano yapılı materyaller ve nano araçlar gibi nanoteknolojinin çok geniş uygulama alanlarını kapsamaktadır. Rapora göre, bilimsel ve teknolojik üç gelişme nanoteknolojiyi tutarlı bir araştırma alanı haline getirmiştir. Bunları madde halinde şu şekilde belirtmek mümkündür.

- Nano ölçekli yapıtaşlarına müdahale edilmesine ve boyut kontrolüne izin veren yeni ve gelişmiş sentez metotları.
- Nano boyutta çalışmak için geliştirilmiş, yeni karakterizasyon araçları.
- Nano yapı ve özellikler arasındaki ilişki ile bunların nasıl tasarlanabileceğinin daha iyi anlaşılması.

Materyallerin performansı, özelliklerine bağlıdır. Bu özellikler sırasıyla; sentez prosesinin kinetiği ve termodinamiği tarafından kontrol edilen atomik yapıya, bileşime, mikro yapıya ve arayüze bağlıdır. Günümüzde gelişmiş materyallerin atomik veya moleküler ölçekten makroskobik ölçeğe sentez prosesi atomların ve moleküllerin düzenli oluşumunu ön plana çıkarmaktadır. Genellikle 1–100 nm arasında fiziksel boyut, yüzey ve arayüzey ile karakterize edilen nano yapılı materyaller; bilinen materyaller ile karşılaştırıldığında ispat edilmiş veya ümit edilen eşsiz özelliklerinden dolayı çok fazla ilgi çekmektedir. Nano yapılı materyaller, “tepeden aşağı” yaklaşımı ile makro ölçekten nano ölçeğe doğru iri taneli materyallerin aşındırılması ile veya tam zıttı şekilde “dipten yukarı” yaklaşımı ile atomların veya parçacıkların bir araya gelmesi ile oluşturulabilir. Nano ölçekten makro ölçeğe atomların düzenlenmesinin kontrolü materyalin kimyasal karakterine doğrudan bağlıdır. Bu yüzden, nano yapılı materyallerin kimyasal sentez ve prosesine yönelik ilginin her geçen gün artması şaşırtıcı değildir.

Materyal sentezi için kimyasal reaksiyonlar katı, sıvı ve gaz halde gerçekleştirilebilir. En bilinen katı hal sentezi; katı çıkış maddesinin (prekursör) öğütülüp karıştırılarak yüzey temas alanının büyütülmesi ile başlar ve sonra bu karışıma yüksek sıcaklıkta uygulanan ısı işlemler ile atom veya iyonların difüzyonu kolaylaştırılır. Atomların difüzyonu reaksiyon sıcaklığına ve tane sınırı temasına bağlıdır. Tane sınırları arasındaki geçiş ortamda bulunan safsızlıklardan ve hatalardan etkilenmektedir. Karıştırma ve öğütme basamakları ısıtma döngüsü boyunca tekrar edilir ve genelde nano ölçekteki materyallerin karıştırılmasında ve ayrıca ileri reaksiyonlar için yeni yüzeylerin hazırlanması birçok çaba gerektirmektedir. Tanecik gelişimini durduracak bir inhibitör kullanılmayan sistemlerde genellikle büyük tanecik boyutuna sahip katılar elde edilmektedir.

Katı hal sentezi ile kıyaslandığında, sıvı ve gaz fazda maddelerin difüzyonu çok daha etkin olup avantajlı birçok büyüklük düzenlemesi katı fazdan daha kolay olarak yapılmakta ve böylece nano yapıları materyallerin sentezi daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca düşük reaksiyon sıcaklıkları zararlı tanecik büyümesinin önüne geçmektedir. Birçok materyal sulu ve susuz çözeltilerde sentezlenebilmektedir. Örneğin, su çözücülerin en iyi bilineni ve en çok kullanılanıdır. Sulu çözeltilerde gerçekleştirilen işlemlerin üç genel sınıf olup bunlar; asit-baz reaksiyonları, çöktürme ve redoks tepkimleridir.

Kimya, atomların ve moleküllerin düzenlenmesi üzerine kurulmuştur ve doğrusu nano yapıları da içeren materyallerin sentezinde oldukça uzun bir tarihe sahiptir. Kolloidler ve katalizörler bazı örneklerdir. Nano bilimin bugünkü popülaritesi, kullanılan birçok eski kimyasal metodun yeniden canlanmasına sebep olmakla kalmamış aynı zamanda nano yapıları materyallerin sentezi için yeni ve modifiye kimyasal metodların devamlı olarak gelişmesine yol açmıştır. Nano yapıları materyallerin kimyasal sentezlerinin ve proseslerinin kapsamı çok geniş olup optik, elektronik, manyetik, biyolojik, katalitik ve biyomedikal materyaller v.s. gibi bir çok uygulama alanına sahiptir [2].

Gümüş nanopartiküller, UV-vis bölgede absorpsiyon, katalitik, elektrik, optik ve biyosensör özellikleriyle ilgi çeken materyallerdir. Ayrıca gümüş potansiyel bir

antibakteriyel ajandır ve bu yüzden içme sularından bakterilerin arıtılmasında ve sterilizör olarak kullanılmaktadır. Gümüş iyonları insan hücrelerine zarar vermeden mikroorganizmaların solunum enzimlerini deforme ederek onların ölümüne sebep olmaktadır. Gümüşün antibakteriyel özelliğine dayanan bir çok uygulamada gümüş nanopartiküller veya kompozitler kullanılmaktadır.

Metalik nanopartiküllerin çözelti ortamında sentezi için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanlar alkolik indirgeme, poliöl, sol-jel, mikro emülsiyon...v.s. gibi kimyasal yöntemlerdir. Bu çalışmaların çoğu, elde edilen gümüş nanopartiküllerin belirli bir büyüklüğe ve şekle sahip olmalarını hedeflemektedirler.

Bu çalışmada, metalik Ag nano partiküllerin sentezi için farklı bir yöntem izlenmiştir. Yöntem alkolik indirgeme, poliöl sentezi ve polifenollerle hazırlanan gümüş solları göz önünde bulundurularak tasarlanmıştır. Alkolik indirgeme metodunda alkollerin -OH gruplarından yararlanarak metal iyonları metalik atomlara indirgenmekte ve ayrıca ortama eklenen yüzey aktif madde ile kararlı dispersiyon sağlanmaktadır. Bu çalışmada ise alkoller yerine polihidroksi makro moleküller olan polifenoller kullanılmıştır. Dallanmış polifenollerdeki -OH grupları,  $Ag^+$  iyonlarını metalik gümüşe indirgerken makro molekül yapısından dolayı eş zamanlı olarak yüzey aktif madde görevi de görmektedir. Poliöl metodu ise susuz tekniklerdendir ve polivinilpirolidon (PVP), polivinilalkol (PVA) gibi çözücüler kullanılmaktadır. Bu çalışmada uygulanan metotta ise hem polifenollerin hem de  $AgNO_3$ 'ün sulu çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca metalik gümüş nanopartiküllerin sentezine polifenol ve  $AgNO_3$  derişiminin, polifenol türünün, reaksiyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.



## **BÖLÜM 2. SENTEZ VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ**

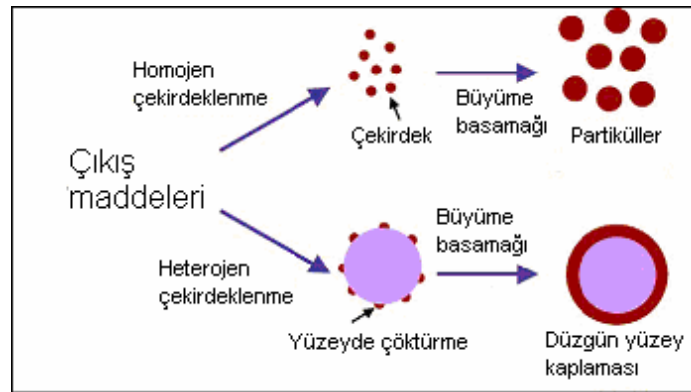
### **2.1. Nano Partiküllerin Oluşumu**

Bir çözelti içinde partikül sentezi, kararlı çekirdek oluşumu ve sonrasında partikül büyümesi ile gelişen bir kimyasal reaksiyon ile meydana gelmektedir. Bu olaylar serisini açıklamak için genelde çöktürme terimi kullanılmaktadır. Çözeltilerde katıların çöktürülmesi çok fazla çalışılmış bir konudur [2]. Elementel veya çok bileşenli partiküller çöktürülebilir. Çok bileşenli bir materyal istenildiğinde, ürünün kimyasal homojenliğini elde etmek için birlikte çöktürme koşullarının kontrolünde özel dikkat gerekmektedir. Bunun sebebi; değişik iyonların genelde farklı pH ve sıcaklık koşullarında çöktürülmesi ve ürünlerin farklı çözünürlük sabitlerine sahip olmasıdır.

Reaktanları içeren çözeltilere indirgeme veya yükseltgeme ajanları gibi reaktiflerin ilavesi üzerine kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve çözelti ürün ile fazla doymuş olur. Bu doymuşluk hali kimyasal sistemi minimum serbest enerji düzeninden sapmaya götürür. Sistemin termodinamik denge durumu, ürünün çekirdeğinin kondenzasyonu ile yeniden sağlanır. Bu sırada iki tip çekirdeklenme meydana gelebilir. Homojen çekirdeklenme işlemi çekirdeklenme yardımcısı olarak hiçbir yabancı türü içermez. Diğer yandan heterojen çekirdeklenme yabancı türler üzerinde çekirdeklenme ile gelişen bir mekanizmaya sahiptir. Bu homojen ve heterojen çekirdeklenmenin çözelti ortamında oluşumu Şekil 2.1 de verilmiştir.

Büyüme sürecinde sistemin termodinamiği kadar kinetik faktörlerde ön plana çıkmaktadır. Partikül büyümesinde reaksiyon hızı, reaktanların geçiş hızı, maddenin çözeltilerden uygun şekilde uzaklaştırılması ve maddenin tekrar dağılımı gibi kinetik faktörler termodinamik etkilerle yarışmaktadır. Reaksiyon ve geçiş hızı; reaktanların

konsantrasyonundan, sıcaklıktan, pH'tan, çözeltiliye eklenen reaktiflerin düzenlenmesinden ve karıştırmadan etkilenmektedir. Partiküllerin yapısı ve kristalinitesi reaksiyon hızı ve safsızlıklardan etkilenebilir. Doygunluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, koloidal kararlılık, tekrar kristallenme ve bekleme süreci gibi faktörler partiküllerin morfolojisini etkilemektedir. Genelde, aşırı doygunluk çökeltilerin morfolojisi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Düşük doygunlukta 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. Partiküller küçükken çözeltideki büyüme arayüzey kontrollüdür; kritik boyuta ulaşıldıktan sonra difüzyon kontrollü hale gelir [2].



Şekil 2.1. Çekirdeklenmenin oluşumu [3]

### 2.1.1. Kararlı dispersiyon ve kümelenme

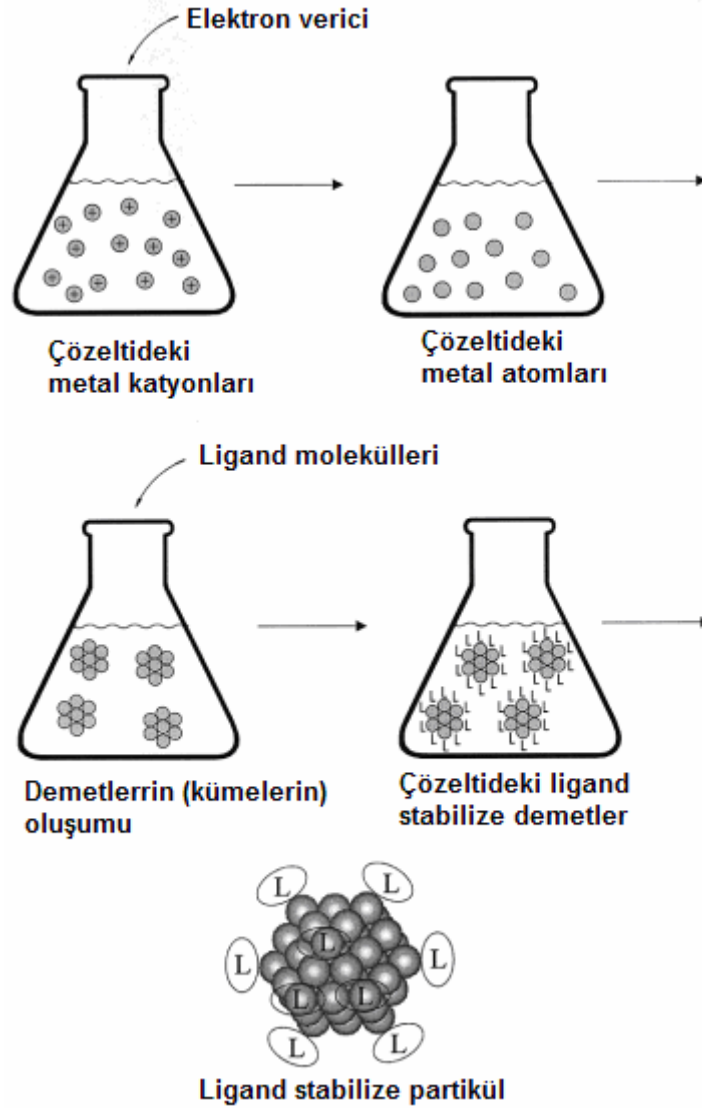
Doygun çözeltide çekirdek oluştuğu zaman yaklaşık aynı zamanda bu çekirdeğin büyümesi çok dar boyut dağılımına sahip partiküllerin oluşumuna sebep olmakta ve daha sonra ikincil bir çekirdeklenmenin olmadığı kabul edilmektedir. Homojen çekirdeklenme, uygun derişimde reaktif kullanımını gerektirmektedir. Geniş boyut dağılımına sahip partiküllerin oluşumuna sebep olacak heterojen çekirdeklenmeyi önlemek için reaksiyon öncesinde yabancı çekirdekler ortadan kaldırılmalıdır. Homojen çekirdeklenmedeki dar boyut dağılımı kümelenme boyunca ve çözeltideki partiküllerde Ostwald olgunlaştırması meydana gelmediği sürece korunabilir. Kararlı

kolloidlerin oluşumu ve kümelenmiş partiküllerin dispersiyonu geniş ölçüde incelenmiş konular arasındadır. Kolloid ve sol terimleri sıvı matris içindeki partiküllerin (partikül boyutu 100 nm'den küçük olanlar) dispersiyonu ile oluşmuş stabil ortamlar için kullanılmaktadır. Şu bilinmelidir ki; Brownian hareketi ile partiküller arasında rasgele kümelenme her an meydana gelebilir. Ortamda çökmeye meyleden bir durum söz konusu olduğunda partiküller 100 nm'den büyüktür [2]. Kümelerin oluşumunda en ciddi ve karmaşık basamak, stabilizör ligandın demetlerin etrafını sardığı basamaktır. Eğer ligand molekülleri indirgeme başladığı esnada zaten ortamdaysa; ligand molekülleri tarafından büyümenin durdurulması ile daha büyük partiküllerin oluşumu engellenecektir. Eğer ligandlar sonradan ilave edilirse, demetlerin büyümesini durdurmak için doğru zamanı belirlemek çok zordur [4]. Şekil 2.2'de çözeltide nano boyutlu partikül oluşumunun temel basamaklarını basitçe gösterilmektedir.

Sulu ortamlarda yüzey oksit tabakasına veya hidratlı yüzeye sahip partiküller uygun koşullarda elektriksel olarak yüklenebilirler. Aynı yükü taşıyan iki partikül arasında elektrostatik itme meydana gelir. Van der Waals çekim kuvvetleri uzaklığın tersi ile orantılıdır. Süspansiyon içindeki partiküllerin net çekme veya itme kuvvetleri elektrostatik itme ve Van der Waals çekim kuvvetlerinin toplamıdır. Uygun bir çözücüde partiküllerin çevresinde elektriksel çift tabaka oluşur. Partiküllerin kararlı bir şekilde ayrı kalmasını sağlayan yeterli uzaklık sadece yüklere bağlı olmayıp bundan başka çift tabakanın difüze bölgesindeki diğer iyonların konsantrasyonuna da bağlıdır. Difüze tabakada yeterli sayıda iyon veya çok yüklü iyonlar olduğunda yük itmesi nötrallenecektir. Çift tabakayı daraltmak partiküllerin birleşmesine ve kümelenmeye yol açar [2].

Van der Waals çekim kuvvetlerinin ve sistemin toplam yüzey veya arayüzey enerjisini küçültme eğiliminin sonucu olarak, nano yapıları partiküller geniş yüzey alanına sahiptir ve genelde kümeler oluştururlar. Koagülasyon, sık ve sağlam kümelerin oluşumuna yol açmakta ve flokülasyon ise gevşek partikül ağının oluşmasına sebep olmaktadır. Partiküllerin kümelenmesi sentez, kurutma, boşaltma ve işleme aşamalarından herhangi birinde meydana gelebilir. Dispers partiküllerin veya kararlı dispersiyonların gerekli olduğu birçok işleme ve uygulamalarda, sentez

ve işleminin her bir basamağında istenmeyen kümelenme engellenmelidir. Aglomera olmayan partikülleri üretmek veya üretilmiş aglomera ince partikülleri dağıtmak için kimyasal sentez boyunca dispersiyonun kontrolünü sağlayan yüzey aktif maddeler kullanılabilir.



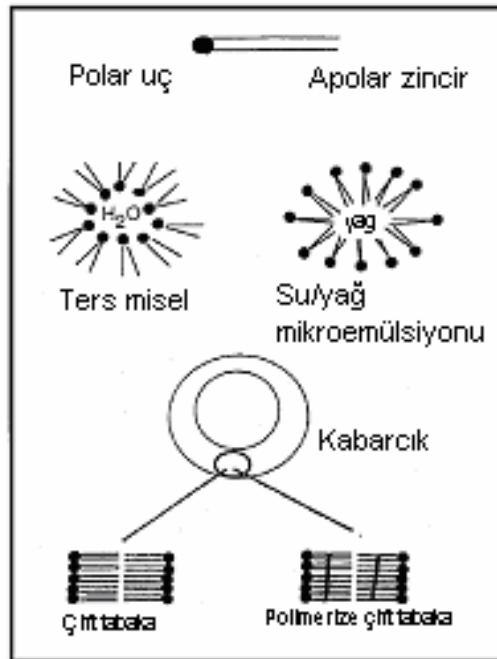
Şekil 2.2. Partikül sentezinin şematik gösterimi [4]

Yüzey aktif maddeler çözüldüğü ortamın yüzey veya arayüzey gerilimini düşüren maddelerdir. Bunlar tamamen çözünebilir olması gerekmeyen ve yüzeye yayılarak yüzey ve arayüzey gerilimi düşürebilecek ajanlardır. Çözücüye iten bir liyofobik ve çözeltiyi çeken liyofilik gruba sahiptir. Yüzey aktif maddeler anyonik, katyonik, zwitter iyon veya non-iyonik olarak sınıflandırılır. Yüzey aktif maddenin etkisi,

yüzey aktif maddenin yüzey veya arayüzey geriliminde sebep olduğu maksimum indirgeme ile ölçülür. Ancak yüzey aktif madde etkisi, saf çözülden alınan belirli bir miktardaki yüzey veya arayüzey gerilimini indirgemesi gereken yüzey aktif madde konsantrasyonuna da bağlıdır. Örneğin, kararlı mikro emülsiyonlar oluşturmak için uygun yüzey aktif madde kullanıldığında su ve yağ birbiri içinde dağılabilir. Yüzey aktif madde, iki sıvı arasındaki sınırdaki yer alır ve bu sınırı belirler. Bir yüzey aktif maddenin izafi miktarı kaplanabilecek yüzey miktarını ve birbiri içinde dağılan sıvının damlalarının boyut ve sayısını bir dereceye kadar belirler. Esas bileşen apolar olduğu zaman (yağ) dispersiyonu oluşturan zerrecikler su fazının (polar) oluşturduğu damlalar veya ters misellerdir. Yüzey aktif maddenin polar grubu içe doğru su fazını seçerken, hidrokarbon zinciri dışa doğru yağ fazını seçer. Su damlalarının yarıçapı suyun ve yüzey aktif maddenin miktarına bağlı olarak değişir. Şekil 2.3. de bazı yüzey aktif madde membran yapıları görülmektedir. Miseller ve mikro emülsiyonlar için çap aralığı 5-100 nm, çok tabakalı vesiküller için 100-800 nm ve çift tabakalı vesiküller için de 30-60 nm boyutlarındadır. Diğer taraftan vesikül çift tabakalar polimerleşebilir özelliğe sahiptir.

