

TC  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NANOMETRİK BOYUTTAKİ METAL OKSİT SOLLERİNİN  
OLUŞUMLARI, YAPISAL KONTROLÜ VE FİZİKOKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

SEMA VURAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA  
Temmuz 2007

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “NANOMETRİK BOYUTTAKİ METAL OKSİT SOLLERİNİN OLUŞUMLARI, YAPISAL KONTROLÜ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Sema VURAL

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### NANOMETRİK BOYUTTAKİ METAL OKSİT SOLLERİNİN OLUŞUMLARI, YAPISAL KONTROLÜ VE FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Sema VURAL

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

93 + x sayfa

2007

Danışman: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

Bu çalışmanın amacı, çeşitli kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak metal oksit sollarının oluşturulması ve yapısal kontrollerinin sağlanmasıdır. Nanometrik boyuttaki metal oksitlerin sentezlenmesi amacıyla polyol yöntemi, kimyasal indirgenme yöntemi ve diğer çeşitli emülsiyon sistemleri kullanılmıştır. Ayrıca literatürde var olan bu yöntemlerin geliştirilmesi ile bazı yeni uygulamalar da denenmiştir. Elde edilen nano parçacıklar fizikokimyasal özellikleri bakımından karşılaştırılmış böylelikle yöntemlerin de karşılaştırılması sağlanmıştır.

Tez kapsamında ayrıca manyetik özellik gösteren  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  gibi bileşikler de sollar oluşturularak sentezlenmiştir. Böylece elektronik, optik ve bilgisayar teknolojileri açısından çok büyük öneme sahip bu manyetik malzemeler agglomerasyonları en aza indirgeyecek şekilde sentezlenmiştir.

Elde edilen parçacıkların termal özellikleri TGA, DTA ve DSC analizleri ile belirlenmiştir. SEM, EDX teknikleri kullanılarak da boyut ve bileşim analizleri ve numunenin yapısal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca XRD ve FT-IR teknikleri kullanılarak numunelerin yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Nano parçacıklar, magnetik nano parçacık, nano kimya

## SUMMARY

M.Sc.Thesis

### FORMATION OF NANOMETRIC METAL OXIDE SOLS, STRUCTURAL CONTROL AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION

Sema VURAL

İnönü University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Department

93 + x pages

2007

Supervisor: Prof. Dr. Turgay SEÇKİN

It is the purpose of this thesis to prepare and to control structural characteristics of metal oxide sols. For this reason, polyol, chemical reduction methods and some other emulsion systems were used. At the same time some improvement have been added to the classical techniques. Obtained nano particles were compared in terms of physicochemical properties and the results are outlined.

In this thesis, magnetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nano materials which have great importance in optical and computer technology were also prepared *via* sol-gel technique. And those magnetic materials were investigated in terms of their magnetic properties.

Prepared nano particles were investigated with TGA, DTA and DSC. SEM and EDX analysis were used for morphological characterization, XRD and FT-IR were applied for structural characterization and the morphology of the materials were discussed.

Key Words: Nano particles, magnetic nano particles, nano chemistry



## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Üniversitemiz Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Hikmet SİS ve Kimya Bölümü araştırma görevlisi Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye,

Çalıőmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Seçkin Araştırma Grubu'na,

Ayrıca desteklerini, sabırlarını ve hoşgörülerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme

Teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	ÖZET	
	ABSTRACT	
	İÇİNDEKİLER	
	ŞEKİLLER DİZİNİ	
	TABLolar DİZİNİ	
	SİMGELER VE KISALTMALAR	
1.	GİRİŞ.....	1
1.1.	Nanobilim ve Nanoteknoloji.....	1
1.2.	Nanoteknolojinin Kapsamı.....	4
1.2.1.	Nano malzeme teknolojileri.....	5
1.2.1.1.	Tek boyutlu nano malzemeler.....	7
1.2.1.1.1.	İnce filmler, tabakalar ve yüzeyler.....	7
1.2.1.2.	İki boyutlu nano malzemeler.....	7
1.2.1.2.1.	Karbon nanotüp.....	7
1.2.1.2.2.	Anorganik nanotüpler.....	8
1.2.1.2.3.	Nanoteller.....	10
1.2.1.2.4.	Biyopolimerler.....	11
1.2.1.3.	Üç boyutlu nano malzemeler.....	11
1.2.1.3.1.	Nano parçacıklar.....	11
1.2.1.3.1.1.	Erime noktasının değişmesi.....	11
1.2.1.3.1.2.	Elektrik ve optik özelliklerin değişmesi.....	13
1.2.1.3.1.3.	Kinetik özelliklerin değişimi.....	14
1.2.1.3.1.4.	Termodinamik özellikleri değişmesi.....	14
1.2.1.3.2.	Fullerenler.....	15
1.2.1.3.3.	Dendrimerler.....	16
1.2.1.3.4.	Kuantum noktacıklar.....	16
1.2.2.	Elektronik, optoelektronik, enformatik ve iletişim teknolojileri.....	17
1.2.2.1.	Nano transistörler.....	17
1.2.3.	Nano-biyo teknoloji ve nano tıp/eczacılık teknolojileri.....	18
1.3.	Nano Malzemelerin Sentez Yöntemleri.....	18
1.3.1.	Kimyasal sentez yöntemleri.....	19
1.3.1.1.	Elektriksel kararlılık.....	21
1.3.1.2.	Sterik kararlılık.....	22
1.3.1.3.	Polyol yöntemi.....	23
1.3.1.4.	Kimyasal indirgenme yöntemi.....	25
1.3.1.4.1.	Borhidrür indirgenmesi.....	25
1.3.1.4.2.	Sitrat indirgenmesi.....	25
1.3.1.4.3.	Alkol indirgenmesi.....	26
1.3.1.4.4.	Diğer indirgen ajanlar.....	26
1.3.1.5.	Sol-jel yöntemi.....	27
1.3.1.5.1.	Katalizör etkisi.....	29
1.3.1.5.2.	Su etkisi.....	29
1.3.1.5.3.	Çözgen etkisi.....	29
1.3.1.5.4.	Sol-jel yöntemiyle elde edilebilecek ürünler.....	30
1.3.1.6.	Sıvı emulsiyon membran (LEM) yöntemi.....	30

1.3.1.6.1.	Taşıyıcı madde .....	32
1.3.1.6.2.	Yüzey aktif madde .....	34
1.3.1.6.3.	HLB (hydrophilic-lipophilic balance).....	37
1.3.1.7.	Ters misel yöntemi.....	40
1.3.1.8.	Mikroemülsiyon yöntemi.....	42
1.4.	Nanometri.....	43
1.4.1.	Elektron ışın teknikleri.....	44
1.4.2.	Taramalı prob teknikleri.....	44
1.4.3.	Optik cımbızlar.....	44
1.5.	Karakterizasyon Yöntemleri.....	45
1.5.1.	Termal analiz yöntemleri.....	45
1.5.1.1.	Termogravimetrik analiz (TGA).....	46
1.5.1.2.	Diferensiyel termal analiz (DTA).....	48
1.5.1.3.	Diferensiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	50
1.5.2.	Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR).....	52
1.5.3.	X-ışınları kırınımı yöntemi (X-Ray).....	53
1.5.4.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	55
1.6.	Amaç.....	56
2.	MATERYAL VE METOT.....	58
2.1.	Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	58
2.2.	Kullanılan Cihazlar.....	61
2.3.	Amorf Silika Sentezi.....	61
2.4.	Tübüler Silika Sentezi.....	61
2.5.	Silika Köpük Sentezi.....	62
2.6.	Monodispers $TiO_2$ Sentezi.....	62
2.7.	$NiFe_2O_4$ Sentezi.....	63
2.8.	PMA <sub>s</sub> - $NiFe_2O_4$ Nanokompozit Sentezi.....	63
2.9.	$CuFe_2O_4$ Sentezi.....	63
2.10.	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_4$ Sentezi.....	64
2.11.	$CaCO_3$ Sentezi.....	64
2.12.	PMMA- $CaCO_3$ Kompozit Sentezi.....	64
3.	KARAKTERİZASYON-SONUÇLAR.....	66
3.1.	Silika Karakterizasyonu.....	66
3.2.	$TiO_2$ Karakterizasyonu.....	71
3.3.	$NiFe_2O_4$ Karakterizasyonu.....	74
3.4.	PMA <sub>s</sub> - $NiFe_2O_4$ Kompozitinin Karakterizasyonu.....	77
3.5.	$CuFe_2O_4$ Karakterizasyonu.....	80
3.6.	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_4$ Karakterizasyonu.....	83
3.7.	$CaCO_3$ Karakterizasyonu.....	84
3.8.	PMMA- $CaCO_3$ Kompozitinin Karakterizasyonu.....	85
4.	DEĞERLENDİRME VE ÖNGÖRÜLER.....	89
5.	KAYNAKLAR.....	90
6.	ÖZGEÇMİŞ.....	94

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Nanometrenin karşılaştırmalı olarak gösterildiği uzunluk ölçeği.....	2
Şekil 1.2.	Geleceğin teknolojisi.....	3
Şekil 1.3.	Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi....	4
Şekil 1.4.	Nano Malzemelerin Sınıflandırılması.....	5
Şekil 1.5.	Sıfır (0D), bir (1D), iki (2D) ve üç (3D) boyutlu nano malzemelerin ve enerjilerinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.6.	(a)Tek duvarlı, (b)Çok duvarlı karbon nanotüpler; (c)Tek duvarlı, (d)Çok duvarlı karbon nanotüp TEM görüntüleri.....	8
Şekil 1.7.	(a)Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mikrotüpünün SEM görüntüsü (b)H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (c)Bor nitrit (BN) nanotüplerinin TEM görüntüleri.....	9
Şekil 1.8.	(a)Nanotellerin oluşturulacağı Si şablon (b)şablon SEM görüntüsü (c)Si nanoteller (d), (e)ZnO nanotellerin TEM görüntüleri.....	10
Şekil 1.9.	Parçacık boyutuna bağlı olarak (a)Au metalinin, (b)In metalinin alüminyum (1) ve demir (2-4) matrisinde, erime noktasının değişimi.	12
Şekil 1.10.	Metal ve yarıiletkenlere ait enerji değişimleri.....	13
Şekil 1.11.	Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe nano parçacıkları.....	14
Şekil 1.12.	Fulleren bileşikleri.....	15
Şekil 1.13	Dendrimer yapısı.....	16
Şekil 1.14.	Nano Fabrikasyon yöntemleri.....	19
Şekil 1.15.	Bir sol içerisinde parçacıkların etkileşimleri (a)elektiriksel çift tabaka, (b)zincir tipi ligantların bağımsız hareketlerinin kaybı.....	20
Şekil 1.16.	Yüklü bir parçacık üzerinde elektiriksel çift tabaka ve zeta potansiyelin gösterimi.....	21
Şekil 1.17.	Pt kaplanmış Co nano parçacıkları ( merkez-kabuk yapısı).....	22
Şekil 1.18.	MW-Polyol yöntemiyle sentezlenmiş Au-Au nano parçacıklarının SEM görüntüleri.....	24
Şekil 1.19.	Polyol yöntemi ile parçacık yüzeyinin kaplanması.....	24
Şekil 1.20.	Sitrat metoduyla elde edilmiş Au nano parçacıklarının TEM görüntüsü..	26
Şekil 1.21.	(a) Asit katalizörlüğünde (b) baz katalizörlüğünde (c) yüksek pH'larda elde edilen sol-jel ürünleri.....	29
Şekil 1.22.	Sol-jel yöntemiyle elde edilebilecek ürünler.....	30
Şekil 1.23.	Sıvı emülsiyon membran sisteminin akış şeması.....	31
Şekil 1.24.	Derişime bağlı olarak metal iyonu taşınımı.....	32
Şekil 1.25.	Taşıyıcı derişimine bağlı olarak ekstrakte edilen Cu <sup>2+</sup> derişimi.....	32
Şekil 1.26.	pH'a bağlı olarak ekstrakte edilen iyon türleri ve iyon derişimine bağlı bakır iyonları akışı.....	33
Şekil 1.27.	a) Kritik misel konsantrasyonunda misellerin oluşumu ve b) CMC değerinin belirlenmesi .....	36
Şekil 1.28.	Ters misel yöntemiyle CeO <sub>2</sub> sentezinin şematik gösterimi.....	41
Şekil 1.29.	Farklı w oranları ile elde edilen parçacıkların TEM görüntüleri.....	42
Şekil 1.30.	Bir mikroemülsiyon sisteminin mikroskopik görüntüsü.....	43
Şekil 1.31.	Termogravimetri cihazının ana bileşenleri.....	47
Şekil 1.32.	Bir numunedeki nemin TGA ile belirlenmesi.....	48

Şekil 1.33.	Endotermik ve ekzotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.....	49
Şekil 1.34.	DTA cihazı fırın bölmesinin şematik gösterimi.....	50
Şekil 1.35.	DSC cihazının fırın bölümünün şematik gösterimi.....	51
Şekil 1.36.	SEM cihazında numune üzerine gönderilen elektronların odaklanması... 56	56
Şekil 3.1	a) Amorf b) tübüler c) köpük silikalara ait SEM görüntüleri.....	66
Şekil 3.2.	Amorf silika (a) ve köpük silikanın (b) FT-IR spektrumları.....	67
Şekil 3.3.	Silikatların titreşimlerine ait basit şematik gösterim.....	68
Şekil 3.4.	Silikanın yapısı.....	69
Şekil 3.5.	Silika yapısında bulunan yüzey hidroksilleri.....	69
Şekil 3.6.	Elde edilen silikalara ait TGA termogramları.....	70
Şekil 3.7.	Silikalara ait DTA termogramları.....	70
Şekil 3.8.	a) $4.10^{-4}$ M LiCl b) $4.10^{-4}$ M NaCl c) Titanyum tetraizopropoksit öncülü ve izopropil alkol ve d) 0.1 M IL kullanılarak elde edilen $TiO_2$ parçacıklarına ait SEM görüntüleri.....	71
Şekil 3.9.	$TiO_2$ örneklerine ait TGA termogramları.....	72
Şekil 3.10.	$TiO_2$ örneklerine ait DTA termogramı.....	73
Şekil 3.11	$TiO_2$ bileşiğine ait FT-IR sonuçları.....	74
Şekil 3.12.	a) $NiFe_2O_4$ parçacıklarına ve b) ısı işleme tabi tutulmuş $NiFe_2O_4$ parçacıklarının SEM görüntüleri.....	74
Şekil 3.13.	$NiFe_2O_4$ bileşiğinin TGA ve DTA termogramları.....	75
Şekil 3.14.	$NiFe_2O_4$ bileşiğine ait DSC termogramları.....	75
Şekil 3.15.	$NiFe_2O_4$ bileşiğine ait FT-IR sonuçları.....	76
Şekil 3.16.	$NiFe_2O_4$ bileşiğine ait X-Ray sonuçları.....	76
Şekil 3.17.	a) PMAs, $NiFe_2O_4$ ve PMAs- $NiFe_2O_4$ görüntüleri b) 1 hafta, 1 ay ve 8 ay bekletildikten sonra kolloidlerin görünümü.....	77
Şekil 3.18.	PMAs- $NiFe_2O_4$ filine ait EDX sonuçları. a) Analizi yapılan filmin SEM görüntüsü b) Filme ait EDX grafiği c) Filmdeki demir d) nikel iyonları dağılımı.....	78
Şekil 3.19.	PMAs- $NiFe_2O_4$ filmine ait FT-IR sonuçları.....	78
Şekil 3.20.	PMAs- $NiFe_2O_4$ filmine ait TGA ve DTA termogramları.....	79
Şekil 3.21.	PMAs- $NiFe_2O_4$ filmine ait DSC termogramları.....	79
Şekil 3.22.	$CuFe_2O_4$ 'e ait SEM (a,b) ve EDX sonuçları c) bileşikteki bakır ve demir iyonlarının yüzdeleri, d) EDX analizi yapılacak numunenin SEM görüntüsü, e) bileşikteki demir iyonu dağılımı, f) bileşikteki bakır iyonu dağılımı.....	80
Şekil 3.23.	$CuFe_2O_4$ bileşiğine ait TGA ve DTA termogramları.....	81
Şekil 3.24.	$CuFe_2O_4$ bileşiğine ait DSC grafiği.....	81
Şekil 3.25.	$CuFe_2O_4$ bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	82
Şekil 3.26.	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_4$ bileşiğine ait SEM görüntüsü ve EDX analizi sonucu.....	83
Şekil 3.27.	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_4$ bileşiğine ait FT-IR sonuçları.....	83
Şekil 3.28.	$La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_4$ bileşiğine ait X-Ray sonuçları.....	84
Şekil 3.29.	$CaCO_3$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	84
Şekil 3.30.	$CaCO_3$ örneklerine ait TGA ve DTA sonuçları.....	85
Şekil 3.31.	PMMA- $CaCO_3$ filmine ait SEM (a) ve EDX (b) görüntüleri.....	85
Şekil 3.32.	TGA sonuçları, a) $CaCO_3$ b) Kaplanmış $CaCO_3$ c) Kaplanmış $CaCO_3$ katkılı PMMA d) $CaCO_3$ katkılı PMMA.....	86

Şekil 3.33.	DTA sonuçları, a) CaCO <sub>3</sub> b) Kaplanmış CaCO <sub>3</sub> c) Kaplanmış CaCO <sub>3</sub> katkılı PMMA d) CaCO <sub>3</sub> katkılı PMMA.....	86
Şekil 3.34.	FT-IR sonuçları a) CaCO <sub>3</sub> b) Kaplanmış CaCO <sub>3</sub> c)Kaplanmış CaCO <sub>3</sub> katkılı PMMA d) CaCO <sub>3</sub> katkılı PMMA.....	87
Şekil 3.35.	X-Ray sonuçları a)CaCO <sub>3</sub> b)Kaplanmış CaCO <sub>3</sub> c)Kaplanmış CaCO <sub>3</sub> katkılı PMMA d)CaCO <sub>3</sub> katkılı PMMA.....	88

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1	CNT ile BNNT' lerin özelliklerinin karşılaştırılması.....	10
Tablo 1.2.	Alkilaluminat indirgenmesi ile sentezlenmiş metaller.....	27
Tablo 1.3.	Hidroliz ve kondenzasyon hızlarına bağlı olarak elde edilecek ürünler...	28
Tablo 1.4.	Genel hidrofilik gruplar.....	35
Tablo 1.5.	Genel hidrofobik gruplar.....	35
Tablo 1.6.	HLB değerlerine göre sürfaktanların kullanım alanları.....	38
Tablo 1.7.	İyonik olmayan yüzey aktif maddeler.....	38
Tablo 1.8.	Bazı grupların HLB değerleri.....	39
Tablo 1.9.	Termal metotlar ve ölçülen nicelikler.....	45
Tablo 2.1.	Kullanılan kimyasal maddeler.....	58
Tablo 2.2.	Kullanılan tuzlar ve derişimleri.....	62
Tablo 3.1	Silikatlar için titreşim pik değerleri	68

## SİMGELER VE KISALTMALAR

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BNNT	Bor nitrit nanotüp
CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CNT	Karbon nanotüp
DMF	Dimetil formamit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
EBL	Elektron ışın litografisi
FTIR	Fourier transform infrared spektrofotometresi
HLB	Hidrofilik lipofilik denge
IL	İyonik sıvı
LEM	Sıvı emülsiyon membran
MWNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
PMA <sub>s</sub>	Polimetakrilik asit
PMMA	Polimetil metakrilat
PVA	Polivinil alkol
PVP	Polivinil pirolidon
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SPM	Taramalı prob mikroskobu
STM	Taramalı tünelleme mikroskobu
SWNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TEM	Geçirgen elektron mikroskobu
TEOS	Tetraetoksi ortosilikat
TG	Termogravimetri
TGA	Termogravimetrik analiz
TMOS	Tetrametoksi silan
XRD	X-ışınları kırınımı yöntemi



## 1. GİRİŞ

### 1.1. Nanobilim ve Nanoteknoloji

“Nano” öneki Yunanca “nannos” kelimesinden türemiştir ve “cüce” anlamına gelir. Bir nanometre (nm) metrenin milyarda birine ( $10^{-9}$  m) eşittir. İnsan saçının kalınlığı yaklaşık olarak 80.000 nm, kırmızı kan hücreleri ise yaklaşık olarak 7000 nm’dir. Nanometre, atomik veya moleküler boyutta örneklendirilirse; yan yana 6 karbon atomu veya 10 su molekülü kadar uzunluktur. Atomlar 1 nm’den daha küçük boyutlara sahiptir [1]. Şekil 1.1 nanometrik ölçeği çeşitli organik yapılar ve sentezlenmiş maddelerle karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

Nanobilim; atomik, moleküler veya makromoleküler boyutta, makro boyuttaki yapılarından farklı özellikler taşıyan malzemelerin tasarımı ve üretimidir. Nanoteknoloji; nanometrik boyutta, şekil ve boyut kontrolü ile yapı, sistem ve aletlerin; tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasıdır [2]. Bir başka tanımlamaya göre nanoteknoloji; yaklaşık 1-100 nm boyutundaki maddelerin bilimi, mühendisliği ve teknolojisinin kontrolüdür. Ancak nanoteknoloji yalnızca nano boyuttaki maddelerle değil, bu maddelerin bileşim ve boyutlarının da kontrol edilebildiği yeni yöntemlerin ve fonksiyonel maddelerin geliştirilmesi ile de ilgilenir [3]. Dolayısıyla nanoteknoloji, nanobilimin çok daha ileri bir safhasını oluşturmaktadır.

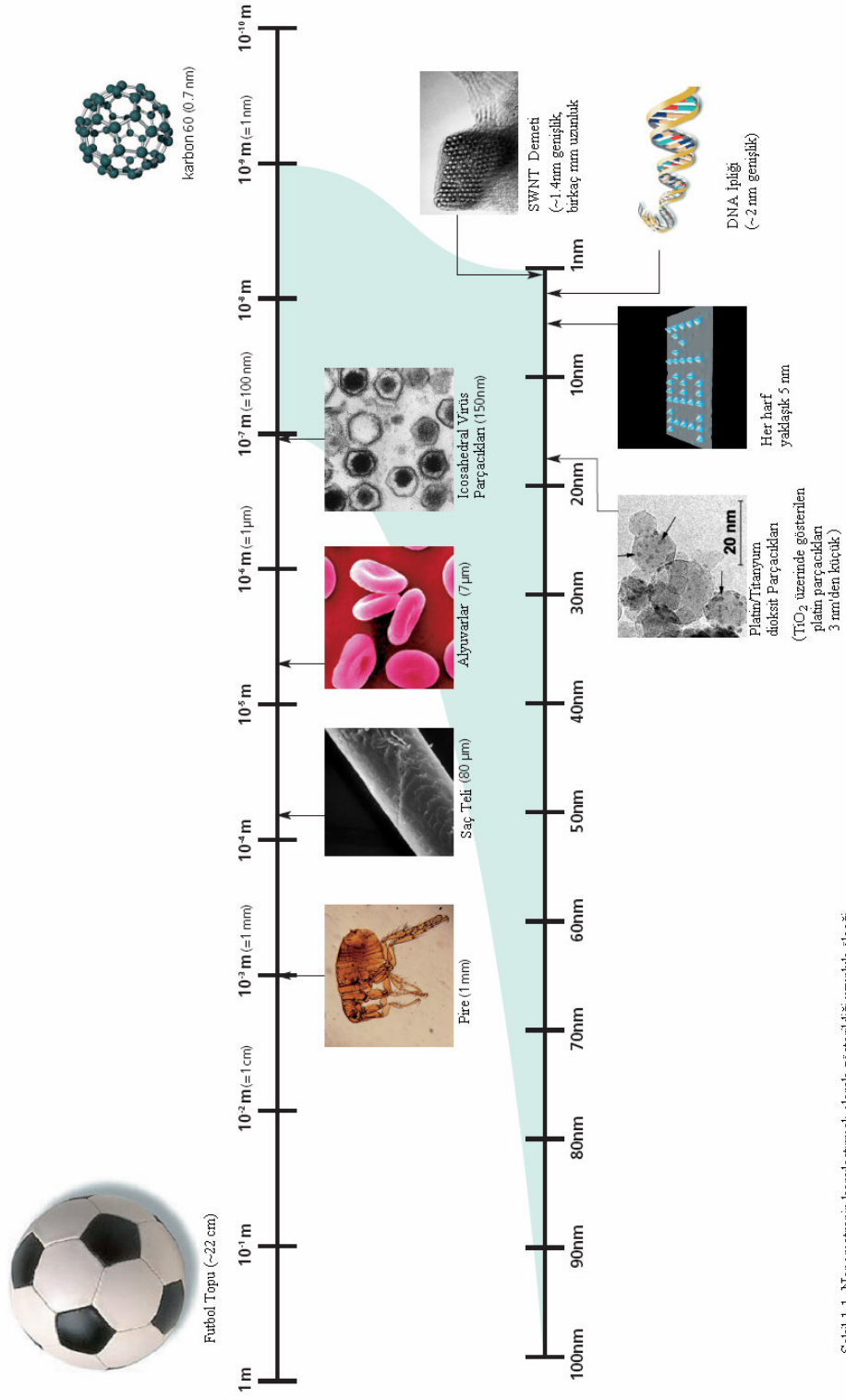
Nanoteknolojiden ilk defa Nobel Ödüllü bir fizikçi olan Richard Feynmann, “There’s plenty of room at the bottom” başlıklı konuşmasında kavramsal olarak bahsetmiştir (1959). Aynı konuşmada Feynmann Temel Britanica’nın 24 cildinin aslında bir toplu iğne başına yazılabileceğini ve çok küçük parçacıklarla çok büyük işler yapılabileceğini söylemiştir [4]. 1970’lere kadar “Nanoteknoloji” terimi kullanılmamış ancak 1974 yılında Tokyo Üniversitesi’nden Norio Taniguchi tarafından nanometrik boyutta malzeme mühendisliğinin tanımlanmasıyla kullanılmaya başlanmıştır. Bu tarihten sonra nanoteknoloji hızla ilerlemiştir.

Nanoteknolojideki önemli ilerlemeler aşağıda tarihsel gelişimlerine göre sıralanmaktadır [5].

1977 Eric Drexler, Moleküler Nanoteknoloji çalışmaları başladı.

1981 STM (Scanning Tunneling Microscopy) yapıldı.

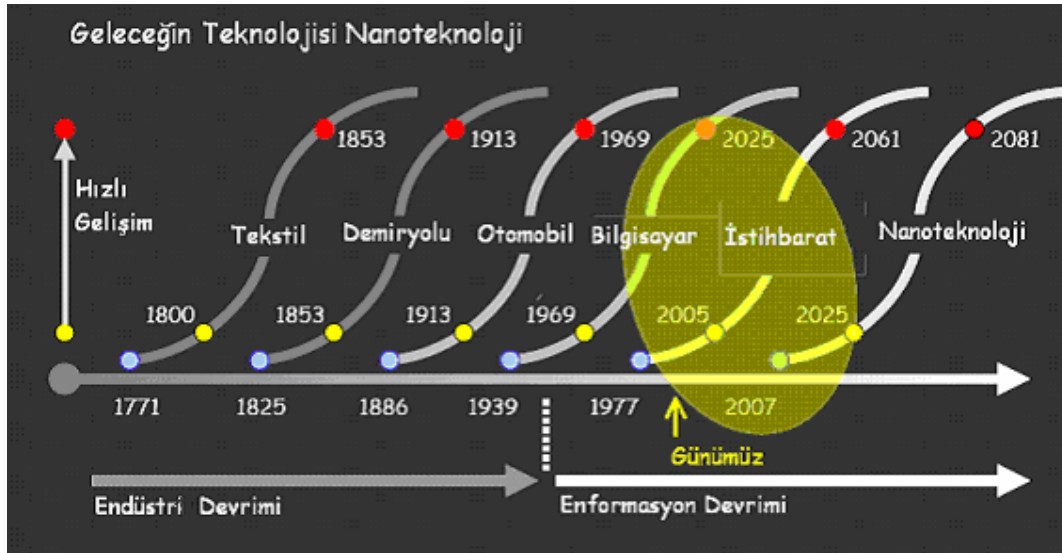
1985 C<sub>60</sub> bileşikleri ve fulleren kimyasına giriş



Şekil 1.1. Nanometrelerin karşılaştırılabilir olarak gösterildiği uzunluk ölçeği.

- 1986 AFM (Atomic Force Microscopy), Nanobilim üzerine ilk kitap yayımlandı.
- 1989 Don Eigler, elektron ışın litografisi (EBL) tekniği kullanılarak Ni atomları üzerinde Xe atomları ile IBM logosu oluşturuldu.
- 1990 Nanotechnology dergisi yayımlanmaya başladı.
- 1991 CNT (Karbon Nanotüp) sentezlendi.
- 1993 Feynman Ödülleri ilk kez verildi.
- 1997 Zyvex, ilk şirket; Nanorobotik sistemler üretildi.
- 1998 DNA modellerinden yararlanılarak nanomakineler tasarlandı.
- 2001 Askeri alandaki uygulamalar yaygınlaştı.
- 2005 Nanoteknolojinin etiği ile ilgili konferanslar verilmeye başladı.

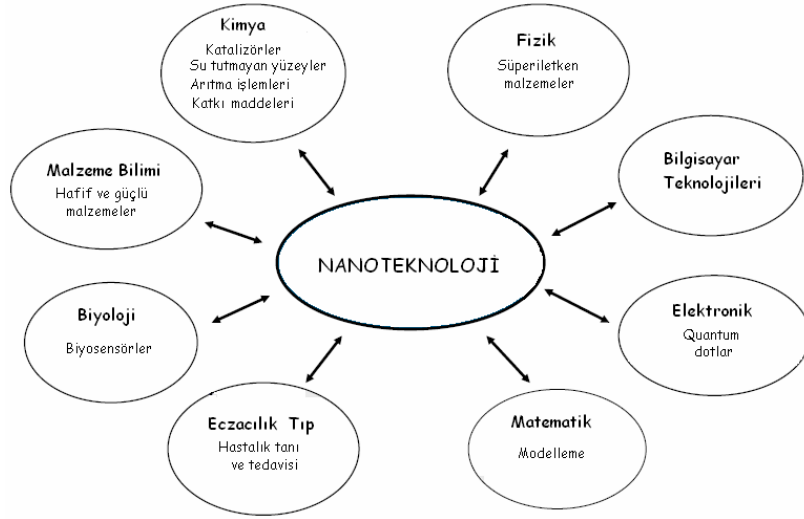
Nanoteknolojideki bu hızlı gelişmeler, nanoteknolojiyi geleceğin teknolojisi haline getirmektedir. Hazırlanan ekonomi raporlarına göre endüstri devrimini geride bırakan dünyamız artık bir enformatik devrimi yaşamaktadır ve bu devrimin son halkasını nanoteknoloji oluşturmaktadır. Ayrıca nanoteknolojinin, hızlı gelişimini 2080'li yıllara kadar devam ettireceği tahmin edilmektedir (Şekil 1.2.) [6].



Şekil 1.2. Geleceğin teknolojisi.

## 1.2. Nanoteknolojinin Kapsamı

Bir veya daha fazla elementin birleşmesiyle oluşan ve çeşitli boyutlara sahip olan nano boyutlu malzemelerin her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterecektir. Böyle bir malzemeyi de yapısal olarak aydınlatmak, fiziksel özelliklerini belirlemek ve en önemlisi sentezlemek için disiplinler arası bir çalışmaya ihtiyaç duyulur. Elde edilen malzemeler ise birçok alanda uygulama imkanı bulmaktadır. Bu nedenle nanoteknoloji fizik, kimya, malzeme bilimi, elektronik, mühendislik, matematik gibi pek çok bilimin beraber çalışmasını gerektiren ve ürünlerin pek çok bilim tarafından kullanıldığı disiplinler arası bir bilimdir. (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi.

Kapsamının çok geniş olması nedeniyle nanoteknoloji alanında birçok teknolojiyi yapısında barındırır. Açıklama kolaylığı sağlamak amacıyla nanoteknoloji dört ana başlık altında incelenebilir:

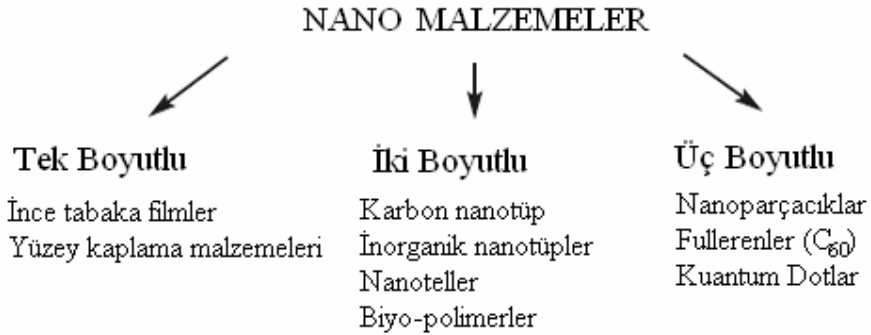
1. Nano Malzeme Teknolojisi
2. Elektronik, Optoelektronik, Enformatik ve İletişim Teknolojileri
3. Nano-biyo Teknoloji
4. Nano Tıp/Eczacılık Teknolojileri

Bu şekilde bir ayırımın yapılması farklı alanlardaki gelişmeleri görmek açısından faydalıdır ancak, bu gruplar gerçekte birbiri içerisinde de bulunmakta ve birlikte gelişmektedir [2].

Bütün teknolojilerin gelişimi beraberinde çevreye etkileri, sağlık ve güvenlik tedbirleri, oluşturulmuş yeni teknolojinin sosyal ve etik boyutları gibi bazı tartışmaları da beraberinde getirir. Dolayısıyla yukarıda yapılan üretim ve uygulama sınıflandırmasına ek olarak sıralanan konuların da teknoloji içerisinde değerlendirilmesi gerekir. Tez kapsamında nano malzemeler, nano malzemelerin kimyasal sentez yöntemleri ve karakterizasyon yöntemleri üzerinde durulacaktır.

### 1.2.1 Nano malzeme teknolojileri

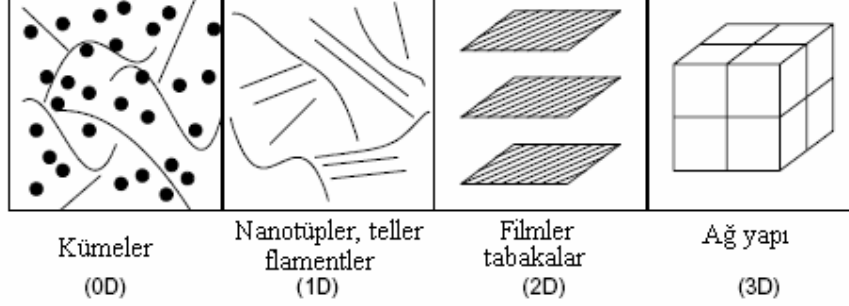
Üretilen bir malzemenin bütün özellikleri mikro ve nano boyuttaki yapısıyla ilişkilidir. Malzemenin yapısı kontrol edilerek, çeşitli fonksiyonlara sahip, karakteristik özellikleri ve uygulama alanları farklı olan birçok malzeme elde edilmiş olur. Geniş bir aralığı kapsamalarına rağmen temelde nano malzemeler üç kategoriye ayrılabilir: ince filmler gibi tabakalı yapıların ve yüzey kaplama malzemelerinin yer aldığı tek boyutlu nano malzemeler; nanotellerin ve nanotüplerin oluşturduğu iki boyutlu nano malzemeler ve nano parçacıklar, kuantum noktacıklar, nano kristalin yapılar gibi malzemelerin oluşturduğu üç boyutlu nano malzemeler [2]. Şekil 1.4. de nano malzemelerin sınıflandırılması özet olarak verilmektedir.



Şekil 1.4. Nano malzemelerin sınıflandırılması.

Bazı kaynaklarda bu sınıflandırma, sıfır boyutlu, bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu nano malzemeler olarak yapılmaktadır. Yapılan sınıflandırma malzemenin x, y, z koordinatlarının bir elektronun De Broglie dalga boyuyla kıyaslanması ve malzemedeki elektron taşınımı temeline dayanmaktadır. Örneğin iki boyutlu malzemeler x ve y doğrultularında genişleme gösterirler ve z doğrultusundaki

kalınlıkları ancak birkaç nm dir. Serbest elektronlar x-y düzleminde hareket edebilir, z doğrultusundaki hareketleri ise sınırlanmıştır [7]. Şekil 1.5. de bu tür sınıflamaya örnekler verilmektedir.



Şekil 1.5. Sıfır (0D), bir (1D), iki (2D) ve üç (3D) boyutlu nano malzemelerin ve enerjilerinin şematik gösterimi.

Bir nano malzemeyi diğerlerinden ayıran temel iki özellik vardır: Artan yüzey alanı ve kuantum etkisi. Bu özellikler tepkinlik, sertlik ve elektriksel özellikler gibi arttırılabilir özelliklerdir. Bir malzemenin boyutunun küçültülmesi halinde iç kısmında bulunanlarla karşılaştırıldığı zaman, malzemenin yüzeyindeki atomların sayısı artacaktır. Örneğin 30, 10 ve 3 nm boyutlarındaki malzemelerin yaklaşık olarak atomlarının % 5, % 20 ve % 50 si malzemelerin yüzeylerinde bulunur. Dolayısıyla nano malzemeler makro boyutlarıyla kıyaslandığında çok daha büyük bir yüzey alanına sahiptir. Büyümenin ve kimyasal tepkimelerin yüzeyde olduğu düşünülürse nano malzemelerin mikro boyutlardaki malzemelerden daha etkili olduğu söylenebilir [2].

Nano boyutta parçacık boyutu küçüldüğü için kuantumsal etkiler belirgin hale gelir. Bu da malzemenin elektronik, optoelektronik ve manyetik özelliklerinin değişmesine neden olur. Elde edilen yeni özellikler süperiletken malzemeler, kuantum noktacıklar, kuantum lazerler, görüntüleme cihazları gibi pek çok tasarımda kullanılmaktadır.

### 1.2.1.1. Tek boyutlu nano malzemeler

#### 1.2.1.1.1. İnce filmler, tabakalar ve yüzeyler

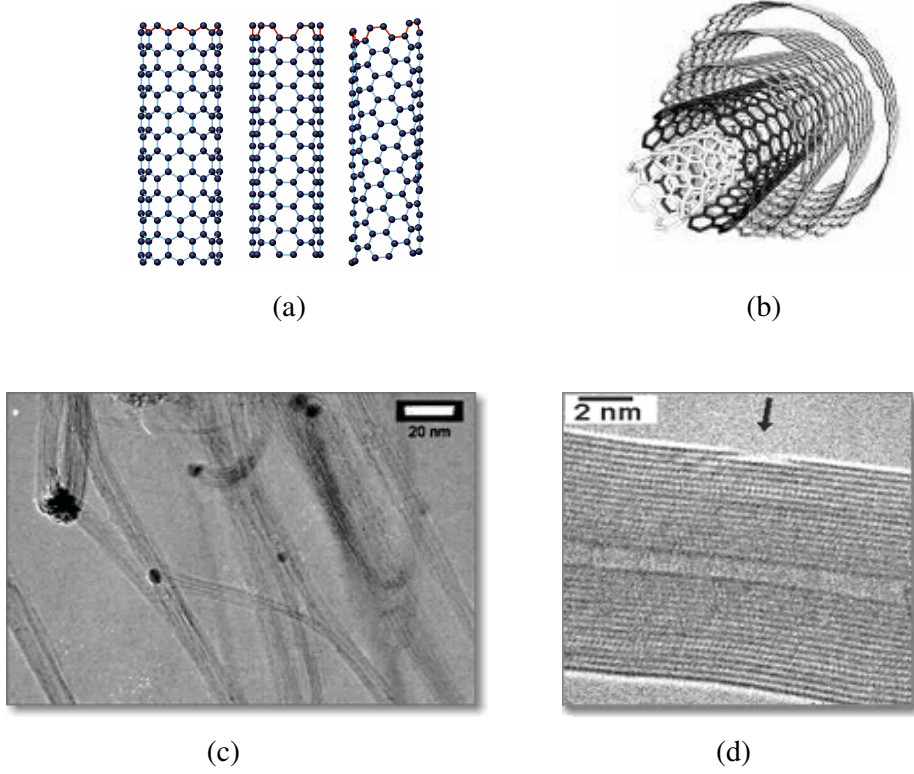
Malzemelerin sürtünme, yapışma, suyu sevme ya da sevmeme, biyolojik etkileşim ve benzeri yüzey özellikleri tamamen nanometre boyutlarındaki üst katmanların kimyasal kompozisyonu ve morfolojisi tarafından belirlenir. Örneğin Lotus bitkisi; yüzeyinde bulunan mikro ve nano boyuttaki çukur ve tepecikli yapılar sayesinde kesinlikle ıslanmayan ve çamurlu nehirlerde ve göllerde yetişmesine rağmen oldukça temiz yapraklara sahip bir bitkidir. Lotus bitkisinin bu özelliği taklit edilerek günümüzde, yüzeyler flor veya silikon içeren bileşiklerle kaplanmakta ve böylece yüzeylere hidrofobik özellik kazandırılmaktadır.

Pek çok optik sistemin, polarizasyonu veya dalga boyuna bağlı olarak ışığı ayırması veya filtre etmesi, ışığın kırınımını arttırması veya azaltması, yüzeyinin optik kaplamasına bağlıdır. Bu nedenle LCD sistemler, projeksiyon sistemleri gibi birçok sistemde optik kaplamalar kullanılmaktadır. İnce tabaka filmler, solar hücreler, yarıiletken ve süperiletken malzemeler, süpermanyetik korlar ve çeşitli kaplamalarda da kullanılmaktadır. Ayrıca gaz adsorpsiyonu ( $SO_2$ ,  $O_2$ ) amacıyla ve gaz sensörlerinin üretiminde de yarıiletken kaplamalar kullanılmaktadır [8].

### 1.2.1.2. İki boyutlu nano malzemeler

#### 1.2.1.2.1. Karbon nanotüp

Karbon nanotüpler (CNTs) ilk olarak 1991 yılında Sumio Iijima tarafından gözlenmiştir. CNT, grafen tabakalarının silindirik yapılara dönüşmesiyle elde edilir. Tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (MWNT) olmak üzere temelde iki çeşit CNT vardır. Her iki çeşit nanotüp de 0.4 ile birkaç nm genişliğinde ve birkaç cm boyutunda oluşmaktadır. Şekil 1.6 da CNT çeşitleri gösterilmiştir.



Şekil 1.6. (a) Tek duvarlı, (b) Çok duvarlı karbon nanotüpler; (c) Tek duvarlı, (d) Çok duvarlı karbon nanotüp TEM görüntüleri.

Silindirik boş yapıları ve nano boyuttaki çapları nedeniyle karbon nanotüpler sıvı veya gaz depolayabilirler. Bu özellikten yararlanılarak karbon nanotüpler, geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülen hidrojenin depolanmasında ve taşınmasında kullanılmaktadır. Ayrıca Li iç kelatlaşmada (interkalasyon), transistörlerde, süper kapasitörlerde, nanoprob ve sensör yapımında; sertlik ve dayanımlarından faydalanılarak kompozit malzemelerin hazırlanmasında [9], polimerlerin ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin kristallendirilmesinde [10] şablon olarak karbon nanotüplerden faydalanılmaktadır.

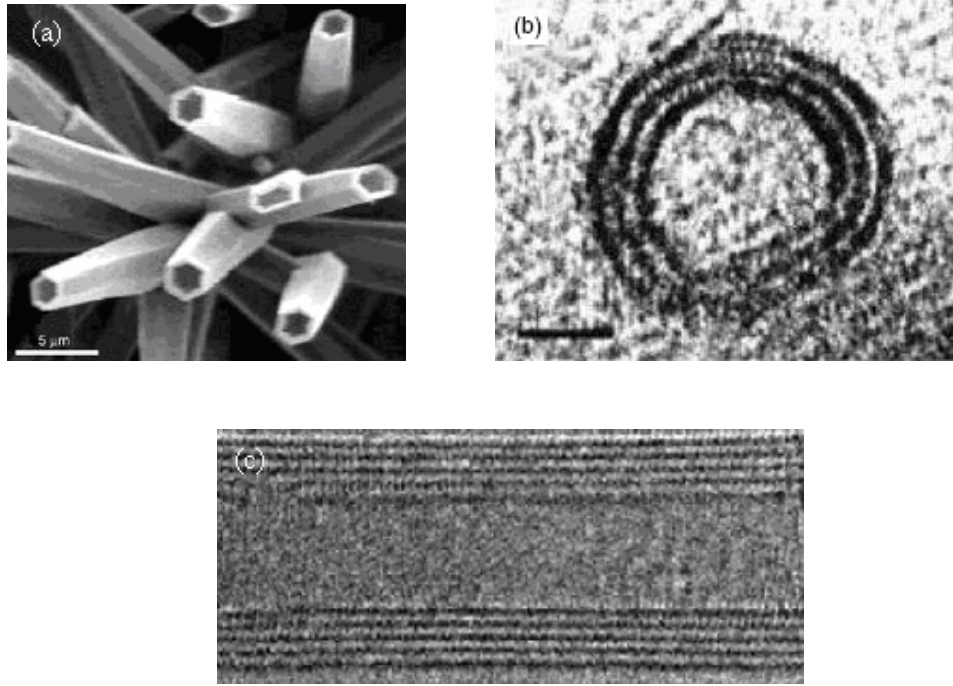
#### 1.2.1.2.2. Anorganik nanotüpler

Anorganik nanotüpler ve fulleren benzeri anorganik yapılar, karbon nanotüplerden çok kısa bir süre sonra keşfedilmiştir. Darbe dayanımlarının, katalitik aktifliklerinin, hidrojen ve lityum depolama kapasitelerinin ve tribolojik özelliklerinin fazla olması, anorganik nanotüpleri önemli malzemeler haline getirmektedir. Özellikle



oksit temelli nanotüplerin katalitik ve fotokatalitik özellikleri ile enerji depolama kapasiteleri araştırılmaktadır [2].

Anorganik nanotüpler geçiş metallerinin halojenli ( $\text{NiCl}_2$ ) veya oksitli ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  vb ) bileşiklerinden elde edilebildiği gibi, yine geçiş metallerinin diğer ametallerle (S, O, N, C) yaptığı bileşiklerden de elde edilebilirler. Şekil 1.7. de anorganik nanotüplere örnekler verilmiştir. .



Şekil 1.7. (a)  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  mikrotüpünün SEM görüntüsü (b)  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (c) Bor nitrit (BN) nanotüplerinin TEM görüntüleri.

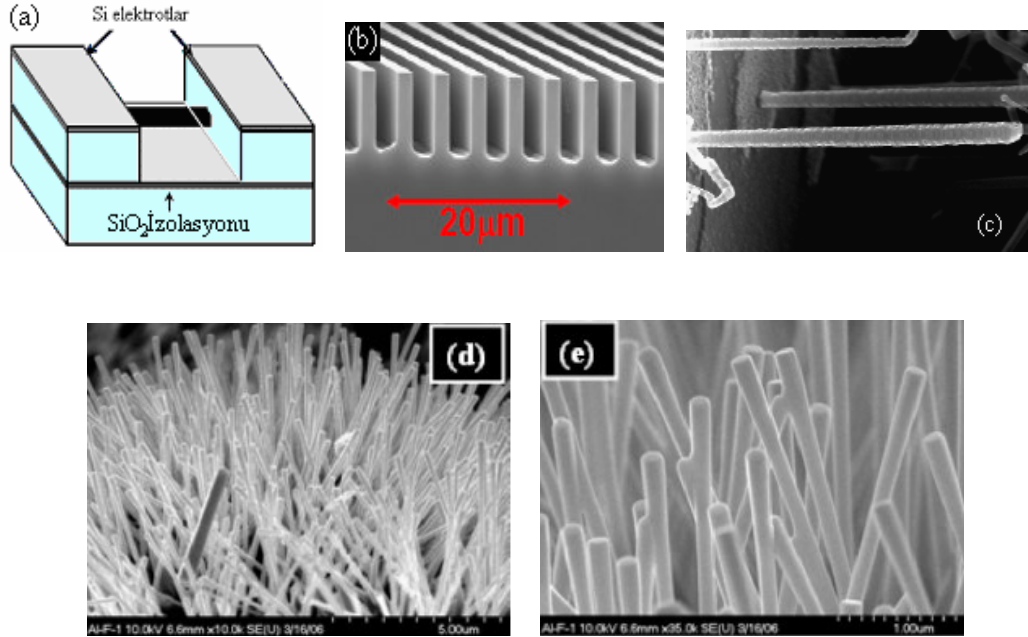
Anorganik nanotüplerin özellikleri CNT'lerden biraz daha farklıdır. Tablo 1.1. de Bor Nitrit Nanotüpler (BNNTs) ile CNT'lerin bazı özellikleri karşılaştırılmaktadır. Özelliklerinin birbirinden farklı olması bir malzemeyi diğerinden üstün yapmaz ancak, kullanım alanlarını farklılaştırır.

Tablo 1.1. CNT ile BNNT' lerin özelliklerinin karşılaştırılması [11].

	CNT	BNNT
Elektriksel Özellik	Metalik yada yarıiletken	Yarıiletken (>4 eV gap)
Mekanik Özellik	1.33 TPa	1.18 TPa
Termal İletkenlik	> 3000W/mK	Hegzagonal BN: 600 W/mK
Kimyasal Direnç	Havada 400°C de kararlı	Havada 800°C de kararlı

### 1.2.1.2.3 Nanoteller

Yüksek yüzey alanları, elektrik ve optik özellikleri nedeniyle transistör, lazer ve LEDlerin (Işık yayan diyot) üretilmesi, kimyasal, biyolojik ve optik sensörlerin yapımında ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ), ayrıca moleküler elektronik devreler ve şifre çözücülerde devreleri birleştirmek amacıyla [12]; optoelektronik malzemelerin üretilmesinde ( $\text{ZnO}$ ) [13] nanotellerden faydalanılmaktadır. Nanoteller genellikle silikon bir şablon üzerinde ve bir metal katalizör kullanılarak sentezlenirler. Ancak alüminyum, indiyum katkılanmış  $\text{SnO}$  gibi malzemelerin de şablon olarak kullanıldığı ve katalizör kullanılmadan oluşturulan nanoteller de literatürde mevcuttur [13]. Şekil 1.8. de nanotellere örnekler verilmiştir.



Şekil 1.8 (a) Nanotellerin oluşturulacağı Si şablon (b) şablon SEM görüntüsü  
(c) Si nanoteller [12] (d), (e) ZnO nanotellerin TEM görüntüleri [13].

#### 1.2.1.2.4. Biyopolimerler

DNA molekülü, proteinler gibi organik yapılar biyopolimer olarak adlandırılırlar ve biyoteknoloji başlığı altında incelenirler. Ancak bu tür maddelerin, örneğin bir metalle kaplanmaları sonucu oluşan yeni malzeme, biyosensör veya biyomotor olarak kullanılabilir.

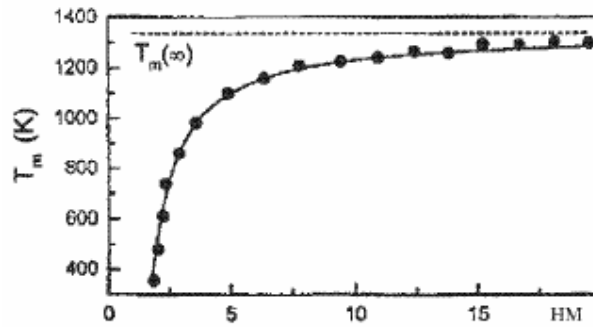
#### 1.2.1.3 Üç boyutlu nano malzemeler

##### 1.2.1.3.1. Nano parçacıklar

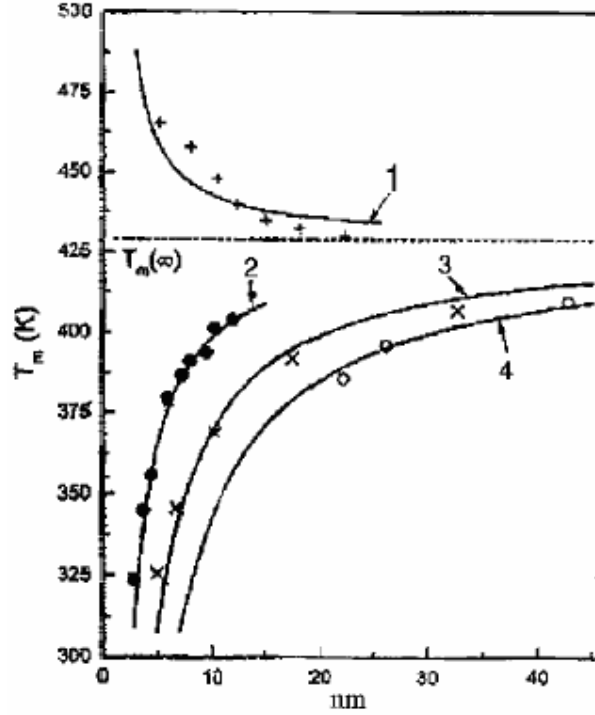
Nano parçacıklar, literatürde 100 nm den küçük boyutlara sahip ve özellikleri mikro boyutlarından farklı olan parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Parçacık boyutunun küçülmesi, parçacığın erime noktası, optik özellikleri, kinetik kararlılığı ve termodinamik özelliklerini değiştirmektedir. Bu değişimler nedeniyle nano parçacıklar elektronik cihazlardan tıbbi tanı ve tedavi sistemlerine kadar çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadır. Parçacık boyutuyla özelliklerin değişimi kesim 1.2.1.3.1-4'de açıklanmaktadır.

##### 1.2.1.3.1.1. Erime noktasının değişmesi

Parçacık boyutuyla metallerin erime noktalarının değişimi pek çok bilim adamının dikkatini çeken ilk özelliktir. Parçacık boyutunun küçülmesi ile erime noktasında birkaç yüz dereceye kadar azalma gözlenmektedir. Örneğin altının erime noktası 1340°C iken 2 nm' ye inildiğinde erime noktası 400°C'ye düşmektedir. (Şekil 1.9.)



(a)



(b)

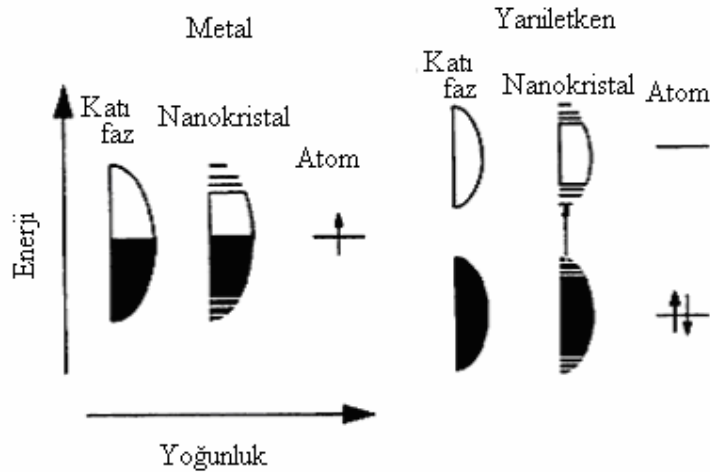
Şekil 1.9. Parçacık boyutuna bağlı olarak (a) Au metalinin, (b) In metalinin alüminyum (1) ve demir (2-4) matris içinde, erime noktasının değişimi

Erime noktası katı fazdan sıvı faza geçiş noktasıdır. Bu sıcaklıkta düzenli katı fazdan daha az düzenli olan sıvı faza geçiş söz konusudur. Nano parçacıklarda atomların önemli bir kısmı parçacığın yüzeyinde bulunur ve boyutun küçülmesiyle yüzeydeki atomların oranı artar. Bir sıvının yüzey enerjisi, benzer bir kristalin yüzey enerjisinden her zaman daha düşüktür. Nano parçacığın boyutundaki azalma yüzey enerjisinin payını arttıracığından parçacık sıvı faza geçme eğilimindedir. Bu nedenle nano kristalin erime sıcaklığı düşer.

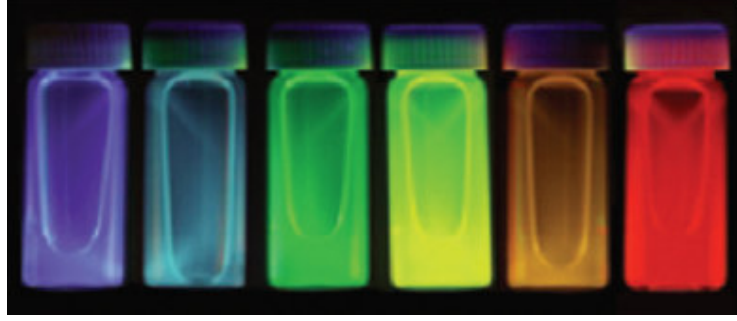
Erime sıcaklığındaki değişim metalin aktifliğini ve seçiciliğini de büyük oranda etkiler. Altın metali gerçekte kimyasal tepkimeye girme isteği çok düşük bir metal olmasına rağmen nano boyutta, hidrokarbon oksidasyonu, doymamış bileşiklerin hidrojenasyonu gibi tepkimeleri düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirebilmektedir [14].

### 1.2.1.3.1.2. Elektrik ve optik özelliklerin değişmesi

Yüzey atomlarından bağımsız olarak, aynı geometrik bağlanmaya sahip yarıiletken nano kristaller yığın malzemelerde olduğu gibi boyutlarına bağlı olarak optik ve elektrik özelliklerinde farklılıklar gösterirler. Bu değişimler kuantum boyut etkisi olarak bilinen, elektronik enerji seviyelerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 1.10'da metal ve yarıiletkene ait enerji basamakları ve asetonitril içerisinde koloidal CdSe nano parçacıklarının lüminesans spektrumu verilmektedir [15]. İlk grafik metallere ait enerji seviyelerinin gösterildiği genel bir grafikdir. Metaller nano boyutta sentezlendiği zaman metalin dolu orbitalleri ile boş orbitaller arasında yeni enerji seviyeleri gözlenir. Bu değişim sayesinde sentezlenen nano boyuttaki malzemenin iletkenlik özelliklerinde iyileşmeler gözlenir. Hatta süperiletkenler bile sentezlenebilir. Şekil1.10'dan görüleceği gibi yarıiletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden ayrıdır. Nano boyuta sentezlenmesi halinde bu bantlarda yeni oluşumlar gözlenir. Bunun sonucu olarak da yarıiletkenin iletim özelliğinde çeşitli değişimler olur. Şekil 1.11'de ise CdSe nano parçacıklarına ait parçacık boyutu-lüminesans ilişkisi gösterilmektedir. Şekillerde görülen renkler 2.5 nm'den 4.2 nm'ye kadar farklı boyutlara sahip parçacıklara aittir. Açıkça görülmektedir ki parçacık boyutunun değişmesi parçacığın soğurum yaptığı dalga boyunu, dolayısıyla da optik özelliklerini değiştirmektedir.



Şekil 1.10. Metal ve yarıiletkene ait enerji değişimleri.



Şekil 1.11 Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe Nano parçacıkları.

Optik, elektrik ve manyetik özelliklerindeki değişimler nedeniyle nano parçacıklar, kozmetikte, elektronik sanayinde, kuantum bilgisayarlarda, hastalık tanı ve tedavisinde, savunma sanayinde, tekstilde, boyalarda ve görüntüleme sistemlerinde kullanılmaktadır.

#### 1.2.1.3.1.3. Kinetik özelliklerin değişimi

Yüzey tepkimeleri, bir parçacığın kararlılığı ve aktifliği konusunda birinci derecede önemlidir. Parçacığın boyutunun küçülmesi yüzey alanının büyümesine neden olacağından nano parçacıklarla gerçekleştirilen kimyasal tepkimeler mikro boyutla kıyaslandığı zaman bazı farklılıklar ortaya çıkacaktır. Dolayısıyla kinetik özellikler de değişecektir. Örneğin kataliz tepkimelerinde nano parçacıkların kullanılması tepkimeyi hızlandırmaktadır.

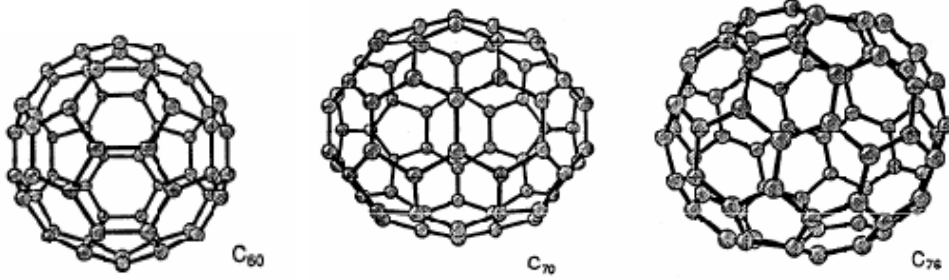
#### 1.2.1.3.1.4. Termodinamik özelliklerin değişmesi

Termal özelliklerin değişimi de kinetik özelliklerin değişimi gibi parçacığın yüzey alanının değişmesi ile ilgilidir. Parçacığın yüzey alanının değişmesi sıvı faza geçme eğilimini arttırmakta dolayısıyla da maddenin termal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Ancak termal özelliklerde bazen termal kararlılığın artması şeklinde de etkiler gözlenebilir. Örneğin polimerik matris içerisine bor türevi nano parçacıkların katılması polimere yanmazlık özelliği kazandırmaktadır [15].

### 1.2.1.3.2. Fullerenler

1985 yılına kadar karbonun bilinen iki allotropu elmas ve grafitti. Bu yıllarda karbonun yeni bir allotropu olan Fulleren keşfedildi. Fulleren 60 karbon atomundan oluşan, 20 köşeli ve 32 yüzeyli bir yapıdır. Görünüşünde bir futbol topunu andırmaktadır.

Fulleren genellikle 6 karbon atomunun düzlemsel olarak birbiri ile bağlanarak oluşturduğu içi boş küresel, silindirik ve halkalı yapılardır. 5' li veya 7' li halkalar şeklinde birleştiği zaman yapı düzlemsellikten uzaklaşır. En küçük boyutu 60 karbonludur. Fulleren, grafitte benzeyen bağ kararlılığı nedeniyle reaktif bir madde değildir ve birçok çözücü içerisinde çözünmez [16].



Şekil 1.12. Fulleren bileşikleri.

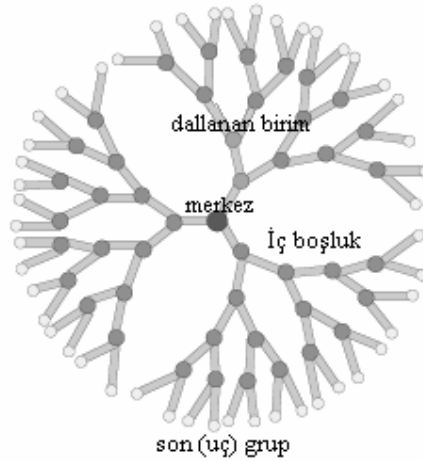
Fullerenler;

- 400°C civarında vakumda buharlaşırlar.
- Düşük termal iletkenlik gösterirler.
- Saf C<sub>60</sub> bir süper iletkendir.
- Alkali metaller ile dop edilmiş C<sub>60</sub> geniş bir elektriksel iletkenlik aralığına sahiptir [16].

Bu özelliklerinden dolayı fullerenler elektronik uygulamalarda, kontrollü ilaç salınım sistemlerinde ve istenilen özellikte malzeme üretilmesi amacıyla polimerlere katılarak polimer hibrit/kompozit malzemelerin oluşturulmasında kullanılmaktadır.

### 1.2.1.3.3 Dendrimerler

Dendrimerler nano boyutta, hiyerarşik olarak kendiliğinden oluşan, yüksek dallanmaya sahip, monodispers, küresel polimerik moleküllerdir. Dendrimer Yunanca “üç” anlamına gelen “dendron” kelimesinden türemiştir. Merkezdeki moleküle monomerlerin eklenmesiyle üç boyutlu olarak büyüyebilirler. Uç grupların değiştirilmesiyle özel dendrimer türleri geliştirilebilir. Böylelikle farklı uygulamalar için çeşitli fonksiyonlara sahip dendrimer türleri elde edilebilir. En küçüğü birkaç nm boyutunda olan pek çok dendrimer türü mevcuttur.



Şekil 1.13. Dendrimer yapısı.

Dendrimerler mürekkepler, kaplama malzemeleri gibi bilinen uygulamalarda kullanıldığı gibi özel olarak ilaç taşıyım sistemlerinde molekül taşıyıcı olarak, ultra filtrasyon yöntemiyle su temizlenmesinde, çevreye zararlı metal iyonlarının tutulmasında ve kataliz uygulamalarında kullanılmaktadır [2].

### 1.2.1.3.4. Kuantum noktacıklar

Yarıiletken nano parçacıklar (kuantum noktacıklar) teorik olarak 1970’lerde geliştirildi ve 1980’li yıllarda ilk olarak oluşturuldu. Eğer yarıiletken parçacıklar yeterince küçük yapılabilsen, enerjileri sınırlı elektronların ve elektron boşluklarının bulunabileceği kuantum etkisi olan parçacıklar haline gelecektir. Enerji dalga boyu (renk) ile ilişkilendirilirse, bu parçacığın boyutuna bağlı olarak optik özelliklerin ortaya çıkması anlamına gelir. Böylece parçacık, boyutunun kontrol edilmesiyle, ışığın belli dalga boylarını yayar veya absorplar [2]. Bu özelliklerinden dolayı da kuantum



noktacıklar optik sistemlerde, kuantum bilgisayarlar, floresans spektroskopisi yardımıyla kanserli hücrelerin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin optik, elektrik uygulamaları ve nanotıp kısımlarında kuantum noktacıkların kullanım alanlarına tekrar değinilecektir.

## 1.2.2. Elektronik, optoelektronik, enformatik ve iletişim teknolojileri

Son 30 yıl içerisinde bütün insanların hayatını etkileyen bir teknoloji devrimi yaşandı. Bu devrimin merkezinde yazılı, görüntülü ve sesli bilgi paylaşımı bulunmaktadır. İletişim teknolojisinde dünyanın herhangi bir yerinde oluşturulan bir bilginin anında, doğru ve güvenli bir şekilde başka bir yere iletilmesi, bilginin depolanması, kişisel bilgilerin korunması esastır. Bu amaçla da optik ve elektrik özellikleri olan nano malzemelerden faydalanılmaktadır.

### 1.2.2.1 Nano transistörler

Yarıiletken teknolojisi ve bilgisayarlar büyük oranda silisyum CMOS (bütünleyici metal oksit yarıiletken) transistörlerden ve mantık elemanlarından oluşur. Bir mantık kapısı açılıp kapandığında milyonlarca elektron yer değiştirerek sinyalin iletilmesini sağlar. Çalışma voltajı ve geçen akım bir işlemi mikrowatt güç harcayarak yapmamızı sağlar. Güç harcamayı ve hızı etkileyen en önemli faktörlerden biri aygıt kapasitansı (sığası)'dır. Aygıt küçüldükçe sığa küçülür ve daha az akımla daha hızlı çalışabilir. Nano transistörler milyonlarca elektron yerine tek bir elektronun hareketi ile bilgi işleme gerçekleştirebilir. Bu da enerjiden büyük oranda tasarruf etmeyi mümkün kılar. Buna ek olarak milyonlarca transistör bir  $\text{cm}^2$ 'ye sığabilir ve daha hızlı çalışabilir.