Sentez boyunca partikülleri kümelenmekten uzak tutmak amacıyla partiküller arası itme kuvvetleri gereklidir. Partiküllerin etrafındaki elektrik çift tabakalar arasındaki etkileşimden kaynaklanan elektrostatik itme ile partiküllerin dispersiyonu bilinen bir metottur. Bu, çözeltinin pH'nın ayarlanması veya yüklü yüzey aktif madde moleküllerinin partikül yüzeyi tarafından adsorplanmasıyla elde edilebilir. Bu şekildeki stabilizasyon sulu veya polar organik ortamların seyreltik sistemlerinde genelde etkilidir ve çözültideki diğer elektrolitlerin etkisine ve pH'a karşı hassastır. İzoelektrik noktada yani partikülün net yüzey yüküne sahip olmadığı pH değerlerinde kümelenme meydana gelebilir. İzoelektrik nokta farklı materyaller için değişkendir.

Kayda değer iyonlaşmanın meydana gelmediği birçok susuz çözültelerde, elektrostatik itme partiküllerin stabilizasyonunda daha az katkıya sahiptir. Diğer bir stabilizasyon yaklaşımı; partikül yüzeyine adsorplanan yüzey aktif maddelerce üretilen sterik kuvvetleri içermektedir. Yüzey aktif madde moleküllerinin liyofilik, apolar zincirleri çözücü içine uzanır birbiriyle etkileşir.



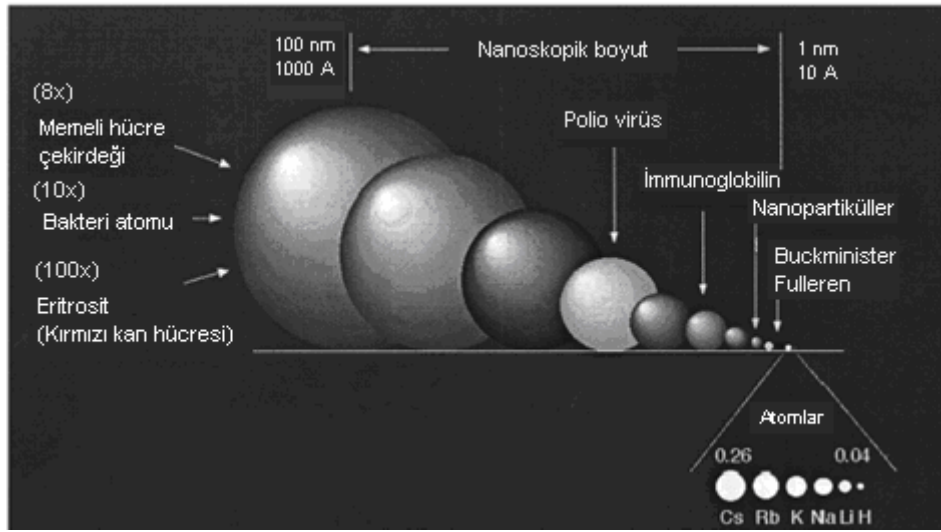
Şekil 2.3. Yüzey aktif madde membran yapılarına örnekler [2]

Apolar zincirler etkileşimi oldukça az olan Van der Waals çekimine sahiptir ve partiküller arası yaklaşmaya sterik engelleme sağlamaktadır. Uygun sterik stabilizasyon için, yüzey aktif madde molekülünün boyutu birbirine karışmadan bariyer oluşturabilecek kadar yeterli büyüklükte olmalıdır. Partiküller diğerlerine yaklaştığı zaman, adsorplanmış yüzey aktif maddenin gerilmiş zincirleri daha küçük bir geometriye girmeye zorlanır. Bu etkileşim sistemin entropisinde termodinamik olarak uygun olmayan bir azalmaya sebep olur ve böylece bu entropik itme ile partiküllerin birbirine yaklaşması engellenmektedir. Hatta dispersiyon sıcaklığı arttığı zaman entropik stabilizasyon daha kararlı olmaktadır. Elektriksel engelleyicilerin yokluğunda sterik kararlılık meydana gelebilir ve sulu yada susuz her iki ortamda da etkilidir. Ayrıca entropik stabilizasyon, girişim veya eser katkı maddelerine karşı elektrostatik stabilizasyondan daha az hassastır ve yüksek konsantrasyonlu partiküllerin dispersiyonunda kısmen etkilidir. Kuru ve geniş yüzey alanına sahip tozlar, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları tarafından çekilerek kümelenme olur. Bu kümelerin sonraki işlemler esnasında diperse formda kullanılması gerektiğinde, dispersiyon için uygun yüzey aktif maddeyi içeren ve yine uygun bir çözücüde yüksek frekanslı sarsma veya öğütme gibi metotlar kullanılarak

kümelere bozulmasıyla dağılım sağlanabilir. Dağıtılmış tozlar daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere bir sıvı içinde taşınabilir [2].

## 2.2. Nano Materyallerin Sınıflandırılması

Bugüne kadar bulunan her madde ve her materyal boyuta bağlı olarak yeni özellikleri ortaya koyacaktır. Nano materyaller moleküler faz ile yoğunlaştırılmış faz arasında bir köprü kurmaktadır. Bu nedenle optik özellikleri, manyetik özellikleri, erime noktaları ve kristal morfolojileri gibi bir takım özellikler çok değişkenlik gösterebilir. Yeni buluşlar ve uygulamalar oldukça yüksek düzeydedir. Nano kristal yapıların boyutunu anlamak için dünyada bulunan diğer küçük şeylerle kıyaslamak mümkündür. Şekil 2.4’de virüs, bakteri, nano kristal ve fuleren molekülleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 2.4. Nano kristallerin bakteri, virüs ve moleküllerle boyut karşılaştırması [4]

Normal sıcaklık ve basınçlarda katı olan binlerce madde; metallere, seramiklere, yarı iletkenlere, kompozitlere ve polimerlere olarak alt bölümlere ayrılabilir. İlave olarak biyomateryaller, katalitik materyaller, kaplamalar, camlar, manyetik ve elektronik materyaller şeklinde bir sınıflandırma da mümkündür. Tablo 2.1 nano yapılara ait yaklaşık boyut aralıkları ve bu yapılar kullanılarak elde edilen materyalleri göstermektedir.

Geniş değişken özelliklere sahip tüm bu katı maddeler nano partikül formunda üretildiklerinde yeni altkümelerde yer almaktadır. Olanaklar sonsuzdur fakat nano materyallerin sentezi ilk ön şarttır. Saflık, monodispersite, bağlanma, diğer kimyasal özellikler ve düzenlenebilme de önemlidir. Bu yüzden kimya ve kimyagerler bu yeni alan gelişirken liderlik rolünü almalıdır.

Tablo 2.1. Nano yapıları içeren bazı materyaller [2]

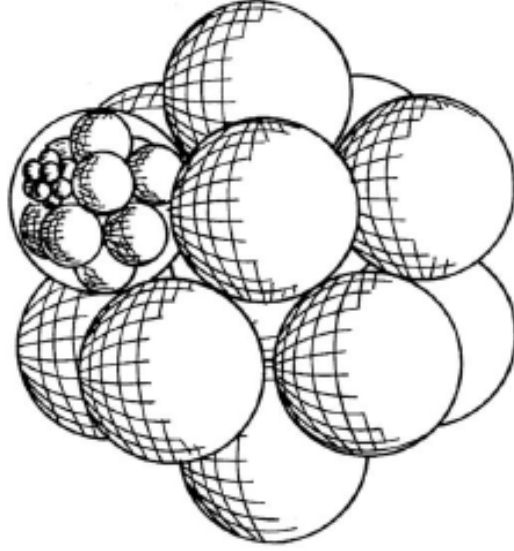
<b>Materyaller</b>	<b>Boyut (yaklaşık)</b>	<b>Örnekler</b>
Nano kristaller ve demetler (kuantum noktalar)	1–10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller
Diğer nano partiküller	1–100 nm	Seramik oksitler
Nanoteller	1–100 nm	Metaller, yarı iletkenler, oksitler, sülfidler, nitritler
Nanotüpler	1–100 nm	Karbon, tabakalı metal kalkojenitler
Nano gözenekli katılar	0,5–10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, fosfatlar
2-Boyutlu nano partiküller	Birkaç nm <sup>2</sup> -µm <sup>2</sup>	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller
Yüzeyler ve ince filmler	1-1000 nm (kalınlık)	Çeşitli materyaller
3-Boyutlu yapılar	Üç boyutta birkaç nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller

Her geçen gün, nano yapılı materyaller geliştikçe bu alanda birçok isim ve tanımlama kullanılmaktadır. Önemli bazı kesin tanımlamalar aşağıda ifade edilmiştir.

**Nanodemet (Cluster):** Elliden fazla birimin (atom veya reaktif molekül) bir araya gelmesiyle oluşur. Demeti oluşturan bileşikler veya moleküler türlerin (kararlı, çözünebilir, izole edilebilir) izolasyonuna izin veren bir ligantla çevrilidir. Metal nanokristallerden meydana gelen demetler ve bu demetlerden meydana gelen süper demetler Şekil 2.5’de gösterilmektedir.

**Kolloid:** Sıvı faz içinde asılı duran partiküllerin konumunu kararlılıkla sürdürebildiği katı-sıvı karışımların genel adıdır. Kolloidal bir partikül 1–1000 nm arasında boyuta sahiptir.





Şekil 2.5. Metal nanodemetler ve süper demetlerin oluşumunun şematik gösterimi [1]

Nanopartikül: Kristal olmayan, tek kristalli veya kristal agregatlardan oluşan 1–1000 nm aralığındaki katı partiküllerdir.

Nano kristal: Nanometre boyutunda tek kristalli katı partiküller.

Nano yapılı veya nano ölçekli materyaller: Nanometrik yönlenmeye sahip herhangi bir materyaldir; partiküller 3 boyutlu, ince filmler 2 boyutlu ve ince teller 1 boyutlu yapıdadır.

Nano faz materyaller: Nano yapılı materyallerle aynı anlamı taşır.

Kuantum nokta: Boyutu belirleme etkisine sahip en az bir boyutlu partiküllerdir.

### 2.3. Nano Materyallerin Sentezinde Kullanılan Bazı Kimyasal Metotlar

#### 2.3.1. Nano yapılı materyallerin elektrodepozisyonu

Katı yüzeyler üzerinde inorganik kaplamaların oluşturulması için kullanılan metotların başında elektrodepozisyon gelmektedir. Metal tuzlarının elektrolizi vasıtasıyla anot üzerinde metal kaplamaların oluşturulması 19. yüzyıldan beri

bilinmektedir. Bu metot büyük ölçüde fotovoltaik araçlar ve güneş pillerinde kullanılmakla birlikte, on yılı aşkın bir zamandan beri II-IV ve II-V yarı iletkenler gibi materyallere de uygulanmaktadır. İleri sürülen çok çeşitli elektrodepozisyon yöntemi olmasına rağmen, bu konuda yapılan çalışmalarda iki tip elektrodepozisyon uygulaması ön plana çıkmaktadır. Bunlardan ilki, kararlı kolloidal partiküllerin oluşumu ile elektrodepozisyonun birlikte olması, ikincisi de örneğin, elektroforezde olduğu gibi önceden hazırlanmış kolloidal partiküllerin elektrodepozisyonudur [5].

İlk yol daha gelenekseldir ve iyi geliştirilmiş elektrokaplama tekniği üzerine kurulmuştur. Bu yöntemle nano yapıları materyaller elde etmek için, elektrolit çözeltisi içine bazı yüzey aktif maddeler katılmalıdır. Yüzey aktif maddeler, nano kristalleri kaplayarak bir araya toplanmasını ve böylece materyalin büyük tanelerinin oluşmasını engellemek için stabilizasyon aracı olarak kullanılmaktadır. Metallerin, yarı iletkenlerin, seramiklerin ve polimerlerin bu yolla elektrodepozisyonu ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [6, 7]. Altın nanopartiküllerin depozisyonu, bu türden çalışmalara klasik bir örnek olarak verilebilir. Dodekanetiol içinde  $\text{HAuCl}_4$ 'ün galvanostatik indirgenmesi ile birkaç nanometrelik monodispers altın nano partiküller üretilmiş ve bunlar aynı zamanda silikon yüzey üzerine depozit edilmiştir [7].

Substratın rolü elektrodepozisyon için çok önemli bir faktördür. Bazı durumlarda yüksek düzenliliğe sahip substratlar, monodispers nano demetlerin (nanocluster) gelişimini teşvik edebilir. Örneğin, 5 mM  $\text{AuCl}_4$  / 6M LiCl çözeltisi içine daldırılmış çok yönlü pirolitik grafitin yüzeyinde altının elektrokimyasal depozisyonu ve oksidasyonu ile 3,3 nm yükseklikte ve 10 nm çapında altın nano partiküller oluştuğu SEM ve AFM çalışmaları ile doğrulanmıştır [8].

Farklı materyallerin organik şablonlar üzerine elektrodepozisyonu nano yapıların oluşumunu teşvik etmektedir. Ni, Ru ve bunların oksitlerinin nano partikülleri, bu metallerin elektrodepozisyonu (dendrimer moleküller içine düzenlenmiş) ile hazırlanarak, elektrokimyasal ve katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. Kullanılan dendrimer molekülleri, aminli ve hidroksilli poli(amidoamin) dendrimerlerdir [9]. Altın bir elektrot yüzeyinde polimerleştirilmiş ince iletken polimer (polipirol) film

üzerinde elektrodepozisyon ile bakırın nano yapıları üretilmiştir. Üretilen nano yapıların şekil, büyüklük ve yoğunluğunun, bu nano yapıların morfolojisinin kontrolünü kolayca sağlayan polipirol ince filmin kalınlığına bağlı olduğu bulunmuştur [10].

Gözenekli yapıya sahip substratlar kullanılarak nano teller gibi nano boyutlu yapıların üretiminin mevcut olduğu yeni teknikler ortaya konulmuştur. Mesela çubuk şekilli altın partiküller, iletken bir desteğe tutturulmuş anottaki nano gözenekli alumina içinde altının elektrodepozisyonu ile elde edilmiştir. Aluminanın çözündürülmesinden sonra altın çubuklar serbest kalmaktadır. Altının yüzeyinde PVP (polivinilpirolidon) adsorpsiyonu ile koagülasyon engellenmektedir. Elde edilen altın çubukların uzunluğu 40–730 nm arasında, çapı ise 12-22 nm arasında ayarlanabilmiştir [11].

5–11 nm aralığında çapa sahip demir partiküller, silikajel matriks içinde elektrodepozisyon ile üretilmektedir. Elektron difraksiyonu, bu partiküller üzerinde ferromagnetik davranış sergileyen bir oksit tabakasının (ya  $Fe_2O_3$  yada  $Fe_3O_4$ ) olduğunu göstermektedir [12].

İkinci yol, elektrodepozisyonda elektroforetik uygulamadır. Bu yöntemde önceden hazırlanmış nano partiküller gözenekli materyaller içeren farklı substratlar üzerine elektrodepozit edilmiştir. Kolloidal altın süspansiyonuna 50–500 V'luk doğru akım uygulanarak nano yapıları  $TiO_2$  şablon üzerinde üç boyutlu altın nano partikül dizileri toplanmıştır. Altın kolloidlerin hem toluen içindeki konsantrasyonu hem de uygulanan voltaj değiştirilerek, kümelenme etkisi gözlenmeksizin nano yapıları altın filmin kalınlığını kontrol etmek mümkün olmuştur [13].

### 2.3.2. Sol-jel metodu

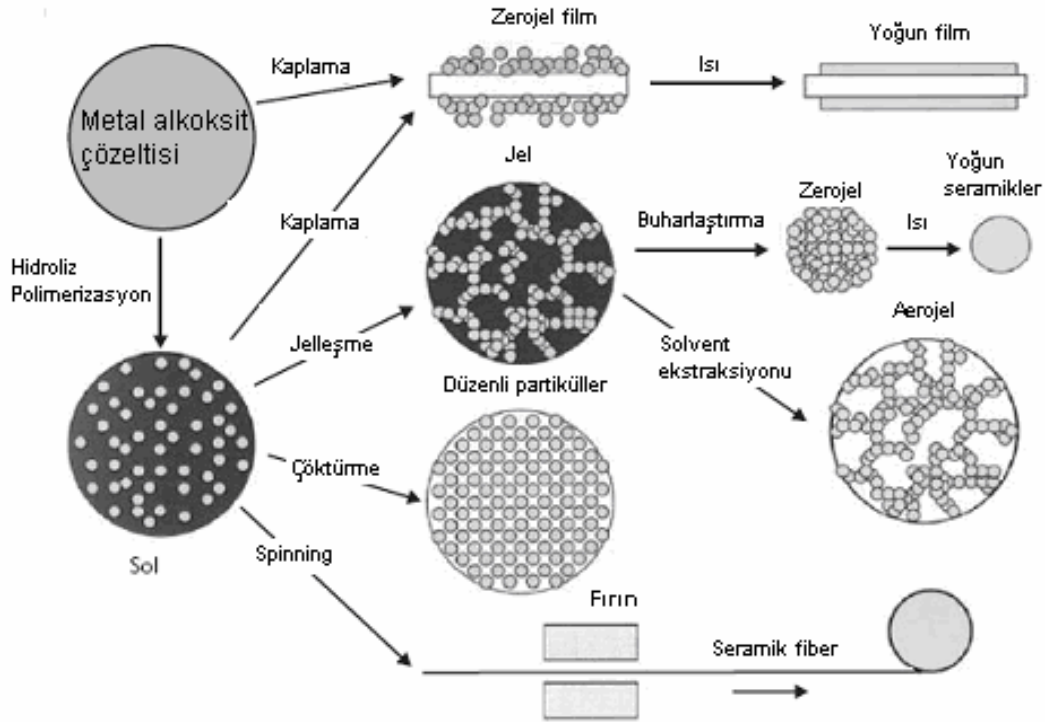
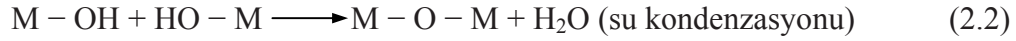
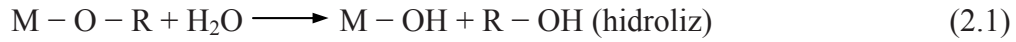
İnorganik nano yapıları materyallerin üretimi için kullanılan tamamen kimyasal bir başka yol da sol-jel yöntemidir. Bu metot çok uzun yıllardan beri bilinmekte olup yaklaşık 20 yıl önce tekrar kullanılmaya başlanmıştır. Bu metodun tekrar canlanması ve ileri gelişmeler, seramik materyallere olan ilgiden kaynaklanmaktadır. Sol-jel

metodu düşük sıcaklıklarda, çoğu kez oda sıcaklığında seramik imalatı için eşsiz fırsatlar sunmaktadır. Daha sonra sol-jel metodu, monolitik seramik ve camdan, saf tozlara, ince filmlere, seramik mikrofiberlere, mikro gözenekli inorganik membranlara ve aşırı gözenekli aerojel materyallere kadar geniş çeşitlilikte materyallerin üretimine adapte edilmiştir. Sol-jel teknolojisinin uygulamaları ve elde edilen ürünler Şekil 2.6'da verilmiştir. Sol-jel prosesinin temeli; ya katı demetler ya da inorganik başlangıç maddesi ve stabilizör gibi kimyasal reaktifler içeren çözeltiden (sol), çözücüyle dolu katı iskelet içeren çift fazlı materyallerin (jel) oluşumu esasına dayanmaktadır. Jel fazın ileriki dönüşümü, çözeltinin buharlaştırılmasını takiben zerojel fazın oluşumudur. Sol-zerojel dönüşümü çözeltinin büyük bir kısmında meydana gelebilir fakat çözelti bir katı destek tabakasının yüzeyine yayılırsa daha etkili olarak işler. Katı yüzeyinde ince zerojel filmlerin (100 nm) oluşturulması, katının çözeltiye daldırılarak kaplanması, dönen katı yüzeyine çözeltinin damlatılarak kaplanması ve çözeltinin katı yüzeyine spreyleneceği şeklinde yapılabilmektedir. Zerojelin ısıtılması ile çözücü molekülleri ve belki stabilizörün tamamen buharlaştırılarak uzaklaştırılması, yığın veya ince film halinde inorganik demetlerin daha fazla agregasyonuna ve katı materyalin oluşumuna yol açar. Bu işlemin tekrarlanması, çok tabakalı daha kalın filmlerin oluşumuna fırsat tanır [5].

Yüksek sıcaklıkta hızlı bir süper kritik kurutma, çok gözenekli (%75'den fazla) bir materyal yani aerojel oluşumuna yol açar. Diğer yandan, çevre koşullarında çözeltinin çok yavaş buharlaştırılması katı fazın çökmesine, nihayetinde saf, düzenli partiküllerin elde edilmesine sebep olmaktadır. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi sol-jel metodu seramik materyallerin endüstriyel işlenmesi esnasında filmlerin, tüplerin ve fiberlerin oluşumunda kullanılmaktadır. Sol-jel materyallerin büyük miktarda farklı formları ve uygulamaları olmasına rağmen, ince film çöktürmede de büyük ölçüde kullanılan bir yöntemdir [5, 14, 15].

Sol-jel prosesin kimyası, büyük oranda alkoksit çözeltileri üzerine kurulmuştur. Alkoksitler, silika, alumina, titanyum, çinko ve diğer metal oksitler için geleneksel organometalik başlangıç maddeleridir. Sol-jel reaksiyonu, su-alkol karışım çözeltisi

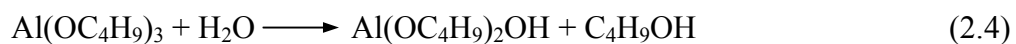
içindeki alkoksitin hidrolizi ile başlar ve bunu poli kondenzasyon reaksiyonu takip eder [5].

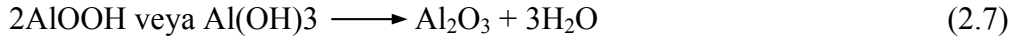
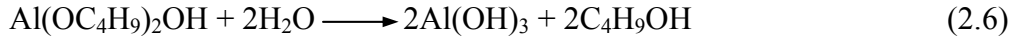
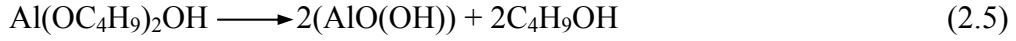


Şekil 2.6. Sol-jel teknolojisi ve ürünleri [5]

Metaller, M: Si, Ti, Al, Zr,... Tipik alkoksitler: Tetraetil ortosilikat ( $Si(OC_2H_5)_4$  veya TEOS), Tetrametil ortosilikat ( $Si(OCH_3)_4$  veya TMOS), Zr(IV)-propoksit, ve Ti(IV)-butoksit. Çözelti pH değerinde yapılacak değişikliklerle hidroliz tetiklenebilir. Asidik çözeltilerde genelde şeffaf olan ortam bazik pH değerlerinde opaklaşır. Bu kritik pH değeri, hidroliz reaksiyonu tersinmez olduğunda ve sol-jel prosesi başladığında, geçiş noktasını göstermektedir [5].

Su ve etanol karışımı içinde alüminyum-sec-butoksit'den alumina oluşumu için tipik bir reaksiyon zinciri aşağıda verilmiştir.

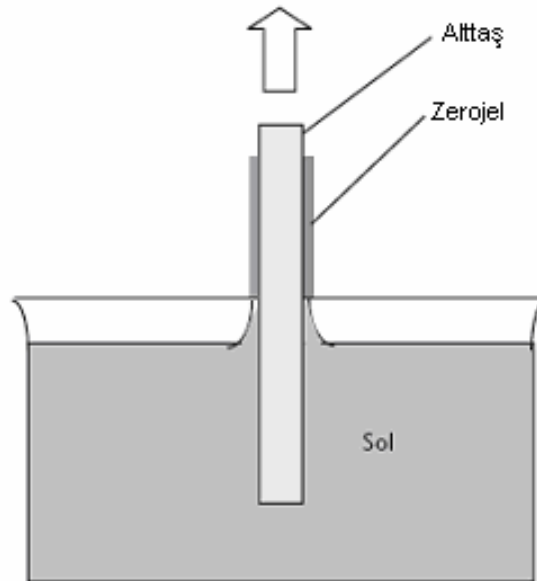




(2.4) ve (2.6) reaksiyonları hidrolize uymakta, (2.5) ve (2.7) reaksiyonları da poli kondenzasyona uymaktadır. Bu reaksiyonlar, çok bileşenli oksitlerin oluşumu için kullanılmıştır. Birlikte çalışabilen birçok alkoksit, değişik kompozit seramik materyalleri oluşturabilmektedir; örneğin yitrium alüminyum grena veya zeolitin bütün alanları [16].

Sol-jel reaksiyonun alternatif bir yolu da, koloidal solların başlangıç maddesi olarak kullanılmasıdır. Bu durumda, kolloid nano partiküllerin bir araya toplanma reaksiyonu pH veya kolloid konsantrasyonunda meydana gelen değişmelerle katalizlenebilmektedir.

Sol-jel reaksiyonu, gerekli kimyasalları içeren çözelti içerisinde katı substratın yavaşça çıkarılmasına dayanan dip-coating sistemlerde oldukça sık olarak kullanılmaktadır. Jelleşme olarak bilinen reaksiyon (atmosferle temas halinde bulunan çözeltinin sol-jel dönüşümü), Şekil 2.7’de görüldüğü gibi substratı ıslatan ince sıvı tabakada meydana gelmektedir. Elde edilen zerojel tabaka, artan çözücüü gidermek için tavlama (annealing) gerektirmektedir.

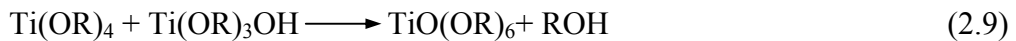


Şekil 2.7. Sol-jel dip-coating kaplama tekniğinin şematik gösterimi [5]

Oluşan inorganik tabakanın kalınlığı; çözeltinin viskozitesine, substratın çözüldüğü hızına ve substratın ıslanma durumuna (çözelti ve substrat arasındaki ıslatma temas açısı) bağlıdır.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan ince katı filmlerin oluşumunda son kısım tavlama işlemidir. Tavlama esnasında iki süreç meydana gelmektedir. Bunlar film matriksinden çözücünün son buharlaştırılması ve nano demetlerin bir araya toplanarak sinterlenmesi süreçleridir. Oluşan filmler 10–20 nm aralığındaki tanecik boyutuna sahip tipik polikristalin yapılardır.

Fotovoltaik araçların ve güneş pillerinin uygulamalarında popüler bir materyal olan Titanya ( $TiO_2$ ) ince filmler aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşince genelde titanyum alkoksitlerin polikondenzasyonu ve hidrolizi ile üretilmektedir [17].



Yaygın olarak kullanılan diğer bir sol-jel reaksiyonu uygulaması da, yüksek hızla dönen substrat üzerine çözeltinin dağıtılması esasına dayanan spin-coating prosesidir.

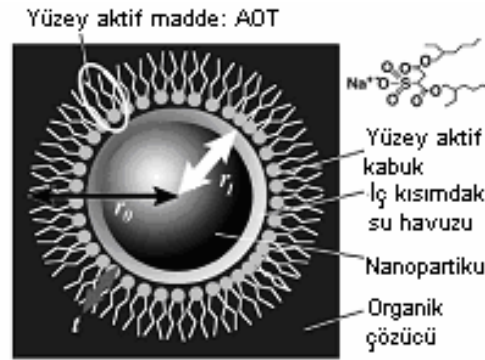
Kaynaklarda metanol içinde çinko asetat çözeltisinden sol-jel spin coating ile cilalı pireks cam yüzeyi üzerine çöktürülen çinko oksit filminden bahsedilmiştir. 0,2 mL kaplama çözeltisi damlatılmış ve 3000 devir/dk. hızla hava ortamında döndürülmüştür. Örnek, 80 °C’de 10 dakika kurutulmuş ardından 500 °C’den 575 °C’ye kadar hava ortamında, 20 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. Bu döngü 10 kez tekrar edilerek 160 nm’den 250 nm’ye kadarki aralıkta kalınlığa sahip olan ZnO filmler üretilmiştir. Elde edilen filmler oda sıcaklığında 28 ( $\Omega \cdot cm$ ) direnç ve 3,2 eV enerji band aralığına karşılık gelen yaklaşık 380 nm UV aralığında absorpsiyon kenarı göstermektedirler [18].

Sol-jel metodunda kolloidal alkoksit karışımı farklı yarı iletken materyallerin oluşumuna da izin vermektedir [19]. Örneğin,  $SiO_2/CdS$  nano partikül kompozit

filmler sol-jel yoluyla hazırlanmıştır [20]. Hazırlanan filmler, mikro yapı (XRD ve TEM) ve optik özellikli (transmittans ve fotoluminesans) çalışmalarla karakterize edilmiştir.

### 2.3.3. Ters misel/mikro emülsiyon metodu

Ters miseller yüzey aktif maddeler tarafından kararlılığı sağlanan yağ içindeki su damlacıklarıdır (Şekil 2.8). Suyun, yüzey aktif madde derişimine oranı ( $w = [H_2O]/[S]$ ) doğrudan damlacıkların boyutunu kontrol etmektedir. Brownian hareketine sahip olan ters misellerin çarpışmaları sonucu damlacıklar birleşir ve suyun içindekilerin yer değiştirilmesi ile dimerler meydana gelir. Daha sonra dimerler ters miselleri oluşturmak üzere dissosiyasyon olurlar. Bu iki özellik (damla boyutunun kontrolü ve yer değiştirme prosesi) ters misellerin nano reaktör olarak kullanımına imkan vermektedir. Her biri bir reaktanı içerir iki misel çözeltisi hazırlanır. Daha sonra bu çözeltiler karıştırılarak kimyasal bir reaksiyon meydana getirilir ve nano materyaller üretilir. Suyun yüzey aktif madde derişimine oranı ile belirlenen damla boyutu aynı zamanda parçacık boyutunu da kontrol eder. Yarı iletkenler, metaller ve oksitler gibi materyallerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [21].



Şekil 2.8. Nano partikül içeren bir mikro emülsiyon modeli [22]

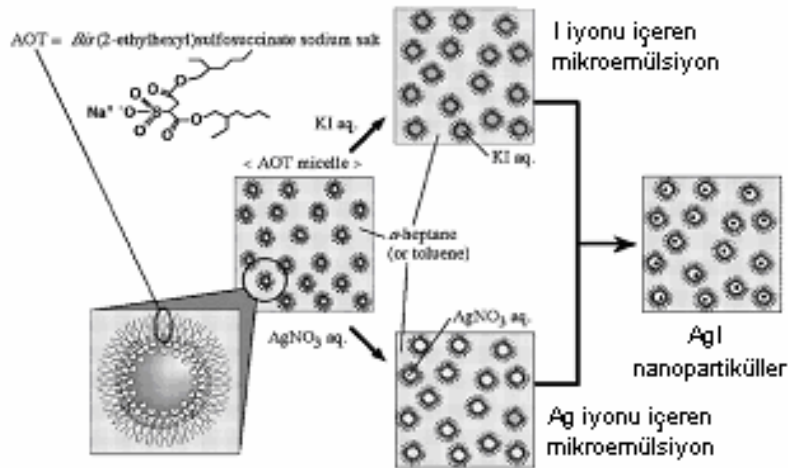
Her iki reaktan da tuz ise amorf nano materyaller oluşur. Tersine eğer reaktanlardan biri fonksiyonel yüzey aktif madde (buradaki reaktan yüzey aktif maddenin karşıt iyonudur) ise nano kristal üretilir. Daha sonraki safhalarda CdZnS, CdMnS alaşımları elde etmek mümkündür fakat damla içinde çözülmüş tuz iyonları ile bu sağlanamaz. Sulu çözeltide meydana gelen tüm reaksiyonları misellerle elde etmek



mümkün değildir. Bu, Tellür türevleri ile iyi biçimde gösterilmiştir. Örneğin, yukarıda bahsedildiği gibi CdTe ve CdMnS nano kristalleri elde edilmesine rağmen CdMnTe üretmek mümkün değildir. Tellür türevleri ile sülfürün yer değiştirmesi tellür çubukların ve CdTe nano kristallerin oluşumuna sebep olmaktadır. Aynı şekilde ZnS üretmek mümkün iken ZnTe üretmek mümkün değildir. Yine tellür çubuklar meydana gelir. Bu veriler açıkça göstermektedir ki homojen sulu çözeltilerin kimyası kolloitlerinkinden (water in oil droplet) farklıdır.

Reaktanlardan birinin fonksiyonel yüzey aktif madde olduğu durumda su içeriği artınca nano-reaktörün boyutu ve parçacık boyutu da artacaktır. Bununla birlikte nano kristalin yarıçapındaki çeşitlilik üretilen materyalin tipine bağlıdır. CdS, ZnS, CdMnS, CdZnS, CdTe gibi II-VI yarı iletkenler için parçacık yarıçapını 1,8 nm'den 4 nm'ye kadar kontrol etmek mümkündür. Aksine gümüş sülfür ve bakır kristalleri için 2 nm'den 10 nm'ye kadar çeşitlenme görülmektedir. Parçacık ebadındaki esas değişim düşük su içeriğinde meydana gelmektedir. Artan su içeriğinde karşı, w=20 civarındaki düzlüğe kadar parçacık büyüklüğü artmaktadır.

Çıkış maddeleri olan  $\text{AgNO}_3$  ve KI tuzlarını içeren iki emülsiyon karıştırılarak AgI nano partiküller hazırlanmıştır. Bu ters misel metodunun şematik gösterimi Şekil 2.9'de yer almaktadır. n-heptan veya toluen, AOT,  $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ , ve  $\text{KI}(\text{aq})$  kullanılarak mikro emülsiyonlar hazırlanmıştır ve bunların karşılaştırılmasıyla oluşan dimerleşmeler sonucu AgI nanopartikülleri üretilmiştir [21].



Şekil 2.9. Ters misel metodunun şematik gösterimi [22]

### 2.3.4. Poliol metodu

Nano boyuttaki metal partiküllerin sentezinde, alkollerle indirgeme ve polyol prosesi iyi bilinen ve yararlı kimyasal yöntemlerdendir. Sterik stabilizör olarak hidrofilik polimerler (jelatin, polivinil piroidon, polivinil alkol, poliakrilik asit, polimetilvinil eter, v.s.) kullanılması etkilidir. Ek olarak, çözücü olmayan sıvılar (aseton, THF) ile çalışıldığı zaman kolayca çökmesinden, kararlı polimere gömülü yapıda demetleri izole etmeye ve saklamaya izin verdiğinden dolayı polimer stabilizörlerin kullanımı uygundur. Sonuçta ele geçen katı kompozit çeşitli polar sıvılarda çözünebilir hidrofilik bir maddedir. Polar yapıları ve düşük molekül ağırlığından dolayı alkoller PVP için çok uygun çözücüdür. Diğer yandan alkoller her tür -tiol molekülünü çözebilir. Tiol (-SH) gruplarının altın yüzeylere çok güçlü afinitesi olması dolayısıyla PVP'ye gömülü altın demetleri mükemmel bir başlangıç maddesi olmaktadır [23].

Nano yapıları metal partiküllerin sulu sentezinde kullanılan birçok reaktan ve indirgeme reaktifi aynı amaçla susuz çözeltilerde de kullanılabilir. Örneğin, nano yapıları bakır partiküller hazırlamak için tetrahidrofur içinde  $\text{CuCl}_2$ 'deki  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenir. Kalan tuzlar sulu metotlardaki gibi üründen uzaklaştırılır. Susuz sentez metotlarından olan poliol prosesi, Cu, Ni, Co gibi iyi disperse olmuş metalik partiküllerin mikron ve mikron altı boyutta sentezinde kullanılmaktadır. Bu metotta; oksitler, nitratlar ve asetatlar gibi çıkış maddesi bileşikleri etilen glikol veya dietilen glikolde ya çözülür ya da suspansiyon haline getirilir. Karışım 180–194 °C arasında ısıtılarak reflüks edilir. Reaksiyon boyunca çıkış maddesi indirgenir ve metal partiküller çöker.

Reaksiyon sıcaklığını arttırarak veya heterojen çekirdeklenme (yabancı çekirdek ilavesiyle ya da reaksiyon ortamında yabancı çekirdek oluşturarak) ile mikron altı boyutta partiküller sentezlenebilir. Reaksiyon sıcaklığı, mikron altı boyutlarda altın partiküllerin üretiminde çekirdeklenme ve büyümeyi etkilemektedir. Çekirdeklenme basamağı daha yüksek reaksiyon sıcaklığını tercih eder ve bu daha fazla çekirdek oluştuğunda partiküllerin monodispersliğini tercih eder. Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Re, W, Pt, Au, Fe-Cu, Co-Cu gibi nano kristal tozlar, çıkış maddesi olarak

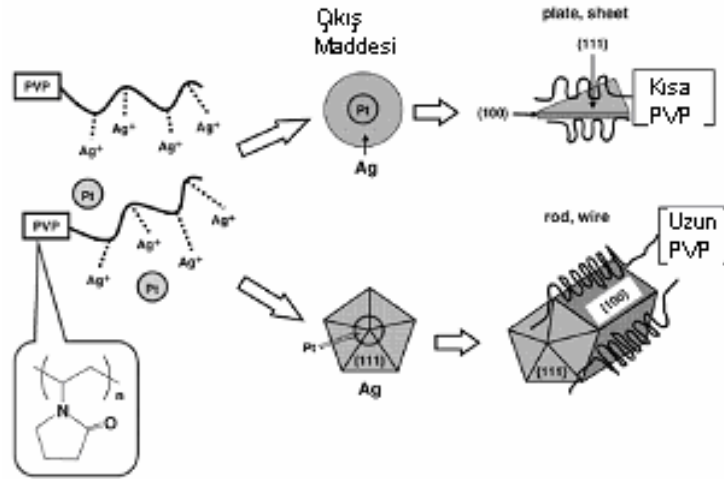
farklı tuzlar kullanılarak bu metotlar ile sentezlenmiştir. Bir çok durumda, nano partiküllerin oluşumunu desteklemek amacıyla çekirdeklenme yardımcılarının kullanılması gereksizdir. Örneğin,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  farklı oranlarda etilen glikol içinde reaksiyona sokularak nano yapıları  $\text{Co}_x\text{Cu}_{100-x}$  ( $\% 4 \leq x \leq \% 49$ ) tozlar sentezlenmiştir [24]. Reaksiyonu gerçekleştirmek amacıyla karışım  $180\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 2 saat refluks edilmiştir. İşlem sonucunda oluşan tozlar çözültiden çöktürülerek ayrılmış ve kurutulmuştur. Reaksiyon hızı sulu  $\text{NaBH}_4$  indirgemesine göre daha yavaş ve reaksiyon zamanı daha uzundur. Böle bir durumda yani reaksiyon hızı yavaş olduğu zaman sistem kararsız katı çözültinin oluşumunu tercih etmez. Bakır, kobaltdan daha kolay indirgenabilir olduğundan, reaksiyon ortamında ilk önce bakırın çekirdeklenmesi meydana gelir sonra bakır kristalleri üzerine kobalt çekirdeklenir. Genelde alaşım oluşumunda geleneksel olarak kullanılan X-ışını kırınımı çalışmaları, kararsız alaşımların oluştuğuna dair bazı deliller göstermektedir. Farklı bakır derişimlerdeki bütün örneklerde yüzey merkezli kübik bakırdan kaynaklanan kırınım pikleri saptanmış fakat kobaltın kırınım pikleri  $x = \% 19$  olana kadar elde edilememiştir [24].