Transistörlerin yapımında CNT'ler ilgi odağı olmayı sürdürmektedir. Nanotüplerde yüklerin iletkenliği silisyuma göre çok daha fazladır. Bu sayede hem düşük voltajlarla çalışmak hem de daha yüksek hızlara ulaşmak mümkün olacaktır.

CNT'lerden sonra silisyum, germanyum yarıiletkenlerden yapılan nanotellerde de olağanüstü elektronik özellikler gözlenmiştir. Bu konudaki teorik ve deneysel çalışmalar devam etmektedir.

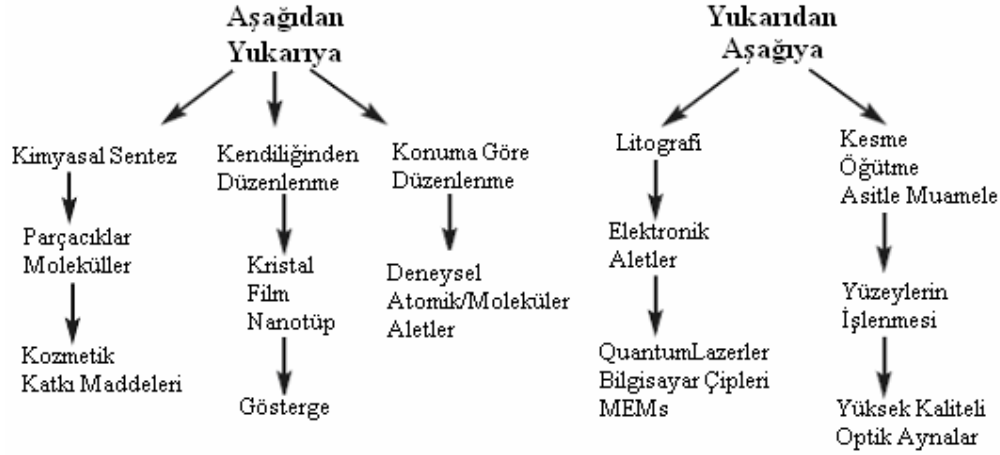
### 1.2.3. Nano-biyo teknoloji ve nano tıp/eczacılık teknolojileri

Nanoteknoloji ile biyoteknolojinin birlikte gelişmesi ve moleküler biyoloji alanındaki çok hızlı gelişiminin bu iki alanı beslemesiyle ortaya nano-biyoteknoloji alanı çıkmaktadır. Bu sayede bugüne kadar mümkün olmayan tanı ve terapi uygulamaları, insanda kullanıma yönelik daha etkin antikanser, anti-enfeksiyon ve anti-alerjik tedaviler geliştirmek için çalışılmaktadır. Nano-biyoteknoloji, nanoimplantlardan akıllı ilaç salınım sistemlerine, nano-biyomakinalardan biyo-informatik ve genomik uygulamalar için DNA çiplerinin nano fabrikasyonuna, kök hücre bazlı organ mühendisliği uygulamalarından monoklonal antikorlar ve DNA kökenli ligantların nano görüntüleme amaçlı kuantum noktacılarıyla birlikte kullanılmasına kadar geniş bir yelpazeyi kapsar.

Bakteri DNA'sının insan DNA'sından yapısal olarak farklılıklar gösterdiğinin keşfiyle, DNA moleküllerinin bağışıklık sistemi üzerine uyarıcı etkilerinden yararlanarak yeni DNA kökenli ilaçlar tasarlanmaktadır. Sadece kanserli dokulara veya civarına kontrollü bir şekilde DNA'yı ve istendiğinde de kemoterapi ajanlarını da birlikte salabilen nano keseciklerle anti kanser terapileri geliştirilmekte ve bunların deney hayvanlarındaki etkileri belirlenmektedir.

### 1.3. Nano malzemelerin sentez yöntemleri

Çeşitli kalitelerde, hızlarda ve miktarlarda nano yapıların sentezlenmesi için birçok yöntem mevcuttur. Ancak temelde “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” yöntemler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Şekil 1.14 de çeşitli yöntemlerle elde edilebilecek malzemelere örnekler verilmektedir.



Şekil 1.14. Nano fabrikasyon yöntemleri.

Aşağıdan yukarıya sentez yöntemleri, atomlardan veya moleküllerden başlanarak yapının oluşturulmasına dayanır. Bu amaçla yapılan uygulamalar üç ana başlık altında toplanabilir;

- kimyasal sentez
- kendiliğinden düzenlenme (organizasyon)
- konuma göre düzenlenme

Kendiliğinden düzenlenme, birimlerin fiziksel veya kimyasal etkileşimleriyle nano yapıların kendiliğinden oluşmasıdır. Örneğin kar tanelerinin ve tuz kristalinin oluşumu kendiliğinden düzenlenmenin bir sonucudur.

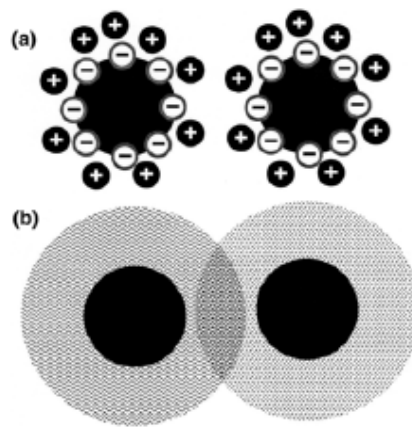
Konuma göre düzenlenme yöntemi kasıtlı olarak atomların veya moleküllerin belli yerlere yerleştirilmesi tekniğidir. Bu yöntemde genel olarak SPM (Scanning Probe Microscopy) teknikleri olarak bilinen, STM (Scanning Tunnelling Microscopy) ve AFM (Atomic Force Microscopy) tekniklerinden faydalanılmaktadır. Bu teknikler nanometri başlığı altında açıklanacaktır. Daha fazla sayıdaki atomlar, moleküller veya parçacıkların üretilmesinde kimyasal yöntemlerden yararlanılır.

### 1.3.1 Kimyasal sentez yöntemleri

Kimyasal yöntemler farklı özelliklere sahip nano kristal yapıların sentezinde genellikle ılımlı şartlarda gerçekleştirilen, basit ve bu nedenle de vazgeçilmez yöntemlerdir. Nano kristaller genellikle soler şeklinde elde edilebilir. Bir sol içerisinde gerçekleştirilecek kimyasal sentez çekirdeklenme, parçacık büyümesi ve sonlanma

olmak üzere üç basamaktan oluşur. Burada en önemli basamağı oluşturan Ostwald olgunlaşması (Ostwald ripening) adı verilen parçacık büyümesi basamağıdır. Ostwald olgunlaşması monomer veya iyonlar halinde çözültide bulunan parçacıkların daha büyük parçacıklar oluşturmak üzere bir araya gelmesidir. Büyüyen parçacıkların çözülti içerisinde çözünürlüğünün azalması parçacık büyümesini sınırlandırır. Denge şartları altında büyüme gerçekleştiği zaman Ostwald olgunlaşması, ortalama parçacık çapının %15ini sağlayacak şekilde gerçekleşir. Çekirdeklenme, büyüme ve sonlanma basamakları çoğunlukla eş zamanlı olarak gerçekleşir ve birbirinden ayırt edilemez. Ancak derişim ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesi ile bu basamaklar belirgin hale getirilebilir.

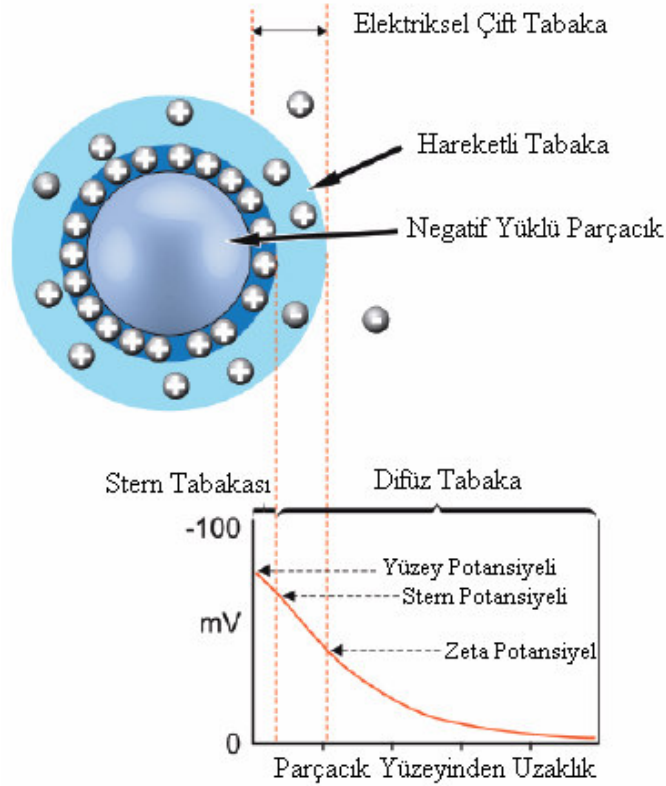
Nano kristaller içeren sollar bilinen kolloidler gibi davranırlar. Örneğin, parçacıkların kararlılığı ortamın iyonik gücüne bağlıdır [33]. Nano kristal solların kararlılığını sağlamada en önemli etken bir ligant tabakasının veya parçacık yüzeyine adsorbe olmuş moleküler bir tabakanın varlığıdır. Ligant tabakası olmadan parçacıklar, bir araya gelerek çözgen üzerine toplanma (floculate) veya kabın tabanına çökme eğilimindedir. Dağıtılan ortama bağlı olarak ligantlar parçacığın kararlılığını iki yolla sağlar. Bunlar, sulu ortamda, yüklü ligantların meydana getirdiği elektriksel çift tabaka nedeniyle oluşan Coulomb etkileşiminden kaynaklanan itme kuvvetleri ve tanecikler (grain) arasında meydana gelen Van der Waals çekme kuvvetleridir. Organik ortamda, ligantların bağımsız hareketlerinin kaybı ve artan derişim gerekli itme kuvvetlerini sağlar. Bu durum Şekil 1.15'te şematik olarak gösterilmiştir. Nano kristaller sıvılar içerisinde hem yüklerin kontrolü ile hem de sterik olarak kararlı hale getirilebilir [34].



Şekil 1.15. Bir sol içerisinde parçacıkların etkileşimleri (a) elektriksel çift tabaka (b) zincir tipi ligantların bağımsız hareketlerinin kaybı.

### 1.3.1.1. Elektriksel kararlılık

Çözelti ortamında bulunan taneciklerin yüzey yükleri nedeniyle ortamdaki zıt yüklü iyonlar parçacık yüzeyine doğru çekilir. Böylece zıt yüklü iyonların oluşturduğu bir elektriksel çift tabaka meydana gelir (Şekil 1.16). Ortamdaki bütün parçacıkların etrafında bir elektriksel çift tabaka bulunmaktadır. Eğer ortamdaki iyonların derişimleri değiştirilirse parçacık etrafında oluşan tabaka da değişecektir. Zıt yüklü iyonların az olması halinde parçacıklar birbirini çekerek birleşir ve daha büyük parçacıklar oluşturur; zıt yüklü iyonların artırılması parçacıkların birbirini itmesine neden olacağından parçacık boyutu belli bir düzeyde tutulabilir.



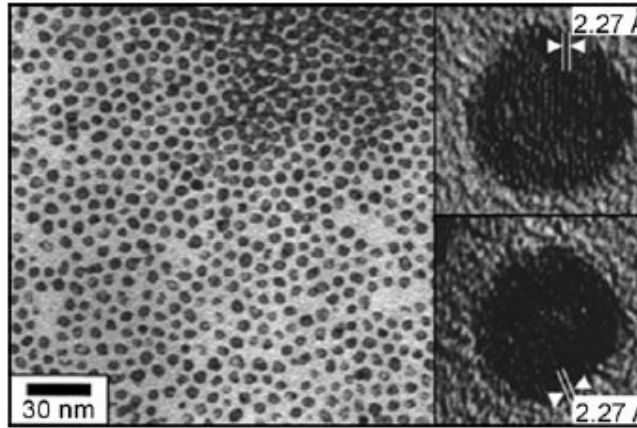
Şekil 1.16. Yüklü bir parçacık üzerinde elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyelin Gösterimi [37].

Parçacık etrafında oluşan ilk zıt yüklü tabakaya stern tabaka denir. Bu tabakadan sonra eklenecek iyonlar hareketlidir. Sürekli kopmalar ve tekrar bağlanmalar (elektrostatik olarak) gerçekleşir. Böylece parçacık yüzeyinde bir potansiyel değişimi meydana gelir. Hareketli tabakaya difüz tabaka denir. Difüz tabaka boyunca meydana

gelen potansiyel değişimleri zeta potansiyel olarak adlandırılır. Zeta potansiyelin değişimi parçacık boyutunu etkilemektedir [33].

#### 1.3.1.2. Sterik kararlılık

Nano parçacıkların kararlılığını sağlamanın bir başka yolu da parçacıkların, yüzey aktif madde, polimer, silika, karbon ve metallerle kaplanmalarıdır. Özellikle silika ve polimer kaplamalar literatürde sıkça rastlanan uygulamalardır. Böylelikle sentezlenen nano parçacık hem daha küçük boyutlarda elde edilmekte hem de metal nano parçacıklar için korozyonu engellemektedir. Metal kaplamalara ise merkez-kabuk oluşturacak şekilde sentezlenmiş nano parçacıklar örnek verilebilir. Şekil 1.17'de Pt kaplanmış Co nano parçacıklarına ait SM görüntüleri verilmektedir [18].



Şekil1.17. Pt kaplanmış Co nano parçacıkları (merkez-kabuk yapısı).

Nano parçacık sentezinde kaliteyi belirleyen önemli faktörlerden biri elde edilen parçacıkların homojen boyut dağılımıdır. Kullanım alanına göre sentezlenen parçacıkların boyut dağılımının dar bir aralıkta olması istenir. Diğer bir önemli faktör ise parçacık şeklinin kontrol edilebilmesidir. Bu da ancak parçacığın çözgen ortamında kararlı hale getirilmesi ile mümkündür. Kimyasal sentez yöntemleri organik bir çözgen içerisinde (organosol) veya su ortamında (hidrosol) uygulanabilir. Organosoller sterik olarak kararlı hale getirilirken hidrosoller hem sterik hem de elektrostatik olarak kararlı hale getirilebilirler. Hidrosollerin kararlılığı polimerler gibi kararlaştırıcı ajanlar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Doğal polimerlerden selüloz, sentetik polimerlerden polivinil pirolidon (PVP), polivinil alkol (PVA) ve polimetil vinileter kararlaştırıcı ajan

olarak kullanılabilir. Genel olarak nano parçacıkların boyut kontrolü organik çözümler içerisinde daha kolay yapılmaktadır [19].

Bazı kimyasal sentez yöntemleri aşağıda açıklanmıştır.

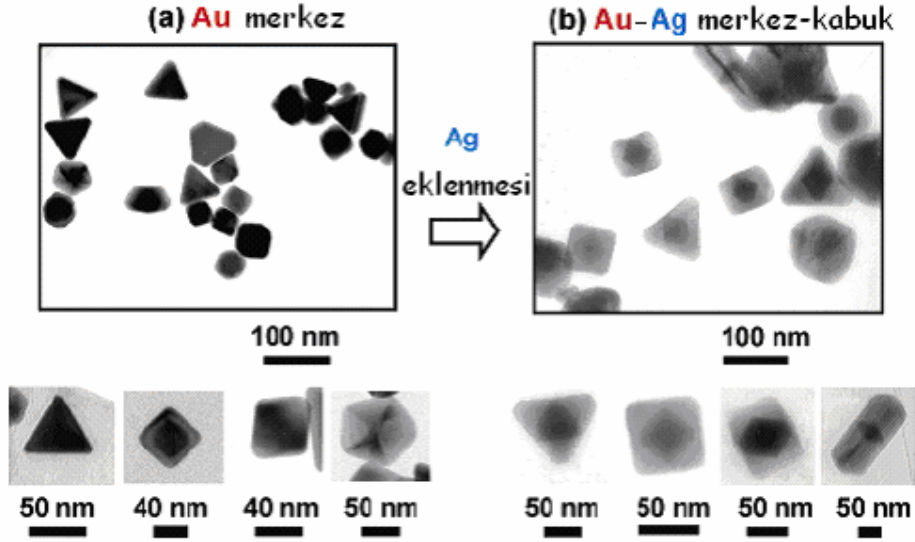
1. Polyol Yöntemi
2. Kimyasal İndirgeme Yöntemi
3. Sol-Jel Yöntemi
4. Sıvı Emülsiyon Membran (LEM) Yöntemi
5. Ters Misel Yöntemi
6. Mikroemülsiyon Yöntemi

### 1.3.1.3. Polyol yöntemi

Polyol yöntemi yüksek kaynama noktasına sahip diol veya polyollerin hem çözümler hem de metalik öncüller için indirgen ajan olarak kullanıldığı, metalik veya bimetalik nano parçacıkların sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [20]. Bu yöntemde metal iyonları, çözümler ve metalik öncül arasında gerçekleşen redoks reaksiyonuyla indirgenir. Tepkimenin yürütücü kuvveti verilen sıcaklıkta, çözümlerin yükseltgenme potansiyeli ile metalin indirgenme potansiyeli arasındaki farktır. Genellikle etilen glikol ve dietilen glikol gibi bir çözümler kullanılır. Öncelikle metal öncülleri çözümler içerisinde çözülür veya dağıtılır. Oluşan süspansiyon veya çözelti reflux edilir. Böylece metalik parçacıkların oluşumu sağlanır. Uygun bir polimerik kararlaştırıcı kullanılması halinde metal nano parçacıkları veya bunların kararlı kolloidleri elde edilir. Daha sonra oluşan parçacıklar süzülerek veya santrifüj ile çöktürülerek ortamdaki alınır [22]. Deney sıcaklığı, deney süresi, metalik tuz çözeltisinin derişimi gibi deney parametrelerinin değiştirilmesi farklı boyut ve şekilde nano yapıların elde edilmesini sağlar. Ortama oleik asit, oleil amin, dodesil amin (DDA) ve trioktil fosfin (TOP) gibi stabilizörler de eklenebilir. Bunlar hem çekirdeklenme ve büyüme süreçlerini kontrol altında tutar hem de homojen boyut dağılımına sahip parçacıklar elde edilmesini sağlar [21, 22, 25].

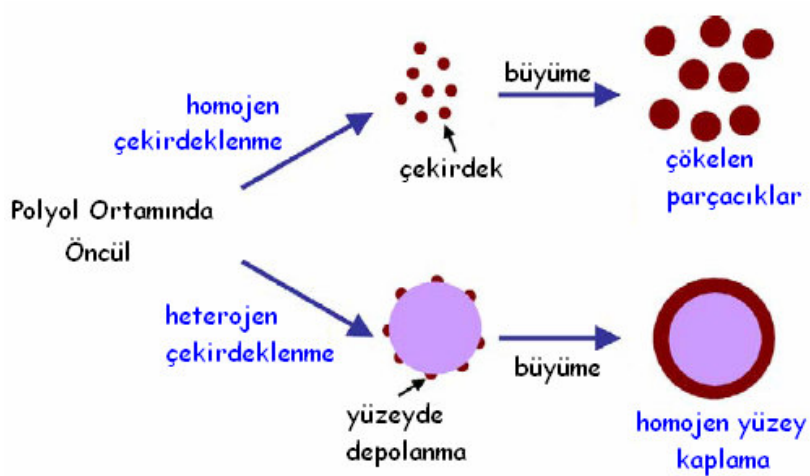
Polyol yöntemi mikrodalgayla ısıtma yapılarak biraz daha geliştirilmiştir. Bu yöntem literatürde MW-Polyol Yöntemi (Microwave Polyol Process) olarak adlandırılmaktadır. Mikrodalga kullanımı deney süresinin kılmasını sağlar. MW-

Polyol yöntemiyle Ag-Au merkez- kabuk nano yapılar [24] ve Fe, Ni, Co [25], PtRu [26] gibi metalik ve bimetalik nano parçacıklar sentezlenmiştir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. MW-Polyol yöntemiyle sentezlenmiş Au-Ag nano parçacıklarının SEM görüntüleri.

Ayrıca literatürde Polyol yöntemiyle yüzey kaplanmasına dair çalışmalar da bulunmaktadır. Şekil 1.19. fosfor taneçiklerinin  $Y_2O_3$  ile kaplanmasını göstermektedir [27].



Şekil 1.19. Polyol yöntemi ile parçacık yüzeyinin kaplanması.



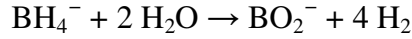
Polyol yöntemi genellikle manyetik, katalitik ve optik malzemelerin sentezlenmesinde kullanılır. Boyut ve şekil kontrolü sağlaması yöntemin en önemli avantajlarıdır.

#### 1.3.1.4. Kimyasal indirgenme yöntemi

Metal bileşiklerinin ve elementel metallerin sentezlenmesinde, metal tuzlarını indirgemek için pek çok indirgeyici ajan kullanılır. Uygun yüzey aktif maddeler veya iyonlar kullanılarak metal nano parçacıkları sentezlenebilir. İndirgen ajan olarak kullanılan bazı maddeler aşağıda açıklanmıştır.

##### 1.3.1.4.1. Borhidrür indirgenmesi

Borhidrür indirgenmesi 1950'lerden beri araştırılan bir yöntemdir. Tepkime borhidrürün hidrolizi ve bunun sonucu olarak da H<sub>2</sub> gazı çıkışı şeklinde gerçekleşir.

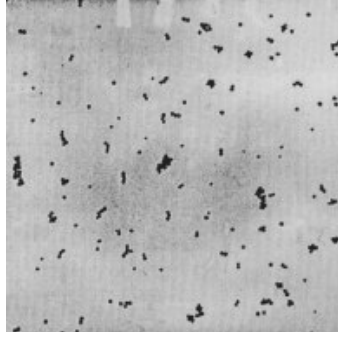


Çeşitli metallerin nano kristalleri bor hidrür indirgenmesi ile elde edilmiştir. Örneğin, kloroplatinik asidin sodyum borhidrür ile indirgenmesi sonucu 2.8 nm çaplı Pt nano kristalleri elde edilmiştir. Benzer şekilde bakır tuzlarından bakır solları, yüksek sıcaklıklarda Li ve Na borhidrürler kullanılarak Cr ve Ni nano parçacıkları sentezlenmiştir [19].

##### 1.3.1.4.2. Sitrat indirgenmesi

Kolloidal Au oluşturmak üzere sitrat metodu ilk olarak Hauser ve Lynn tarafından geliştirilmiştir. Sentez kaynayan sodyum sitrat çözeltisi içerisine kloroaurik asidin eklenmesi ile gerçekleşir. Şarap kıvılcı renk oluşumu indirgenme olduğunu gösterir. Kloroaurik asit, sodyum sitrat oranının değiştirilmesi ile parçacık boyutu 10-100 nm aralığında ayarlanabilir [19].

Sitrat yöntemi Pt ve Ag nano parçacıklarının sentezlenmesinde de kullanılmıştır. Ayrıca, kloroaurik asit ve kloroplatinik asit karışımı kullanılarak bimetalik nano parçacıkların sentezinde de sitrat metodundan faydalanılabilir. Benzer yöntemler Pd-Pt nano parçacıklarının sentezlenmesinde de kullanılabilir.



Şekil 1.20. Sitrat metoduyla elde edilmiş Au nano parçacıklarının TEM görüntüsü.

#### 1.3.1.4.3. Alkol indirgenmesi

Alkollerin oksidasyonu ile aldehitlerin veya asitlerin oluşumu tepkimesi, metal parçacıkları tarafından katalizlenen bir tepkimedir. Bu tepkime boyunca katalizör olarak kullanılan metal parçacıkları, tepkime süresince indirgenir ve süngerimsi bir katı olarak depolanır. Bu reaksiyon ayrıca, bir baz tarafından katalizlenebilir ve ortamda  $\alpha$ -hidrojen içeren bir alkol bulunması gerekir. PVP gibi bir destek maddesi kullanıldığında metal parçacıklarının büyümesi durdurulabilir. Bu mekanizmadan yararlanılarak da nano parçacıklar sentezlenebilir. Literatürde, PVP varlığında metal tuzlarının etil alkol tarafından indirgenmesiyle elde edilmiş Ag, Au, Pd ve Cu nano kristalleri rapor edilmektedir [19]. İndirgen olarak ayrıca 1-dekanol, etilen glikol gibi indirgenler de kullanılmaktadır.

#### 1.3.1.4.4. Diğer indirgen ajanlar

Ni, Fe, Ag ve Pt gibi metallerin indirgenmesinde indirgen ajan olarak alkil aluminatlar ( $AlR_3$ ,  $R = C_1-C_8$ ) kullanılmıştır. Reaksiyon 20-60 °C sıcaklıklarda ve toluen içerisinde gerçekleşir. Aluminat aynı zamanda kararlaştırıcı ajan görevi de yapmaktadır. Bu yöntemle bi metalik nano parçacıklar da sentezlenebilir. Tablo 1.2'de bazı metal parçacıklarının sentez şartları verilmektedir.

Tablo 1.2. Alkilaluminat indirgenmesi ile sentezlenmiş metaller [17].

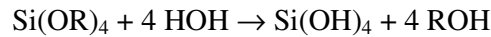
Metal Tuzu	İndirgeyici Ajan	t (°C)	Zaman (sa)	Çap (nm)
PtCl <sub>2</sub>	Al(Me) <sub>3</sub>	40	16	2.0
Pt(acac) <sub>2</sub>	Al(Me) <sub>3</sub>	20	24	2.5
Ag-neodekanoat	Al(Oct) <sub>3</sub>	20	36	8-12
Pd(acac) <sub>2</sub> / Pt(acac) <sub>2</sub>	Al(Me) <sub>3</sub>	20	2	3.2
Pt(acac) <sub>2</sub> / Ru(acac) <sub>2</sub>	Al(Me) <sub>3</sub>	60	21	1.3

Alkalidler ve elektridler de indirgeyici ajan olarak kullanılabilir. Alkalidler ve elektridler, taç eterlerin alkali iyonlarla oluşturduğu veya alkali metalin anyon olduğu kristalin tuzlardır. Ayrıca, indirgeyici olarak hidrazin, tetrakishidroksimetilfosfonim klorür (THPC), sodyum naftalenid gibi maddeler de kullanılmaktadır.

#### 1.3.1.5. Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, bir metal oksitin, M-O-M ağ yapısı oluşturarak metal hidroksite dönüşmesi ve bu esnada su ve alkol oluşması şeklinde gerçekleşen bir dizi tepkimeyi içerir. Metal Al, Sn, Cs, Ti, Zr gibi metaller veya Si olabilir. Silikon alkoksitler diğer metal alkoksitlere göre daha yavaş ve düşük tepkinlik gösterirler. Bu nedenle sol-jel reaksiyonlarının açıklanmasında çoğunlukla silikon türevi alkoksitler kullanılır.

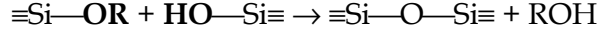
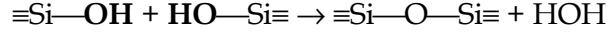
Sol-jel tepkimesi hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki basamakta gerçekleşir. Aşağıda bu tepkimeler gösterilmiştir. Hidroliz basamağı;



Tepkimede R; metil, etil, izopropil, tert-bütil gibi alkil gruplarını göstermektedir. Bu grupların yapısı hidroliz reaksiyonun hızını önemli derecede etkiler. Örneğin, tepkime şartları aynı olmak koşuluyla tetrametoksi silan (TMOS), tetraetoksisilan (TEOS)'dan daha hızlı tepkime verir. Ayrıca R grubunun büyük olması kür etme aşamasında daha fazla hacim kaybına neden olur. Reaksiyon mekanizması üç aşamada incelenebilir. Öncelikle Si atomuna su molekülündeki oksijenler tarafından nükleofilik saldırı gerçekleşir. Silisyum bu beş koordinasyonlu yapıdayken, aynı silikon üzerindeki OR

gruplarına su molekülünden proton transferi gerçekleşir. Son olarak da silisyum üzerinden ROH molekülü ayrılır.

Kondenzasyon basamağı;



Hidroliz basamağında oluşan ürünler Si-O-Si ağ yapısı oluşturmak üzere tepkime verirler.

Yukarıda verilen örnekte silisyum atomu tepkime boyunca koordinasyon sayısını beşe çıkarmaktadır. Bu durumda kullanılan metal oksitin koordinasyon sayısını arttırabilme yeteneği reaksiyonu etkiler. Ayrıca metal alkoksitin tepkinliği metalin elektronegativitesine ve nükleofile bağlıdır. Genel bir kural olarak metal atomunun elektronegativitesinin artması, metal alkoksitin tepkinliğini azaltır. Örneğin silisyum atomunun elektronegativitesinin yüksek olması sol-jel reaksiyonunun yavaş gerçekleşmesine neden olur. Aşağıda bazı metal alkoksitlerin tepkinlikleri karşılaştırılmıştır.



Kalay silisyumdan daha yüksek elektronegativiteye sahiptir ancak, alkoksiti silisyum alkoksitlerden daha tepkindir. Bu da tepkimenin yürütücü kuvvetinin koordinasyon sayısını arttırabilme yeteneği olduğunu gösterir. Genel olarak metal alkoksitler çok hızlı tepkime verirler.

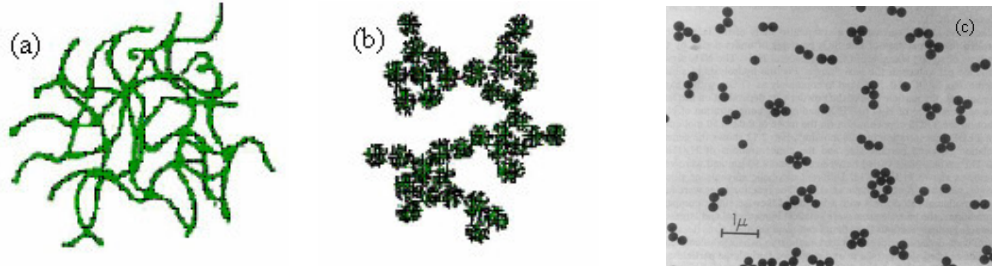
Sol-jel tepkimelerinde hidroliz ve kondenzasyon basamaklarının hızı sonuçta elde edilecek yapıyı etkilemektedir. Tablo 1.3 de tepkime hızlarının değişimi ile oluşan yapılar gösterilmektedir. [28]

Tablo 1.3. Hidroliz ve kondenzasyon hızlarına bağlı olarak elde edilecek ürünler.

Hidroliz hızı	Kondenzasyon hızı	Sonuç
yavaş	yavaş	kolloidler/ sollar
hızlı	yavaş	polimerik sollar/ jeller
hızlı	hızlı	kolloidal jel veya çökme
yavaş	hızlı	kontrollü çökme

#### 1.3.1.5.1. Katalizör etkisi

Silisyum alkoksit içeren sol-jel tepkimeleri genellikle reaksiyon hızını arttırmak amacıyla katalizör varlığında gerçekleştirilir. Katalizör asit veya baz olabilir. Katalizör olarak asit kullanılması halinde, OR grubunun protonlanmasını sağlayacağından, hidroliz basamağının hızı artacaktır. Baz kullanıldığında ise hidroliz basamağı yavaşlayacaktır. Sonuçta oluşacak ürün de kullanılan katalizöre göre değişir. Asit katalizörü kullanıldığı zaman daha doğrusal bir ağ yapısı (Şekil 1.21-a) elde edilirken, baz katalizörü kullanıldığı zaman yüksek dallanmaya sahip (Şekil 1.21-b) ağ yapısı elde edilir. Çok yüksek pH'lara çıktığında ise koloidal (Şekil 1.21-c) silika elde edilir [28].



Şekil 1.21. (a) Asit katalizörlüğünde (b) baz katalizörlüğünde (c) yüksek pH'larda elde edilen sol-jel ürünleri

#### 1.3.1.5.2. Su etkisi

Sol-jel prosesinde su hem tepkime hızını hem de sonuçta oluşacak ürünü etkiler. Birinci basamakta gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun hızı, su miktarına birinci dereceden bağlıdır. Ortamdaki su miktarının artması ürünün dallanmış yapıda oluşmasına neden olur [30].

#### 1.3.1.5.3. Çözgen etkisi

Farklı çözümlenlerin kullanılması etkileşimleri farklılaştıracağından reaksiyon hızını da etkiler. Aşağıda genel olarak farklı çözümlenlerin etkileri sıralanmıştır [30].