Poliol reaksiyonu Fivet'in grubu tarafından geliştirilmiş ve mikrodalga ısıtma kullanılarak metalik nano partiküllerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. 1980'lerde Fivet, geçiş metallerinin mikron altı parçacıklarını hazırlamak için etilen glikölü çözücü ve indirgen olarak kullanılmıştır. Reaksiyonun mekanizması halen tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Ancak indirgemenin, etilen glikölün bozunması ve diasetile dönüşmesi temelli olduğu bilinmektedir. Yakın zamanda Tarascon ve arkadaşları, bu reaksiyonların reaktivitesini etkileyen baskın faktörün sıcaklık olduğunu ortaya koymuşlardır. Mikrodalga metodu geleneksel ısıtma metotları ile kıyaslandığında hızlı ve homojen olmakla beraber termal etkisi diğer ısıtma metotları ile aynıdır. Bu sentez metodu fazla miktarlarda düzenli metal kolloidlerin sentezi için tekrarlanabilirliğe sahiptir [1].

Nano kristalli alaşımların ve çift metalli demetlerin sentezinde poliol metodu yararlı bir teknik olarak gösterilmektedir. Pt veya Pd çekirdeklenme ajanları kullanılarak Ni demetlerin hazırlandığı bir çalışmada,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -PVP-Etilen gliköl çözeltisi refluks edilmeye başlandıktan 10 dakika sonra çekirdeklenme ajanları ilave edilmiştir.

Çekirdeklenme ajanları kullanılarak Ni partikül boyutu 140 nm'den 30 nm'ye düşürülmüştür. PVP kullanarak ve nikel hidroksit derişimini azaltarak partikül boyutunda bir küçülme gözlenmiştir. Ni-Pd ve Ni-Pt partiküller sırasıyla 7-9 nm Pd çekirdeğe ve 6-8 nm boyutlarında Pt çekirdeğe sahiptir [23].

Kullanılan PVP zincirinin uzunluğu değiştirilerek gümüş nano materyallerin morfolojisinin kolayca kontrol edilebileceği bildirilmiştir. PVP zincirinin uzunluğu arttırıldığında çubukların ve tellerin en/boy oranının arttığı gözlenmiştir. Uzun zincirli PVP (360k) kullanıldığında daha uzun ve daha az sayıda 1-boyutlu nano yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Tercihen daha uzun 1-boyutlu yapıların oluşumunun bir sebebi; Şekil 2.10'da gösterildiği gibi uzun PVP kullanılmasıyla yüzey aktif madde boyunca  $Ag^+$  iyonlarının düzenlenmesidir. Böylece, başlangıçta daha fazla Ag atomu PVP zinciri boyunca oluşmuştur. Diğer bir sebep de; uzun PVP için {111} yüzü üzerindeki adsorpsiyon yüzeyinin her bir PVP polimeri için geniş olmasıdır. Kısa zincirli PVP (10k) varlığında küresel nano partiküllerden nano levha ve nano yaprağa dönüşüm meydana gelmektedir çünkü PVP (10k) baskın olarak küresel poligonal partiküllerin {111} yüzeylerini adsorplar [25].



Şekil 2.10. Mikrodalga poliöl metodu ile uzun ve kısa zincirli PVP varlığında Ag nano yapıların oluşum mekanizması [25]

Modifiye poliöl prosesi kullanılarak polimer ile korunmuş çift metalli demetler oluşturulmuştur. Bu modifikasyon diğer çözücülerini ve sodyum hidroksit ilavesini

içermektedir. Ortalama 1-2 nm çapa sahip Cu/Pt veya Cu/Pd sentezinde;  $\text{CuSO}_4$ , PVP ve Etilen glikol ya diokzandaki Paladyum asetat ile yada sudaki Kloroplatinik asit ile karıştırılmıştır. Ayrıca glikol çözeltisine NaOH ilave edilmiştir. Aseton ve süzme ile glikol ve organik çözücüler çözeltiden uzaklaştırılmıştır. PVP'nin bakır partikülleri aglomerasyondan koruyamadığı ve demetlerin oluşmadığı bulunmuştur. Elde edilen bakır partiküller 3-250 nm aralıkta boyuta sahiptir [23].

Sulu metotlarla karşılaştırıldığında, poliol prosesi yüzeye adsorplanan glikol ile korunan metalik nano partiküllerin sentezi ile sonuçlanmış ve böylece yükseltgenme sorunu azaltılmıştır. Poliol gibi susuz çözücülerin kullanılması, sulu metotlarda genelde meydana gelen metal partiküllerin hidrolizini de oldukça azaltmaktadır [23].

#### **2.4. Nano Materyallerin Kullanım Alanları**

- a) Eczacılık: Hastalıklı bir hücreden gelen tehlike sinyaline karşılık, kanserle mücadele edebilen nano partiküllerin veya kimyasalların salınabileceği biyomoleküllerin üretilmesi mümkün olabilir.
- b) Tedavi edici ilaçlar: Günümüzde nano partikül yapısında yeni katı hal ilaçların üretimi yapılmaktadır. Bu küçük partiküllerin geniş yüzey alanı, mikro veya daha büyük parçacıkların çözünemediği kan sisteminde çözünmesine izin vermektedir. % 50'den fazla ilaç formülasyonu çözüneme problemleri nedeniyle piyasaya çıkarılamamaktadır. Nano yapıya bu basit geçiş, ilaç sentezi ve kullanımını için yeni olanaklar ortaya koymuştur.
- c) Bilgi depolama: Renk sabitliği, örtme ve renk açısından daha yüksek kalitede mürekkepler için ultra saf boya parçacıkları üretilmiştir. Ayrıca Atomik Kuvvet Mikroskobu gibi aletler için kullanılan prob iğneleri, 5 nm kadar küçük boyutta harfler yazabilmektedir. Aslında nano partiküller, saf partiküllerin optik ve manyetik özelliklerine dayanan ses/video bandları ve disklerde çoktan yerini almıştır. İleriki gelişmeler daha küçük boyut ile ve

manyetik mıknatıslanma ve optik adsorpsiyonun kontrolü ile olacaktır. Böylelikle daha yoğun depolama ortamları mümkün hale gelecektir.

- d) Soğutma: Küçük çapta yapılan çalışmalarla manyetik parçacık alanda tersinir entropik üstünlüklere sahip olunabileceği kanıtlanmıştır. Böylece, manyetik alan uygulamaları üzerinde, manyetik türlerdeki değişimin entropisi üzerinde ve adyabatik durum korunursa alan uygulamalarında, sıcaklık değişimi sonuç verecektir. Bu sıcaklık değişimi, manyetokalorik etki ve manyetik momentin boyutuna bağlı bu etkinin büyüklüğü, ısı kapasitesi ve manyetizasyona bağlı sıcaklıktır. Eğer geniş manyetik momentli ve yeterli gidergenliğe sahip nano partiküller elde edilebilirse, manyetokalorik etki, pratik boyutta soğutmaya izin verebilecektir. Soğutucu sıvılara ihtiyaç duymadan manyetik nano partikül soğutucuların vaadi, birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir. Başarı sağlandığı takdirde çevre ve toplum için çok büyük faydalar sağlayacaktır.
- e) Kimyasal/optik bilgisayarlar: iki veya üç boyutlu diziler halinde oluşturulmuş metal veya yarı-iletken nano partiküller, özel manyetik ve optik özellikler sergilemektedirler. Bu materyaller optik bilgisayarları da içeren elektronik endüstrisinde sayılı uygulamalar vaat etmektedir.
- f) Gelişmiş seramik ve yalıtkanlar: Nano ölçekli seramik partiküllerin sıkıştırılması daha esnek katı maddelerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Görünürdeki sebep varolan tane sınırının çokluğudur. Sıkıştırma tekniklerindeki ileri gelişmelerden sonra yüksek yoğunluklu gözeneksiz materyaller hazırlanabilmektedir. Bu yeni materyaller, birçok uygulamada metaller için yedek malzeme olarak kullanım alanı bulabilecektir.
- g) Daha sert metaller: Nano partiküllerden meydana gelen metaller, katı nesnelere içine sıkıştırıldığında olağan dışı yüzey sertliği gözlenmektedir. Hatta bazen normal mikro kristal metallerden beş kat daha fazla sertliğe sahip olmaktadır.

h) Film başlangıç maddeleri: Mürekkeplerdeki kullanıma eş olarak spreyci boyalarda, susuz metalik koloidal çözeltilerin, ince metalik filmlerin oluşumunda başlangıç maddesi olarak yarar sağladığı ispatlanmıştır.

i) Çevre kimyası:

– Güneş pilleri: Büyüklüğü ayarlanabilir bant aralığına sahip yarı iletken nano partiküller, daha etkili fotovoltaj güneş pilleri (elektrik üretimi) ve suyun ayrıştırılması (hidrojen üretimi) için önemli potansiyele sahiptirler.

– Arıtma: Yarı iletken saf partiküllerin ışık ile uyarılması, suyun kirleticilerden temizlenmesinde kirleticilerin indirgenme-yükseltgenmesi için yararlı elektron-hol çiftinin oluşmasına yol açmaktadır.

– Suyun saflaştırılması: Reaktif metal saf tozlar (Fe, Zn), sulu bir ortamda klorokarbonlara karşı yüksek bir reaktivite göstermektedirler. Bu sonuçlar, yeraltı sularının kirleticilerden arındırılması için gözenekli metal tozu-kum membranların başarılı uygulamalarına yol gösterici olmuştur.

– Bozucu adsorbentler: Nano yapıları metal oksitler yüksek iç yüzey reaktivitesi ve yüksek yüzey alanı göstermekte ve polar organikleri ve asidik gazları kuvvetli olarak kemisorplamaktadır. Disosiyatif kemisorpsiyonun sıklıkla incelenmesinden dolayı bu yeni materyaller “bozucu adsorbentler” olarak adlandırılmakta ve anti-kimyasal/biyolojik harpte, havanın saflaştırılmasında ve zehirli maddelerin yakılmasına bir alternatif olarak kullanım alanı bulmaktadır.

j) Katalizörler: Kimyada nano yapıları materyaller bağlamında önemli olan metal nano partiküllere bağlı heterojen katalizdir. Bu olay üzerine partikül şeklinin ve boyutunun etkileri üzerindeki araştırmalar devam etmektedir.

k) Sensörler: Yarı iletken nano partiküllerin gözenekli agregaları düşük basınçta sıkıştırma ile hazırlanabilmektedir. Bu materyaller kendi yüksek yüzey alanını oluşturur ve çeşitli gazların adsorpsiyonu için kullanıldığında elektrik iletkenlikleri değişir.

- l) Hata toleranslı kimyasal destekli mimari: Elektronik araçların küçülmesi eğer bu hızla devam ederse, önümüzdeki 20–30 yıl içerisinde molekül boyutuna kadar inecektir. Bununla birlikte, moleküler veya nano boyuta girildiğinde aslında bu kuantum mekanik nesnelere, araçların üzerine kurulduğu fiziğin önemli ölçüde değişeceği anlamına gelmektedir. Ayrıca üretim prosesleri de önemli ölçüde değişmek zorunda kalacaktır. Moleküler elektronik ile alakalı çarpıcı değişime bir fikir olarak; moleküller kuantum elektronik araçlar olarak hizmet edebilecek ve kullanılacak devrelerin içinde kendiliğinden oluşabilecek ve sentezlenebilecektir. Günümüzde yapılan çalışmalar ümit vericidir. Örneğin tek, hareketsiz Benzen-1,4 tiol molekülünün elektrik özellikleri ölçülmüştür.
- m) Gelişmiş polimerler: Nano tozlar polimer matrislerin içine ilave edildiklerinde olağanüstü etkiler meydana gelmektedir. Nano tozlar; saf partikül, iğne şekilli yapı veya trombosit formunda olabilmektedirler. Takviye etkisi sayesinde kompozitin mukavemeti çok fazla artmaktadır. İçinde bu takviye etkisinin de bulunduğu mekanizma, günümüz itibariyle çok az anlaşılabilmiştir. Bununla birlikte, ileri çalışmalar ve konunun daha iyi anlaşılması ile gelişmiş polimer ve plastiklerin potansiyel sonuçlarının tasarlanması kolay olmaktadır. Daha kuvvetli ve daha hafif materyaller, aşınmaya dirençli lastikler, dayanıklı kaplamalar, geç yanan plastikler, metallere eşdeğer ürünler ve daha fazlası tasarlanabilir.
- n) Kendini temizleyen ve nadir renklere sahip boyalar: Boyarmaddelerin,  $TiO_2$  gibi ışığı absorplayan nano partiküllerle katkılı olduğu zaman kendini temizleyen özelliğe sahip oldukları ispatlanmıştır. Boyaya yapışan organik yağlı materyaller (kirler),  $TiO_2$  nano partiküller güneş ışığını absorpladığında elektron-hole çifti tarafından okside edilebilirler. Böylece organik materyaller (kirler) boyadan giderilir. Şaşırtıcıdır ki bu indirgeme/yükseltgeme reaksiyonundan boyanın kendisi etkilenmemektedir ve diğer boyalar  $TiO_2$  içeren boyalar kadar uzun ömürlü değildir. Başka bir ilginç gelişme de



boyalara metalik kıvıll renk vermek amacıyla optik özelliklerinden dolayı altın nano partiküllerin kullanılmasıdır.

- o) Akıllı manyetik sıvılar: Ferroakışkanlar, küçük manyetik partiküllerin yüzey aktif ligandlarla stabilize edildiği kolloidal çözeltilerdir. Bunlar 1960'dan beri bilinmektedir ve vakum contaları, atık boşaltma contaları için önemlidirler. Yapılacak düzenlemelerle, soğutma sıvılarının, nano ölçekli rulmanların, manyetik kontrollü ısı iletkenlerinin kullanımı, madencilikte cevherlerin ayrılması ve hurda metallerin ayrılması gibi uygulamalarda önem kazanacaktır.
- p) Gelişmiş ulusal güvenlik: Kimyasal ve biyolojik savaş ajanlarının temizlenmesinde geniş yüzey alanına sahip reaktif nano partiküllerin bozucu adsorbent olarak kullanımının gayet etkili olduğu ve bazı lojistik problemlere hızlı tepki verdiği ispatlanmıştır. Ayrıca sudan ve havadan gelebilecek zehirli maddeler için sensör uygulamalarında nano kristallerin eşsiz adsorbent özelliklerinden yararlanarak mümkündür. Elektronik, optik, katalizör ve sorbent alanlarındaki nanoteknolojik gelişmeler, ulusal güvenliğin söz konusu olduğu birçok alanda gelişmelere yol açacaktır [4].

## 2.5. Nano Gümüş Partiküller ve Kullanım Alanları

Kolloidal gümüş doğal antibiyotik özellikte olup enfeksiyonlara karşı önleyici olarak davrandığı bilinmektedir. Katalizör olarak rol aldığında tek hücreli bakteri, virüs ve mantarlarda oksijen metabolizmaları için gerekli enzimleri durdurduğu bildirilmiştir. İnsan enzimlerine ve vücut kimyasına zarar vermeden tek hücrelileri boğmaktadır. Sonuç olarak vücutta hastalığa sebep olan organizmalar yok edilir.

Kolloidal gümüş 1938'den beri ortak birçok alanda kullanılmaktadır. Eski zamanlarda sütün içine gümüş paralar atılarak oda sıcaklığında ömrünün uzatıldığı bilinmektedir. Yüzyıl başında doğadaki birçok vücut sıvısının ultra saf partikülleri içeren kolloidlerden meydana geldiği bulunmuştur. Örneğin kan; besin, oksijen ve

vücut hücrelerini taşımaktadır. Bu, kolloidal gümüş ile ilgili çalışmalara yol açmıştır. İlaç endüstrisi rafa kaldırılmış olan kolloidal araştırmaları tekrar başlatmıştır.

Gümüş varlığında bir virüs, bakteri, mantar veya diğer tek hücreli patojenlerin kimyasal ciğerleri olan oksijen metabolizması enzimini etkisizleştirir. Birkaç dakika içinde patojen boğulur ve ölür. Ölü patojenler lenfatik, boşaltım ve bağışıklık sistemi tarafından vücuttan atılır. Antibiyotik ilaçlar yararlı enzimleri yok eder. Çok hücrelilerin enzimleri ilkel tek hücrelilerin enzimlerinden çok farklı olduğu için kolloidal gümüş bu yararlı enzimlere dokunmaz. Böylece kolloidal gümüş; insanlar, sürüngenler, bitkiler ve tüm çok hücreliler için kesinlikle güvenlidir.

Kolloidal gümüş sprey; banyo ve mutfak yüzeylerinde, ciltte, boğaz ağrılarında, gözlerde, yanıklarda, kesiklerde, sıyrıklarda, açık yaralarda, bebeklerin gözlerinde... v.s. kullanılmaktadır.

Kolloidal gümüşün, çoğu insan hastalıkları ile ilgili olan 650 kadar mikro organizmayı öldürdüğü bildirilmiştir. Yalnız bu, kolloidal gümüş alındığında otomatik olarak hastalıkları iyileştireceği anlamına gelmez. Kolloidal gümüş yeteri kadar zaman aralığında etkileştiği takdirde mikro organizmaları öldürebilir. Aşağıda kolloidal gümüşün etki ettiği yaklaşık 650 hastalığın bir kısmı verilmiştir: Aids, alerjiler, apandisit, mafsalsal iltihabı, atletlerin ayak hastalıkları, kan parazitleri, kan zehirlenmeleri, haşlanmalar, yanıklar, kanser, kandida, kolera, kalınbağırsak iltihabı (kolit), konjunktivit, sistit (mesane iltihabı), deri yanığı, şeker hastalığı, dizanteri, egzama, lif dokusu iltihabı (fibrozit), gastrit...v.s [26].

Nano gümüş partiküllerinin kullanım alanları şöyle sıralanabilir:

Hastane odaları ve ameliyat giysileri

- Patojenlerin ve MRSA'nın (Methicillin Resistant Staphylococcus Aureus) hastanede yayılmasını önler
- Ameliyat elbiseleri ve ameliyathane döşemeleri
- Sağlık personeli üniforması, hastane odalarının döşemeleri, banyo havluları, perdeler

– El sabunu

– Cerrahi maske

Yara tedavisi

– Pansumanda polietilen nefes alabilen filmler

– Oyuk yaralarda hidrojel poliüretan köpük

Kişisel temizlik

– Pantolon ve gömlelerde koku önleyici

– Çoraplarda ayak kokusunu önleyici

– Cildin tahriş olmasına ve siddetli ağrılara karşı çocuk bezlerinde

Sağlık araçları, vücuda takılan parçalar (implantlar)

– Damar içine girip besin vermek ya da film çekmek için kullanılan ince uzun boruların kaplanması

– Yumuşak dokulara takılan parçalar ve tendonların onarılması

Mesleki deri hasarları

– Mesleki deri hasarlarını önlemek için eldiven astarları

Saklama ve muhafaza işlemleri

– Antik kitaplar, el yazmaları ve haritaları mantar ve kurtlardan korumak

– Gözenekli duvarların yalıtım malzemelerinde mantar ve küflerin hasarını engellemek

– Ağaç yapıların iç ve dış duvarlarını mantar ve küflerin hasarından korumak

Çevre

– Banyo ve mutfak döşemelerinde küflere karşı dolgu maddesi olarak

– Yiyeceklerin saklandığı alanlarda bozulmayı ve zehirlenmeyi önlemek

Yiyecek paketleme

– Yiyecek kapları ve paketleme materyallerinde bozulmayı önlemek

Kozmetik

– Sivilce ve akne jellerinde [27].

## 2.6. Nano Yapıların Karakterizasyonu

Nano yapılar için çeşitli karakterizasyon tekniklerindeki gelişmeler ve buluşlar, nano yapıların atomik boyuta kadar görüntülenmesine izin vermektedir. Yapısal, optik ve elektron geçiş özellikleri gibi nano yapıların birçok özelliği incelenebilmektedir. Bu

gelişmeler sonucunda artık günümüzde atomları görüntülemek mümkündür. Yeni geliştirilen bazı cihazlar ve bunların çalışma prensipleri kısaca aşağıda verilmiştir.