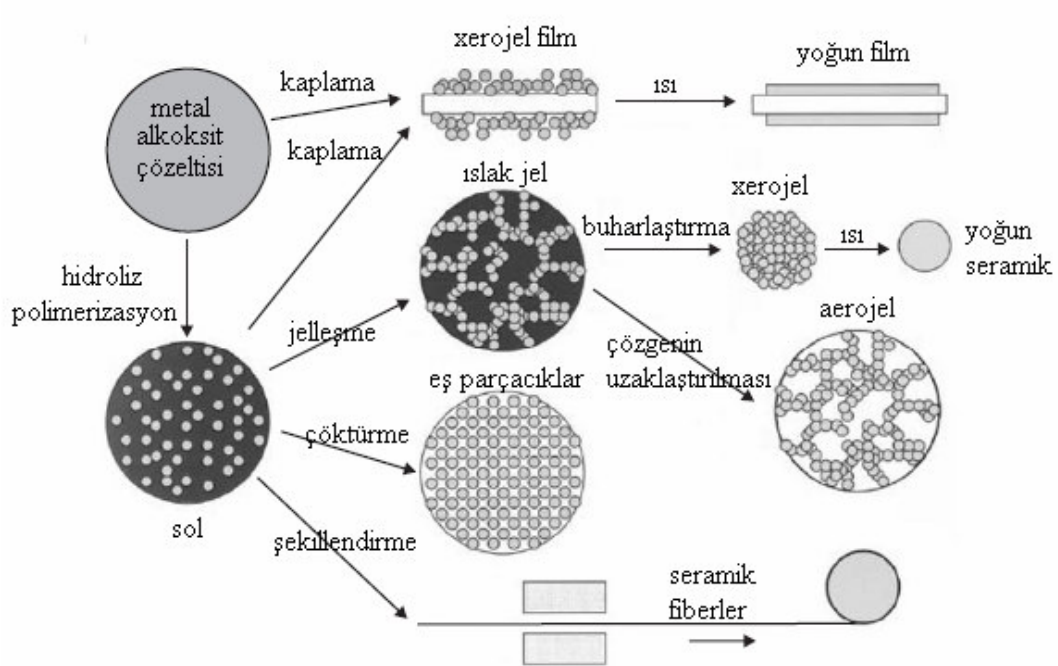
- Yüksek hızlar; polar olmayan, aprotik çözümlenler (dioksan vb.)
- Orta dereceli hızlar; polar, aprotik çözümlenler (DMF, asetonitril vb.)
- Düşük hızlar; polar, protik çözümlenler (metanol, formamid vb.)

#### 1.3.1.5.4. Sol-jel yöntemiyle elde edilebilecek ürünler

Sol-Jel yöntemi;

- Yüksek saflıkta ürün elde edilmesi
- Homojen malzeme elde edilmesi
- Farklı ürünlerin sentezlenebilmesi

gibi özelliklerinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir. Şekil 1.22 da sol-jel yönteminin uygulamaları gösterilmektedir.



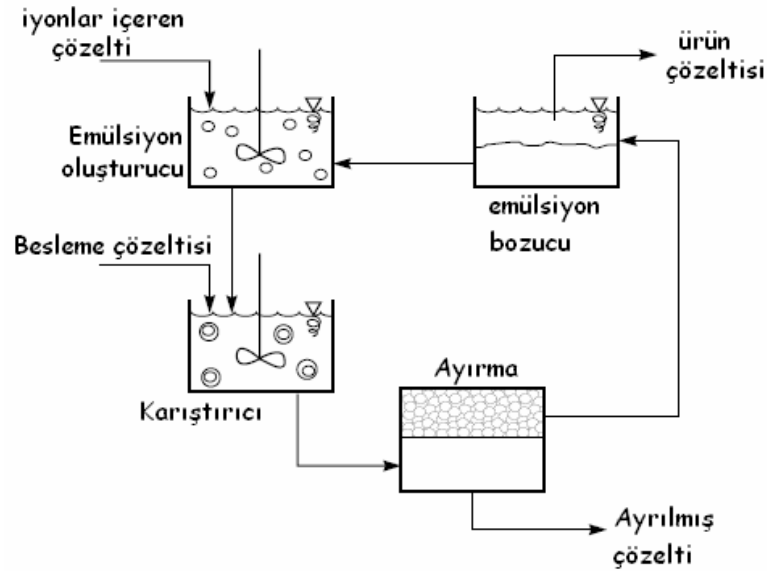
Şekil 1.22. Sol-jel yöntemiyle elde edilebilecek ürünler.

#### 1.3.1.6 Sıvı emülsiyon membran (LEM) yöntemi

Sıvı emülsiyon membranlar ilk olarak Norman Li tarafından geliştirildi. LEM sistemler seyreltik çözeltilerden metallerin uzaklaştırılması gibi uygulamalarda kullanılmıştır. Son zamanlarda bu yöntem mikro ve nano parçacıkların sentezlenmesinde de kullanılmaktadır [31].

LEM süreci dört ana basamaktan oluşur. Öncelikle sıvı iç faz ile membran oluşturacak organik dış faz karıştırılarak su/yağ (w/o) emülsiyonu oluşturulur. Burada

kullanılan iç faz, sonuçta oluşturulacak ürün bir bileşik ise, bileşiğin anyonlarını; membran faz ise, emülsiyonun kararlılığını sağlamak amacıyla yüzey aktif madde ve iyonları iç faza aktaracak olan taşıyıcı maddeyi içerir. Daha sonra emülsiyona dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz) eklenerek su/yağ/su (w/o/w) emülsiyonu oluşturulur. Dış faz, membrandan iç faza aktarılarak tepkime verecek iyonları içermektedir. Tepkime süresince emülsiyon sistemi karıştırılır. Böylece emülsiyon damlacıklarının çarpışmaları ve iyon değişiminin gerçekleşmesi sağlanır. Tepkime sonlandıktan sonra emülsiyonu bozmak amacıyla, ortama etilenglikol gibi bir emülsiyon bozucu madde (de-emülsifier) eklenir. Fazların birbirinden ayrılmasıyla tepkimenin gerçekleştiği ortamda üç faz oluşumu gözlenir. Bu fazlar; en üstte organik faz, en altta su fazı ve ara fazda oluşturulmak istenen maddeden ibarettir. Ara faz ortamdaki çekilerek ürün ortamdan uzaklaştırılır. En üstte oluşan organik faz ise yeni bir sentez için tekrar kullanılabilir. Şekil 1.23 sıvı emülsiyon membran (LEM) sisteminin akış şemasını göstermektedir.

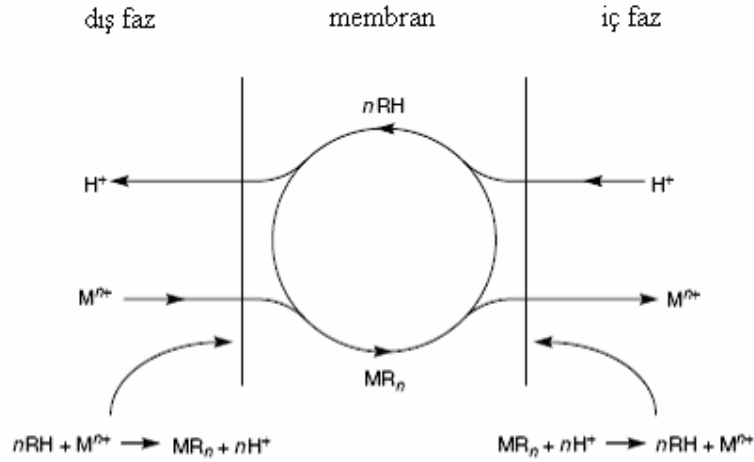


Şekil 1.23. Sıvı emülsiyon membran sisteminin akış şeması.

LEM sistemlerde iyon derişimi, pH ve sıcaklık kullanılan taşıyıcı maddeye bağlı olarak ürünün özelliklerini etkileyen parametrelerdir.

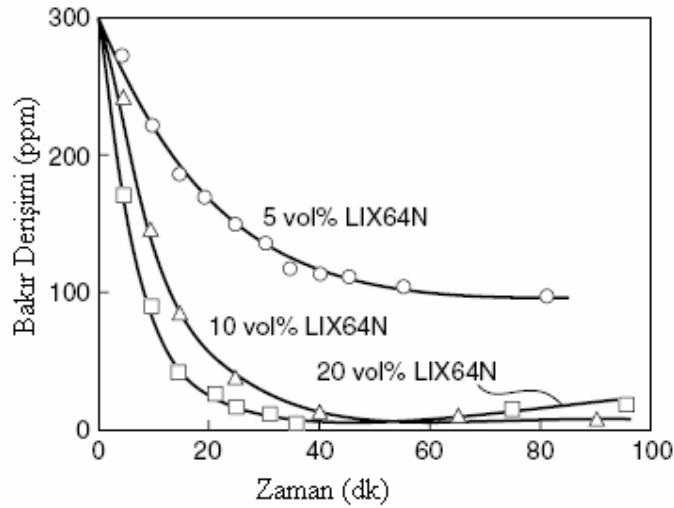
### 1.3.1.6.1 Taşıyıcı madde

Taşıyıcı maddeler, dış fazdaki iyonları organik membran aracılığıyla iç faza aktaran maddelerdir. Şekil 1.24'te taşıyıcı maddenin iyon taşınması şematik olarak gösterilmektedir. Şekil 1.24'de RH taşıyıcı maddeyi göstermektedir.



Şekil 1.24. Derişime bağlı olarak metal iyonu taşınımı.

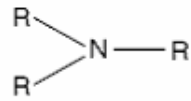
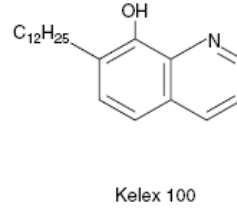
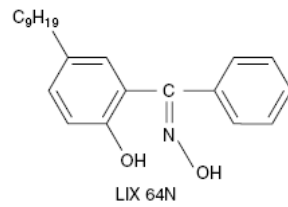
Organik membranda taşıyıcı, metal iyonlarını derişim gradiyentine bağlı olarak iç faza taşır. Taşıyıcı miktarının artırılması da iç faza aktarılan iyon miktarını önemli derecede etkilemektedir. Şekil 1.25. LIX64 derişimine bağlı olarak özütlenen  $Cu^{2+}$  derişimini göstermektedir.



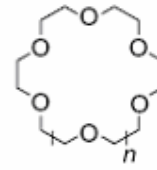
Şekil 1.25. Taşıyıcı derişimine bağlı olarak özütlenen  $Cu^{2+}$  derişimi.



Literatürde 8-hidroksikinolin, tenoiltrifloroaseton, kupferon, molten bifenil, katekol, Alizarin RS, triizoamil fosfat, yüksek molekül ağırlıklı aminler, alifatik karboksilik asitler, tri-n-oktilamin(TOA), TBP, TOPO, Cyanex-301, Cyanex-302, di(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) ve 2-etilhekzil fosforik asit mono-2-etilhekzil ester (PC-88A) gibi maddelerin metal taşıyıcı olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [32]. Bununla birlikte taşıyıcının yapısına bağlı olarak anyon da taşınabilir. Örneğin bir tersiyer amin olan Alamin 336  $UO_2(SO_4)^{4-}$  ve  $Cr_2O_7^{2-}$  iyonlarını taşır [31].

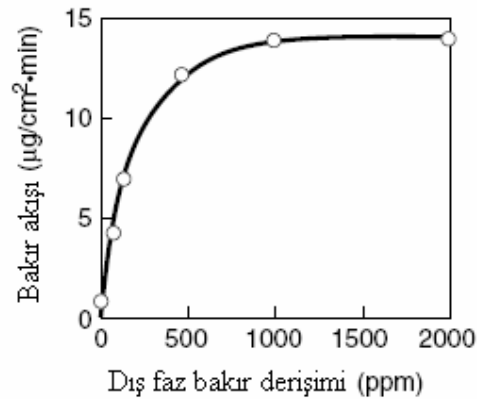
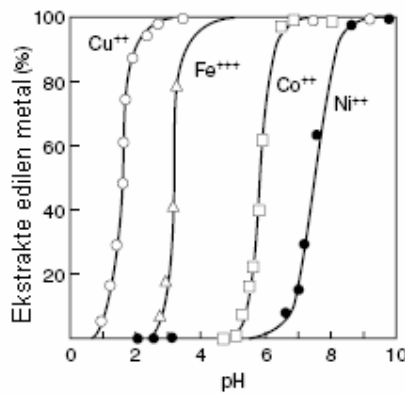


Alamin 336



makro halkalı  
taç eterler

Yapılan deneyler taşıyıcı maddenin farklı iyonlar için belli bir pH aralığında etkili olduğunu göstermektedir. Örneğin, LIX64 için Cu<sup>2+</sup> pH 1.5-2.0 aralığında özütlenirken Fe<sup>3+</sup> iyonları pH 2.5'e kadar özütlememektedir (Şekil 1.26). Ayrıca dış fazdaki metal iyonu derişiminin de belli bir değerden sonra, özütlenen miktarı değiştirmediği belirlenmiştir [31].



Şekil1.26. pH'a bağlı olarak özütlenen iyon türleri ve iyon derişimine bağlı bakır iyonları akışı.

### 1.3.1.6.2. Yüzey aktif madde

Yüzey aktif madde, bir çözügede çözüldüğü zaman düşük derişimlerde arayüzde adsorbe olabilen ve böylece arayüzün özelliklerini belirgin şekilde değiştiren organik moleküllerdir. Arayüz olarak tanımlanan, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve gaz-sıvı sistemlerinde iki fazı birbirinden ayıran sınır bölgesidir.

Yüzey aktif maddeler suda veya başka bir çözügede çözüldüğü zaman yüzey gerilimini değiştiren, genellikle de azaltan, maddelerdir. Genel olarak iki kısımdan oluşurlar;

1. Liyofobik kısım, çözen molekülleri ile çok az etkileşimin olduğu kuyruk kısmıdır. Çözen olarak su kullanılması halinde bu kısma “hidrofobik” denir. Hidrokarbon, florokarbon veya siloksan gruplarından oluşabilir.

2. Liyofilik kısım, çözen molekülleri ile yoğun etkileşimin olduğu kısım. Çözen olarak su kullanıldığında bu kısma “hidrofilik” denir.



Hidrofilik grubun özelliğine göre yüzey aktif maddeler sınıflandırılmaktadır.


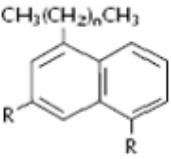
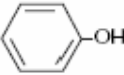
- Anyonik yüzey aktif maddeler: hidrofilik grup karboksil ( $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ ), sülfonat ( $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$ ), sülfat ( $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ ) gibi negatif yükler içerir.
- Katyonik yüzey aktif maddeler: hidrofilik grup kuarterner amonyum halojenür ( $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$ ) gibi pozitif yük taşır.
- İyonik olmayan yüzey aktif maddeler: hidrofilik grup yüksüzdür ancak, polioksietilen, seker ve benzeri yüksek polarlıkta gruplar içermesi nedeniyle suda çözünür.
- Amfoterik yüzey aktif maddeler: hidrofilik grupta hem pozitif hem de negatif yükün birlikte bulunduğu yapılardır ( $\text{RN}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ).

Yüzey aktif maddeler hem hidrofil hem de hidrofob özellik göstermeleri nedeniyle “amfifilik” maddeler olarak da bilinirler [33]. Tablo 1.5. ve 1.6. da genel hidrofilik ve hidrofobik gruplara örnekler verilmektedir [34].

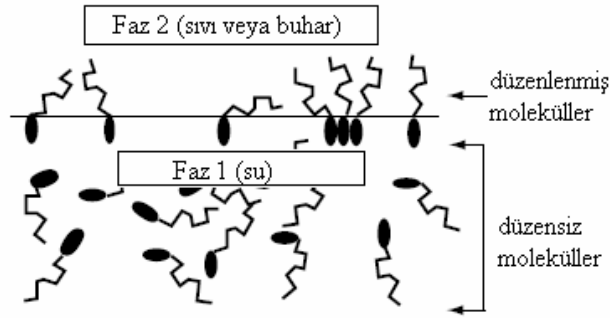
Tablo 1.4. Genel hidrofilik gruplar.

Grup	Genel Yapı
Sülfonat	$R-SO_3^- M^+$
Sülfat	$R-OSO_3^- M^+$
Karboksilat	$R-COO^- M^+$
Fosfat	$R-OPO_3^- M^+$
Amonyum	$R_xH_yN^+X^-$ ( $x = 1-3, y = 4-x$ )
Kuarterner Amonyum	$R_4N^+X^-$
Betaine	$RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$
Sulfobetaine	$RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$
Polioksietilen (POE)	$R-OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$
Polioller	Sükroz, Sorbitan, Gliserol, Etilen Glikol...
Polipeptit	$R-NH-CHR-CO-NH-CHR'-CO-\dots-CO_2H$
Poligliseril	$R-(OCH_2CH[CH_2OH]CH_2)_n-\dots-OCH_2CH[CH_2OH]CH_2OH$

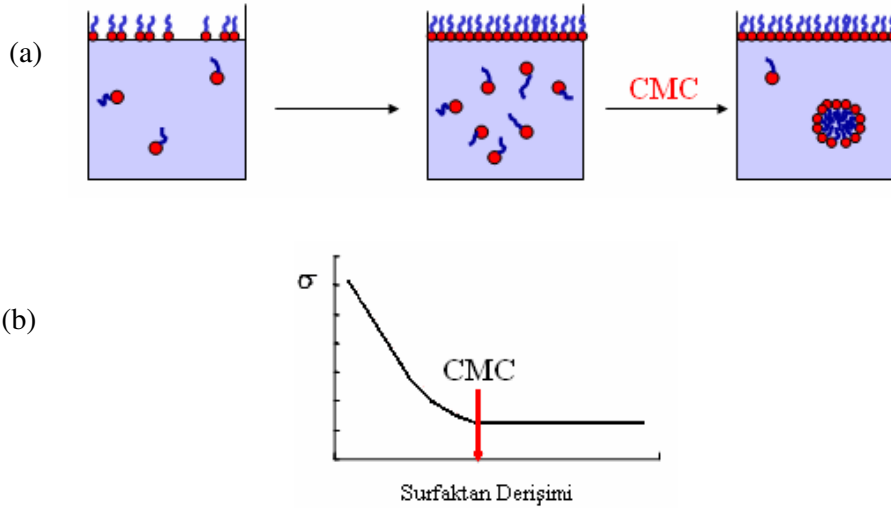
Tablo1.5. Genel hidrofobik gruplar

Grup	Genel Yapı	
Doğal yağlı asitler	$CH_3(CH_2)_n$	$n = 12-18$
Olefinler	$CH_3(CH_2)_nCH = CH_2$	$n = 7-17$
Alkilbenzenler	$CH_3(CH_2)_nCH_2$ 	$n = 6-10$ , düz zincirli veya dallanmış
Alkilaromatikler	$CH_3(CH_2)_nCH_3$ 	$n = 1-2$ suda çözünür, $n = 8$ veya $9$ organik fazda çözürür yüzey aktif maddeler
Alkilfenoller	$CH_3(CH_2)_nCH_2$ 	$n = 6-10$ , düz zincirli veya dallanmış
Polioksipropilen	$CH_3CHCH_2O(CHCH_2)_n$ X CH <sub>3</sub>	$n =$ oligomerizasyon derecesi $x =$ oligomerizasyon başlatıcı
Florokarbonlar	$CH_3(CF_2)_nCOOH$	$n = 4-8$ , düz zincirli, dallanmış veya H- sonlu
Silikonlar	$CH_3O(Si(CH_3)_2O)_nCH_3$	

Bir yüzey aktif madde çözgen içerisinde dağıtıldığı zaman liyofobik gruplar çözgen moleküllerinden uzaklaşmak isterken, liyofilik gruplar çözgen molekülleri ile birleşme eğilimi gösterir. Bunun sonucu olarak da ortamda bir düzensizlik meydana gelir ve sistemin entalpisi değişir. Yüzey aktif maddenin arayüze taşınması ile sistem daha düşük enerjili haline döner. Yüzey aktif madde moleküllerini arayüze taşımak için gereken iş, çözgen moleküllerini taşımak için gereken işten daha düşük olduğu için, yüzey aktif madde varlığında arayüzün genişletilmesi için gereken iş azalacak ve böylece yüzey gerilimi düşecektir.



Bir çözgen içerisinde yüzey aktif madde molekülleri dağıtıldığı zaman liyofilik kısımlar çözgenle temas halinde kalırken, liyofobik kısımlar çözgenden uzaklaşmaya çalışır. Bu nedenle çözgen yüzeyinde bir yüzey aktif madde tabakası oluşur. Çözgen yüzeyi tamamen yüzey aktif maddeyle kaplandıktan sonra belli bir derişimde çözgen içinde kalan yüzey aktif madde molekülleri, miseller oluşturmaya başlar. Bu derişim değerine kritik misel konsantrasyonu (CMC) denir.



Şekil 1.27. a) Kritik misel konsantrasyonunda misellerin oluşumu ve b) CMC değerinin belirlenmesi

Yüzey aktif madde eklenmesiyle çözgenin yüzey gerilimi düşer. Bu düşme belli bir değerden sonra sabitlenir. Yüzey gerilimine karşı yüzey aktif madde derişimi grafiğe alındığı zaman yüzey geriliminin değişmediği yüzey aktif madde derişimi CMC değeri olarak okunur.

Yüzey aktif maddeler çözgen içerisinde, sistemin enerjisini azaltmak amacıyla farklı yapılar oluşturabilir. Bu yapılar silindirik, hegzagonal, misel, ters misel, çift tabakalı yapılar şeklinde olabilir. Birbirine karışmayan su ve yağ gibi iki sıvı, yüzey aktif maddelerin misel oluşturma özelliğinden faydalanılarak kararlı emülsiyon şeklinde birbiri içerisinde dağıtılabilir. Oluşacak emülsiyonun karakterini kullanılan yüzey aktif maddenin HLB (hydrophilic- lipophilic balance) değeri belirler.

Emülsiyon oluşturmak üzere kullanılan maddelere emülsiyon oluşturucu (emulsifier) madde denir. Bu maddeler genellikle yüzey aktif madde türevi maddelerdir.

#### 1.3.1.6.3. HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)

Yüzey kimyasında, yüzey aktif madde molekülünün kimyasal yapısı ile yüzey aktivitesi arasındaki ilişkinin verilen formüle bağlı olarak nicel belirlenmesi uzun süredir çalışılan bir konudur. Bu konudaki en büyük başarı, emülsiyon seçiminde kullanılan HLB sistemlerinin, Griffin tarafından geliştirilmesidir. Griffin'in çalışmaları, emülsiyon kararlılığını sağlamak amacıyla iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin seçiminde yoğunlaşmıştır. Bu sistem, kimyasal yapılarından yola çıkılarak yüzey aktif maddelerin HLB değerlerinin hesaplanmakta ve bu değerler yüzey aktif maddenin dağıtılacağı organik fazın HLB değeri ile eşleştirilmektedir. Ampirik formüllerden yararlanılarak moleküler yapılar için 0- 20 arasında keyfi, boyutsuz bir ölçekte değerler belirlenir. 20'ye yaklaşan değerlerde sudaki çözünürlüğü yüksek ve o/w emülsiyonlar oluşturabilen hidrofilik yüzey aktif maddeler bulunur. 3-6 arasında, sudaki çözünürlüğü düşük ve w/o emülsiyonlar oluşturabilen yüzey aktif maddeler bulunur. Ara değerlere sahip yüzey aktif maddeler ise, yüzey gerilimin azaltılmasında kullanılan etkili maddelerdir ancak, her iki fazda da çözünürlüklerinin yüksek olması nedeniyle emülsiyon kararlılığı sağlamada çok zayıf kalırlar [33]. Tablo 1.6. da HLB değerlerine göre yüzey aktif maddelerin kullanıldığı yerler gösterilmektedir.

Tablo 1.6. HLB değerlerine göre yüzey aktif maddelerin kullanım alanları.

HLB değeri	Kullanım Alanı
1 - 3.5	Köpük söndürücü
3.5 - 8	w/o emülsiyonlar
7 - 9	Nemlendirme ve dağıtma ajanları
8 - 16	o/w emülsiyonlar
13 -16	Deterjanlar
15 - 40	Çözücüler

Emülsiyon sisteminin kararlılığında tercih edilecek yüzey aktif maddenin etkililiği, yüzey aktif maddenin HLB değeri ile organik faz arasındaki dengeye bağlıdır. Polioksietilen grubu içeren iyonik olmayan yüzey aktif maddeler için HLB değeri aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$HLB = \% \text{ hidrofilik gruplar (mol) } / 5$$

Takı içermeyen polioksietilen için hesaplandığında HLB değeri 20 çıkar. Bazı iyonik olmayan yüzey aktif maddeler için hesaplanan HLB değerleri Tablo 1.8. 'de verilmiştir.

Tablo 1.7. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler.

Yüzey aktif madde	Genel Ticari İsmi	HLB
Sorbitan trioleat	Span 85	1.8
Sorbitan tristearate	Span 65	2.1
Propilen glikol monostereate	“saf”	3.4
Gliserol monostereat	Atmul 67	3.8
Sorbitan monooleat	Span 80	4.3
Sorbitan monostereat	Span 60	4.7
Dietilen glikol monolaurat	Glaurin	6.1
Sorbitan monolaurat	Span 20	8.6
Gliserol monostereat	Aldo 28	11
Polioksietilen (2) setil eter	Brij 52	5.3
Polioksietilen (10) setil eter	Brij 56	12.9
Polioksietilen (2) setil eter	Brij 58	15.7
Polioksietilen (6) tridesil eter	Renex 36	11.4
Polioksietilen (12) tridesil eter	Renex 30	14.5
Polioksietilen (15) tridesil eter	Renex 31	15.4

Gliserol gibi polihidrik alkol yağlı asit esterleri için hesaplama;

$$HLB = 20 - [(1-S)/ A]$$

formülü ile hesaplanır. Burada S, sabunlaşma derecesi; A asitlik derecesidir. Bu tip bir yüzey aktif madde olan sorbitan monooleat (Tween 20) için  $S = 45.5$  ve  $A = 276$  alındığında HLB değeri 16.7 bulunur. Tam olarak sabunlaşmayan maddeler için;

$$HLB = (E+P) /5$$

formülü kullanılarak hesaplama yapılır. Burada E, polioksietilen zincirinin yüzde kütlelerini ve P moleküldeki polihidrik alkolün (glikol, sorbitan..vb) yüzde kütlelerini göstermektedir.

Griffin tarafından önerilen bu hesaplama şekli çok kullanışlı olmasına rağmen yüzey aktif madde karakterizasyonunda kompleks yapılar için pek de memnun edici olmamıştır. Bu nedenle Davies ve Rideal tarafından farklı bir hesaplama şekli geliştirilmiştir.[34].

$$HLB = 7 + \Sigma (\text{hidrofilik grup değeri}) - \Sigma (\text{hidrofobik grup değeri})$$

Bazı grupların HLB değerleri Tablo 1.8’da verilmiştir.

Tablo 1.8. Bazı grupların HLB değerleri.

Grup	HLB değeri	Grup	HLB değeri
Hidrofilik		Hidrofobik	
-SO <sub>4</sub> NA	38.7	-CH-	-0.475
-COOK	21.1	-CH <sub>2</sub> -	-0.475
-COONa	19.1	-CH <sub>3</sub> -	-0.475
-N (tersiyer amin)	9.4	=CH-	-0.475
Ester (sorbitan)	6.8	-CF <sub>2</sub> -	-0.87
Ester (serbest)	2.4	-CF <sub>3</sub>	-0.87
-COOH	2.1	çeşitli	
-OH (serbest)	1.9	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	0.33
-O-	1.3	-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)-	-0.15
-OH (sorbitan)	0.5		

En iyi emülsiyon oluşturuucu maddeyi seçmek üzere HLB sisteminin kullanılması aslında, yapılacak denemelerin sonucuna ve zamanla meydana gelen kremleşmenin miktarına bağlıdır. Bazen kararlı bir emülsiyon oluşturmak için bir yüzey aktif madde değil birden fazla yüzey aktif maddenin karışımı da kullanılabilir ve genellikle yüzey aktif madde karışımları aynı HLB değerine sahip tek bir yüzey aktif madde kullanmaktan daha iyi sonuçlar verir. Birden fazla yüzey aktif madde kullanılması halinde HLB değeri,  $f_A$ , karışımdaki A yüzey aktif maddesinin kütle kesri olmak üzere;

$$HLB_{\text{karışım}} = f_A HLB_A + (1 - f_A) HLB_B$$

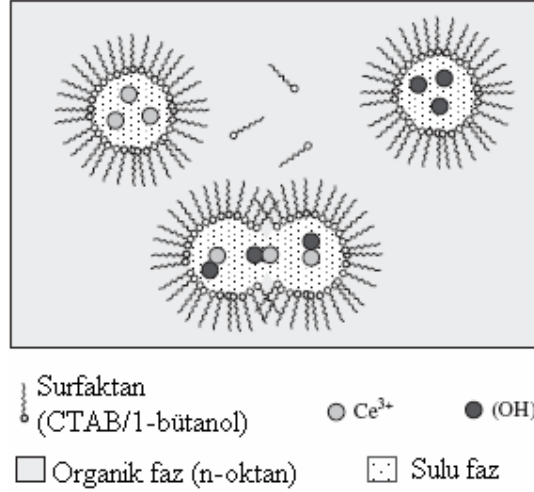
eşitliği ile hesaplanır.

o/w emülsiyon sistemleri için yüzey aktif madde seçiminde HLB sistemi kullanışlı bir yöntem olmasına karşın, verilen sistem için her zaman net cevaplar sağlamaz. Örneğin, sürekli fazın fiziksel özelliklerini yüzey aktif maddenin nasıl etkileyeceği, viskozitenin değişmesinin, kremleşme hızını nasıl etkileyeceği gibi konularda bilgi veremez. Sonuç olarak yüzey aktif maddelerle kararlı emülsiyonlar hazırlamada HLB yaklaşımı kapsamlı olarak kullanılan ancak, bazı eksiklikleri olan ve geliştirilmeye çalışılan bir yaklaşımdır [33].

#### 1.3.1.7. Ters misel yöntemi

Ters miseller organik faz içerisinde su damlacıklarının yüzey aktif maddeler tarafından kararlı hale getirilmesi ile elde edilmiş emülsiyonlardır. Su ve yüzey aktif madde derişimleri oranı,  $w = [H_2O] / [S]$ , damlacık hacmini doğrudan kontrol eder. Ters miseller Brownian hareketleri yaparlar ve bu hareketlerinin sonucu çarpışarak dimerler oluşturturlar. Bu çarpışmalar sırasında miseller içerisindeki su içerikleri değişir. Daha sonra dimerler ayrılarak tekrar miseller oluştururlar. Ters misellerin boyut kontrolü ve misel içeriğini değiştirme özellikleri, nano-reaktör gibi kullanılmalarını olanaklı kılar. Her biri tepkenleri içeren iki emülsiyon hazırlanarak bu emülsiyonlar karıştırılırsa, misellerin çarpışması sonucu oluşacak kimyasal tepkime ile nano malzemeler üretilebilir. Emülsiyon damlacıklarının boyutları aynı zamanda elde edilecek nano parçacıkların boyutlarını da belirler. Bu süreç yarıiletkenler, metaller ve metal oksitler gibi çeşitli malzemelerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Şekil 1.28).

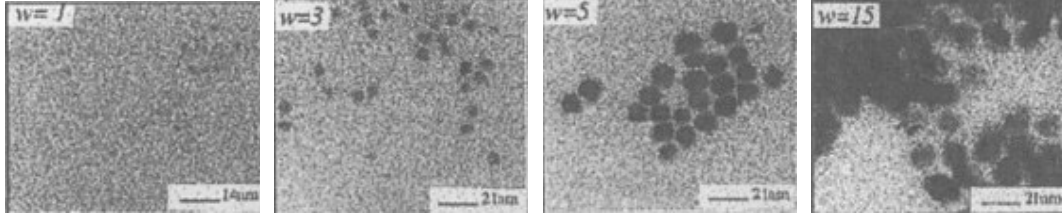




Şekil 1.28. Ters misel yöntemiyle  $\text{CeO}_2$  sentezinin şematik gösterimi [35].

Tepken olarak iki tuzun olması halinde amorf nano malzemeler elde edilir. Tepkenlerin birinin fonksiyonel grup içeren bir yüzey aktif madde olması durumunda (tepken yüzey aktif maddenin karşı iyonu ise) nano kristaller üretilir. Ayrıca emülsiyon damlacıkları içerisinde çeşitli tuzların iyonlarının bulunması halinde  $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$  ve  $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$  gibi alaşımlar elde edilebilir. Sulu çözeltiler içerisinde gerçekleştirilen bütün kimyasal reaksiyonlar miseller içerisinde gerçekleştirilemez. Bu duruma Te içeren bileşikler örnek verilebilir.  $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$  bileşiği oluşturulamazken  $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$  nano kristalleri oluşturulabilir. Bileşikteki sülfür yerine tellür kullanılması Te nanotellerinin ve CdTe nano kristallerinin oluşmasına neden olur. Benzer şekilde ZnS nano kristalleri oluşturulabilirken ZnTe nano kristalleri oluşturulamaz. Bu durumda da Te nanoteller oluşur. Açıkça görülmektedir ki, sulu çözeltilerde gerçekleşen tepkimeler w/o emülsiyonları içerisinde gerçekleşmez.

Ters miseller içerisindeki su içeriğinin arttırılması halinde nano-reaktörün (w/o damlacığı) de hacmi artacağından oluşan parçacığın boyutu büyür. Bununla birlikte elde edilecek nano kristalin yarıçapı üretilmek istenen maddeye bağlıdır. Örneğin yarıiletkenler için 1.8 ile 4 nm aralığında boyutlar elde edilebilir. CuS ve Cu nano kristalleri 2-10 nm boyutlarında elde edilebilir. Burada parçacık boyutunu etkileyen en önemli parametre düşük su içeriğinin sağlanmasıdır.  $W = 20$ 'ye ulaştığı zaman parçacık boyutu büyür. Şekil 1.29.  $w = 1, 3, 5$  ve 15 olması durumunda elde edilen  $[\text{Na}(\text{AOT})-\text{Cu}(\text{AOT})_2]$  parçacıkları görülmektedir.



Şekil 1.29. Farklı w oranları ile elde edilen  $[\text{Na}(\text{AOT})\text{-Cu}(\text{AOT})_2]$  parçacıklarının TEM görüntüleri.