### 2.6.1. Taramalı elektron mikroskopisi

Materyallerin ayrıntılı karakterizasyonu için optik mikroskobun yerini daha ayrıntılı iki araç almıştır. Bunlar, Geçirgen Elektron Mikroskobu (TEM) ve Taramalı Elektron Mikroskobudur (SEM). Makul fiyatı ve geniş bilgi aralığına sahip olmasından dolayı SEM, materyal çalışmaları için tercih edilen başlangıç aleti olarak genelde optik mikroskopların yerini almaktadır.

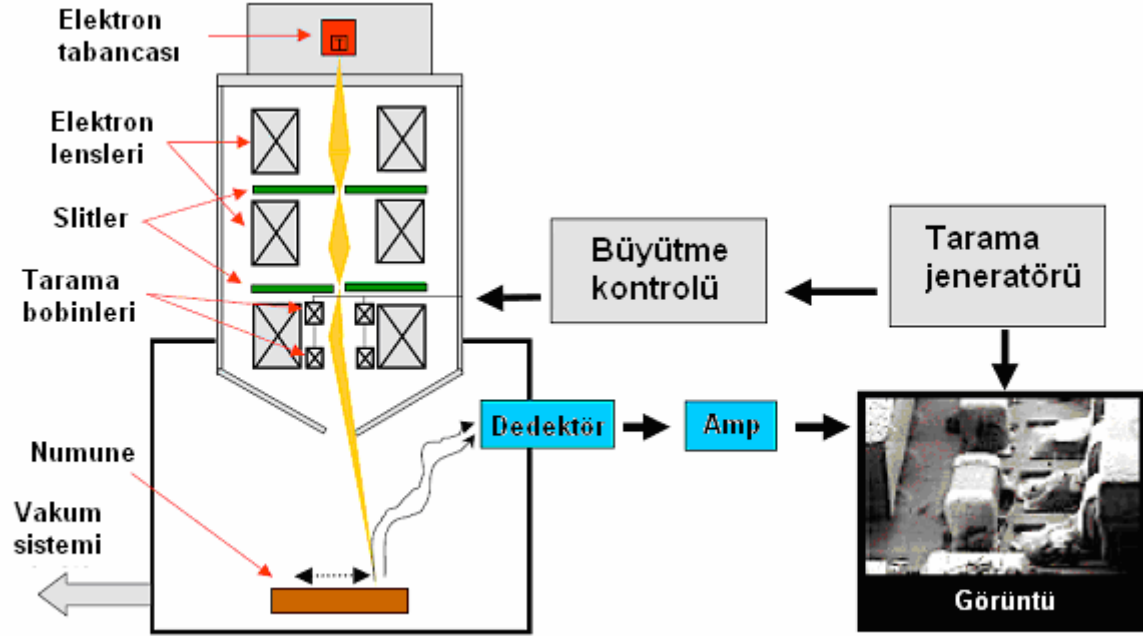
SEM, araştırmacılara materyal yüzeylerinin çok büyütülmüş görüntülerini sağlamaktadır. Bu görüntüleri yorumlamak oldukça kolaydır fakat hassas reaksiyonlarda SEM görüntülerine güvenmek zaman zaman hatalı sonuçlara sebep olabilmektedir. SEM çözünürlüğü birkaç nanometreye kadar yaklaşabilmekte ve büyütme 10-300.000 kata kadar ayarlanabilmektedir.

SEM'de sadece topoğrafi bilgisi yer almaz, yakın yüzey bölgesinin bileşimine dair bilgi de elde edilebilmektedir. SEM ile yakından ilgili birkaç tane önemli araç vardır; bilhassa Elektron Mikro Uç (EMP) ve Taramalı Auger Mikro Uç (SAM).

SEM cihazı akım şeması Şekil 2.11'de verilmiştir. SEM'de bir elektron kaynağı, numune yüzeyi üzerine kafeslenmiş ince ucun içine odaklanmıştır.

Elektronlar yüzeye nüfuz ettiğinde yüzeyden fotonların veya elektronların yayılmasıyla sonuçlanabilecek birkaç etkileşim meydana gelir. Yayılan elektronların makul kırınımları uygun dedektörler tarafından toplanabilir ve çıkış, elektron demetlerini tarayan x ve y eksenlerindeki voltajlar ile eş zamanlı yürüyen x ve y girişlerine sahip katot ışın tüpün (CRT) parlaklığını modüle etmek için kullanılabilir. Bu yolla monitörde bir görüntü oluşturulur; elektron demetlerinin numuneye vurduğu her nokta doğrudan ekrandaki ilişkili noktalarla işaretlenmiştir. SEM'de tam ekran görüntü elde etmek için CRT'nin kesikli voltajı gerekli seviyede sabit tutulurken, x

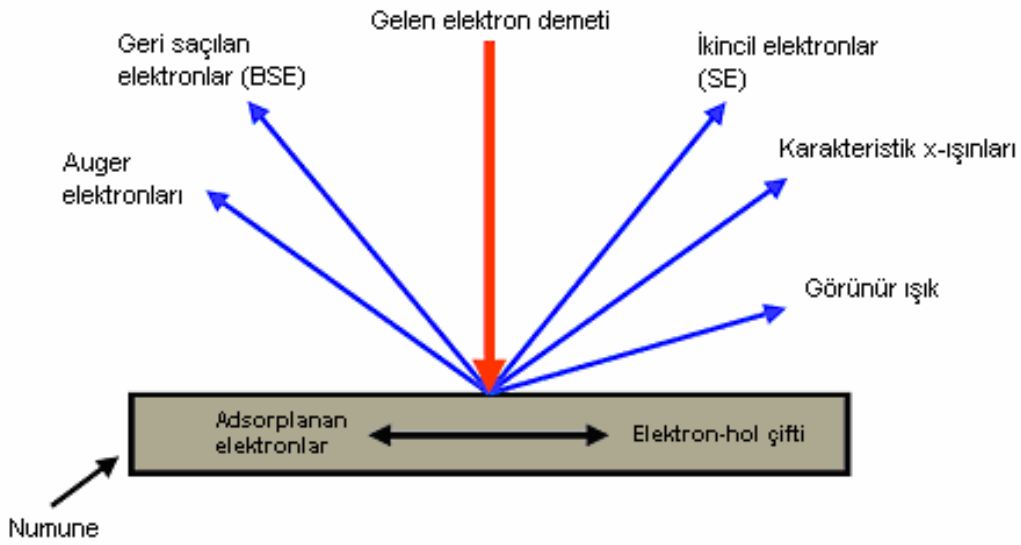
ve y eksenleri yönlendirici amplifikatörlerine uygulanan kesikli voltaj düşürülürse, büyütme ekrandaki ile aynı oranda artacaktır.



Şekil 2.11. Bir SEM cihazının işlem şeması

SEM’de oluşturulan temel görüntüler 3 çeşittir: İkincil elektron görüntüleri, geri saçılan elektron görüntüleri ve elementel x-ışınları haritaları. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar enerjilerine göre ayrılmaktadır. Bunlar farklı mekanizmalarla üretilmektedir. Yüksek enerjili birincil elektronlar bir atom ile etkileştiklerinde ya atomik elektronlarla elastik olmayan saçılmaya ya da atomun çekirdekleri ile elastik saçılmaya uğrarlar. Elektronlarla elastik olmayan bir saçılmada bir kısım enerji diğer elektronlara aktarılır. Enerji transferi çok küçük ise elektronlar yüzeyden ayrılmak için gereken enerjiye sahip olamayacaktır. Eğer transfer edilen enerji materyalin iş fonksiyonunu geçerse katıdan elektronlar ayrılabilir. Yayılan elektronların enerjisi 50 eV’den az olduğunda ikincil elektron (SE) olarak adlandırılır. Yayılan ikincil elektronların birçoğu yüzeyin ilk birkaç nanometresinde oluşturulur. İkincil elektronlar materyalin daha derinlerinde, enerjilerini düşüren ve katı içerisinde onları yakalayan dayanıklı ve elastik olmayan çarpışmalar meydana getirir. SEM görüntüleri elde edilirken elektron kaynağından numune yüzeyine gelen elektronların dağılımı Şekil 2.12’de verilmiştir.

Daha yüksek enerjili elektronlar, bir atom çekirdeğinden kinetik enerji kaybetmeksizin saçılan birincil elektronlardır buna rağmen bu çarpışmalar, birincil elektronlar enerjilerinin bir kısmını elastik olmayan çarpışmalarda kaybettikten sonra meydana gelir. Geri saçılan elektronlar (BSE) Auger elektronlarını içeren 50 eV'tan daha büyük enerji ile numuneden ayrılan elektronlar olarak dikkate alınır. Atom numarası ne kadar büyükse, geri saçılma da o derece büyük olasılıkla meydana gelecektir. Böylece ışın düşük atom numarasından yüksek atom numarasına geçerken geri saçılmadan kaynaklanan sinyal ve sonuç olarak görüntünün parlaklığı artacaktır.



Şekil 2.12. SEM’de numune yüzeyine çarpan elektronların dağılımı

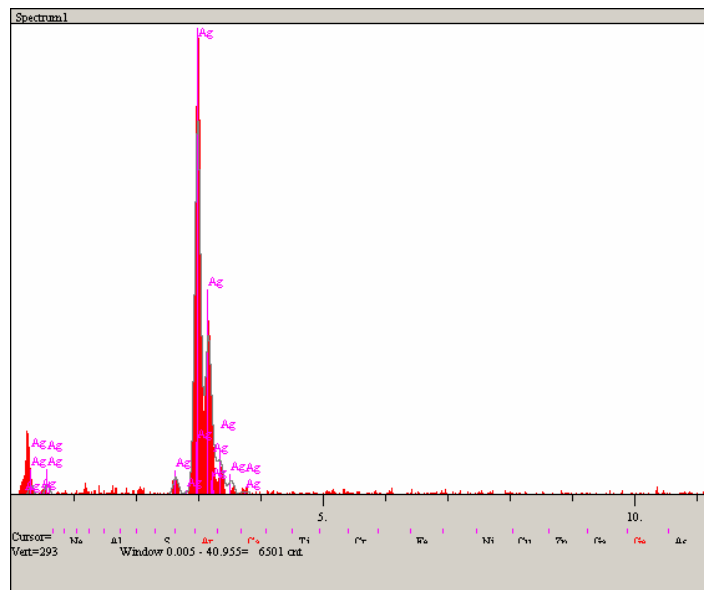
İkincil elektronların katkısı üç gruba ayrılmaktadır. SEI, SEII, SEIII. SEI’ler, gelen demetin numune ile giriş noktasındaki etkileşiminden kaynaklanmaktadır. SEII’ler, numuneden ayrılan geri saçılan elektronlar tarafından üretilir. SEIII’ler, numune yüzeyinden ayrılan ve daha sonra SEM’in içerisinde numune ile alakası olmayan bileşenlerle etkileşip geri saçılan elektronlar tarafından oluşturulmaktadır. Mevcut olan birçok SEM’deki birincil elektron demetlerinin enerjisi birkaç yüz elektronvolt ile 30 kiloelektronvolt aralığındadır.

Birincil elektron, katı maddedeki bir atomun çekirdek elektronlarından biriyle çarpışıp onu yörüngeden çıkardığında SEM’de ek bir etkileşim meydana gelir. Uyarılmış atom ya karakteristik x-ışını fotonu ya da Auger elektron yayarak temel hale geçiş yapacaktır (AES). X-ışını yayılımı sinyali, enerji dispersif x-ışını

dedektöründeki enerji ile sınıflandırılabilir (EDS). Bu dağılımlar elementlerin karakteristiğidir ve SEM bu sinyalleri kullanarak görüntü alanında belirli elementlerin sınırlı dağılımını gösteren elementel görüntüler elde eder. Birincil elektronlar çarpışmalarla enerjilerini kaybetmeden sık aralıklarla katının içine göç ederler. Bu, numunenin büyük bir kısmının, daha küçük birincil demetlerin herhangi bir durumu için x-ışını yayılımını üreteceği ve sonuç olarak bu tip görüntülerin sınırlı çözünürlüklerinin  $0,5 \mu\text{m}$ 'den daha iyi olacağı anlamına gelmektedir.

Enerji dağılım ve dalgaboyu dağılım x-ışını dedektörlerinin her ikisi de elementel tanımlama için SEM'de kullanılabilir. Dedektörler, elektron bombardımanı altındaki alanda x-ışını fotonlarının sayısı ile doğru orantılı olarak çıkış sinyali üretirler. Çıkış, bir EDS ile foton sayısına karşı x-ışını enerjisi histogramı olarak görüntülenir (Şekil 2.13).

Elektron tabancasının fonksiyonu noktadan daha küçük bir yerden elektron kaynağı üretmektir. Lensler bu noktayı küçültmek ve numune üzerine odaklamakla görevlidir. Tabancanın kendisi küçük bir alandan elektron yayılımını üretir ve lens demetine yollamadan onları küçültür. Gerçek yayılım alanı birkaç mikrometre çapında olabilir fakat sonunda numune üzerindeki 1-2 nanometre kadar küçük bir noktaya odaklanacaktır.



Şekil 2.13. Gümüşe ait EDS histogramı

Işın demeti, Şekil 2.11’de gösterilen bir seri manyetik lensten geçerek odağı dağıtılır. Her bir lens elektron demetlerini birbirinden ayrılmasını sınırlayan deliklere sahiptir. En üstteki lensler; yoğunlaştırıcı lensler olarak bilinir. Yoğunlaştırıcı lensten geçen akım arttırılarak odak uzunluğu azaltılır ve ayrılma artar. İlk lensten geçen akım arttırılarak görüntü boyutu düşürülür.

Işın daha sonra son lens-delik düzenine varır. Son lens numune yüzeyi üzerine nihai odaklamayı yapar. Numune x-y hareketini sağlayan bir tabla üzerine tutturulmuştur. Son olarak z hareketi son lens ve numune yüzeyi arasındaki uzaklığı ayarlamaktadır. Bu uzaklık çalışma uzaklığı olarak bilinmektedir. Bu çalışma aralığı ve delik boyutunun sınırlaması yakınsak açığı belirlemektedir. Tipik yakınsak açı birkaç grad değerindedir ve daha küçük son delik kullanılarak veya çalışma uzaklığı arttırılarak bu açı azaltılabilir [28].

### 2.6.2. X-ışını kırınımı yöntemleri

Geniş açılı elastik x-ışını saçılmalarına dayanan x-ışını kırınımı (XRD) materyallerin yapılarını belirleyen en önemli yöntemlerden biridir. Bununla birlikte düzensiz materyaller gibi diğer sistemler için XRD sınırlı kullanıma sahiptir.

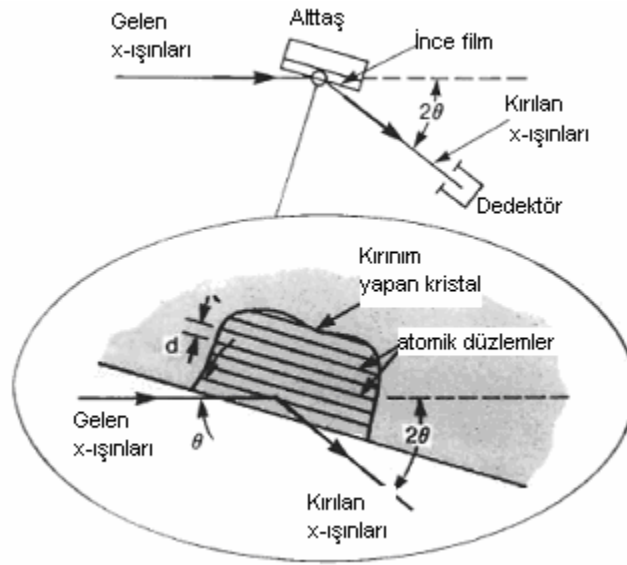
Geçtiğimiz yüzyılın sonlarında keşfinden bu yana x-ışını tüpleri temel işleyiş prensiplerini değiştirmemiştir. X-ışını fotonları üretmek için uyarılmış bir elektron demeti katı hedef (bakır, molibden, v.s) üzerine yönlendirilir. Sonuçta x-ışını enerji spektrumu şiddetli dar floresans çizgilerini (beyaz çizgi), hedef materyalin karakteristiğini ve daha az şiddetli devamlı spektrumu desteklemektedir.

Bu basit tip araç, kırınım uygulamaları ile materyal yapısının belirlenmesinde geniş ölçüde kullanılan oldukça güçlü kristalografik metotların gelişimine izin vermektedir. XRD fotonların elastik biçimde saçılmasını içermekte; optik eksenini ayarlanmış, monokromatik x-ışını demeti gerektirmektedir. Bu koşullar x-ışını tüpleri karakteristik çizgileri kullanılarak elde edilebilmektedir. Etkili ve esnek x-ışını öğeleri (aynalar, monokromatörler, yarıklar) monokromatik x-ışını demeti sağlayabilir.



Genelde, nano faz materyallerde veya nano partiküllerde gerçek madde miktarı oldukça küçüktür. Karakterizasyon için kullanılan birçok deneysel teknik düşük kaliteli sinyallerinden dolayı sınırlıdır.

Şekil 2.14 XRD cihazının temel özelliklerini göstermektedir. Kırınım açısı olarak tanımlanan  $2\theta$ , gelen ve kırılan x-ışını arasındaki kırınım açısıdır.



Şekil 2.14. Tipik XRD temel özellikleri [28]

Nano faz materyallerde demetlerin çok küçük tanecik boyutu içermesi kırınım desenlerinde amorf olarak görünmelerine sebep olmaktadır. Tabii bunlar amorf değildir. XRD ile bunların yapılarının belirlenmesindeki zorluk, bu sistemlerde temel seviyede maruz kalman iki özellikten kaynaklanır. Bunlar, kırınım desenlerini karakterize eden yapısal alanların küçüklüğü ve yüksek simetriye sahip fakat kristal olmayan yapılarıdır. Kısaca genel varsayım; çalışma altındaki sistemde alt kısımlarda bir takım uzun menzilli düzenlenmelerin var olduğu varsayımı nano faz materyallere uygulanmaktadır. Küçük partiküller boyut ve yapı fonksiyonu olarak oldukça farklı kırınım desenlerine sahiptir [29].

### 2.6.3. Yüksek çözünürlüklü aktarım elektron mikroskopisi

Yüksek voltajlı bir elektron demeti çok ince numune içinden geçer ve elektronların geçişine izin vermeyen numune alanları görüntüye dönüştürülür. Elektronik, bilgisayar ve numune hazırlama tekniklerindeki gelişmelerden dolayı modern yüksek voltajlı cihazlar 0,1 nm aralıkta çözünürlüğe sahiptir; böylece bazı durumlarda ağır atomların ve nano partiküllerin büyüklük ve şekli görüntülenebilmektedir. Numune hazırlama can alıcı öneme sahiptir ve genelde karbon kaplı bakır ızgara üzerine çok seyreltik partikül süspansiyonu damlatılarak hazırlanır. Diğer bir yararlı metotta partikülleri katı organik polimerlere gömerek ince kısımlara dilimlemek ve bu kısımların içinden elektron demeti geçirmektir [4].