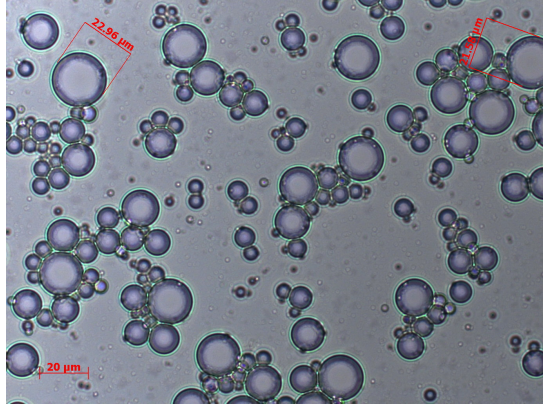
Ters misel yöntemiyle CdS, ZnS, CdZnS, CdMnS, PbS, Co, Ag [33], CeO<sub>2</sub> [35] gibi maddeler sentezlenmiştir.

#### 1.3.1.8. Mikroemülsiyon yöntemi

Bir mikroemülsiyon birbiriyle karışmayan, termodinamik olarak kararlı iki sıvının oluşturduğu izotropik bir dağılımdır. Bu emülsiyonda mikro bölgeler yüzey aktif madde moleküllerinin oluşturduğu bir arayüz ile birbirinden ayrılırlar. w/o mikroemülsiyonlarda su fazı mikro damlacıklar şeklinde organik faz içerisinde dağılmış halde bulunur. Mikroemülsiyonun boyutu su/yüzey aktif madde oranı tarafından belirlenir. Elde edilmek istenen maddenin tepkenlerini içeren iki mikroemülsiyonun karıştırılmasıyla mikro damlacıklar çarpışır, birleşir ve tekrar bölünerek yeni mikro damlacıklar oluştururlar. Çarpışma sırasında meydana gelen tepken değişmesi sonucu mikro damlacıklar içerisinde istenen ürün oluşarak katı malzeme elde edilir. Mikroemülsiyonlara aseton, etanol gibi çözügenler eklenerek çökelen madde özütlenir ve ürün filtre edilerek veya santrifüj ile çöktürülerek alınır. Bu yöntemde mikroemülsiyonlar, nano parçacık sentezlemek amacıyla kullanılan mikro reaktörler gibi işlev görmektedir. [18]

Bazı bilim adamlarına göre de mikroemülsiyonlar, w/o ve o/w emülsiyon sistemlerinin 5-50 nm boyutlardaki daha küçük halleridir. Ancak mikroemülsiyonlarla bilinen emülsiyonlar arasında bazı farklar vardır. Örneğin bir emülsiyonda ortalama damlacık boyutu zamanla büyür. Bu nedenle sonuçta faz ağırlığının etkisiyle ayrılır. Sistem termodinamik olarak kararsızdır. Damlacıkların boyutları ise genellikle 0.1 mikrondan büyüktür. Bu nedenle de süt gibi beyazımsı bir görünüme sahiptir. Diğer

tarafından mikroemülsiyonlar kendiliğinden oluşur. Sulu sistemler için oluşacak mikroemülsiyon, kullanılan yüzey aktif maddenin cinsine ve yapısına bağlıdır.



Şekil 1.30. Bir mikroemülsiyon sisteminin mikroskopik görüntüsü.

Literatürde mikroemülsiyon yöntemiyle sentezlenmiş  $MFe_2O_4$  (M= Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd vb.) tipi manyetik ferritler, kalsiyum karbonat, metal oksitler gibi maddeler bulunmaktadır.

#### 1.4. Nanometri

Nano ölçekteki maddelerin ölçüm tekniklerine genel olarak nanometroloji adı verilmektedir. Nano boyutta sentezlenmiş bir maddenin teknik uygulamalarının belirlenmesi için öncelikle parçacığın boyut, şekil ve karakterizasyonunun çok iyi yapılması gerekir. Nanometri, kuvvet, kütle, elektrik ve diğer özelliklerin ölçülmesi yanında, uzunluk ve boyutun da ölçülmesini gerektirir. Bu ölçümleri yapabilmek için çeşitli cihazlar geliştirilmiştir. Bu cihazların geliştirilmesi ölçümü kolaylaştırmanın yanında yeni üretim tekniklerinin de elde edilmesini sağlar. Örneğin, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)'nin geliştirilmesi ile litografi tekniği ortaya çıkmıştır.

Nano boyuttaki ölçümlerde çevresel şartların minimize edilmesi çok önemlidir. Örneğin en küçük bir sıcaklık değişimi, ölçümü çok fazla etkiler. Benzer şekilde sentezlenecek olan maddenin yapısını ve kalitesini de değiştirir. Nanometroloji konusunda belirlenmiş henüz bir standart bulunmamakla beraber, ölçülerde kullanılan tarama problemleri, elektron mikroskopları ve bazı optik parçalar içeren çeşitli cihazlar üretilmiştir. Nanometrolojide kullanılan cihazlar kesim 1.4.1-3'de açıklanmıştır.

#### 1.4.1. Elektron ışın teknikleri

Geçirgen Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM) mikro ve nano yapıların iç yapılarını araştırmak üzere kullanılır. TEM örnek üzerine elektronların lenslerle odaklanarak gönderilmesi ve örnekten geçen elektronlar sayesinde örneğin görüntülenmesi tekniğidir. Elektronların dalga boyu, ışınların dalga boylarından çok daha kısadır. Bu nedenle de çok daha yüksek bir çözünürlük elde edilir ve görüntü kalitesi de bilinen mikroskoplardan çok daha iyidir.

TEM ile maddenin yapısı detaylı olarak belirlenebilir. Hatta bazı durumlarda atomları görmek bile mümkün olur. TEM ile görüntülenecek olan maddeler çok ince (genellikle 100 nm'den küçük) olmalıdır. Böylece daha fazla elektronun geçişi sağlanır. Ancak nanotüpler, nano kristal tozlar veya küçük kümeler direkt depolama ile analiz edilebilir. TEM ve HRTEM (Yüksek Çözünürlüklü Geçirgen Elektron Mikroskobu) cihazları nanometrolojide kullanılan önemli cihazlardır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) bir örneğin yüzeyinin görüntülenmesi amacıyla kullanılan bir cihazdır. Burada örneğe gönderilen elektronların, örnekten kopardığı ikincil elektronları bir dedektörün belirlenmesi ile görüntüleme gerçekleşir. Kopan elektronlar karakteristiktir, böylece örneğin yapısı rahatlıkla belirlenebilir. Ayrıca SEM cihazına bağlı EDX (Electron Dispersive X-ray Spectrometry) ünitesi yardımıyla atomik renklendirmeler de yapılabilmektedir.

#### 1.4.2. Taramalı prob teknikleri

Taramalı Prob Mikroskobu (SPM), STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) olmak üzere iki çeşittir. Her iki mikroskop da bir görüntü elde etmek için çok ince bir prob ile yüzey arasındaki etkileşimi kullanır. Böylece örneğin yüzeyi ve yüzey özellikleri belirlenir.

#### 1.4.3. Optik cımbızlar

Optik cımbızlar özel bir noktaya tek lazer ışını gönderilmesi ile çalışır. Böylece küçük atomik etkileşimler ve yerdeğiştirmeler ölçülebilir. Canlı hücrelerdeki DNA'lardan tek bir atoma kadar analiz imkanı sağlar.

## 1.5. Karakterizasyon Yöntemleri

### 1.5.1 Termal analiz yöntemleri

Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. Termal analiz cihazlarının ölçüm temeli, analiz edilecek madde üzerine sıcaklığın (ısıtma veya soğutma şeklinde) belirli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir.

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında çeşitli değişimlere maruz kalırlar. Bu değişimler, maddenin hal değişimleri, maddenin entalpisindeki değişimler, yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıklarda yapıdan uzaklaşmasından dolayı ağırlık kayıpları, belli sıcaklıklarda ortamdaki gazlar ile etkileşip tepkime vermeleri ve bu nedenle olan ağırlık artışları, bazı sıcaklarda maddenin boyutlarındaki değişim (genişleme, büzülme vb), yine sıcaklığa bağlı olarak maddenin elektriksel direncindeki değişimlerdir. Bu değişimler madde ısıtılırken farklı cihazlar tarafından ölçülür. Bütün bu ölçüm yöntemleri termal analiz yöntemleridir. Bu yöntemlerin başlıcaları Tablo 1.9'da özetlenmektedir.

Tablo 1.9. Termal metotlar ve ölçülen nicelikler.

<b>Termal Metot</b>	<b>Simgesi</b>	<b>Ölçülen Nicelik</b>
Termogravimetri	TG	Örneğin ağırlığındaki değişme hızı
Diferensiyel Termal Analiz	DTA	Örnekte oluşan ısı alış verişi
Diferensiyel Taramalı Kalorimetre	DSC	Kalorimetrik ölçüm
Termal Mekanik Analizör	TMA	Örneğin boyutundaki değişim
Elektrotermal Analiz	ETA	Sıcaklık ile direnç değişimlerinin ölçülmesi
Isıl İletkenlik Analizi	TCA	Sıcaklık ile ısı iletkenliğinin ölçümü
Evolved Gaz Analizör	EGA	Örnekten uzaklaşan gazların analizi

Bu tip termal analiz yöntemlerinin diğer analiz yöntemlerinden farklılığı numune üzerinde analizden önce herhangi bir ek işlem zorunluluğuna gerek duyulmamasıdır. Bu nedenle termal yöntemler diğer analiz yöntemlerine göre zahmetsizdir.

Termal analiz teknikleri günümüzde oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin maddenin ısı altında nasıl değiştiği, hangi sıcaklıklara kadar bozulmadan kalabildiği, kurutma, kavurma, buharlaştırma, pastörizasyon, sterilizasyon, soğutma, dondurma, tepkime ve daha birçok konuda, en uygun durumların neler olduğunu belirlemede etkili olarak kullanılabilirler. Nanometrik boyutta maddenin özelliklerinin değiştiği de göz önüne alındığında, termal yöntemler daha da önem kazanmaktadır. Örneğin, kalite kontrol, enerji tasarrufu, kirlenmeyi önleme, proses kontrolü, maddelerin uygunluk tetkikleri ve daha birçok alanlarda kullanılmaktadır. Gıda, yarıiletkenler, patlayıcılar, metal, seramik, cam, polimer ve ilaç sektörleri termal analizinin uygulandığı sektörlerden bazılarıdır. Polimerlerin kullanımı açısından bozulma sıcaklığı çok önemlidir ve bir polimer için kesinlikle termal analizlerin bir veya birkaçı yapılmalıdır. Bu analiz yöntemleri kesim 1.5.1.1-3'de açıklanmıştır.

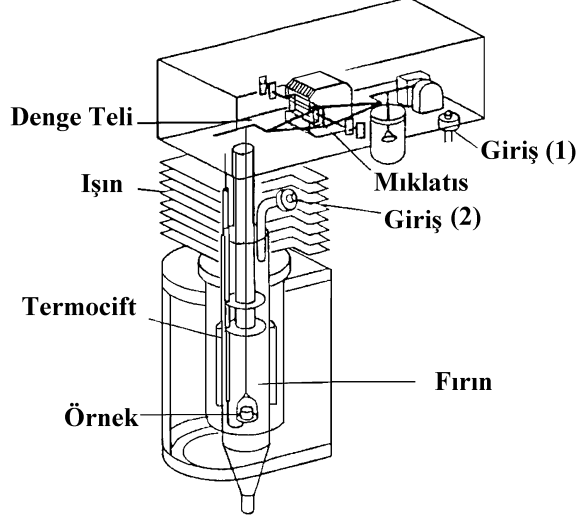
#### 1.5.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri (TG) yönteminde, sıcaklık artışına karşılık örneğin kütesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık-kütle eğrisi veya sıcaklık-% kütle kaybı eğri elde edilir. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir [35]. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri ile incelenebilir. Genel olarak kütle değişiminin nedeni:

- Su, etanol gibi uçucu bir bileşenin maddenin yapısından uzaklaşması
- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması
- Maddenin belirli bir sıcaklıkta ortam gazları ile tepkime vermesi
- Maddenin yüksek sıcaklıklarda bozulması

Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez. Termogravimetrik analiz cihazları beş ana kısımdan oluşur. Bunlar; terazi, ısıtma cihazı, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini kaydeden sistem ve atmosfer kontrol düzeneğidir. Termogravimetrik analizde madde ısıtılırken örneğin kütle de bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Bu işlem herhangi bir özel atmosfer (azot, argon vb) koşulunda da yapılabilir. Cihazlar genellikle 1250°C ye kadar ısıtma

yapabilir. Bir termogravimetrenin ana bileşenlerinin şematik gösterimi şekil 1.31’de verilmektedir..



Şekil 1.31. Termogravimetri cihazının ana bileşenleri.

Termogravimetrik analiz çok uzun zamanlar aldığı ve geniş bir sıcaklık aralığını kapsadığı için, termogravimetrik cihazların titreşimlere karşı dirençli ve çevre şartlarındaki oynamaların etkilerini en aza indirebilecek şekilde dizayn edilmelidir. Ayrıca yeni cihazlarda zamana karşı elde edilen ağırlık değerlerini diferansiyel olarak işleyen bazı işlemciler mevcuttur ve bu cihazlara DTG cihazları denir.

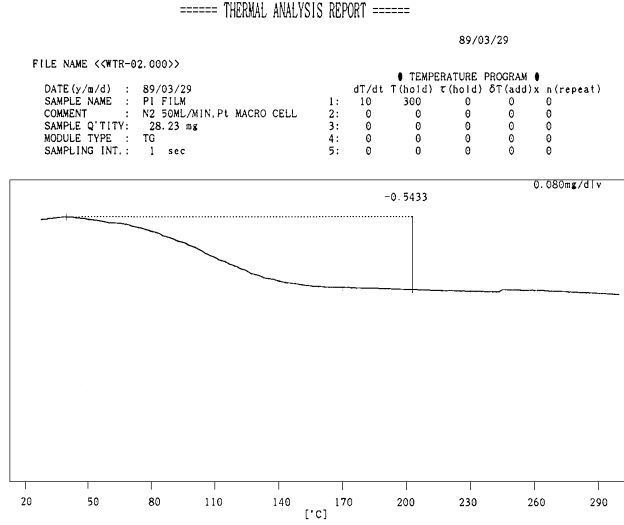
TGA cihazlarının kullanım alanları şunlardır:

- Maddelerin bozulma sıcaklıkları: Bütün organik maddeler belirli bir sıcaklığa kadar dayanıklıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. TGA analizinde maddelerin bozulması sırasında büyük bir pik düşüşü görülür ve bundan maddenin bozulma sıcaklığı saptanabilir.
- Metallerin oksidasyonu: Termal gravimetri ile sadece ağırlık kaybı ölçümleri değil, ağırlık artışları da ölçülmektedir. Suyun adsorpsiyonu, suyun yoğunlaşması, oksidasyon, gazların adsorpsiyonu, metallerin korozyonu ve pek çok ağırlık kaybının olduğu ölçümlerde kullanılabilir. Örneğin hava içinde çeliğin TG analizinde 540°C de ağırlık artışı gözlenmektedir. Bu artış oksidasyondan kaynaklanmadır.
- Aktivasyon enerjisi ölçümü: Aktivasyon enerjisi maddenin kararlılığını belirlemede kullanılmaktadır. Önce örneğin farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri elde edilir. Daha

sonra numunenin aynı oranda bozulduğu sıcaklıklar ( $T_1$ ,  $T_2$ ...) elde edilir. Aşağıdaki formülden aktivasyon enerjisi bulunur.

$$\text{Log}(\Phi_1/\Phi_2) = 0.4567 E/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

d) Suyun saptanması: Bileşiklerdeki suyun miktarının belirlenmesi çok önemlidir. Bazı zahmetli ve zaman alıcı testler ile belirlenebilir ancak, TGA ile bileşiklerin yapısındaki su kısa zamanda belirlenebilir. Örneğin; şekil 1.32'deki eğri poliimit yapısındaki nemin belirlenmesini göstermektedir. Grafikteki düşüş yapısındaki nemin uzaklaşmasını göstermektedir. Grafikteki %0.54 lük kütle düşüşü aynı zamanda nem yüzdesidir [37].



Şekil 1.32. Bir numunedeki nemin TGA ile belirlenmesi.

#### 1.5.1.2. Diferensiyel termal analiz (DTA)

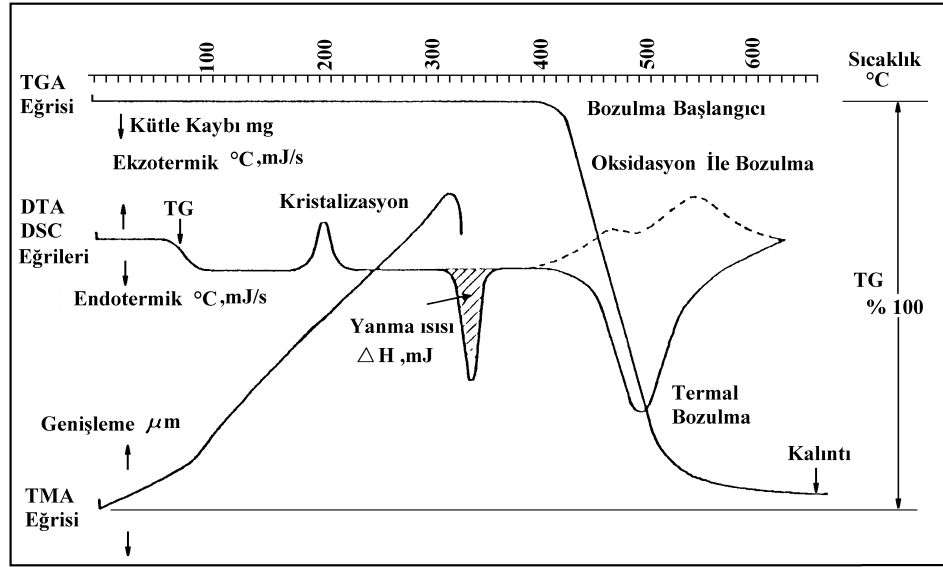
Diferensiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığının fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur.

- Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa
- Bir faz değişimi söz konusu ise



- Madde bozuluyorsa
- Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa

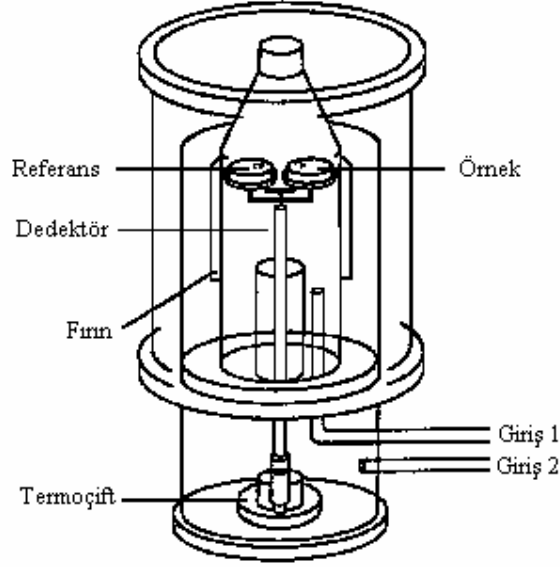
Bu gibi olaylarda  $\Delta H$  pozitif ise endotermik tepkime,  $\Delta H$  negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur (Şekil 1.33.).



Şekil 1.33. Endotermik ve ekzotermik pikleri gösteren diferansiyel termal analiz eğrisi.

DTA'nın kullanımı TG'den daha yaygındır. Bunun nedeni sadece kütle değişimi içeren tepkimelerle sınırlı olmamasıdır. Isının absorplandığı veya verildiği her tepkimede kullanılabilir. Endotermik olaylara örnek erime, buharlaşma, süblimleşme, absorpsiyon ve desorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyon genellikle ekzotermik bir değişimdir. Buna karşılık kristal faz değişimleri ve kimyasal tepkimeler ekzotermik veya endotermik olabilir.

DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analize uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlemlendiği ve şekli, örneğin bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pikin alanı ise tepkime ısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır. Orantı katsayısı, fırının ılık sıcaklığı, ısıtma hızı, örneğin tanecik boyutu gibi deneysel parametrelerden etkilenir. Bu nedenle örnek analizden önce iyice öğütülür ve madde miktarı çok hassas tartılır. Analizlenecek örnek çok yüksek sıcaklıklara ısıtılmayacaksa alümina, çok yüksek sıcaklıklara ısıtılacaksa platin kaplar kullanılır. Örnek ve referans aynı miktarda tartılır ve analizlenir [37]. Şekil 1.34'de DTA'nın şematik görüntüsü verilmektedir.

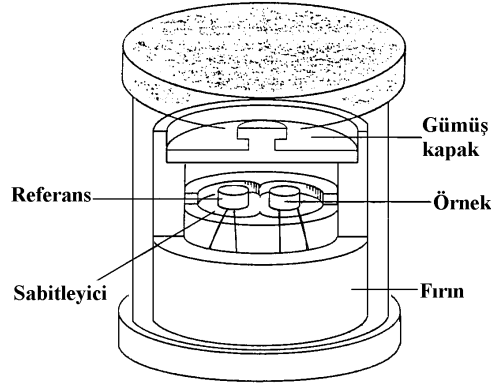


Şekil 1.34. DTA cihazı fırın bölümünün şematik gösterimi.

#### 1.5.1.3. Diferensiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferensiyel kalorimetri (DSC) yönteminde, örnek ile referans maddesinde aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısının sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. DSC örnek ile referansın ısı kapasiteleri arasındaki farka karşı da çok duyarlıdır. Örnek maddesi ile referansın ısı kapasitesi arasındaki fark taban çizgisinin yer değişmesi şeklinde görülecektir.

DTA eğrilerini etkileyen faktörler (ısıtma hızı, ısı iletkenliği, örnek boyutları, örnek miktarı vb), DSC eğrileri üzerinde çok az etki gösterirler. Böylece DSC de daha hassas ve daha net sonuçlar elde edilir. DSC de bir madde için camsı geçiş, kristallenme, erime, oksitlenme, bozunma vb olaylarının tamamını görebiliriz. Ayrıca, bir maddenin saflığının belirlenmesi gibi özel analizler de rahatlıkla yapılabilir. Şekil 1.35’de DSC cihazı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.35. DSC cihazının fırın bölümünün şematik gösterimi.

Bu yöntemde örnek ile referans maddesi, birbirinden yalıtılmış ayrı kaplara yerleştirilir. Isıtıcılar örnek ile referans hücrelerine mümkün olduğu kadar yakın konulmuştur. Termoçift bir sıcaklık farkı gösterdiğinde, soğuk olan tarafa sıcaklık farkı eşitleninceye kadar ısı eklenir. Sıcaklıkları eşit tutabilmek için uygulanan ısıtma hızı, örnek sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir. Diferensiyel termogramın y eksenini mW/s veya mcal/s birimleri ile verilir [37].

DSC'nin kullanım alanları aşağıda verilmektedir.

- Erime noktası ve erime enerjisinin ölçümü: Sadece erime noktalarının ölçümünde DTA yeterli olmakla birlikte, bunu sadece kalori bazında yapabilmekte ve bu da yeterli olmamaktadır. DSC ise ölçümlerin hem kalori hem de sıcaklık bazında olmasına olanak verir.
- Kristalizasyon ölçümleri: Bazı polimerler kısmi olarak kristalize olurlar ve bu kristalizasyon termal analiz ile kolayca belirlenebilir. Ayrıca yağların da kristalizasyonları bu yöntemle kolayca belirlenebilir.
- Isı kapasitesi ölçümü: DSC ile erime ve tepkimelerin ısılarının tayini yapılabildiği gibi numunelerin ısı kapasitelerinin ölçümünde de kullanılabilir. DSC deki taban çizgisinin durumu, numunenin ısı kapasitesi ile oranlı olduğu için maddenin ısı kapasitesi bilinen standart madde ile zemin çizgileri karşılaştırılarak bulunabilir.

### 1.5.2. Fourier transform infrared spektrofotometresi (FT-IR)

Moleküller üzerlerine belirli dalga boyunda bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde titreşim, dönme veya elektronik özelliklerinde değişimler meydana gelir. Elektronik geçişleri UV Spektroskopisi incelerken, titreşim ve dönme seviyelerindeki değişimleri infrared spektroskopisi inceler. Titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisi elektronik geçişlerden çok daha düşüktür. Bu nedenle bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. IR spektrofotometreleri dalga boyuna veya dalga sayısına karşı absorpsiyonu veya geçirgenliği kaydeder. Standart spektrofotometreler 2.5-25  $\mu\text{m}$  aralığını kapsar. 400-4000 nm aralığında bir spektrum elde edilir. Bu spektrumun 400-1200 nm arasına parmak izi bölgesi denir ve bu bölgede molekülün kendine has titreşimleri gözlenir. 1200-4000 nm arasında ise moleküldeki grupların ayrı ayrı titreşimleri gözlenir. IR ışını üç ayrı kısma ayırılır. Bunlar: 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine yakın IR, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine orta IR ve 400-40  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine de uzak IR denir. Madde IR ışını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir:

- a) Gerilme titreşmesi
- b) Eğilme titreşmesi

Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısalmaların olduğu anlaşılır. Simetrik ve asimetrik gerilme olarak iki çeşidi mevcuttur. Eğilme titreşimlerinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır.

Infrared absorpsiyon spektroskopisi, yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve fazla örnek gerektirmeyen bir yöntemdir. Bu teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığı kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılır. Her bir maddenin IR spektrumu o madde için karakteristiktir. Bu nedenle erime noktası, kaynama noktası, kırılma indisi gibi maddenin tanınmasında kullanılır. IR'nin kullanım alanları şunlardır:

- Yapı tayini: IR spektrumu o madde için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumu aldığımız maddede hangi grupların olduğu, dolayısıyla maddenin yapısını anlamamız kolaydır. Ayrıca madde yapısının değişmesi ile karakteristik

piklerin yerinin de değişmesi önemlidir. Örneğin C=O grubuna ait pik 1900-1600 cm<sup>-1</sup> arasındadır. Bu pikin nerede geleceği tam olarak molekülün yapısına bağlıdır.

- Kalitatif analiz: Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve şimdiye kadar binlerce maddenin spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardakiler ile karşılaştırılarak tanımı yapılabilir.
- Hidrojen bağının bulunması: Karakteristik grup pikleri eğer molekülde hidrojen bağları mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar. Ayrıca pikin kalınlığı da artar. Çoğu zaman pik ince bir çizgiden kalın bir banda dönüşür.
- Atomlar arasındaki bağ açısı ve uzunluklarının belirlenmesi: IR teorisinde olduğu gibi titreşim hareketinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinden ise bağ uzunluklarını ve bağ açılarını hesaplama olanağı vardır.
- Saflık kontrolünde: Madde safsızlık içerdiği zaman saf maddenin spektrumundan farklı bir spektrum verir. Bazı piklerin sivrililiği kaybolur ve bazı yeni pikler gözlenir.

Infrared spektrofotometrelerinin kayıt hızı düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı dezavantajları söz konusudur. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde infrared spektrum kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılmaktadır. Interferogramın fourier dönüşümünü yapmak amacı ile bir bilgisayardan faydalanılır. Fourier transform infrared spektrofotometrelerinin eski yöntemine göre pek çok faydaları vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum saniyelerde alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital olarak kaydedildiği için spektrumlar karşılaştırılarak kıyaslama yapılabilir.

### 1.5.3. X-ışınları kırınımı yöntemi (X-Ray)

Bir kristalin yapısının tanınması çok değerli bir tekniktir. Kristallerin, üzerine gönderilen X-ışınlarını, Bragg yasasına göre kırıldığı görülmüştür.

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

Böylece eğer belirlenmemiş bir örneğin küçük bir kristali x ışın demetine yerleştirilirse, X ışınları numunenin arkasına yerleştirilmiş bir fotoğraf film üzerine madde tarafından kırılarak yansır. Film üzerindeki çizgilerin pozisyonu kristal kafes yapısı ile ilgilidir ve standart X ışını kırılma verisine bir referanstır. Böylece yapı aydınlatılır. Katı maddelerin çoğu kristaldir. Kristaller ise düzlem yüzeylerinin sınırlandığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli bir madde için hep aynı olup, o maddenin karakteristik bir özelliği olarak sayılabilir. İdeal bir kristal, özdeş yapı taşlarının uzayda dizilişi ile oluşturulur. Basit kristallerde (bakır, altın, gümüş, demir, alüminyum vb.) en küçük yapısal birimler tek atomlardır. Ancak en küçük yapısal birim birkaç atom veya molekül olabilir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın tekrarlanması ile kristal oluşur. Bir örgü  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  gibi üç temel öteleme vektöründen oluşur. Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru düzlemi üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal ekseninde yer alıyorsa düzlemi belirten noktaların koordinatları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  gibi örgü sabitleri ile verilir. Ancak kristal analizleri için daha kullanışlı bir yöntem, her bir düzlem için indisler tanımlanmasıdır. Bu indisleri belirleyen kurallar şunlardır:

- Belirtmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  cinsinden bulunur.
- Bu sayıların tersleri ve aynı orana sahip en küçük tam sayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde  $(hkl)$  gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur.
- $(hkl)$  indisleri bir düzlemi veya birbirlerine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Bir düzlem, eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indisin üzerinde bir  $-$  işareti ile gösterilir.

X-Işınları ile yapılan kristalografi çalışmalarında tek kristal ve toz kırınım yöntemi kullanılır. Tek kristal yönteminde, X-ışınları bir kolimatör yardımı ile filtre edilerek, dönen bir eksen üzerine takılı olan örnek kristalin üzerine düşürülür ve kırınıma uğrayarak kristalden çıkan demet, kristali saran bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bu metotta dikkat edilecek önemli noktalardan bir tanesi, kristalin belirli düzlemlerinden birisinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir. Bunu sağlamak amacı ile kristal bir gonyometre üzerine yerleştirilir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaların birbirinden

kolayca ayrılabilmesidir. Toz kırınım yöntemi, kristal yapı hakkında bilgi edinmek amacı ile en yaygın kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemin en büyük avantajı tek kristal kullanmadan kristalin desenini bulmayı mümkün kılmasıdır. Bu yöntemde, toz haline getirilmiş kristal örneklerinin üzerine belirli bir doğrultuda tek dalga boylu X-ışınları gönderilir. Örnek üzerine düşen X-ışınları tek dalga boylu olmakla birlikte kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmeleri değişik olacaktır. Bu şekilde yönelen kristallerden pek çokları kırınım için uygun yönelimlere sahip olmayabilirler. Ancak pek çokları da uygun doğrultuda olacak ve hatta birbirlerinden çıkan kırınımına uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendirecektir. Öyle ise toz örneğin kütlesi, olası tüm eksenler üzerinde bir kez çevrilen tek kristal gibi düşünülebilir ve bu kristalin verebileceği tüm parıldamaları verebilir.

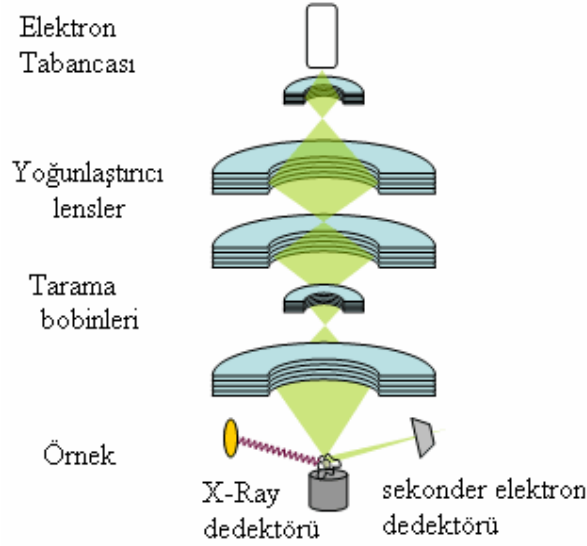
#### 1.5.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Optik bir mikroskopta bir ışık kaynağı, lenslerden geçirilen ışınları örneğe yansıtır, ve örnekte yansıyan ve kırılan ışınlar farklı dalga boylarında gözümüze gelir ve beynimizde bir desen oluştururlar. Elektron mikroskopları da benzer bir mantıkla çalışır. Elektronlar kaynaktan örneğe yollanır ve bazı değişimlere uğradıktan sonra gözümüz yerine bir detektörle toplanır, görebileceğimiz bir hale getirilir.

Taramalı elektron mikroskopunda en üst kısımda, üzerinden akım geçirildiğinde etrafa elektron yayan tungsten bir filament bulunmaktadır. Filamentin hemen altında, uygulanan potansiyel farkına göre aşağıya incek elektronların hızına karar veren ve ortalarında birer delik içeren anot ve katot levhalar yer almaktadır. Burada hızlandırılan elektronlar mikroskopun gövdesini oluşturan ve elektromanyetik lensler içeren kolon bölgesine aktarılır. Kolon bölgesinde yukarıdan dağınık olarak gelen elektronlar lensler yardımı ile odaklanarak ince bir spot haline getirilir ve ne kadar miktarının aşağı geçirileceğine karar verilir. Son aşamada yer alan tarama sarımları ise numunenin bir uçtan bir uca sırayla taranmasını sağlar (Şekil 1.36).

Yüksek hızda gelen elektronlarla bombardıman edilen numune çarpışmalar sonucu ikincil elektronlar (SE), geri saçılım elektronlar (BSE) ve karakteristik X ışınları yayar. Numunenin hemen üzerinde konumlanmış olan SE dedektör ve BSE dedektör kendilerine uygun sinyalleri algılayıp bir takım işlemlerden geçirdikten sonra ekranda gri seviye farkına dayalı bir görüntü oluşturur. X-flash dedektör ise algıladığı

karakteristik X ışınlarının enerjilerini değerlendirerek periyodik tabloda bor ile uranyum arasındaki elementleri tespit eder.



Şekil 1.36. SEM cihazında numune üzerine gönderilen elektronların odaklanması.