### 2.6.4. Taramalı uç mikroskopisi

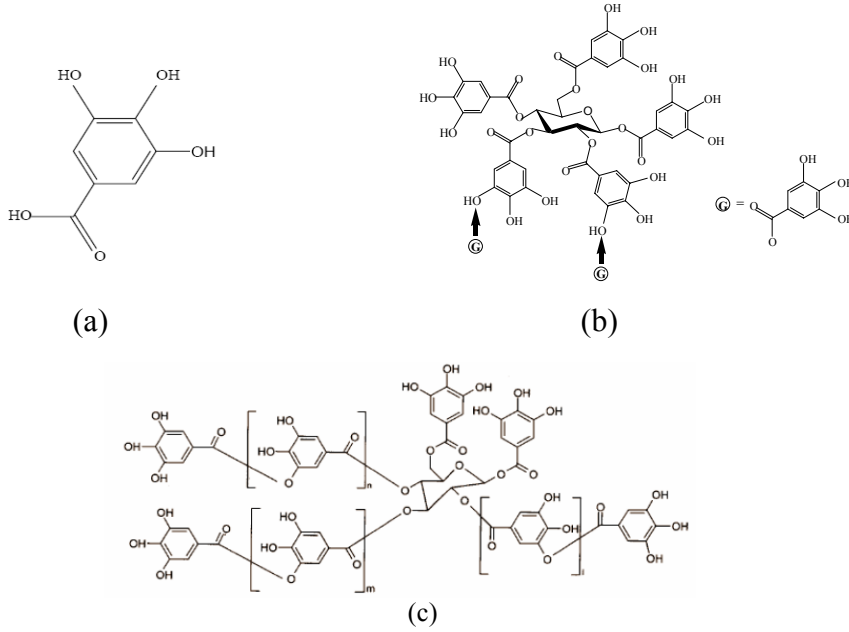
Taramalı uç mikroskopisi, Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM) ve Atomik Güç Mikroskopisi (AFM) olmak üzere iki farklı mikroskopi tekniğini kapsamaktadır. Taramalı uç Mikroskopisi tekniğinin keşfi 1980'lere dayanmaktadır. Bu teknik, iğne şekilli çok keskin bir ucun, numune yüzeyine çok yakın olarak ve numune boyunca sürüklenmesini içermektedir. Numune etkileşimini sağlamak amacıyla numune ve uçtaki iğne arasında bir tünelleme akımı düzenlenir ve sabit tutulur. Uç, numunenin yükselteli bir kısmına denk geldiğinde uç yukarı kalkar ve numunenin bir alanını tarayarak bir yüzey haritası oluşturulabilir. Düzgün numune hazırlayarak ve titreşimsiz çevrede yüksek kalite cihazlar kullanarak bazen atomik çözünürlükte görüntü yakalamak mümkün hale gelmektedir. Aslında STM ile elektronik yapıyı ve tek atomları sondalamak mümkündür.

Numune yalıtkan ise uçtaki iğnenin yüzeye değdiği ve numune ile iğne arasındaki zayıf güç etkileşimi ile yüzeyin tarandığı AFM modu kullanılabilir. AFM modunda çözünürlük büyük ölçüde tünelleme modundan zayıftır [4].

## BÖLÜM 3. MATERYAL ve METOT

### 3.1. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalarda analitik saflıkta Merck Marka  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Tannik Asit (TA), Gallik Asit (GA) (Merck) ve ticari saflıkta Valonia Tannini (VT) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan polifenollerin kimyasal yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Deneyde kullanılan bitkisel polifenoller (a) gallik asit (b) tannin (c) tannik asit [30]

### 3.2. Metalik Gümüş Nano Partiküllerin Sentezi

$\text{AgNO}_3$ 'ün 0,1 M, 0,05 M ve 0,01 M derişimlerine sahip çözeltileri ve % 1'lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi hazırlanmıştır. TA ve VT'nin,  $\text{AgNO}_3$  çözeltilerinin konsantrasyonları ile 1/1, 1/2 oranında derişimlerine sahip çözeltileri hazırlanmıştır. GA çözeltilerinin derişimleri ise 1/2, 1/3 oranlarında olacak şekilde  $\text{AgNO}_3$  ile çözeltileri hazırlanmıştır. Deneyler, hazırlanan bu çözeltiler kullanılarak yapılmıştır.

Reaksiyonlar 400 mL'lik beher içerisinde ve ısıtıcıli manyetik karıştırıcı üzerinde, sabit sıcaklık ve devirde gerçekleştirilmiştir. Bunun için behere önce polifenol çözeltisi konularak ısıtıcıli manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve ısıtmaya başlanmıştır. Polifenol çözeltisi üzerine  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ilave edilmiş ve sıcaklığın redoks sıcaklığına (70-80 °C) çıkması beklenmiştir.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi kullanılmadan yapılan deneylerde sıcaklık 70 °C'ye ulaştıktan 30 dakika sonra deney sonlandırılmıştır.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde ise sıcaklık 70 °C'ye ulaştıktan sonra % 1'lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ilave edildi ve sıcaklık tekrar 70 °C'ye ulaştıktan 30 dakika sonra deney bitirilmiştir. Deneylerde sadece reaktif derişimleri değiştirilmiş hepsinde bu genel prosedür kullanılmıştır.

Redoks sıcaklığını belirlemek için reaksiyon karışımı 20 °C'den 70 °C'ye kadar 10 °C'lik artışlarla ısıtılmış ve bu sırada partiküllerin oluştuğu sıcaklık belirlenmiştir. Bunun yanı sıra deneyin başlangıcından sonuna kadar pH değişimleri izlenerek partikül oluşumuna etkileri ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

### 3.3. Nano Partiküllerin Karakterizasyonu

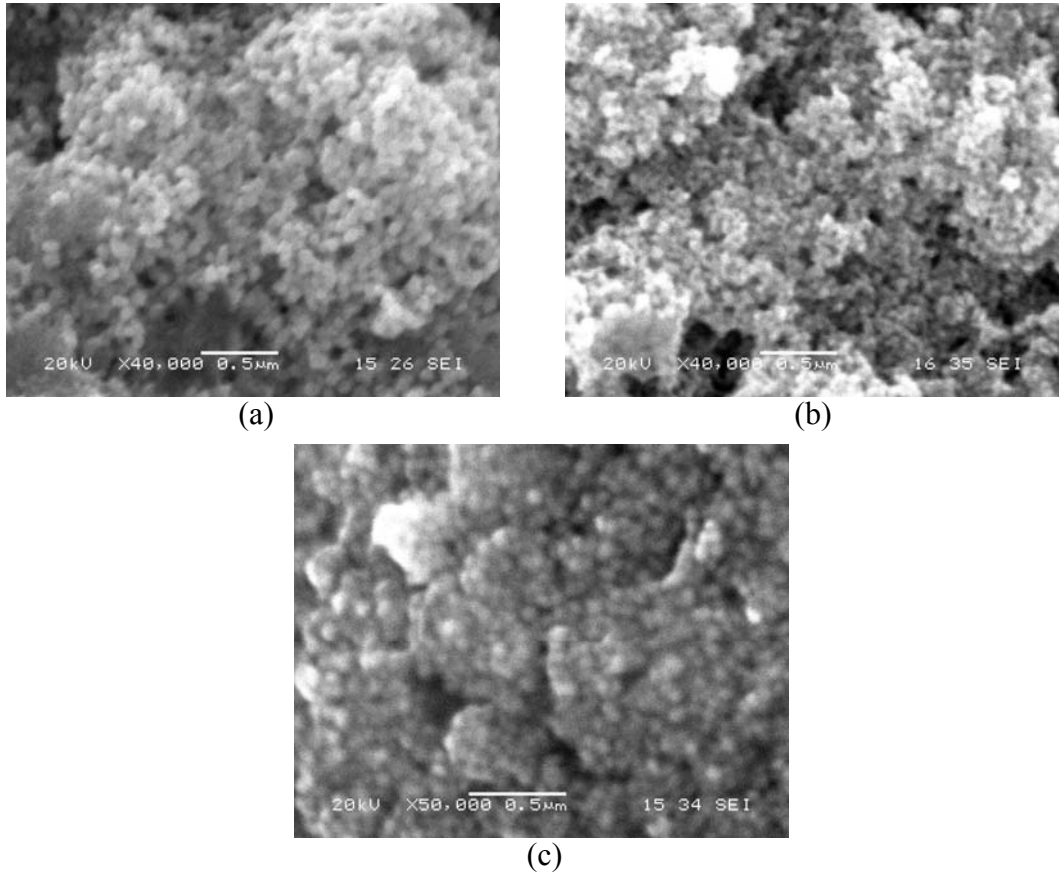
Reaksiyon sonunda elde edilen çözelti soğutulularak 5000 dev/dak. hızla 15 dakika santrifüj edilmiştir. Metalik gümüş nano partikülleri tamamen polifenollerden arındırmak amacıyla su ile yıkanarak tekrar santrifüj edilmiştir. Elde edilen partiküller etanol içine alınmıştır. Etanol içine alınan metalik Ag nano partiküller SEM görüntüleri için paslanmaz çelik silindirler üzerine çöktürülerek karakterizasyona hazırlanmıştır. EDS analizleri de yine bu silindirler vasıtasıyla elde edilmiştir. XRD analizleri için ise aynı metalik Ag nano partiküller bu sefer cam yüzeyi üzerine çöktürülmüştür.

Karakterizasyon işleminde X-Işını Kırınım desenleri için; RIGAKU D max 2200, Cu/ $K\alpha$ , Taramalı Elektrom Mikrografları ve Elektron Kırınım desenleri için de JEOL JSM-6060 LV cihazları kullanılmıştır.

## BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 4.1. AgNO<sub>3</sub> Derişiminin Etkisi

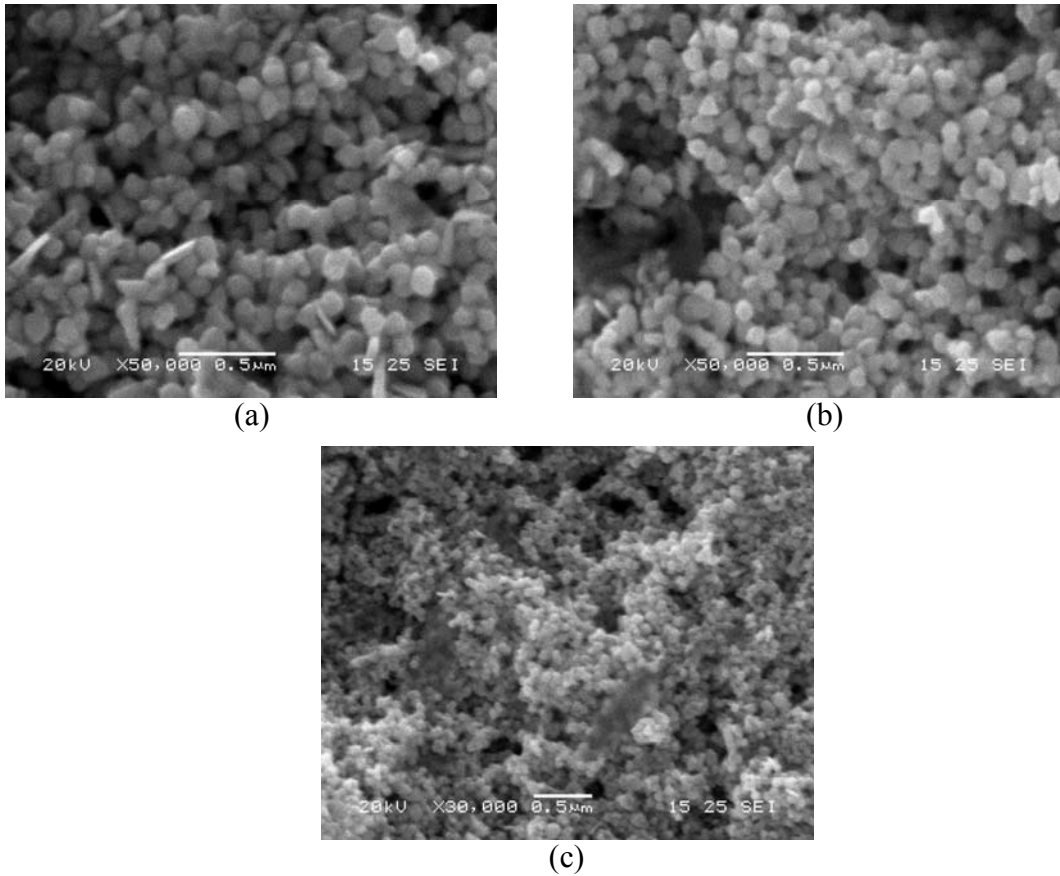
0,01 M, 0,05 M ve 0,1 M AgNO<sub>3</sub> derişimleri ile; AgNO<sub>3</sub>/stabilizör = 1/2 derişim oranında VT ve % 1'lik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak elde edilen gümüş metal nano partiküllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Farklı AgNO<sub>3</sub> konsantrasyonlarında tanin ile elde edilen metalik Ag nano partiküller (a) 0,1 M (b) 0,05 M (c) 0,01 M (70-80°C, 30 dak., % 1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

0,1 M  $\text{AgNO}_3$  kullanılarak elde edilen partiküllerin yaklaşık boyutu 70 nm, 0,05 M  $\text{AgNO}_3$  için 50 nm ve 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  için 40 nm bulunmuştur. Heparin [31] ve nişasta [32] ile yapılmış olan gümüş nanopartikül sentezi çalışmaları çevre dostu, basit ve hızlı çalışmalar olarak bildirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tanin de bitkilerden ekstrakte edilen bir polifenol olduğundan ve doğaya zarar vermediğinden çevre dostu bir sentez olarak adlandırılabilir. Partiküllerin oluşumu için gerekli olan reaksiyon süresi 30 dakikadan daha kısa olduğundan ve reaksiyon için özel bir sistem gerekmediğinden hızlı ve basit bir yöntemdir.

0,01 M, 0,05 M ve 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  derişimleri ile;  $\text{AgNO}_3/\text{stabilizör} = 1/2$  derişim oranında TA kullanılarak elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Farklı  $\text{AgNO}_3$  konsantrasyonlarında TA ile elde edilen metalik Ag nano partiküller (a) 0,1 M (b) 0,05 M (c) 0,01 M (70-80°C, 30 dak., %1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

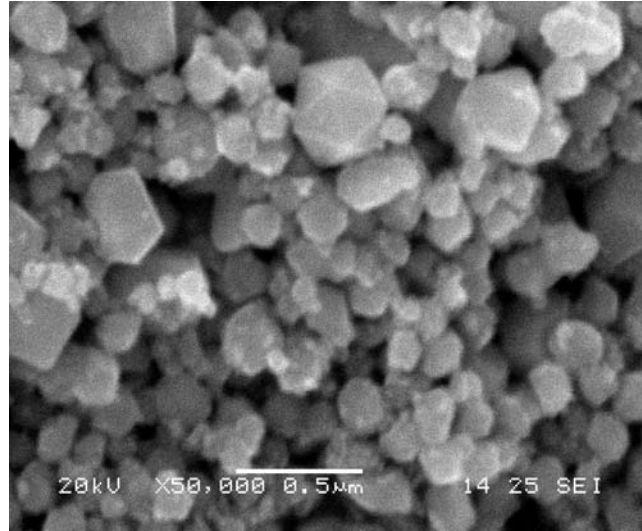
0,1 M  $\text{AgNO}_3$  kullanılarak elde edilen partiküllerin yaklaşık boyutu 90-120 nm aralığında, 0,05 M  $\text{AgNO}_3$  için 80 nm ve 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  için 70 nm olarak

belirlenmiştir. Tannik asitle hazırlanmış gümüş nanopartiküllerin çözeltilerden transfer edilmesi üzerine yapılmış bir çalışmada [33], 12 mg gümüş iyonuna karşılık 24 mg tannik asit kullanılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sol içersindeki koloidal gümüş, faz transfer maddesi olarak dimetildioktadesilamonyum klorür kullanılarak kolayca kloroform fazına alınmıştır. TEM ile yapılan ölçümlerle ortalama 11,8 nm boyuta sahip (%30 boyut dağılımı) gümüş nanopartiküllerin elde edildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada ise SEM karakterizasyonu için gümüş nanopartiküllerin hazırlanması esnasında santrifüjleme, kurutma ve boşaltma gibi işlemler sonucu partiküllerin toplanarak daha büyük kümeler meydana getirdiği düşünülmektedir, çünkü bu işlemler partiküllerin kümelenmesine sebep olmaktadır [2].

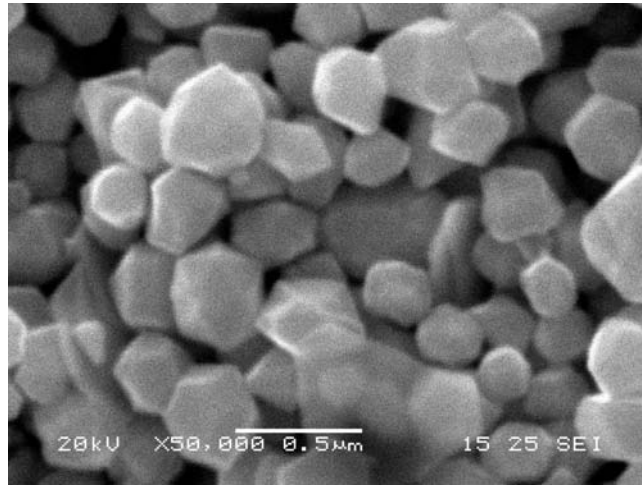
0,01 M, ve 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  derişimleri ile;  $\text{AgNO}_3/\text{stabilizör} = 1/2$  derişim oranında GA kullanılarak elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.3'de sunulmuştur.

GA ile 0,1 M ve 0,01 M  $\text{AgNO}_3$  kullanılarak elde edilen partiküller çoklu prizmal yapıdadır ve ortalama bir boyut ve morfolojiye sahip değillerdir. 20-30 nm boyutunda partiküllerin yanı sıra 300-400 nm aralığındaki partikülleri de içermektedir. Burada  $\text{AgNO}_3$  derişiminden daha fazla stabilizör maddenin etkisi görülmektedir.

Sentez çalışmasında kullanılan reaktiflerin özellikleri partiküllerin boyutu, boyut dağılımı ve morfolojisi gibi parametreleri etkilemektedir. Reaksiyonda kullanılan  $\text{AgNO}_3$  derişimi partiküllerin boyutunu etkilemiştir. Şekil 4.1 ve 4.2'den de görüleceği gibi  $\text{AgNO}_3$  derişimi 0,1 M'dan 0,05 M ve 0,01 M'a düşükçe küçük, sık ve iyi biçimlenmiş partiküller meydana gelmektedir. Yüksek  $\text{AgNO}_3$  derişiminde daha büyük partikül oluşumu gözlenmiştir. Ayrıca düşük  $\text{AgNO}_3$  derişimi ve yüksek stabilizör (gallik asit) derişimi kullanıldığında 2-boyutlu nano yaprakların oluşabildiği gözlenmiştir (Şekil 4.3.(b)). Gümüş nano yapılarda şekil ve boyutun  $\text{AgNO}_3$  ve stabilizör madde derişimi gibi deneysel parametrelere bağlı olduğu bir çok çalışmada yer almaktadır [34, 35, 36].



(a)



(b)

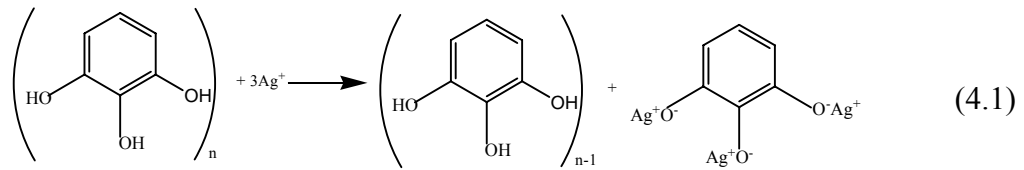
Şekil 4.3. Farklı  $\text{AgNO}_3$  konsantrasyonlarında Gallik Asit ile elde edilen metalik Ag nano partiküller (a) 0,1 M (b) 0,01 M (70-80°C, 30 dak., %1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

#### 4.2. Stabilizör Etkisi

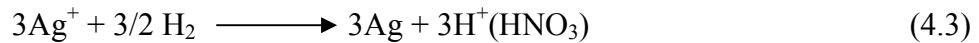
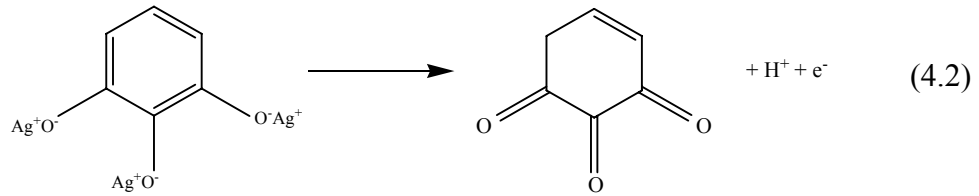
Oluşan metalik Ag nano partikülleri topaklanmaya uğramaktan korumak amacıyla üç çeşit (TA, GA, VT) polifenol stabilizör olarak kullanılmıştır. Stabilizörlerin molekül yapılarına bağlı olarak partikül boyutu ve morfolojisinde meydana getirdikleri etki incelenmiş ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.4'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.5'deki XRD desenleri ile de her stabilizör madde ile yapılan indirgeme işlemi sonucunda elde edilen Ag metal nano partiküllerin saflığı gösterilmiştir.



Çalışmada kullanılan polifenoller hem stabilizör hem de indirgen madde olarak görev yapmıştır. Polifenollerin indirgen özelliğini ortaya koymak için içerisinde sadece  $\text{AgNO}_3$  ve polifenoller ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen partiküllere ait XRD ve EDS desenleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'daki veriler yüzey merkezli kübik tek kristal gümüş yapıya işaret etmektedir. Sonuçlardan anlaşılacağı üzere polifenoller bir indirgen olarak  $\text{Ag}^+$  iyonlarını tamamen metalik gümüşe indirgemiştir.

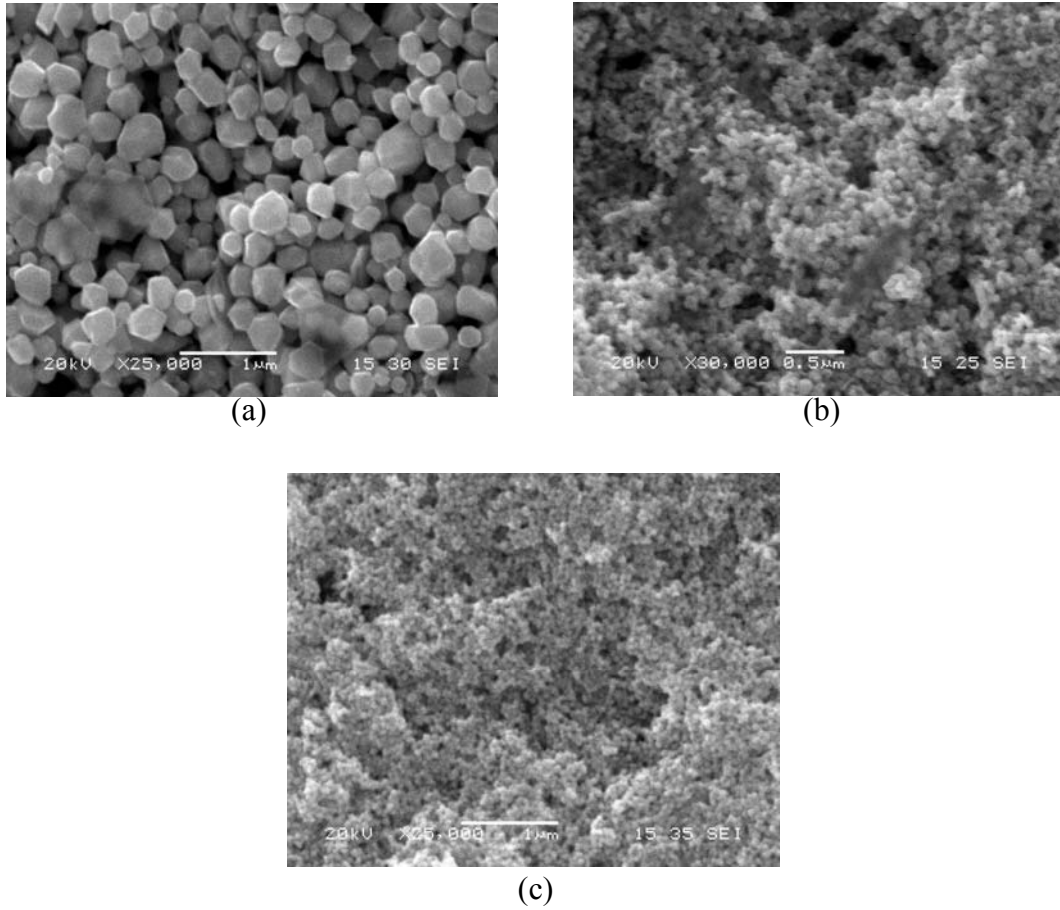


Bu reaksiyon modelinde  $\text{Ag}^+$  iyonu,  $[\text{Ag}^+\text{-PF}]$  polimer kompleks ara formunu oluşturur. Bu reaksiyon boyunca polifenollerin (PF) oksidasyonu ile ara form kompleks bozulur.  $\text{Ag}^+$  iyonu, metal  $\text{Ag}^0$  atomlarına dönüşür ve takiben meydana gelen birleşme ile  $\text{Ag}$  nano demetler oluşur.  $\text{PF}^-$ , yükseltgendiğinde  $\text{OH}$  gruplarından ayrılan doğum halindeki hidrojen  $\text{Ag}^+$  iyonunun metalik gümüşe indirgenmesine sebep olur [37].

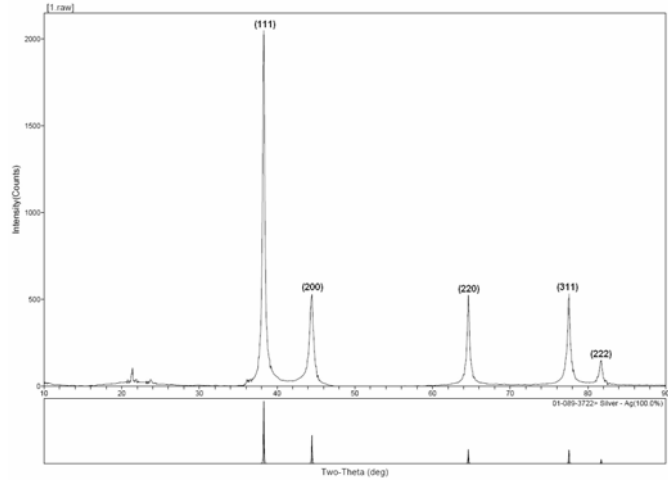


Isıtma boyunca yan ürün olan  $\text{HNO}_3$  buharlaşır. Polifenol molekülü oluşan  $\text{Ag}$  metalini sararak küçük partiküller halinde kalmasını sağlamıştır. Saf, dispers  $\text{Ag}$  metal nano partiküller elde etmek için harici ısıtma çok önemlidir. Aksi takdirde asidin bir kısmı metalik gümüşü çözerek  $\text{AgNO}_3$  meydana getirilebilir. XRD ve EDS desenlerinde (Şekil 4.6)  $\text{Ag}$  pikleri dışında pik gözlenmemesi böyle bir dönüşümün meydana gelmediğini göstermektedir. Polifenol molekülleri  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  reaksiyonunu sararak küçük kısımlara ayrılmasına ve böylece topolojiyi ve morfolojiyi kontrol etmeye sebep olmuştur. Bu nedenle başlangıçtaki

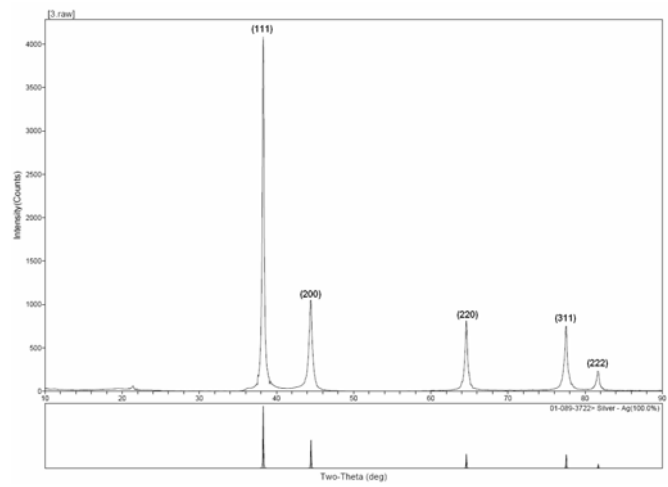
$\text{AgNO}_3$  çözeltisinin derişimi düşük olduğunda daha küçük partiküllerin elde edildiği Şekil 4.1 ve 4.2'deki SEM görüntüleri ile ispatlanmıştır. Polihidroksi makro moleküller, nano partiküllerin büyümesi için kalıp rolü oynayan moleküler seviyede kapsülleri oluşturarak molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile kurulan dinamik çok moleküllü örgüler meydana getirir [37].



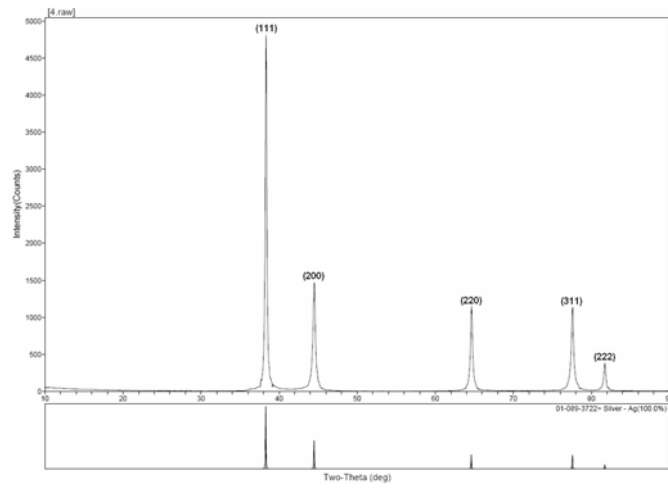
Şekil 4.4. Stabilizör ve indirgen reaktif olarak kullanılan bitkisel polifenollerin partikül oluşumuna etkileri; (a) GA (b) TA (c) T (70-80°C, 30 dak., %1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )



(a)

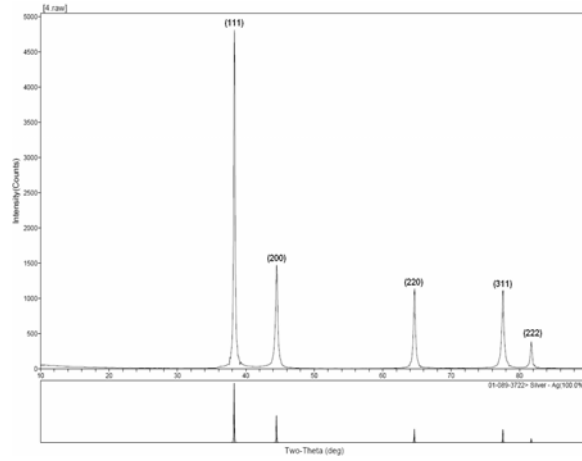


(b)

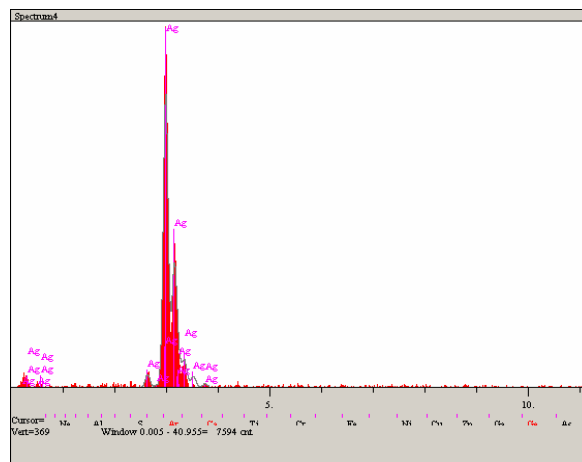


(c)

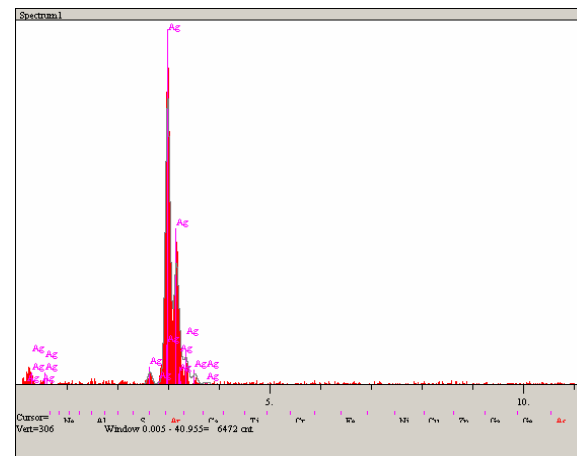
Şekil 4.5. (a) GA (b) TA ve (c) VT ile indirgenerek elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait XRD desenleri



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.6.  $\text{AgNO}_3$  ve TA kullanılarak elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait (a) XRD ve (b) EDS desenleri, (c) Ag-VT EDS desenleri

Moleküler gerilme yüksek enerjili yüzeylere sebep olur. Polifenol moleküllerindeki -OH gruplarında bulunan hidrojenler; (i) bu yüksek enerjili yüzeylerde  $Ag^+ \rightarrow Ag^0$  reaksiyonuna şablonluk eder, (ii) indirgen madde olarak  $Ag^+$  iyonunu metalik gümüşe indirger, (iii) aynı zamanda stabilizör madde görevi de görerek metalik gümüş partikülleri mümkün olan en küçük boyutta tutar. Metalik gümüş partiküller bu şekilde çekirdeklenir; boyut, morfoloji ve şablonların kararlılığı doğrultusunda büyür. Bölüm 4'teki SEM görüntülerinde yer alan küresel partiküller arayüzey tabakası boyunca reaksiyon türleri arasındaki etkileşimlere uygun olarak birçok şeklin küçük şablonundan yavaş yavaş oluşur [37].

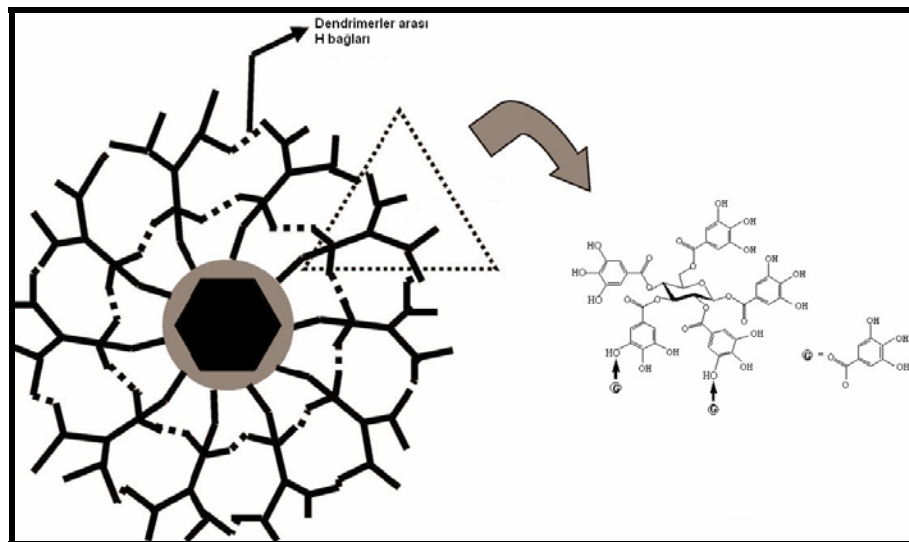
Çalışmalarda yaklaşık 50 nm üzerinde oluşan gümüş partiküllerin, küçük partiküllerden daha kolay biçimde cam reaktörün cidarına biriktiği gözlenmiştir. Bu durum özellikle gallik asit ile yapılan çalışmalarda gözlenmiş ve Şekil 4.3 de görüldüğü gibi oldukça büyük partiküller elde edilmiştir. Bu reaksiyon gerçekleşirken indirgeme sıcaklığına gelindiğinde reaktör cidarının gümüş bir filmle kaplandığı ve reaksiyon tamamlanıp reaktör boşaltıldığında tabanının kalıcı bir gümüş tabakası ile kaplandığı gözlenmiştir. Bu olgu, silika yüzeyler üzerine gümüşün sabitlenmesi için yapılan bir çalışmada da gözlenmiştir [38].

Kullanılan polifenollerden tannik asit ve tannin dallanmış bir makromolekül yapısı göstermektedir (Şekil 3.1. b, c). Hidroksil gruplarının yoğunluğunun fazla olması molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarına sebep olmakta, nano boyutlu çekirdek içeren çoklu moleküllerin (supramolekül) oluşmasını sağlamaktadır. Örgülerin içine ve dışına hem iyonların hem de küçük nano partiküllerin kontrollü geçişi için moleküller arası hidrojen bağları dinamik geçit rolü oynayabilmektedir. Hidroksil gruplarının yüksek yoğunluğu ile iç kısımları polar ve hidrofilik olan bu örgülerde  $Ag^+$  iyonlarını indirgemek ve taşımak mümkündür. Ayrıca ester ve hidroksil grupları, bu nano oyuklar içinde oluşan metalik Ag partiküllerin yüzeyini pasifize etmektedir. Böyle çoklu moleküllerin kararlılığı dendrimerlerin oluşum sayısına bağlıdır [34]. Oluşum sayısı daha fazla olan tannik asit ile iyi tanımlanabilen yüzeylere sahip partiküllerin oluşmadığı gözlenmiştir. Daha düşük oluşum sayısına sahip tanin kullanıldığında oluşan partiküllerin çoğu küresel yapıdadır.

Yüksek oluşuma sahip dendrimerler, düşük oluşumlularla kıyaslandığında daha iyi tanımlanmış molekül içi yapılara sahiptirler. Tanin ve gallik asit gibi düşük oluşumlu dendrimerlerde Ag nano partiküllerin oluşumunun molekül arası boşluklarda meydana geldiği varsayılmaktadır (Şekil 4.7) [39].

Yüksek oluşumlu dendrimerler düşük oluşumlulara nazaran daha sınırlayıcıdır. Bu, bir nano kapsülden diğerine nano partiküllerin difüzyonunu düşürecektir. Diğer bir faktör de; gallik asit gibi düşük oluşumlu dendrimerlerde iyi tanımlanmış nano partikül yüzeylerinin oluşumu nano kristallerin gelişiminde önemlidir. Şekil 4.3’de hegzagonal, triangular ve ikozahedral yapıları görmek mümkündür [39].

Diğer yandan stabilizör maddenin molekül büyüklüğü de partikül boyutuna etki etmektedir. Molekül büyüdükçe partikül boyutu azalmaktadır, çünkü molekül büyüdükçe partikül etrafındaki sterik etki artmakta ve partiküllerin biraraya gelerek topaklanması engellenmektedir. Tannin ve tannik asit molekülleri gallik asit molekülünden daha büyük olduğu için, bunlarla üretilen partiküller 100 nm’nin altında boyuta sahipken, gallik asit ile üretilenler düzensiz ve geneli 100 nm üzerinde olan partiküllerdir (Şekil 4.4) [25].



Şekil 4.7. Dallanmış polifenollerin moleküller arası birleşmesi ile meydana gelen boyut sınırlamalı havuzda metal nano partiküllerin oluşumu [39 nolu kaynaktan uyarlanmıştır]

### 4.3. Stabilizör Derişiminin Etkisi

Metalik Ag nano partiküllerin sentezinde stabilizör derişiminin partikül boyutuna ve morfolojisine etkilerini incelemek amacıyla AgNO<sub>3</sub> çözeltisi 0,1 M derişimde sabit tutularak, AgNO<sub>3</sub>/Tanin oranı 1/1 ve 1/2, AgNO<sub>3</sub>/Gallik Asit oranı ise 1/2, 1/3 olarak değiştirilmiş ve elde edilen partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 4.8.'de verilmiştir.