Elektron mikroskopları, numune üzerine gönderilen elektronların ve yayılan sinyallerin havada bulunan atomlarla etkileşime girmesini engellemek amacıyla yüksek vakum ortamında çalışmaktadır. Elektron mikroskopunda incelenecek numunelerin vakum altında bozulmayan, katı halde, nem ve tozdan arındırılmış, iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Yüzeyi iletken olmayan örnekler, mikroskoba yerleştirilmeden önce görüntüyü engellemeyen çok ince iletken bir tabaka (Au-Pd veya C) ile kaplanarak incelenmektedir.

## 1.6. Amaç

Oksit solların özellikleri ve kolloidal kil bileşikleri, kolloid biliminin temel ilgi alanı oluşturmaktadır. Bu malzemelerin gerek çevre (toprak bilimi, mineral çözülmesi v.b.) gerekse seramik oluşumunda teknolojik kullanım alanları bulmaktadır.

Teknolojik uygulamaların incelemesi yapıldığında bu tür nano boyuttaki malzemelerin ileri teknoloji seramiklerinin, adsorbanların ve katalizörlerin hazırlanmasında kullanıldığı görülmektedir. Örneğin biyo-yarışır magnetit nano parçacıkları, in-vivo ve in-vitro uygulamalarda virüslerin ayrıştırılması ve



tanımlanmasında oligonüklotitlerde, DNA ve protein takip, tanı ve kontrollü ilaç salınımında ve kanser terapilerinde denenmiştir. Bunun yanı sıra bu tür malzemeler manyetik rezonans (MR) tanılarında Weissleder ve grubu tarafından kanserli hücrelerin takip ve tanısında kullanılmıştır.

Oksit nano malzemelerin polimerik veya oligomerik gruplar ile kaplanması ile elde edilen ürünler optik, manyetik ve iletkenlik özellikleri açısından olumlu farklılıklar göstermiştir.

Nanometrik malzemelerin geleneksel hazırlanmasında litografik teknik temelli yöntemler tercih edilmektedir. Polimerik grupların şablon olarak kullanıldığı yapılar var olsa da elde edilen ürünlerin bazılarının istenilen boyut dağılımını göstermemesi halen sorun oluşturmaktadır. Çünkü belirli dağılım aralığına sahip parçacıkların sentezlenmesi, sol yapısının kontrol edilmesi ile mümkün olmaktadır. Sol yapısının kontrol edilememesi durumunda aggregasyon ve agglomerasyon oluşumu sadece nanopartiküler malzemelerin oluşumunda sorun oluşturmamaktadır. Pigmentlerin çözücü içerisinde dağılımında, zirai ilaçların toprak içerisinde katı veya çözelti halinde dağılımında, ilaç etken maddelerinin difüzyonunda v.b. alanlarda sorun oluşturmaktadır. Nanometrik malzemelerin hazırlanmasında morfolojik yapının mutlaka kontrol edilmesi gerekmektedir. Yapısal kontrolün yani parçacık büyüklüğünün ayarlanamaması durumunda malzeme farklı özellikler görmektedir. Örneğin  $TiO_2$  bileşiklerinde renk, opasite, viskozluk ve sedimentasyon hızı partikül boyutu ile değişmekte ve uygulama alanlarında farklılıklar yaratmaktadır. Nanometrik  $TiO_2$  renksiz iken, mikrometrik  $TiO_2$  opaktır, birinci malzeme fotokatalizde çevresel organik kirleticilerin parçalanmasında fotokatalizör olarak kullanılırken, diğeri bu özelliği göstermemektedir. Poliakrilik asit ve tuzlarının, polimetakrilik asit, polietilen glikol v.b. polimerlerin doğrudan şablon olarak kullanıldığı uygulamaların yanı sıra, sol yapısının elektriksel yük açısından kontrol edildiği yani, zeta potansiyelinin değiştirilmesi ile solların yapısal olarak kontrol edildiği yapısal uygulamalar da denenmiştir. Bu amaca en uygun malzeme olarak oda sıcaklığında sıvı olan iyonik sıvılar görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı çeşitli kimyasal sentez yöntemleri kullanılarak metal oksit sollarının oluşturulması ve yapısal kontrollerinin sağlanmasıdır. Bu amaçla farklı polimerik moderatörler kullanılarak metal oksit sollar oluşturulmuş ve elde edilen toz numunelerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, elde edilen maddelerin termal özellikleri incelenmiş ve SEM, EDX teknikleri kullanılarak boyut ve bileşim analizleri ve numunenin yapısal özellikleri belirlenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tablo 2.1: Kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Formülü	Özelliği
Akrilik Asit Alfa Aesor 14,723-0	$C_3H_4O_2$ MA: 56 g/mol	d: 1.051 g/mL %99
Amonyak (Merck 105422)	$NH_3$ MA: 17 g/mol	d = 0.91g/mL
Asetik Asit Merck 100046	$CH_3COOH$ MA: 64 g/mol	d = 1.05 g/mL EN = 16.6 °C KN = 117°C
Bakır Nitrat trihidrat Merck 102752	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ MA: 241.6 g/mol	d: 2.05 g/mL EN> 114°C
Bis-(2-etilhekzil) hidrojen fosfat (D <sub>2</sub> EHPA) Alfa Aesor A16870	$C_{16}H_{35}O_4P$ MA: 322.48 g/mol	EN: - 60°C
Borik asit Merck 100160	$H_3BO_3$ MA: 61.83 g/mol	d: 1.44 g/mL EN: 185°C
Bütanol Merck 100988	$C_4H_{10}O$ MA: 74.12 g/mol	d: 0.81 g/mL EN: -89°C KN: 116°C
Çinko Sülfat heptahidrat Merck 108881	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ MA: 287 g/mol	d: 1.97 g/mL EN: 100°C
Demir (III) Klorür Merck 803945	$FeCl_3$ MA: 162.21g/mol	d: 2.9 g/mL EN: 305°C
Demir(III) Nitrat nonahidrat Merck 103888	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ MA: 404 g/mol	d: 1.68 g/mL EN: 47°C

Tablo 2.1: Kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

Dietilen Glikol Merck 802932	$C_8H_{18}O_3$ MA: 162.23 g/mol	d: 0.91 g/mL EN: -44°C KN: 189°C
Etanol Merck 100971	$C_2H_6O$ MA: 46.07 g/mol	d: 0.805 g/mL EN: -117°C KN: 78°C
Dietileter Merck 100923	$C_4H_{10}O$ MA: 74.12 g/mol	d: 0.71 g/mL EN: -116°C KN: 34°C
Kalsiyum Nitrat tetrahidrat Merck 102120	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ MA: 236.15 g/mol	d: 1.82 g/mL EN: 45°C
Lantan Nitrat heksahidrat Merck 159644	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ MA: 433.02 g/mol	EN: 40°C KN: 126°C
Mangan Nitrat tetrahidrat Merck 105940	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ MA: 251.01 g/mol	d: 2.13 g/mL EN: 37°C
Metakrilik Asit Fluka 64200	$C_5H_8O_2$ MA: 100.12 g/mol	d: 0.943 KN: 98-100°C
Metanol Merck 106008	$CH_3OH$ MA: 32.04 g/mol	d: 0.79 g/mL EN: -98°C KN: 64°C
Sodyum Hidroksit Merck 101564	NaOH MA: 40 g/mol	d: 1.38 g/mL
Nikel Klorür heksahidrat Merck 106717	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ MA: 238 g/mol	d: 1.92 g/mL EN: 140°C KN: 987°C
Potasyum Karbonat Merck 104924	$K_2CO_3$ MA: 138.21 g/mol	d: 2.43 g/mL EN: 891°C
Potasyum Klorür Merck 104935	KCl MA: 74.55 g/mol	d: 1.98 g/mL EN: 773°C KN: 1413°C

Tablo 2.1: Kullanılan kimyasal maddeler (devamı)

Potasyum Nitrat Merck 105065	$\text{KNO}_3$ MA: 101.11 g/mol	d: 2.11 g/mL EN: 334°C
2-Propanol Merck 100995	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ MA: 60.10 g/mol	d: 0.786 g/mol EN: -89.5°C KN: 82.4°C
Sodyum Perborat Merck 106560	$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ MA: 153.86 g/mol	d: 1.73 g/mL EN: 60°C
Sodyum Karbonat Merck 106398	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ MA: 105.99 g/mol	d: 2.53 g/mL EN: 854°C KN: 1600°C
Sodyum Nitrat Merck 106535	$\text{NaNO}_3$ MA: 84.99 g/mol	d: 2.26 g/mL EN: 308°C
Span -83 Sorbitan Sesquioleat Aldrich	$\text{C}_{66}\text{H}_{108}\text{O}_{13}$ MA: 1109.56 g/mol	d: 989 g/mL
Tartarik Asit Merck 100802	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ MA: 150.09 g/mol	d: 1.76 g/mL EN: 168°C
Tetraetilorto silikat (TEOS) Merck 110114	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ MA: 208.33 g/mol	d: 0.94 g/mL EN: -85°C KN: 168°C
Titanyum tetrabütoksit Merck 821084	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ MA: 340.36 g/mol	d: 1.00 g/mL EN: -55°C KN: 206°C
Titanyum tetraetoksit Merck 821083	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ti}$ MA: 228.15 g/mol	d: 1.08 g/mL KN: 150-155°C
Titanyum tetraizopropoksit Merck 821895	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ MA: 284.25 g/mol	d: 0.96 g/mL EN: 19°C KN: 232°C
Triton-X114 Aldrich	$4-(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ n~8	d: 1.022 g/mL Parlama Sıcaklığı: 113°C

## 2.2. Kullanılan Cihazlar

Mattson 1000 FT-IR Spektrometre (İnönü Üniv. Kimya Böl.)

Perkin Elmer ATR FT-IR (İnönü Üniv. Merkezi Arş. Lab.)

Shimadzu TGA ve DTA 50 Diferensiyel Termal Analiz (İnönü Üniv. Fizikokimya Lab.)

Shimadzu DSC 60 Diferensiyel Taramalı Kalorimetri (İnönü Üniv. Fizikokimya Lab.)

Rigaku Geigerflex D/Max B X-ray Difraktometresi (İnönü Üniv. Merkezi Arş. Lab.)

SEM (Leo evo 40) (İnönü Üniv. Merkezi Arş. Lab.)

## 2.3. Amorf Silika Sentezi

Reaksiyon yağ banyosuna yerleştirilmiş bir Schlenk içerisinde gerçekleştirildi. 13.86 g TEOS 8 g etanol içerisinde karıştırıldı. Daha sonra 8.26 g etilen glikol eklenerek 80°C de 1 saat manyetik karıştırma yapıldı. Karışıma 6 g su ve 1 mL asetik asit eklenerek aynı sıcaklıkta 3 saat karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen geçirgen jel 140°C de kül fırında 3 saat kurutuldu. Organik artıkların uzaklaştırılması amacıyla 550°C de kalsine edildi. Elde edilen ürün öğütülerek toz haline getirildi ve karakterizasyonu yapıldı.

Deney asetik asitle beraber 1 mL iyonik sıvı eklenerek de tekrarlandı. Elde edilen ürün tamamıyla aynı olmasına rağmen organik yapıların uzaklaştırılması ancak 700°C de kalsine edilmesi ile sağlanabildi.

## 2.4. Tübüler Silika Sentezi

1 g tartarik asit ve 3 g su bir Schlenk içerisinde 200 mL etanolde karıştırıldı. Tartarik asidin çözünmesini kolaylaştırmak amacıyla etanolle karıştırılmadan önce iyice öğütüldü. Karışım homojen oluncaya kadar oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra 36.5 g TEOS eklenerek manyetik karıştırma sürdürüldü. Karışıma %25'lik 100 mL amonyak eklenerek beyaz jel oluşumu sağlandı. Elde edilen jel 105°C de kurutuldu ve 550°C de kalsine edildi. Ürün öğütülerek karakterizasyon için hazırlandı. Deney iyonik sıvı kullanılarak da tekrarlandı.

## 2.5. Silika Köpük Sentezi

9.16 g Triton X-114 bir Schlenk içerisinde 30 g su içerisinde mekanik karıştırma ile dağıtıldı. % 37'lik sülfürik asit kullanılarak pH 1'e ayarlandı ve 500 rpm karıştırma hızında 1 saat mekanik karıştırma yapıldı. Kullanılan Triton X-114 karışımın şişmesine neden olmaktadır. Daha sonra bu karışıma damla damla TEOS eklendi. Bu aşamada karıştırma işlemi yapılmadı. 4-6 saat içerisinde köpük jelleşti. Elde edilen jel 100°C de kurutuldu ve 550°C de kalsine edildi. Ürün öğütülerek karakterizasyon için hazırlandı.

## 2.6. Monodispers TiO<sub>2</sub> Sentezi

Monodispers küresel TiO<sub>2</sub> parçacıkları, azot atmosferinde titanyum tetraetoksitin etolde kontrollü hidrolizi ile gerçekleştirildi. Deney oda sıcaklığında ve Schlenk içerisinde gerçekleştirildi. 100 mL etanol içerisinde 1.7 mL Ti(OEt)<sub>4</sub> eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışıma damla damla 0.4 mL tuz çözeltisi eklendi. Karışım yaklaşık 5 dakika içerisinde tamamen beyazlaştı ve jel yapısı oluştu. Bu aşamadan sonra karıştırma durduruldu ve tepkimenin tamamlanması için 2-3 saat beklendi. Farklı tuzların ve tuz derişimlerinin etkisini araştırmak amacıyla deney tekrarlandı. Kullanılan tuzlar ve derişimleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.2. Kullanılan tuzlar ve derişimleri.

<b>Kullanılan Tuz</b>	<b>Derişim (. 10<sup>-4</sup> M)</b>
KCl	2
KCl	4
KCl	8
KCl	16
NaCl	4
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4
KNO <sub>3</sub>	4
LiCl	4

Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan ürün filtre edilerek etanolle yıkandı. Kurutma ve öğütme işlemleri yapılarak ürün karakterizasyona hazırlandı.

Ayrıca iyonik sıvının oluşan parçacıklara etkisinin araştırılması amacıyla 0.01, 0.02, 0.05 ve 0.1 M derişimli iyonik sıvılar kullanılarak deneyler tekrarlandı.

## 2.7. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Sentezi

0.07 M FeCl<sub>3</sub> ve 0.05 M NiCl<sub>2</sub> 1,4 oranında, teflon kap içerisinde yüksek basınçlı kapta karıştırıldı. 1 M NaOH kullanılarak pH 10'a ayarlandı. pH ayarlaması sırasında nötralden bazik ortama doğru gidildikçe pH değerlerinde ani yükselmeler meydana geldiği için baz damla damla eklendi. Tepkimenin tamamlanması için 140°C de 14 saat teflon kap içerisinde karıştırılma yapıldı. Tepkime sonunda elde edilen kahverengi çökelek süzülerek su ve etanolle yıkandı. 100°C de kurutularak öğütüldü. Parçacıklar manyetik özelliklerinden dolayı birbirini çekmekte ve metallere yapışmaktadır. Parçacıkların kolay ayrıştırılabilmesi ve manyetik özelliklerinin korunması amacıyla deneyin hiçbir aşamasında metal malzemeler kullanılmadı.

## 2.8. PMAs-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanokompozitinin Sentezlenmesi

Öncelikle metakrilik asit sodyum tuzu oluşturmak amacıyla, 25 mL 1 M NaOH ve 25 mL 1 M metakrilik asit karıştırıldı. 0.05 M NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve 0.07 M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O çözeltilerinden 1.4 oranında karıştırıldı. Daha sonra yüksek basınçlı kap içerisinde 25 mL metakrilik asit sodyum tuzu çözeltisi ve 25 mL Ni<sup>+2</sup>-Fe<sup>+3</sup> çözeltisi karıştırıldı. Tepkime kabına %1 oranında başlatıcı eklenerek 195°C de 10 saat karıştırıldı. Sistem oda sıcaklığına soğutuldu. Tamamen homojen görünümlü bir madde elde edildi. Karakterizasyon amacıyla karışımdan film hazırlandı.

## 2.9. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Sentezi

Tepkime teflon kap içerisinde ve yüksek basınç altında gerçekleştirildi. 1.3 oranında Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (0.07 M) ve Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (0.05M) karıştırılarak pH 10'a ayarlandı. pH ayarlamak için 0.5 M NaOH kullanıldı. Tepkime kabı 190°C de 14 saat karıştırıldı. Tepkime sonunda çöken parçacıklar süzülerek su ile yıkandı. 60°C de 3 saat kurutuldu ve öğütülerek karakterizasyona hazırlandı.

## 2.10. La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> Sentezi

Reaksiyon iki boyunlu bir balon içerisinde gerçekleştirildi. 75 mL dietilen glikol yağ banyosunda 190°C ye ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 30'ar dakikalık aralarla 1.62 g La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0.41 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve 1.34 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eklenerek karıştırıldı. Sistem geri soğutucu ile kontrol edildi. Aynı sıcaklıkta 30 dakika karıştırılmaya devam edildi. Daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Homojen görünümlü bir karışım elde edildi. Karışım 500°C'de kül fırınında kalsine edildi. Katı madde öğütülerek analiz için hazırlandı.

## 2.11. CaCO<sub>3</sub> Sentezi

110 g CaCl<sub>2</sub>, 248 g PEG ve 106 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 100'er mL saf suda çözüldü. CaCl<sub>2</sub> ve PEG çözeltileri 1:4, 1:8 ve 1:16 oranlarında karıştırılarak w/o sistemi oluşturuldu. Daha sonra K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi eklenerek son su fazı da oluşturulmuş oldu (w/o/w). Oluşan miseller ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile reaksiyon sistemde net bir şekilde gözlenmiştir. Tepkime oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Emülsiyon sisteminin bozulması için ortama alkol ilave edilerek, çökmesi için bir gece bekletildi. Parçacıklar süzülerek kurutuldu.

## 2.12. CaCO<sub>3</sub>-PMMA Kompozitinin Sentezlenmesi

Öncelikle CaCO<sub>3</sub>'ın agglomerasyonunu engellemek amacıyla parçacıklar  $\gamma$ -metakriloksi-propiltrimetoksisilan (MPTMS) ile kaplandı. Bu amaçla 50 mL toluen içerisinde azot ortamında 0.15 g MPTMS çözüldü. Ortama 3 g CaCO<sub>3</sub> ve 0.015 g benzoil peroksit eklenerek sistem yağ banyosunda 70°C ye ısıtıldı. 24 saat manyetik olarak karıştırılmaya devam edildi. Böylece MPTMS'in polimerleşerek CaCO<sub>3</sub> taneciklerini kaplaması ve çökelmelerini engellemesi sağlanmış oldu. Kaplanan parçacıklar süzülerek kurutuldu. Oluşturulan parçacıkların kaplanmamış CaCO<sub>3</sub> parçacıklarından farklarını görmek amacıyla termal analizleri ve FT-IR analizleri yapıldı.

PMMA-CaCO<sub>3</sub> kompozitinin hazırlanması amacıyla 5.0 g metilmetakrilat (MMA) 200 mL su içerisinde dağıtıldı. Ortama % 1 oranında, silika kaplanmış CaCO<sub>3</sub> eklenerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Deney azot atmosferinde Schlenk içerisinde gerçekleştirildi. Sisteme 0.2 g sodyum dodesilsülfat (SDS) ve 0.05 g benzoil peroksit eklenerek karıştırma sürdürüldü. CaCO<sub>3</sub>'ın monomer aşamasında katılması ile parçacıkların polimer zincirleri arasında kalması sağlandı. Sistem yağ banyosu



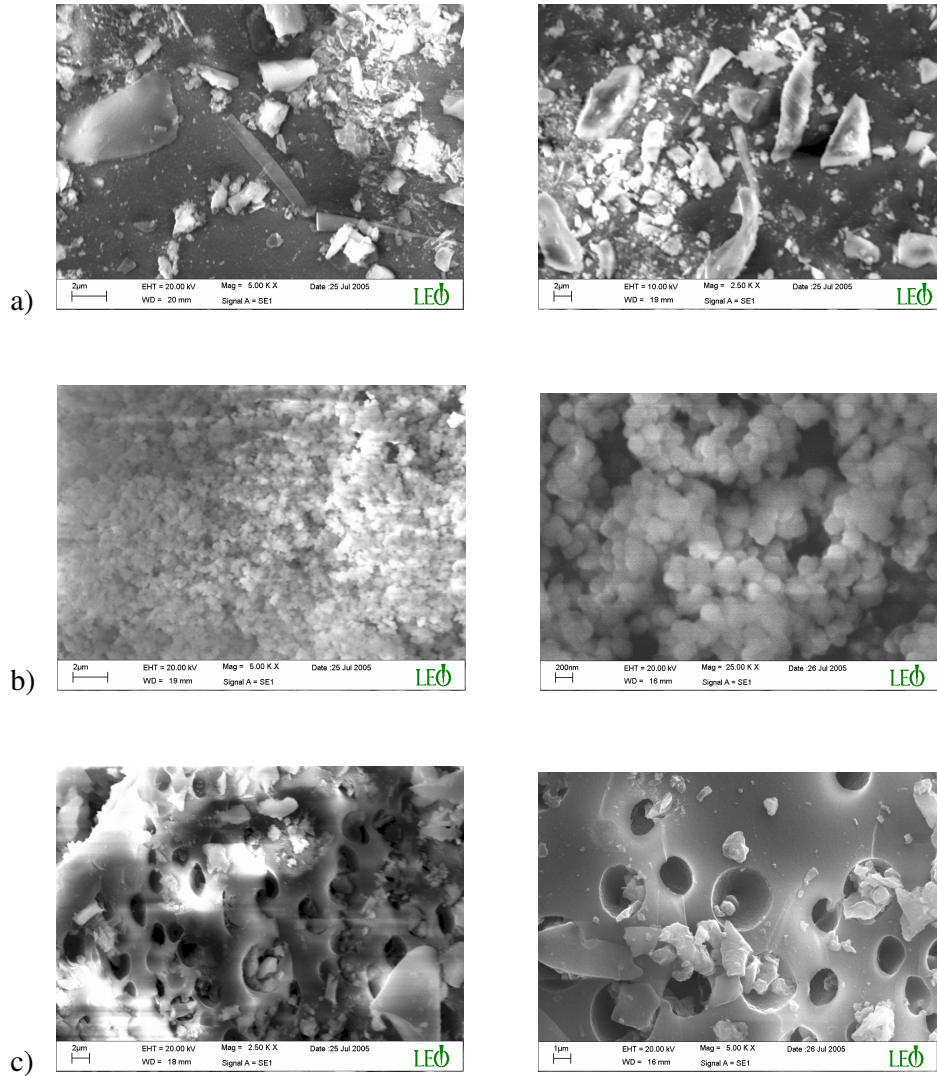
içerisinde 70°C ye ısıtıldı ve 6 saat süreyle karıştırma yapılarak polimerleşmenin tamamlanması sağlandı. Deney kaplanmamış CaCO<sub>3</sub> kullanılarak da tekrarlandı. Alkolle çöktürme yapılarak oluşan katı süzüldü, kurutuldu ve karakterizasyon için hazırlandı.

### 3. KARAKTERİZASYON - SONUÇLAR

#### 3.1. Silika Karakterizasyonu

##### SEM Sonuçları

Şekil 3.1'de elde edilen silikalara ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. Görüntüleme numunelerin karbon kaplanmasından sonra gerçekleştirilmiştir. (a)'daki görüntüler amorf silikaya, (b)'dekiler tübüler silikaya ve (c)'dekiler silika köpüğe ait görüntülerdir. Görüntülerde istenilen yapıların elde edildiği açıkça görülmektedir.



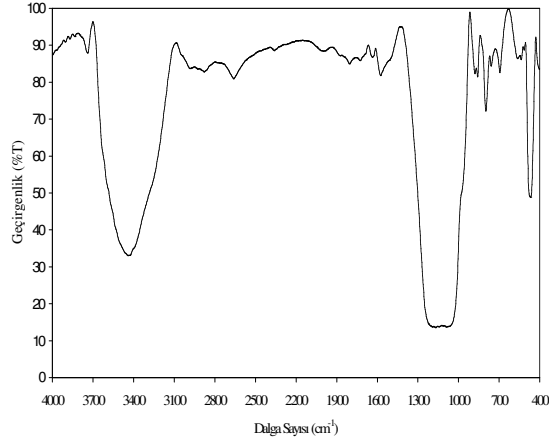
Şekil 3.1 a) Amorf b) tübüler ve c) köpük silikalara ait SEM görüntüleri.

## FT-IR Karakterizasyon

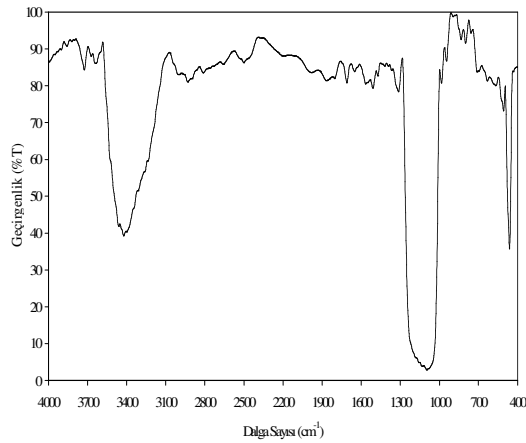
Tez kapsamında hazırlanan her iki silika, kullanılmadan önce FT-IR spektroskopisi ile karşılaştırmalı olarak karakterize edilmiştir.

Infrared bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Infrared ışımalarının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez fakat, atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak titreşme genliklerini artırır. Moleküllerde gerilme ve eğilme titreşimleri olarak iki tür titreşim hareketi görülmektedir (Şekil 3.3.).

Silika gibi tabakalı yapıda olan maddelere ait titreşim frekansının belirlenmesi ve uygun bir bağ kuvveti sabitinin elde edilmesi zordur. Bu amaçla bazı basit modeller yapılmıştır. Örneğin  $\text{SiO}_4$  tetrahedral yapısından kaynaklanan hareketler Şekil 3.2'de gösterildiği gibi tanımlanmıştır.

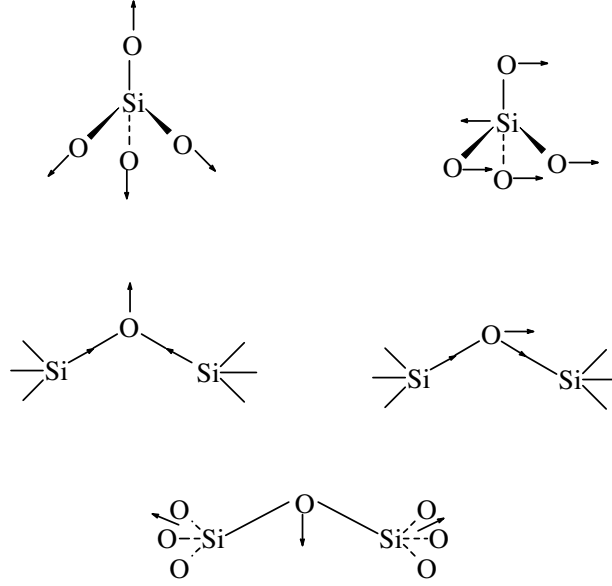


(a)



(b)

Şekil 3.2. Amorf silika (a) ve köpük silikanın (b) FT-IR spekturumları

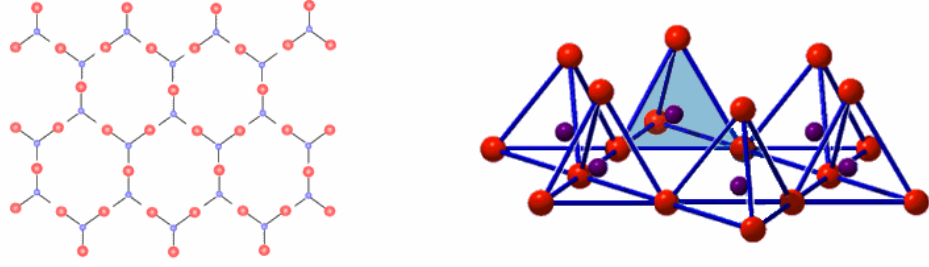


Şekil 3.3. Silikatların titreşimlerine ait basit şematik gösterim

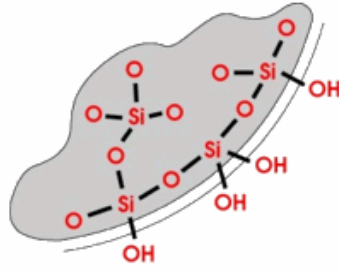
Tablo 3.1. Silikatlar için titreşim pik değerleri

Grup	Referans ( $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ )	Standart Silika ( $\nu$ $\text{cm}^{-1}$ )	Sodyum silikattan hazırlanan Silika( $\nu\text{cm}^{-1}$ )	Açıklama
Si-O	1169-1091	1192-1070	1187-1060	Gerilme titreşimleri
Si-O-Si	1200-1000	1192-1070	1187-1060	Asimetrik gerilme titreşimleri
	700-400	463	460	Simetrik gerilme titreşimleri
Si-OH	3690	3700	3705	Serbest OH gerilme titreşimleri
	3400-3200	3680-3286	3685-3280	Hidrojen bağlı OH gerilme titreşimleri
	950-810	974	-	OH eğilme titreşimleri

Tez kapsamında hazırlanan mezoporöz ve makroporöz tüm silikalar birbirlerine oldukça benzer ve absorpsiyon yaptığı bölgeler literatürlerde verilenlere oldukça yakındır. Bunun nedeni tüm silika yapılarının temel olarak Şekil 3.4’de görülen tetrahedron yapısından kaynaklanmaktadır. 3400-3600 civarında bulunan pik –OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu ise Şekil 3.5’ de açıkça görülmektedir.



Şekil 3.4. Silikanın yapısı



Şekil 3.5. Silika yapısında bulunan yüzey hidroksilleri

#### Termal Analiz Sonuçları

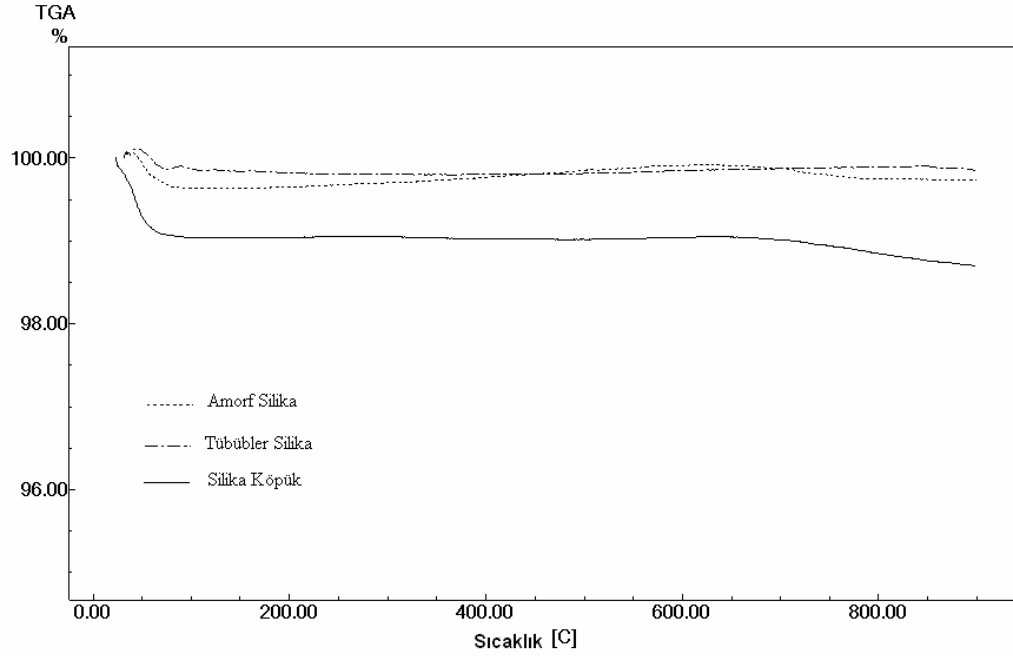
Termal analiz, bir örneğe ait fiziksel ve kimyasal özelliklerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik yöntemleri ifade eder. DTA, bir örnek ile inert bir referans maddesinin aynı koşullar altında ısıtılması sırasında, örnekteki ısı alışverişi nedeniyle örnek ile referans maddesi arasında meydana gelen sıcaklık farkını kaydeden bir tekniktir.

DTA ile yapılan analizlerde faz geçişi ve oksitlenme gibi olaylarda ekzotermik pikler elde edilirken erime ve yapıdan bir grubun uzaklaşması gibi olaylarda endotermik pikler elde edilmektedir.

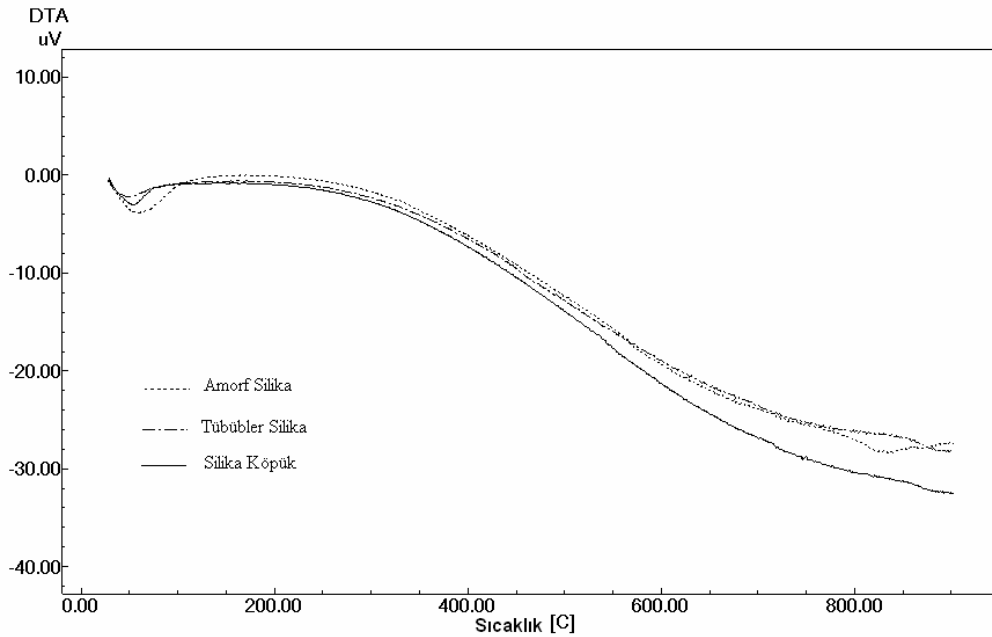
Şekil 3.6'da görülen DTA termogramlarında 200°C'den itibaren endotermik bir düşüş görülmektedir. Bu, yapıda bulunan suyun uzaklaşmaya başladığını ve 400°C'den itibaren de yüzeylerde bulunan hidroksil gruplarının kaybolduğu göstermektedir. Bu durum TGA analizlerinde bulunan %2'lik kütle kaybı ile desteklenmektedir (Şekil 3.7).

Elde edilen TGA ve DTA termogramları silikaların karakteristik yapısıyla uyumaktadır. Termogramlarda inceleme kolaylığı sağlaması açısından kütle kaybı

aralığı 95-100 olarak belirlenmiştir. Amorf silikada ve tübüler silikada kütle kaybı yaklaşık olarak % 1 kadardır. Silika köpükte ise kütle kaybı % 2 civarında belirlenmiştir. Amorf silikadaki bu kütle kaybının muhtemel nemden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.6. Elde edilen silikalara ait TGA termogramları.

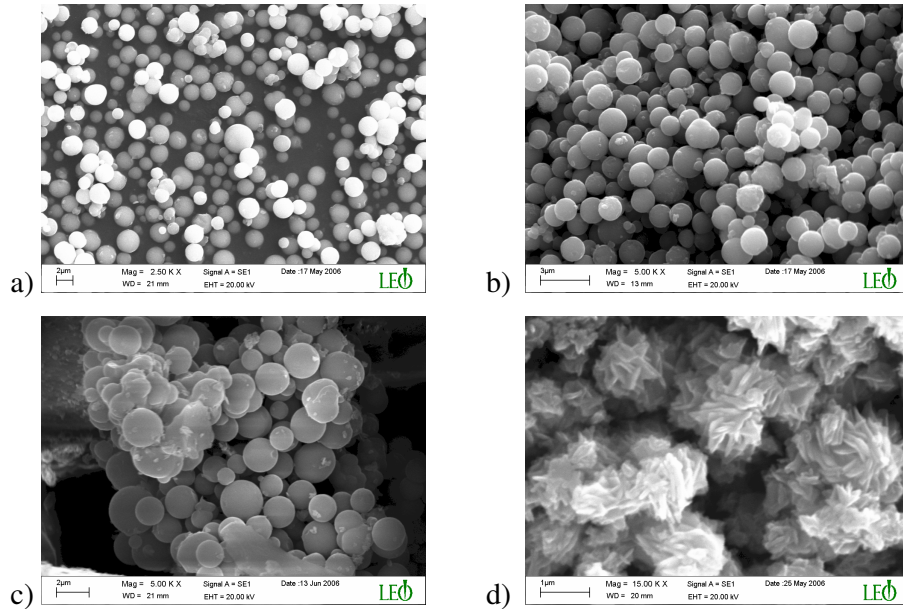


Şekil 3.7. Silikalara ait DTA termogramları.

### 3.2. TiO<sub>2</sub> Karakterizasyonu

#### SEM Sonuçları:

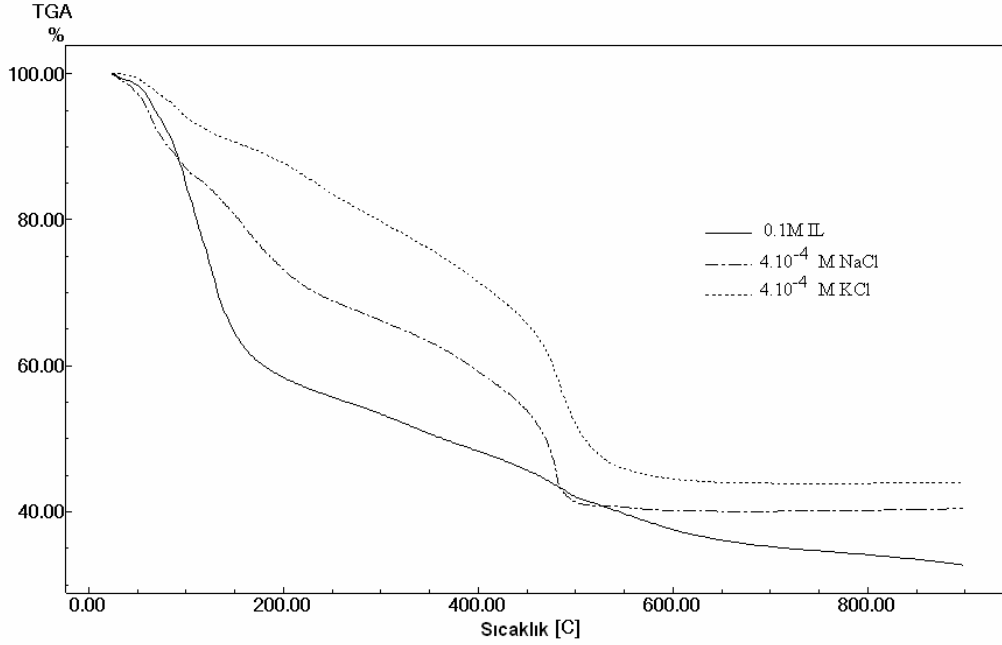
Şekil 3.8’de, elde edilen TiO<sub>2</sub> parçacıklarına ait SEM görüntüleri bulunmaktadır. (a) ortama 4.10<sup>-4</sup> M KCl eklenmesi ve (b) 4.10<sup>-4</sup> M NaCl eklenmesi ile elde edilmiş TiO<sub>2</sub> parçacıklarını göstermektedir. Parçacıklar dar bir boyut dağılımına sahiptir. Bu sonuçlar kolloidal sistemlerde zeta potansiyelinin değiştirilmesinin parçacık boyutunu etkilediğini doğrulamaktadır. Parçacık üzerindeki yükün değişmesi, diğer parçacıklar ile etkileşimlerini de değiştirmekte ve parçacıklar arasında çekme kuvvetleri yanında itme kuvvetlerinin de etkin hale gelmesine neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak da parçacıklar belli bir boyutun üzerine çıkamamaktadır. (c)’de titanyum tetraizopropoksit öncülünden başlanarak izopropil alkol içerisinde sentezlenen TiO<sub>2</sub> parçacıkları görülmektedir. TEOS kullanılarak elde edilen parçacıklar kadar düzenli bir yapı elde edilmiştir. Ancak TEOS kullanıldığı zaman gerçekleşen tepkimenin verimi daha yüksektir. (d) 0.1 M iyonik sıvı (IL) kullanılarak elde edilmiş parçacıkları göstermektedir. IL parçacık morfolojisini tamamen değiştirmiş ve parçacıklar küresellikten uzaklaşmıştır. Yapı tabakalar halinde yığılmalar şeklindedir. Burada parçacıkların yapısal oluşumlarını tamamlayamadığı ve bu nedenle de küresel değil yapraklar şeklinde oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 3.8. a) 4.10<sup>-4</sup> M KCl b) 4.10<sup>-4</sup> M NaCl C) Titanyum tetraizopropoksit öncülü ve izopropil alkol ve d) 0.1 M IL kullanılarak elde edilen TiO<sub>2</sub> parçacıklarına ait SEM görüntüleri

## Termal Analiz Sonuçlar

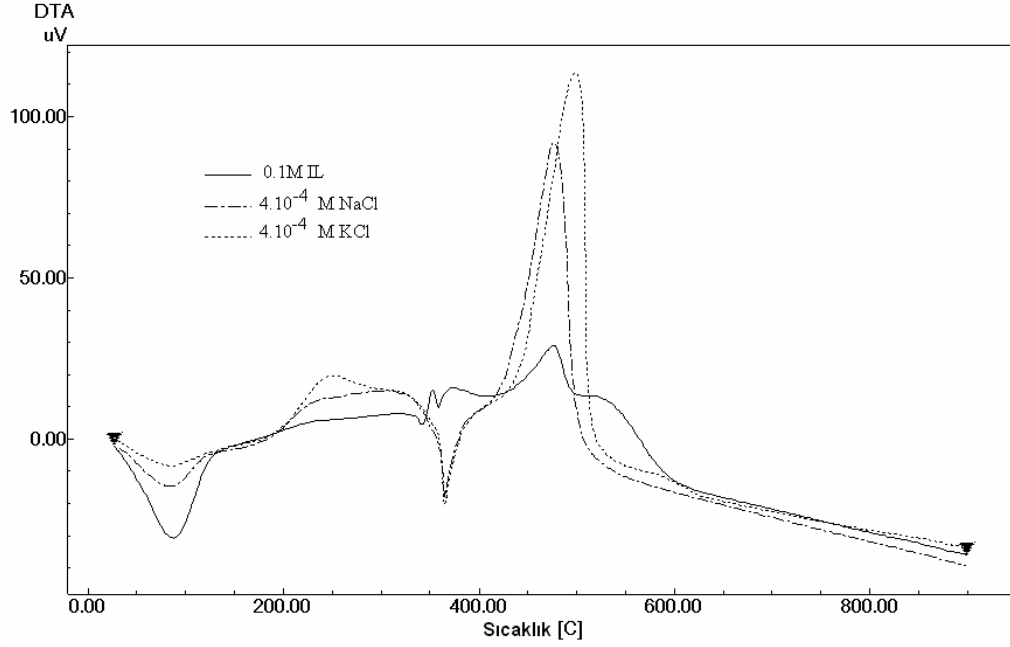
TGA termogramlarında tuzlar varlığında yapılan sentezler için 500°C'ye kadar yavaş bir düşme gözlenmektedir (Şekil 3.9). Buradaki kütle kaybı muhtemel organik safsızlıklardan kaynaklanmadır. 500°C'den sonra 900°C'ye kadar herhangi bir kütle kaybı söz konusu değildir. Bu durum 500°C'den sonra ortamda yalnızca TiO<sub>2</sub> parçacıkları kaldığını göstermektedir. IL ile yapılan sentezde ise yaklaşık 180°C'ye kadar hızlı bir düşme gözlenmiştir. Buradaki kütle kaybı ağ yapıyı tamamen gerçekleştirmemiş ve bu durum öncül olarak ortamda bulunan titanyum tetraetoksitten kaynaklandığı düşünülmüştür. 500°C'ye kadar gözlenen kütle kaybı ise ortamdaki organik safsızlıkların yanarak uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.9. TiO<sub>2</sub> örneklerine ait TGA termogramları.

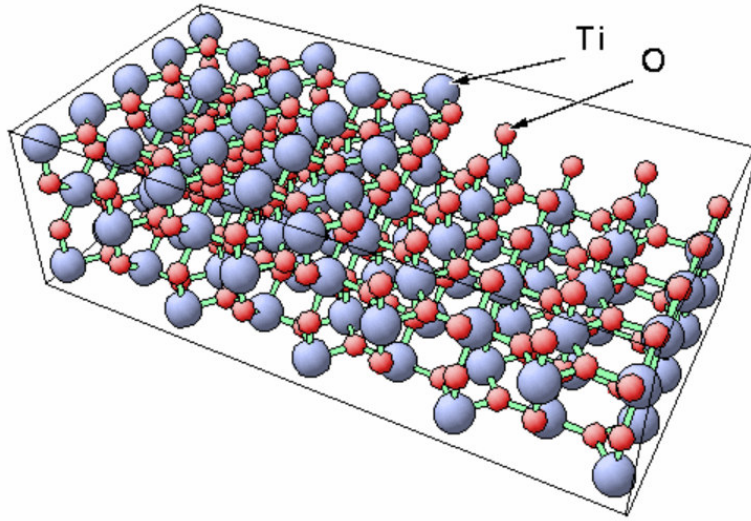
Şekil 3.10'da TiO<sub>2</sub> örneklerine ait DTA termogramları görülmektedir. DTA termogramları TGA termogramlarını doğrular niteliktedir. Termogramlarda 100°C civarında nemden kaynaklanan endotermik pikler görülmektedir. Termogramdaki ekzotermik pikler ise ortamdaki safsızlıkların yanmasından kaynaklanmaktadır.



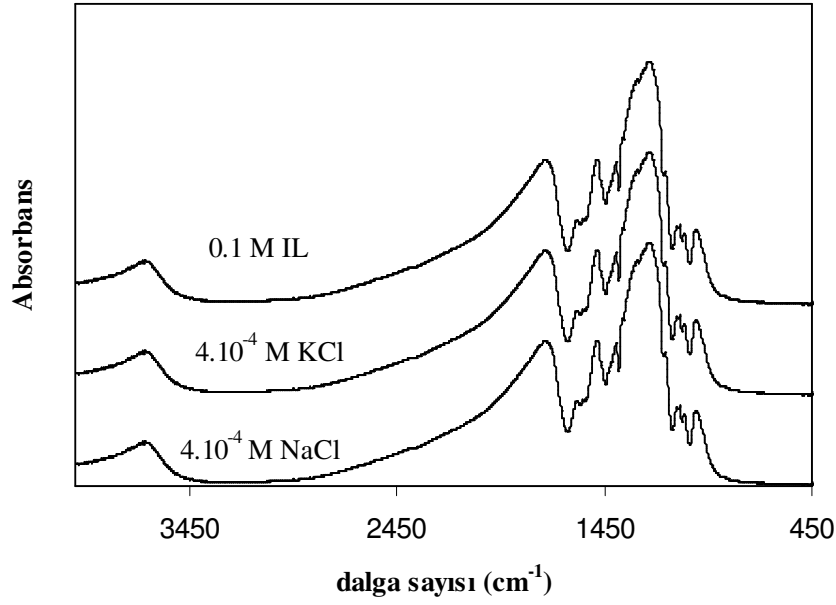


Şekil 3.10. TiO<sub>2</sub> örneklerine ait DTA termogramı

#### FT-IR Sonuçları



TiO<sub>2</sub> yapısı kristal örgü olarak SiO<sub>2</sub> yapısına benzemektedir. Buna bağlı olarak yapıda olan TiO<sub>2</sub>' ye ait bazı piklerde bulunmaktadır (Şekil 3.11). Yaklaşık 1623 cm<sup>-1</sup> civarında Ti-O piki görülür. Ayrıca TiO<sub>2</sub> yapısını gösteren ~1105 cm<sup>-1</sup>' de Ti-O- piki bulunmaktadır.

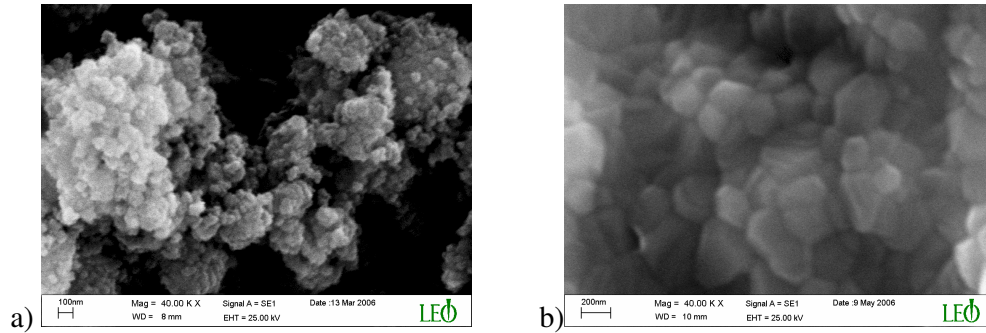


Şekil 3.11. TiO<sub>2</sub> bileşiğine ait FT-IR sonuçları.

### 3.3. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Karakterizasyonu

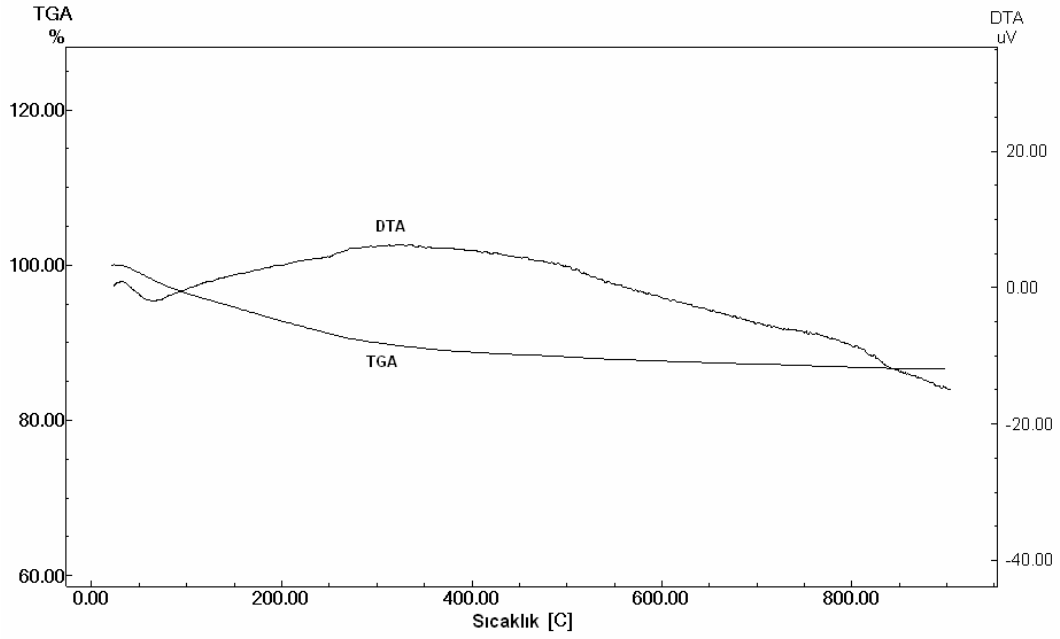
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> düşük elektriksel iletkenliği ve manyetik özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalarda tercih edilen bir bileşiktir. Manyetik metaller ve alaşımlardan farklı olarak radyo frekansında daha kullanışlıdır. Bu nedenle çeşitli dönüştürücülerde, indüktörlerde ve TV deflektör ünitelerinde kullanılmaktadır.

Şekil 3.12. polyol yöntemiyle sentezlenmiş NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarına ait SEM görüntülerini göstermektedir. (a) Isıl işlem uygulanmadan önce parçacıkların görüntüleri ve (b) 800°C'ye kadar kademeli ısıtma ile ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilen SEM görüntüleridir. Parçacık boyutu yaklaşık olarak 50 nm'dir.

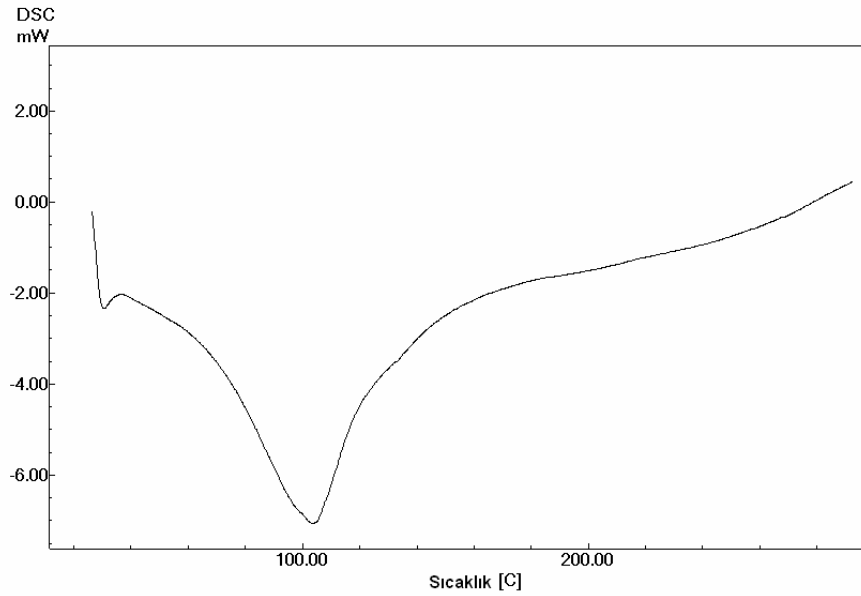


Şekil 3.12. a) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarının ve b) ısıl işleme tabi tutulmuş NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> parçacıklarının SEM görüntüleri.

## Termal Sonuçlar



Şekil 3.13. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiğinin TGA ve DTA termogramları

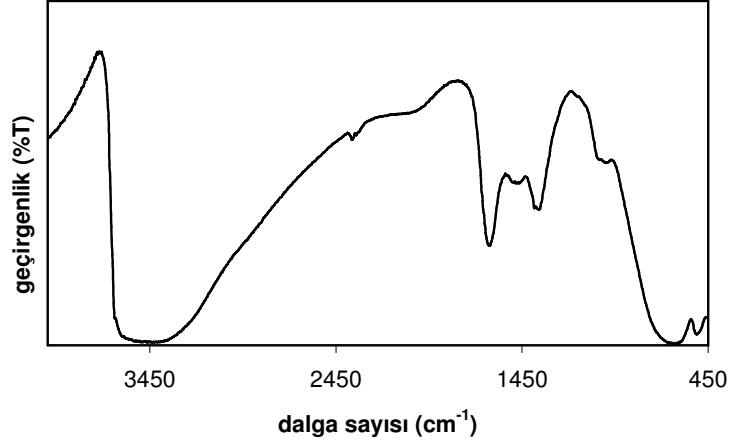


Şekil 3.14. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiğine ait DSC termogramları

Şekil 3.13 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiğinin TGA ve DTA termogramlarını göstermektedir. TGA eğrisindeki küçük düŐmenin muhtemel safsızlıklardan kaynaklandığı

düşünülmektedir. DTA eğrisi de bu sonucu doğrulamaktadır. Şekil 3.14’de  $\sim 105^{\circ}\text{C}$ ’de görülen  $T_g$  geçişi polimerik yapıyı ispatlamaktadır.

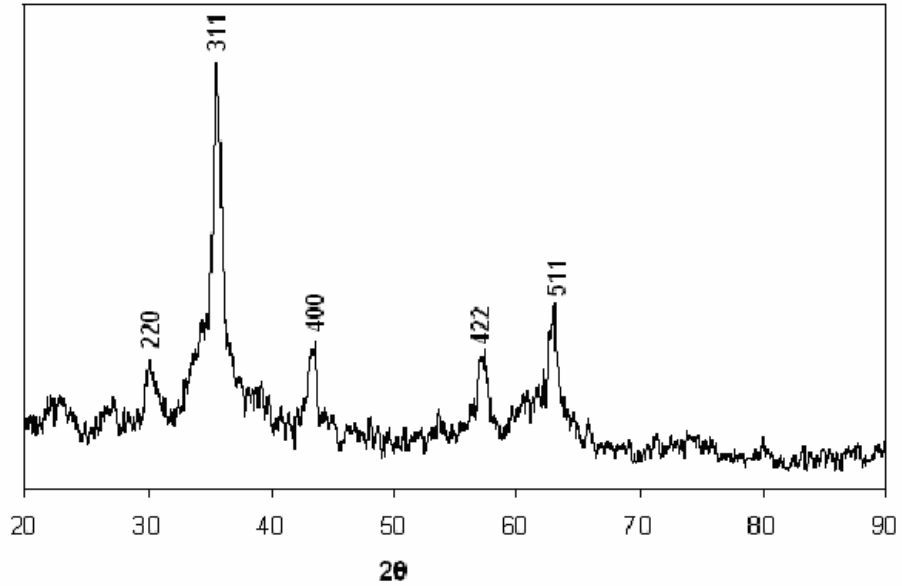
#### FT-IR Sonuçları



Şekil 3.15.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  bileşiğine ait FT-IR sonuçları

FT-IR spektrumunda görülen  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ’deki geniş pik nemden kaynaklanmaktadır.  $1486\text{ cm}^{-1}$ ’de Fe-O-Ni gerilme titreşimi,  $1263\text{ cm}^{-1}$ ’de Fe-O ve  $1121\text{ cm}^{-1}$ ’de Ni-O gerilme titreşimleri gözlenmektedir.

#### X-Ray Sonuçları



Şekil 3.16.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  bileşiğine ait X-Ray sonuçları

Şekil 3.16'daki X-Ray spektrumunda gözlenen 220, 311, 400, 422, 511 pikleri  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  yapısını doğrulamaktadır.

### 3.4. PMAs- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Kompozitinin Karakterizasyonu

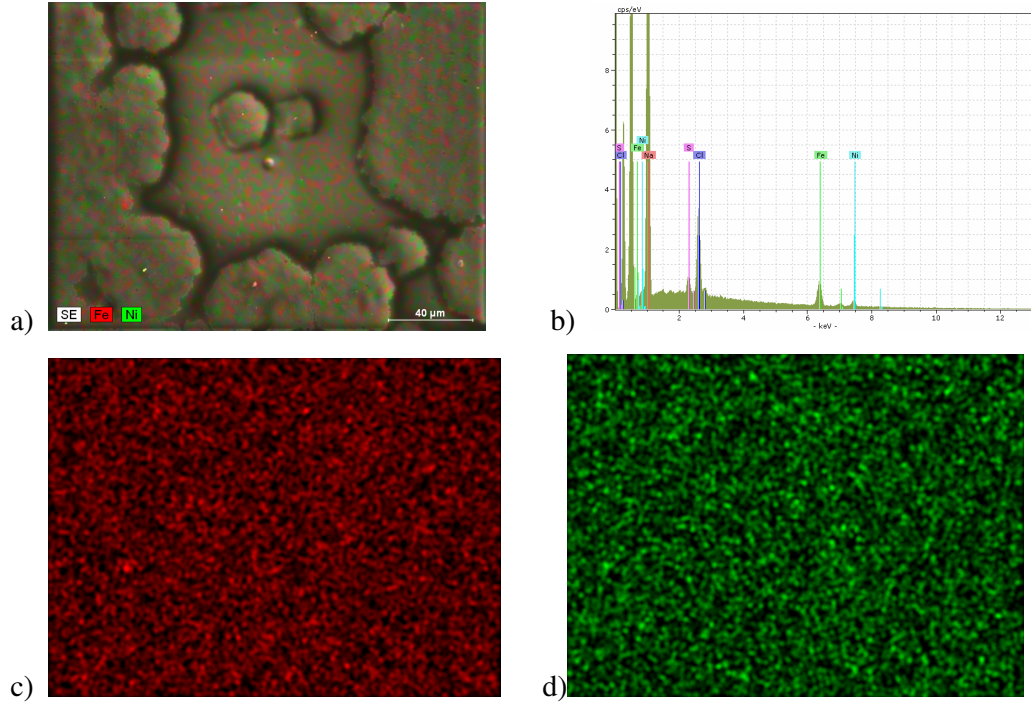
Kompozitlerde matris içerisinde dağıtılan maddenin homojen olarak dağıtılabilmesi elde edilecek kompozitin özellikleri açısından çok önemlidir. Eğer kompozit homojen dağılıma sahip değilse, farklı bölgelerinde farklı özellikler gösterir. Ayrıca hazırlanan kompozitin kararlılığı da kullanımı açısından önemlidir. Şekil 3.17 (a) kompozit elde edilmek üzere kullanılan PMAs ve  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ile oluşan PMAs- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  kompozitini göstermektedir. Elde edilen kompozit tamamen homojen yapıdadır. Şekil 3.17 (b) elde edilen kompozitin 1 hafta, 1 ay ve 8 ay bekletildikten sonraki fiziksel görünümüdür. Resimlerden de görüldüğü gibi elde edilen kolloid yapıda herhangi bir çökme gözlenmemektedir ve kolloid kararlıdır.



Şekil 3.17. a) PMAs,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ve PMAs- $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  görüntüleri b) 1 hafta, 1 ay ve 8 ay bekletildikten sonra kolloidlerin görünümü

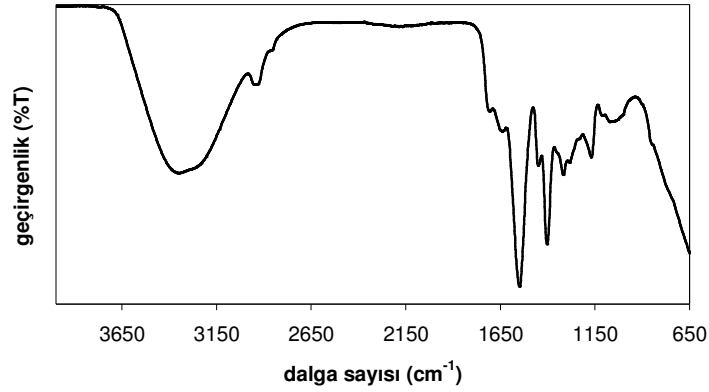
### EDX Sonuçları

Kolloid yapıdan film oluşturularak EDX analizi yapılmıştır. Analizden önce film karbon kaplanmıştır. Bütünü temsil etmesi bakımından EDX analizi film üzerinde  $40\mu\text{m}$ 'lik bir bölgede yapılmıştır. Şekil 3.18 (a) analizi yapılan film yüzeyinin SEM görüntüsü, (b) analizin yapıldığı bölgedeki demir ve nikel yüzdeleri veren grafiği göstermektedir. Elde edilen sonuçlar bileşiğin stokiyometrisi ile uyum göstermektedir. (c) film tabakasındaki demir iyonları dağılımını ve (d) nikel iyonları dağılımını göstermektedir. Görüntüler film içerisinde bileşiğin tamamen homojen olarak dağıldığını göstermektedir.



Şekil 3.18. PMA5-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filmine ait EDX sonuçları. a) Analizi yapılan filmin SEM görüntüsü, b) Filme ait EDX grafiği, c) Filmdeki demir ve d) nikel iyonları dağılımı.

#### FT-IR Sonuçları

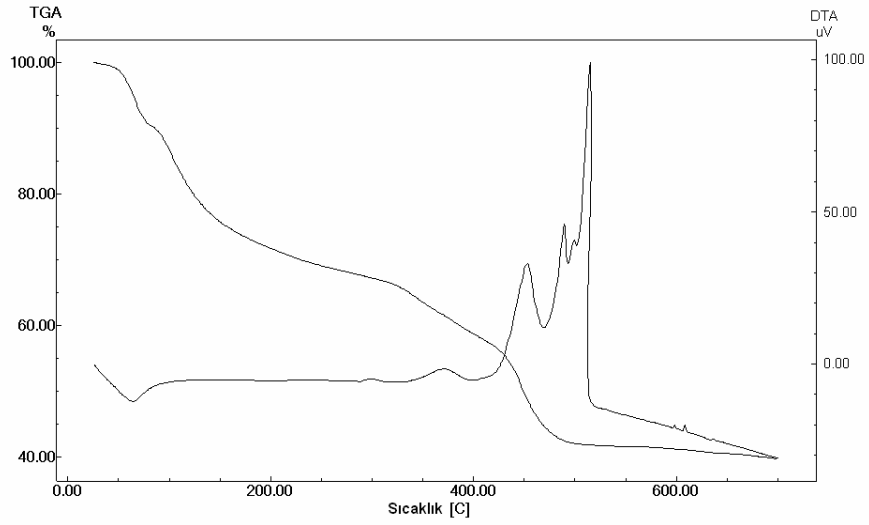


Şekil 3.19. PMA5-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filmine ait FT-IR sonuçları

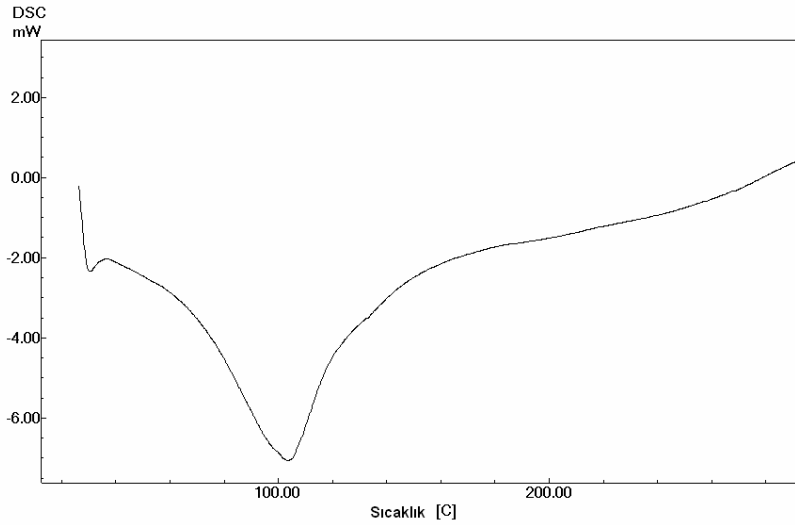
Şekil 3.19'da  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 'de -CH gerilme titreşimine,  $1400 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik -CH-CH gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir.  $1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de karboksil grubu piki ve  $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise metil grubu piki gözlenmektedir.

## Termal Sonuçlar

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$  bileŒiđi için termal analiz dataları incelendiği zaman toplam 5 kütle kaybı yaklaŒık % 15dir. Sentezlenen bileŒiđe ait bu kütle kayıplarının büyük çoğunluğu nemden kaynaklanmaktadır ve bu dŒŒ DTA ve DSC dataları ile uyumludur (Œekil 3.10-21). BileŒiđin DTA termogramları incelendiğinde ise nem pikinden farklı olarak c endotermik pik bulunmaktadır. polimer içerisine  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  yayıldığında ise bu kütle kaybı yaklaŒık olarak % 60 olmaktadır. Bu farkın nedeni yapıda bulunan organik gruplardan kaynaklı olup bu bir polimer yapısını ispatlamaktadır.