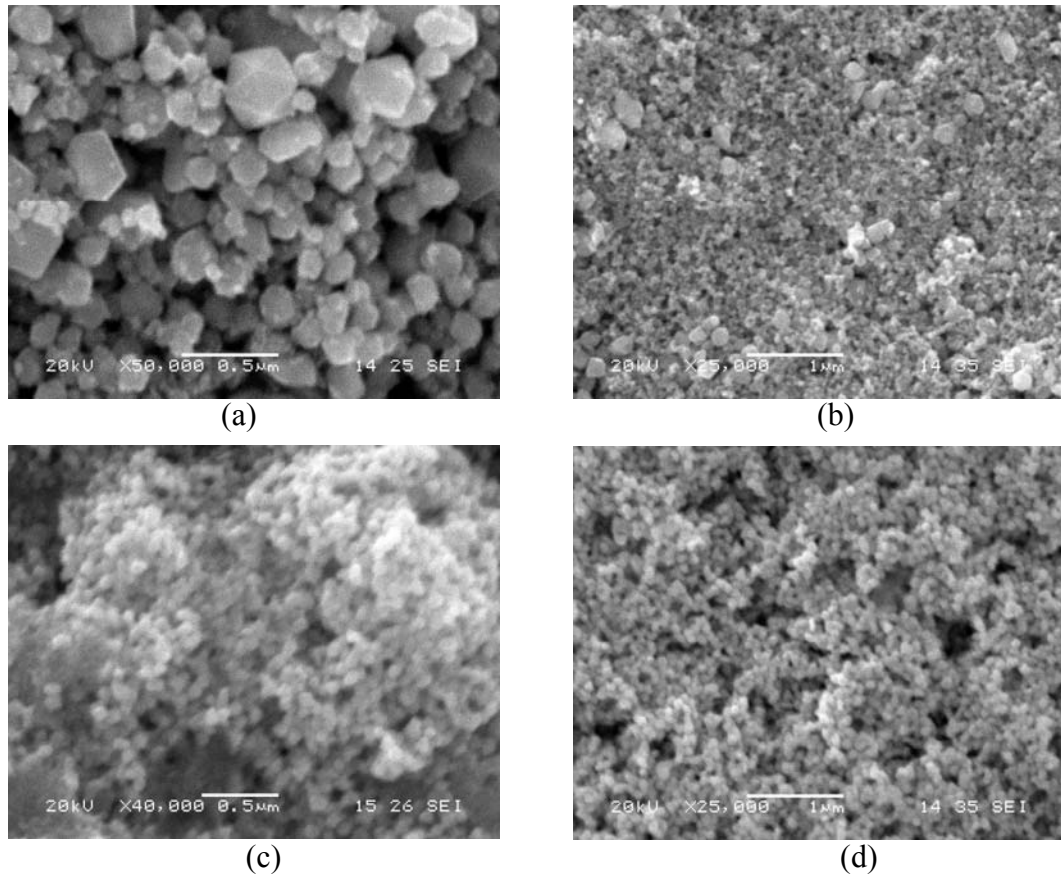
AgNO<sub>3</sub>/GA derişim oranı 1/2 iken çok geniş bir boyut dağılımı gözlenmekte GA miktarı arttırıldığında (1/3) boyut dağılımı daralmakta ve boyut yaklaşık 30 nm aralığına inmektedir. AgNO<sub>3</sub>/VT derişim oranı 1/1 olduğunda partikül boyutu yaklaşık 70 nm iken oran 1/2'ye çıkarıldığında boyut 50 nm'ye düşmektedir. Stabilizör olarak kullanılan maddeler oluşan partiküllerin etrafında sterik etkiye sahip bir kabuk oluştururlar. Bu kabuğun oluşturduğu sterik etkiden dolayı diğer partiküllerle birleşme ve agregasyon önlenmiş olur. Stabilizörün molekül yapısı sterik engellemeyi etkilemektedir. G.A'de görüldüğü gibi küçük molekül yapısına sahip maddelerin düşük derişimlerde kullanılması büyük partiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır. Tanin ve tannik asit gibi daha büyük molekül yapısına sahip maddeler düşük derişimlerde de stabilizasyon işlemini gerçekeştirmektedir. Mikrodalga poliyol prosesi kullanılarak yapılan çalışmada [34] PVP derişimi değiştirilerek farklı boyutlarda gümüş nanopartiküller elde edilmiştir. PVP/AgNO<sub>3</sub> molar oranları; 0,8'den 37'ye kadar değiştirildiğinde partikül boyutunun da 130 nm'den 34 nm'ye kadar değiştiği bildirilmiştir. PVP/AgNO<sub>3</sub> molar oranı 0,8 iken agregasyon meydana geldiği ve bu yüzden büyük küresel partiküllerin oluştuğu bildirilmiştir.

Nanopartiküllerin boyutunu kontrol etmek için çoğunlukla düşük derişimlerde metal ve yüksek derişimlerde stabilizör madde kullanılarak agregasyonun engellendiği kimyasal metotlar tercih edilmektedir [40].

### 4.4 pH ve Sıcaklığın Etkisi

Metalik Ag nano partiküllerin sentezi esnasında reaksiyon ortamının pH değerleri değiştirilmemiş ancak reaksiyon boyunca pH değerlerinde meydana gelen

değişmeler belirlenerek, partikül oluşumuna etkileri incelenmiştir. Daha önceki çalışmalarda % 1'lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi kullanılmış ancak pH'nin etkisinin araştırıldığı bu çalışmada  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılmamıştır.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılmadan elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere Tannik Asit ve Gallik Asit kullanılarak elde edilen partiküllerin morfolojisi bozulmakta, düzensiz bir şekillenme meydana gelmektedir. Ancak Tanin ile gerçekleştirilen sentezde, partikül morfolojisinde bir değişiklik gözlenmemiştir.

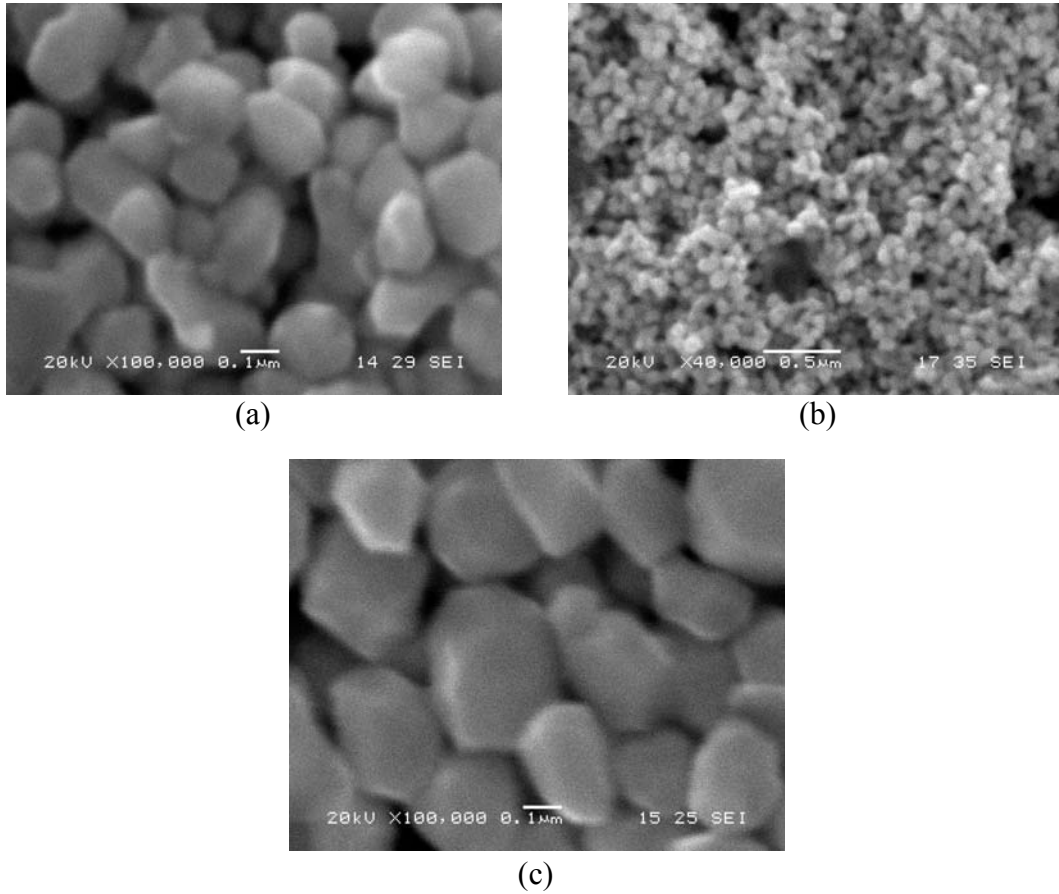


Şekil 4.8.  $\text{AgNO}_3$ /stabilizör derişim oranlarının metalik Ag nano partikül oluşumuna etkisi.  $\text{AgNO}_3$ /Gallik Asit oranı (a) 1/2 (b) 1/3,  $\text{AgNO}_3$ /Tanin oranı (c) 1/1 (d) 1/2, (70-80 °C, 30 dak., % 1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Bitkisel polifenollerle yapılan bu sentez çalışmasında pH değerinin oluşan Ag metal nano partiküllerin morfolojisini etkilediği gözlenmiştir. tannik asit, gallik asit ve tanin çözeltilerinin başlangıç pH'ları sırasıyla 3.25, 2.90, 3.68'dir. Reaksiyonu başlatmak için bu polifenol çözeltilerine  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ilave edilip indirgeme redoks sıcaklığı olan 70°C ulaşıldığında pH değerlerinin sırasıyla, 2.60,



2.20, 3.10 değerlerine düştüğü belirlenmiştir. 30 dakika süren reaksiyon sonucunda da pH değerlerinin daha da düşerek; 1.45, 1.30, 1.40 olduğu gözlenmiştir. Bu durum;  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ilavesi ile ortama proton salındığını göstermektedir. Bu protonlar, denklem (4.1) ve (4.2)'de gösterilen  $[\text{Ag}^+ \text{-PF}]^-$  ara form kompleks yapısının oluşumu esnasında polifenol moleküllerine bağlı olan -OH gruplarına ait hidrojenlerin kopması sonucu oluşur ve ortamın pH değerini düşürür. Ortamın pH değerini yükseltmek amacıyla % 1'lik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ilave edildiğinde pH değerinin 7.20 civarına yükseldiği ve 30 dakika sonunda reaksiyon tamamlandığında pH değerinin 8,1 olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon sonrası Ag metal nano partiküller polifenollerden tamamen arındırılmıştır.



Şekil 4.9. %1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi kullanılmadan (a) TA (b) VT ve (c) GA kullanılarak elde edilen metalik Ag nano partiküllere ait SEM görüntüleri.

Metalik Ag nano partikül sentez reaksiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için, ortam sıcaklığı 20–80 °C aralığında 10 °C'lik artışlarla değiştirilerek çalışmalar yapılmış ve  $\text{Ag}^+$  iyonlarının indirgenerek Ag metal nano partiküllerin oluşması

için gerekli olan sıcaklığın 70–80 °C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ag<sup>+</sup> iyonlarının indirgenerek metalik Ag nano partiküllerin oluşması, reaksiyon kabı içindeki renk değişimlerinden ve partiküllerin çökmesinden kolayca gözlemlendiğinden 70 °C sıcaklığın altında indirgenme olmamış ve herhangi bir partikül oluşumuna rastlanmamıştır.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, içerdikleri -OH gruplarıyla hem indirgen madde hem de yüzey aktif madde özelliğinden dolayı stabilizör olarak görev yapan ve aynı zamanda çevre dostu sentez sağlayan bitkisel polifenoller yardımıyla metalik Ag nano partiküllerin sentezi araştırılmıştır.

Sentez çalışmasında kullanılan reaktiflerin özellikleri partiküllerin boyutu, boyut dağılımı ve morfolojisi gibi parametreleri etkilemektedir. Reaksiyonda kullanılan AgNO<sub>3</sub> derişiminin elde edilen partiküllerin boyutunu etkilediği belirlenmiştir. AgNO<sub>3</sub> derişimi 0,1 M'dan 0,05 M ve 0,01 M'a düşükçe küçük, sık ve iyi biçimlenmiş partiküller meydana gelmiştir. Nanoteknolojik açıdan kullanılabilirliğe sahip metalik Ag nano partiküller üretmek için AgNO<sub>3</sub> derişiminin  $\leq 0,01$  M olması gerektiği bulunmuştur.

AgNO<sub>3</sub> derişiminin yanı sıra kullanılan stabilizörün derişimi ve molekül yapısı da önem arz etmektedir. Düzenli ve tek tip kristal yapısı elde etmek için küçük molekül yapısına sahip gallik asit yerine birer makromolekül olan tannik asit ve tanin kullanılmasının daha uygun olacağı tespit edilmiştir.

Metalik Ag nano partiküllerin oluşması için gerekli redoks sıcaklığı 70 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklığın altında partikül oluşumu gözlenmediği için çalışılacak sıcaklığın en az 70 °C olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma sonunda şunlar önerilebilir;

Daha düşük AgNO<sub>3</sub> derişiminin partikül boyutu üzerine etkisi incelenebilir. Aynı polifenoller kullanılarak diğer metallere nanopartiküller sentezlenebilir.

Diğer polifenol türlerinin molekül yapısı ve derişimlerinin de metalik nano partiküllerin boyut ve morfolojisine etkileri incelenebilir.

Daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında çalışılarak metalik nano yapıların oluşumuna etkileri gözlenebilir.

Elde edilen metalik gümüş nano partiküllerin değişik alanlardaki uygulamaları ile ilgili çalışmalar yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] MULLER, A., CHEETHAM, A., The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications, Vol. 1, Wiley, Weinheim, 2004.
- [2] KOCH, CC., Nanostructured materials processing, properties and potential applications. Noyes publications William Andrew Publishing: New York, 2000.
- [3] DONJO K., SUNHO J., JOOHO M., SEOG H., C., Uniform  $Y_2O_3$  coating on multi-component phosphor powders by modified polyol process. *J. Colloid Interface Sci.* 2006; 297:589-594.
- [4] KLABUNDE, KJ., Nanoscale materials in chemistry. Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [5] NABOK, A., Organic and inorganic nanostructures. Artech House, Narwood, 2005.
- [6] ROSS, C., Electrodeposited multilayer thin-films. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1994; 24:159-188.
- [7] ZHANG, P., KIM, PS., SHAM, TK., Electrochemical route for the fabrication of alkanethiolate-capped gold nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2003; 82(9):1470-1472.
- [8] BOXLEY, CJ., WHITE HS., LISTER TE., PINHERO PJ., Electrochemical deposition and reoxidation of Au at highly oriented pyrolytic graphite. Stabilization of Au nanoparticles on the upper plane of step edges. *J. Phys. Chem. B* 2003; 107(2):451-458.
- [9] KIM, JW., PARK, SM., Electrochemical preparation of Ru-Ni binary nanoparticles and their applications to electro-oxidation of ethanol. *Electrochem. Solid State Lett.* 2000; 3(8):385-388.
- [10] SARKAR, DK., ZHOU XJ., TANNOUS A., LOUIE M., LEUNG KT., Growth of self-assembled copper nanostructure on conducting polymer by electrodeposition. *Solid State Commun.* 2003; 125(7-8):365-368.
- [11] VAN DER ZANDE, BMI., BOHMER MR., FOKKINK LGJ., SCHONENBERGER C., Colloidal dispersions of gold rods: synthesis and optical properties. *Langmuir* 2000; 16(2):451-458.

- [12] BANERJEE, S., ROY S., CHEN JW., CHAKRAVORTY D., Magnetic properties of oxide-coated iron nanoparticles synthesized by electrodeposition. *J. Magn. Magn. Mater* 2000; 219(1):45-52.
- [13] CHANDRASEKHARAN, N., KAMAT, PV., Assembling gold nanoparticles as nanostructured films using an electrophoretic approach. *Nano Lett.* 2001; 1(2):67-70.
- [14] KOZUKA, H., KUROKI, H., SAKKA, S., Flow characteristics and spinnability of sols prepared from silicon alkoxide solution. *J. Non-Cryst. Solids* 1988; 100(1-3):226-230.
- [15] GALLAGHER, D., KLEIN, L., Silica membranes by the sol-gel process. *J. Colloid Interface Sci.* 1986; 109(1):40-45.
- [16] KLINOWSKI, J., Recent advances in solid-state NMR of zeolites. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1998; 18:189–218.
- [17] HARIZANOV, O., HARIZANOVA, A., Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO<sub>2</sub> coatings. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 2000; 63(2):185-195.
- [18] NATSUME, Y., SAKATA, H., Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. *Thin Solid Films* 2000; 372(1-2):30-36.
- [19] LIVAGE, J., GANGULI, D., Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2001; 68(3-4):365-381.
- [20] BHATTACHARJEE, B., BERA SK., GANGULI D., CHAUDHURI S., PAL AK., Studies on CdS nanoparticles dispersed in silica matrix prepared by sol-gel technique. *Eur. Phys. J. B* 2003; 31(1):3-9.
- [21] KNAUTH, P., SCHOONMAN, J., Nanostructured materials, selected synthesis methods, properties and applications. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2002.
- [22] TAMURA, S., TAKEUCHI, K., MAO, G., CSENCISITS, R., FAN, L., OTOMO, T., SABOUNGI, ML., Colloidal silver iodide: Synthesis by a reverse micelle method and investigation by a small-angle neutron scattering study. *J. Electroanalyt. Chem.* 2003; 559:103-109.
- [23] NICOLAIS, L., CAROTENUTO, G., Metal-polymer nanocomposites. Wiley Interscience, U.S.A., 2005.
- [24] Chow, G. M., Kurihara, L. K., Kemner, K. M., Schoen, P. E., Elam, W. T., Ervin, A., Keller, S., Zhang, Y. D., Budnick, J., and Ambrose, T., Structural, Morphological, and Magnetic Study of Nanocrystalline Cobalt-Copper Powders Synthesized by The Polyol Process. *J. Mater. Res.* 1995; 10:1546-1554.

- [25] TSUJI, M., NISHIZAWA, Y., MATSUMOTO, K., KUBOKAWA, M., MIYAMAE, N., TSUJI, T., Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method. *Mater. Let.* 2006; 60:834-838.
- [26] <http://www.all-natural.com/silver-1.html>. (*Natural Health and Longevity Resource Center*) 2007.
- [27] <http://www.jrnanotech.com/applications.html>. 2007.
- [28] BRUNDLE, CR., EVANS, CA., WILSON, S., Encyclopedia of materials characterization. Butterworth-Heinemann, U.S.A., 1992.
- [29] WANG, LZ., Characterization of nano phase materials. Wiley, Atlanta, 2000.
- [30] ZHOU, Y., XING, X., CUI, L., LIU, Z., YU, A., FENG, Q., YANG, H., Recovery of phosphorus from wastewater and biologically treated wastewater by tannic acid –aided coagulation with iron salts. *Chemosphere* (in press).
- [31] Vigneshwaran, N., Nachane, R., P., Balasubramanya, R., H., Varadarajan, P., V., A novel one-pot ‘green’ synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch. *Carbohydr. Res.* 2006; 341:2012-2018.
- [32] HUANG, H., YANG, X., Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydr. Res.* 2004; 339(15):2627-2631.
- [33] ZHAO, S., CHEN, S., LI, D., YANG, X., MA, H., A convenient phase transfer route for Ag nanoparticles. *Physica E* 2006; 23:92-96.
- [34] TSUJI, M., NISHIZAWA, Y., MATSUMOTO, K., MIYAMAE, N., TSUJI, T., ZHANG, X., Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007; 293:185-194.
- [35] KIM, D., W., LEE, J., M., LEE, J., J., KANG, P., Y., KIM, Y., C., OH, S., G., Formation and immobilization of silver nanoparticles onto chromia surface by novel preparation route involving polyol process. *Surface Coatings Technology* 2007 (in press).
- [36] LIM, P., Y., LIU, R., S., SHE, P., L., HUNG, C., F., SHIH, H., C., Synthesis of Ag nanospheres particles in ethylene glycol by electrochemical-assisted polyol process. *Chemical Physics Letters* 2006; 420: 304-308.

- [37] GAUTAM, A., SINGH, GP., RAM, S., A simple polyol synthesis of silver metal nanopowder of uniform particles. *Synthetic Metals* 2007; 157:5-10.
- [38] LEE, J., M., KIM, D., W., JUN, Y., D., OH, S.,G., Preparation of silica-silver heterogeneous nanocomposite particles by one-pot preparation strategy using polyol process: Size-controlled immobilization of silver nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 2006; 41:1407-1416.
- [39] RAVEENDRAN, P., GOYAL, AM., BLATCHFORD, A., WALLEN, SL., Stabilization and growth of silver nanocrystals in dendritic polyol dispersions. *Mater. Lett.* 2006; 60:897-900.
- [40] RAO, C., R., K., TRIVEDI, D., C., Biphasic synthesis of fatty acids stabilized silver nanoparticles: Role of experimental conditions on particle size. *Materials Chemistry and Physics* 2006; 99:354-360.



## ÖZGEÇMİŞ

Emrah BULUT, 03.01.1981 de Bursa' da doğdu. 1999 yılında İngilizce Ağırlıklı Bursa Atatürk Lisesinden mezun oldu. 2000 yılında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı ve 2004 yılında bölümü derece ile bitirdi. 2005 Güz döneminde yüksek lisansa başladı. 2006 mart ayında Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi oldu ve halen buradaki görevine devam etmektedir.