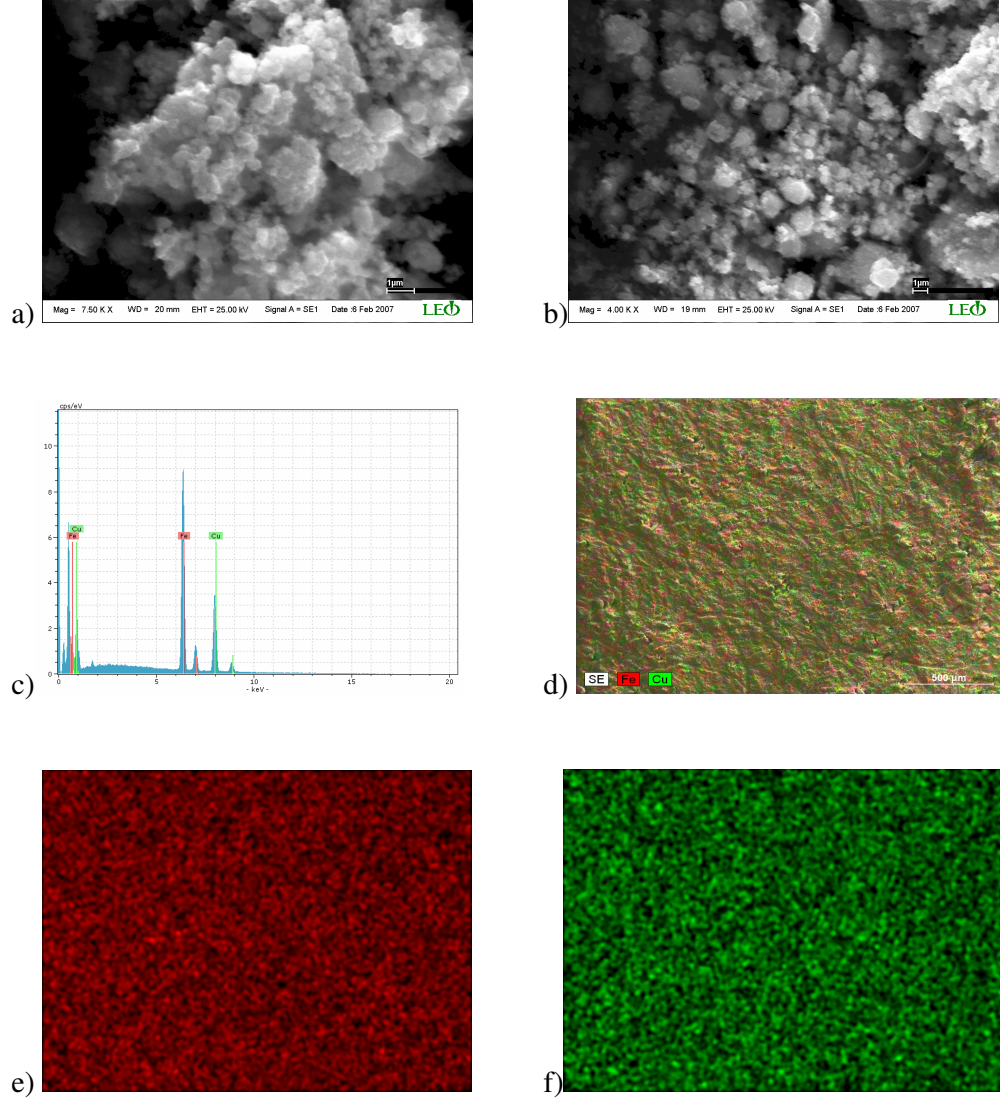
Œekil 3.20. PMA-s-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filmine ait TGA ve DTA termogramları



Œekil 3.21. PMA-s-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> filmine ait DSC termogramları

### 3.5. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Karakterizasyonu

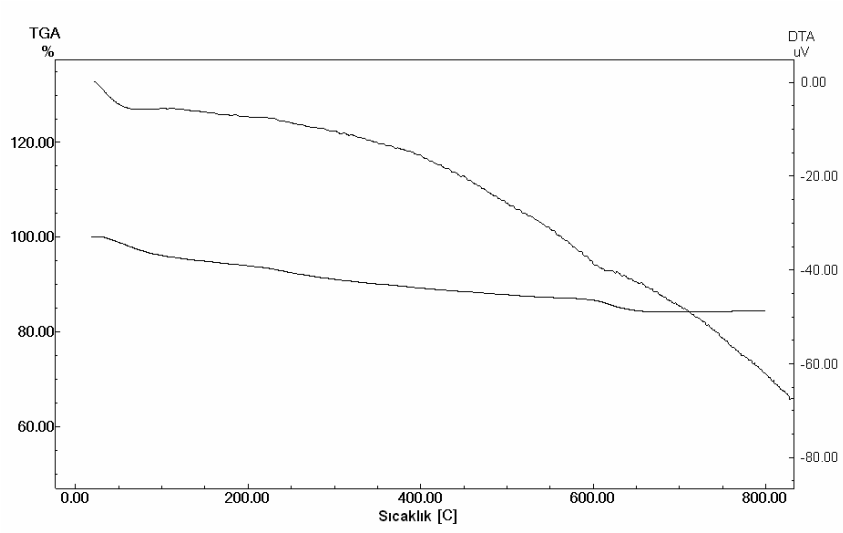
#### SEM ve EDX Sonuçları



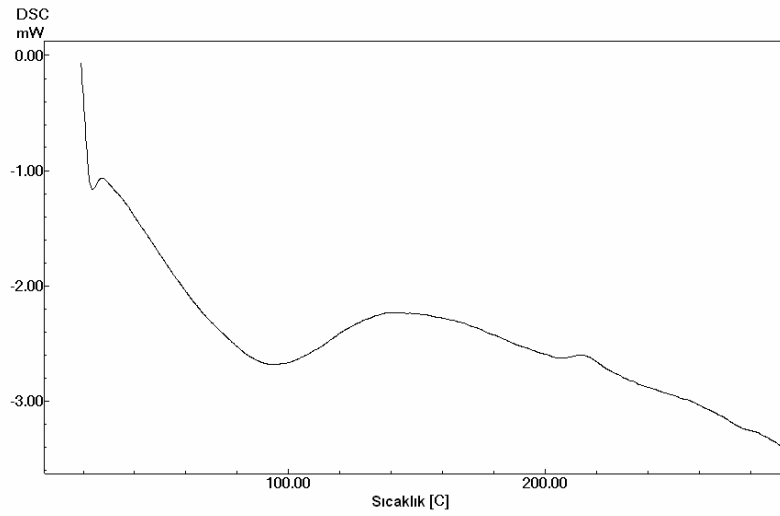
Şekil 3.22. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e ait SEM (a,b) ve EDX sonuçları c) bileşikteki bakır ve demir iyonlarının yüzdeleri, d) EDX analizi yapılacak numunenin SEM görüntüsü, e) bileşikteki demir iyonu dağılımı, f) bileşikteki bakır iyonu dağılımı.



## Termal Sonuçlar



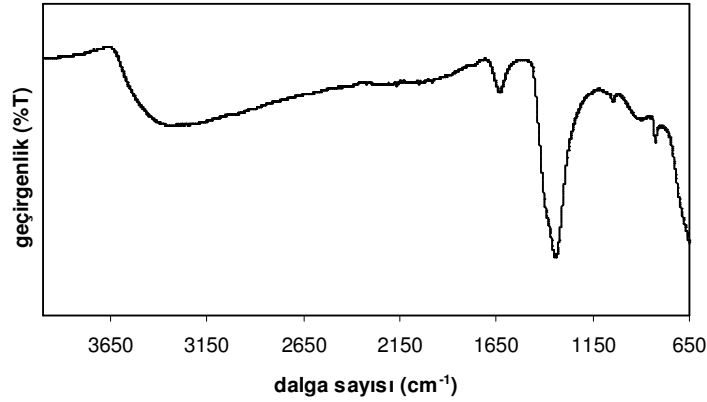
Şekil 3.23. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileŐiŐine ait TGA ve DTA termogramları



Şekil 3.24. CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileŐiŐine ait DSC grafiŐi.

Şekil 3.23 ve 3.24’de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileŐiŐine ait TGA, DTA ve DSC termogramları görülmektedir. TGA eŐrisinde 600°C’ye kadar gözlenen kütle kaybının muhtemel safsızlıklardan kaynaklandıŐı düşünülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra herhangi bir kütle kaybı gözlenmemektedir.

## FT-IR Sonuçları

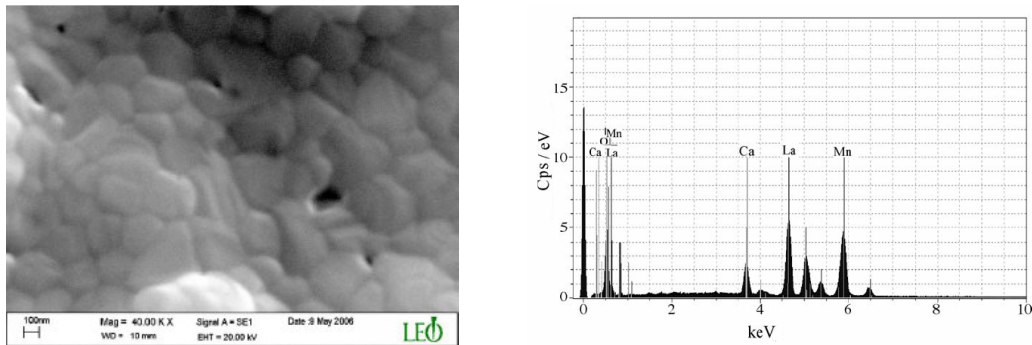


Şekil 3.25.  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  bileşiğine ait FT-IR spektrumu

$\text{CuFe}_2\text{O}_4$  bileşiği literatürde sık istiflenmiş kübik sistem olarak açıklanmaktadır. Yalnız bu sistemin kurulabilmesi için birinde  $\text{Cu}^{+2}$  ve diğerinde  $\text{Fe}^{+2}$  merkez atomları bulunan bulunan iki farklı kristal sistemine ihtiyaç vardır. Bu kristal sistemleri tetrahedral ve oktahedral oksijen koordinasyonu içermektedir. Bu yapıya bağlı olarak Cu-O ve Fe-O bağları bulunmaktadır ve infrared spektrumu incelendiğinde 1200 ve 650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında iki farklı soğurma titreşimi bulunmaktadır. Ayrıca yüzey hidroksillerinden kaynaklı olarak 3200  $\text{cm}^{-1}$ ' de geniş bir gerilme bandı bulunmaktadır.

## 3.6 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ Karakterizasyonu

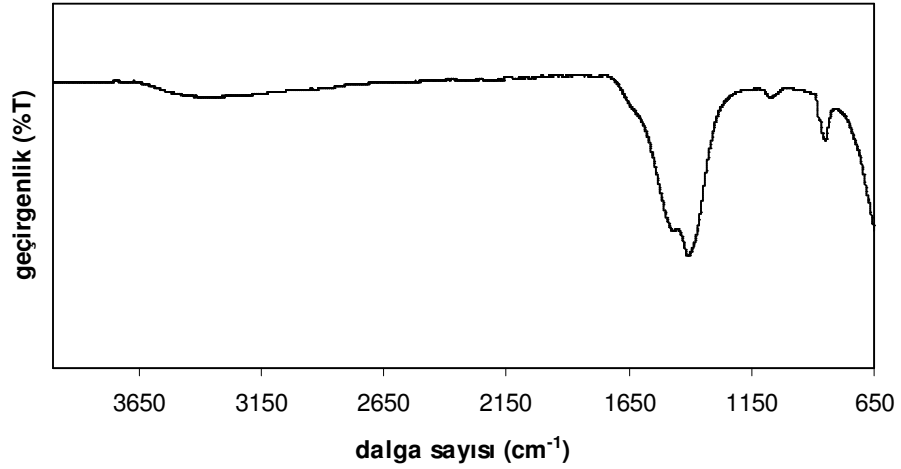
### SEM ve EDX Sonuçları



Şekil 3.26.  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  bileşiğine ait SEM görüntüsü ve EDX analizi sonucu

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  bileşimine ait EDX görüntüsü incelendiği zaman Ca, La ve Mn'a ait pikler açıkça görülmektedir. Ayrıca La ve Ca arasındaki relatif oranları 0.67 La, 0.33 Ca olarak görülmektedir. Bu da bize yapının elde edildiğini göstermektedir.

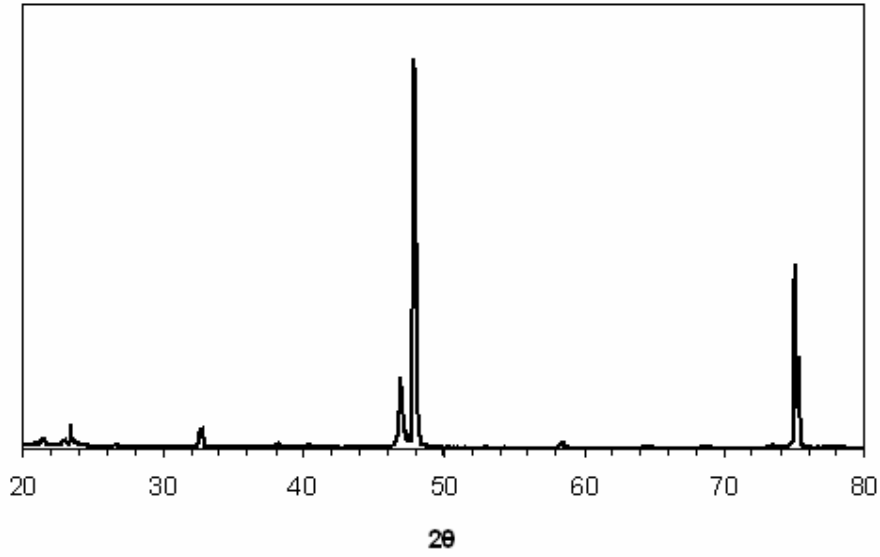
#### FT-IR Sonucu



Şekil 3.27.  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  bileşimine ait FT-IR sonuçları.

Şekil 3.27'deki FT-IR spektrumunda ~1100 cm<sup>-1</sup>'de Mn-O gerilme titreşimi, ~1100 cm<sup>-1</sup>'de La-O gerilme titreşimi ve ~1400 cm<sup>-1</sup>'de Ca-O gerilme titreşimleri gözlenmektedir.

## X-Ray Sonucu

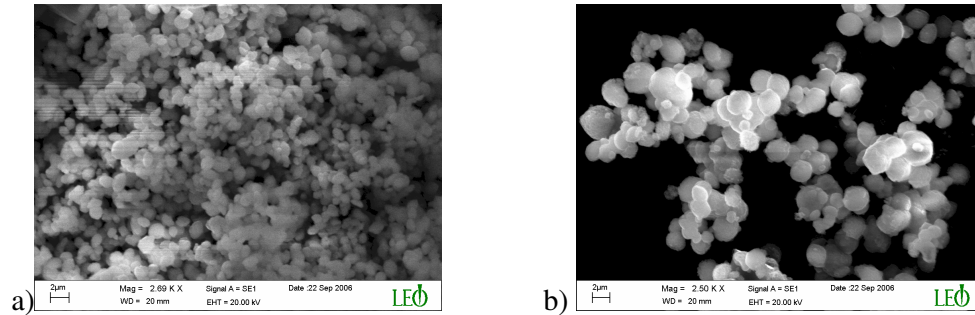


Şekil 3.28.  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  bileşiğine ait X-Ray sonuçları.

$\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  bileşiğine ait X-Ray sonuçları incelendiğinde tek faz görülmektedir. Bu da perovskit yapının oluştuğunu bize göstermektedir.

## 3.7. $\text{CaCO}_3$ Karakterizasyonu

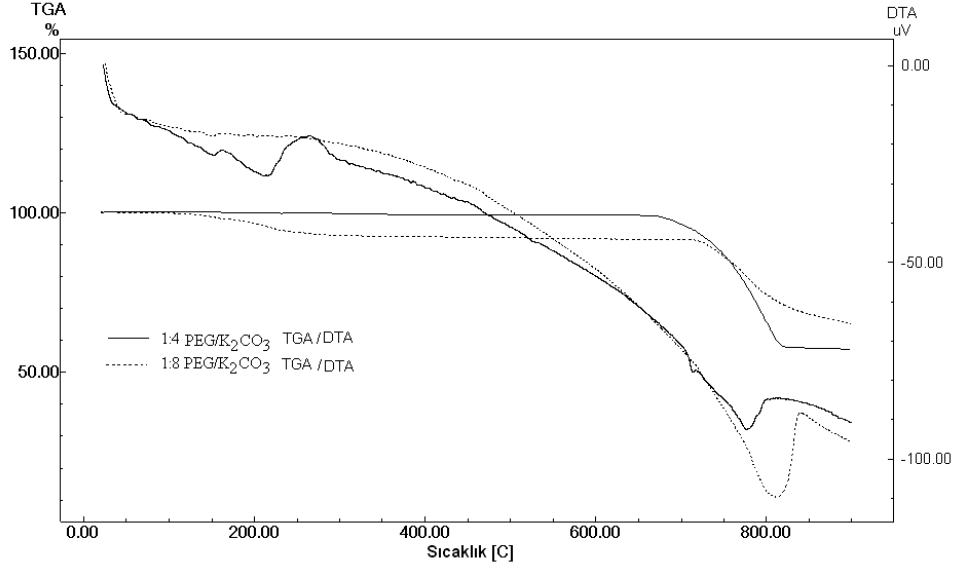
### SEM Görüntüleri



Şekil 3.29.  $\text{CaCO}_3$  örneklerine ait SEM görüntüleri.

Şekil 3.29 a'da görülen parçacıklar 1:4 ve b'de görülen parçacıklar 1:8 oranında PEG: $\text{K}_2\text{CO}_3$  kullanıldığı zaman elde edilen  $\text{CaCO}_3$  parçacıklarıdır.

## Termal Analiz Sonuçları

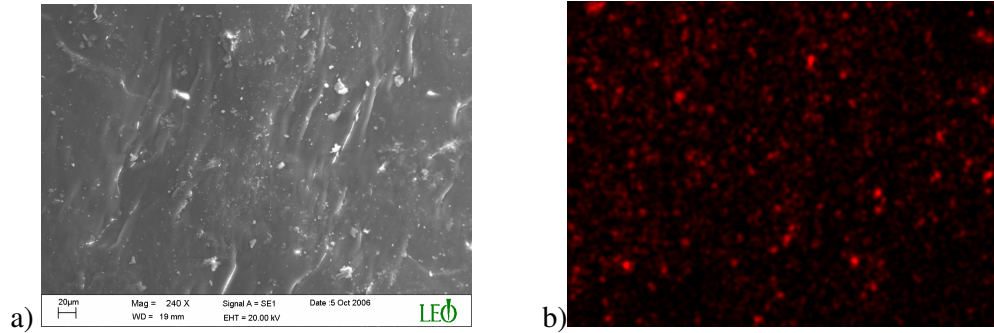


Şekil 3.30.  $\text{CaCO}_3$  örneklerine ait TGA ve DTA sonuçları.

$\text{CaCO}_3$  örneklerine ait TGA sonuçlarında yaklaşık  $700^\circ\text{C}$  civarında, yapıdan  $\text{CO}_2$ ' in uzaklaşmasına ait kütle düşüşü görülmektedir. DTA termogramlarında da benzer şekilde,  $\text{CO}_2$  eliminasyonu, ekzotermik bir pik olarak  $700\text{-}825^\circ\text{C}$  arasında görülmektedir.

## 3.8. PMMA- $\text{CaCO}_3$ Kompozitinin Karakterizasyonu

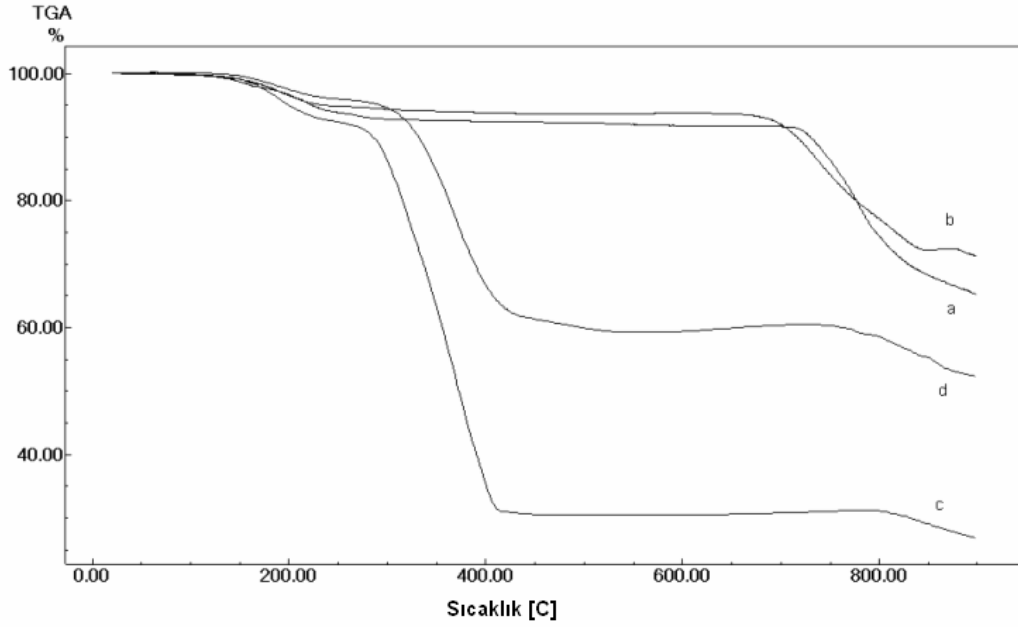
### SEM ve EDX Sonuçları



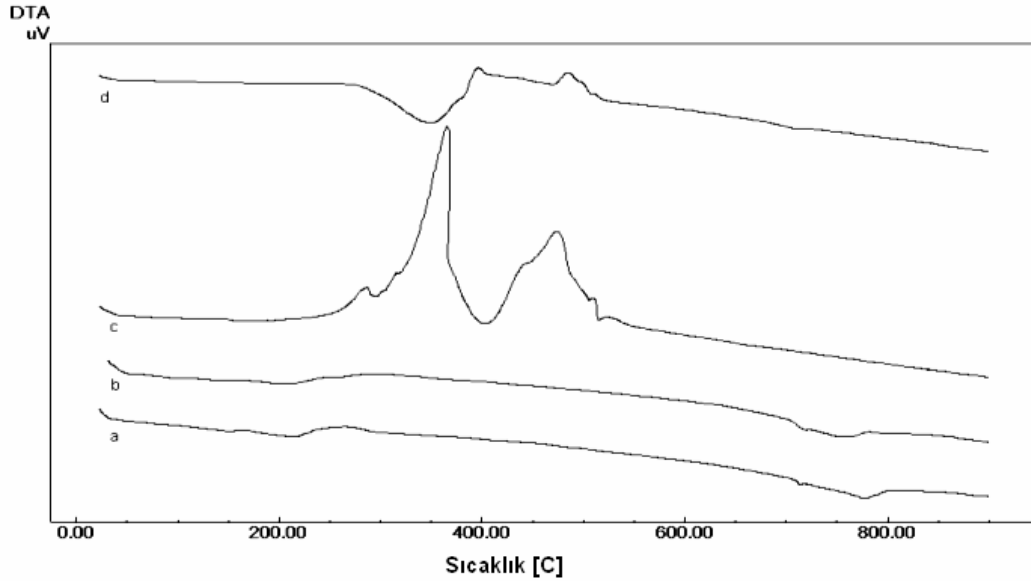
Şekil 3.31. PMMA- $\text{CaCO}_3$  filmine ait SEM (a) ve EDX (b) görüntüleri.

Şekil 3.31 b’de görülen kırmızı noktalar polimerik film içerisinde dağıtılmış olan  $\text{CaCO}_3$  parçacıklarını göstermektedir. Bu görüntüden film içerisindeki  $\text{CaCO}_3$  dağılımının homojene yakın olduğu söylenebilir.

#### Termal Analiz Sonuçları

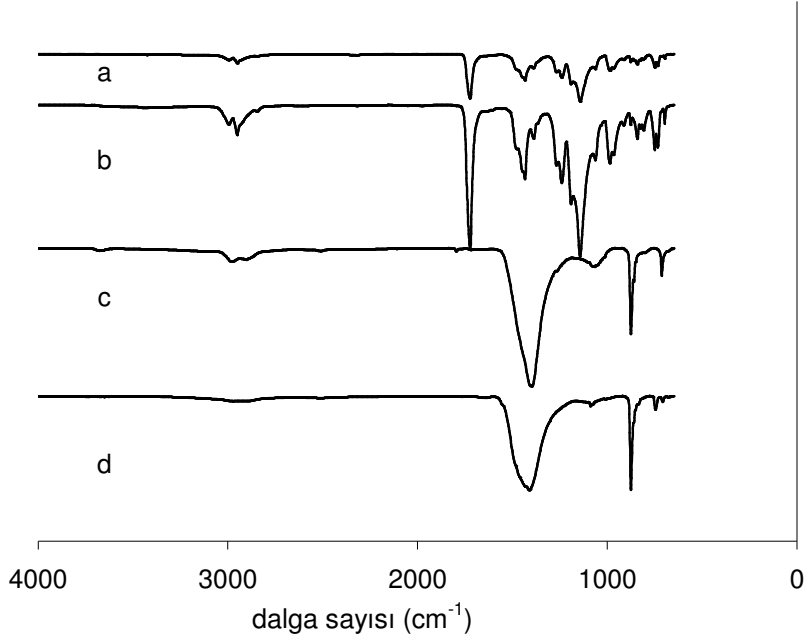


Şekil 3.32. TGA sonuçları, a)  $\text{CaCO}_3$  b) Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  c) Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA d)  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA.



Şekil 3.33. DTA sonuçları, a)  $\text{CaCO}_3$  b) Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  c) Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA d)  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA.

## FT-IR Sonuçları

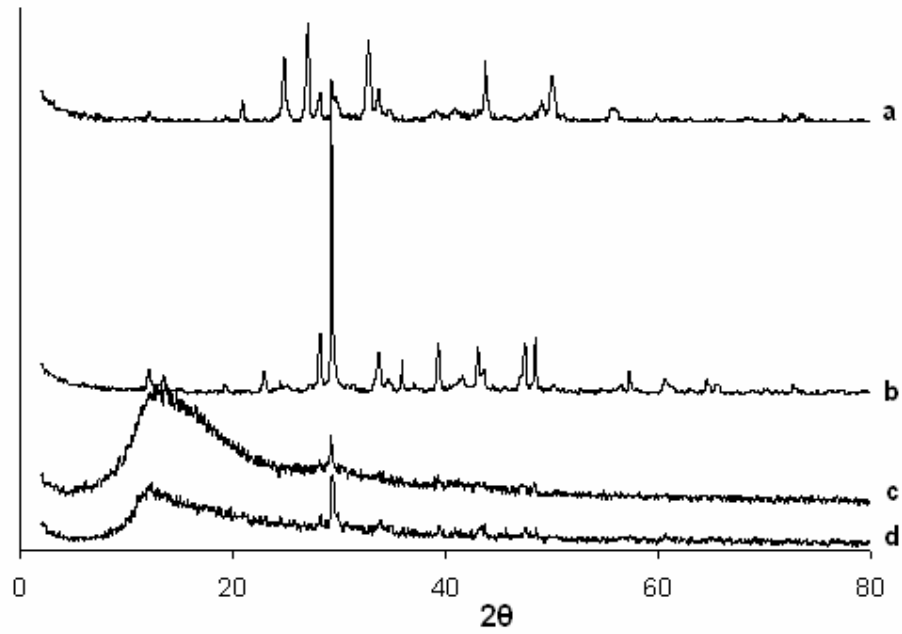


Şekil 3.34. FT-IR sonuçları a) CaCO<sub>3</sub> b) Kaplanmış CaCO<sub>3</sub> c) Kaplanmış CaCO<sub>3</sub> katkılı PMMA d) CaCO<sub>3</sub> katkılı PMMA.

Şekil 3.33. de CaCO<sub>3</sub> , Kaplanmış CaCO<sub>3</sub>, Kaplanmış CaCO<sub>3</sub> katkılı PMMA ve CaCO<sub>3</sub> katkılı PMMA' a ait FT-IR sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiği zaman Şekil 3.33. (d) de modifiye edilmemiş CaCO<sub>3</sub> katkılı PMMA'a ait spektrum ile Şekil 3.33. (c) deki yüzeyi MPTMS ile modifiye CaCO<sub>3</sub>' e ait spektrum incelendiğinde yüzeye bağlanan organik yapının yaklaşık 2900-3000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında gerilme titreşimlerini görmekteyiz. PMMA ile işlem gördüğü zaman ise PMMA yapısına ait pikler görülmektedir. Bu piklerde 1800 cm<sup>-1</sup> de C=O gerilme titreşimi ve 800 cm<sup>-1</sup> de CH<sub>2</sub> gerilme titreşimi açıkça görülmektedir. Ancak Şekil 3.33 (a)' da modifiye olmamış CaCO<sub>3</sub>' a PMMA işlemi uygulandığı zaman ise görülen bu soğurma bantları daha basık, geçirgenliği düşüktür. Ayrıca CaCO<sub>3</sub>'ün kendine has olan 1300 cm<sup>-1</sup> deki geniş Ca-O bantı karbonil gerilme titreşim pikine eşit geçirgenlikindedir. Bu sonuçlar DTA ve TGA spektrumları ile uyum içindedir. TGA termogramları incelendiğinde Şekil 3.32. (a)' da saf CaCO<sub>3</sub> termogramı ile modifiye (MPTMS kaplanmış) CaCO<sub>3</sub> arasında yaklaşık % 8' lik bir fark bulunmaktadır. Bu yüzeye bağlanan organik grupların termal bozunmasından kaynaklanmaktadır. Polimer ile işlem görmüş olan CaCO<sub>3</sub> malzemelerinde ise daha fazla kütle kaybı bulunmaktadır. 300°C' de başlayan bu kütle düşüşünün nedeni ise PMMA yapısında bulunan organik grupların bozulmasıdır. Şekil

3.32 (c)' de verilen PMMA katkılı kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  bileşiminde PMMA katkılı  $\text{CaCO}_3$ ' ya göre % 30 daha fazla kütle kaybı bulunmaktadır. Bu sonuç bize yüzey modifikasyonunun önemini açıkça göstermektedir. Bu sonuca DTA termogramları ile de ulaşılabilir. PMMA katkılı kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  bileşiminde PMMA yapısına bağlı olarak iki termal bozulma piki görülmektedir. Bu pikler yüzey modifiye olmamış  $\text{CaCO}_3$ 'a katkılı PMMA' a ait DTA termogramında daha az belirgindir. Yani yüzeye polimerin bağlanması daha az olmuştur.

#### X-Ray Sonuçları



Şekil 3.35. X-Ray sonuçları a)  $\text{CaCO}_3$  b) Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  c) Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA d)  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA

Şekil 3.34. de  $\text{CaCO}_3$  , Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$ , Kaplanmış  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA ve  $\text{CaCO}_3$  katkılı PMMA' a ait X-ray kırınım spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar  $\text{CaCO}_3$  kristal yapısı gösterirken, PMMA ile işlenmiş olan  $\text{CaCO}_3$ ' lerde bu yapı amorf bir görünüm almıştır. Bu amorf karakter yapıda daimi bir polimer yapısını doğal olarak da organik-anorganik hibrit materyal oluşumunu ispatlamaktadır.



#### 4. DEĞERLENDİRME VE ÖNGÖRÜLER

Bu çalışma 105T386 nolu Tübitak projesi ve 2007/36 nolu BAP projesi tarafından desteklenmiştir. Çalışmanın amacına uygun olarak çeşitli kimyasal sentez yöntemleri denenmiş ve bu yöntemlerle kararlı metal oksit solleri elde edilmiştir. Birçok yöntem denenmiş olmasına rağmen, uygulanan yöntemler arasında polyol yöntemi; uygulama kolaylığı, deney koşullarının ılımlı olması, elde edilen ürünün saf olarak rahatlıkla tepkime ortamından alınabilmesi gibi nedenlerle en kullanışlı yöntemdir. Bu çalışmada ayrıca, elektronik ve optik sistemlerde yaygın olarak kullanılan nikel ve bakır ferritler de nano boyutta sentezlenmiştir. Manyetik özellik gösteren bu parçacıklar aynı zamanda hastalık tanı ve tedavisinde de kullanılmaktadır. Manyetik parçacıkların bir başka önemli özelliği de radar absorplayıcı sistemlerde kullanılmalarıdır. Çalışmanın devamı olarak ileride bu parçacıklarla poliimit ve poliamit hibrit, nanokompozit malzemelerin hazırlanması ve bu malzemelerin kaplama amaçlı olarak kullanılması düşünülmektedir. Ayrıca parçacık yüzeylerinin modifikasyonu sağlanarak direkt polimerizasyon sağlanacak ve böylece parçacığın polimerik matris içerisinde homojen olarak dağıtılması da sağlanmış olacaktır. Böylelikle özellikle radar absorplayıcı kaplamaların geliştirilmesinde önemli bir gelişme sağlanacağı düşünülmektedir.

Proje kapsamında LEM sistemler kullanılarak kalsiyum karbonat ve çinko borat sentezlerinin ön denemeleri de yapılmıştır. Bu çalışmalar kullanılan yüzey aktif maddenin değiştirilmesi ile tekrarlanacak ve daha verimli hale getirilecektir.

## KAYNAKLAR

- [1] S.K. Sahoo, S. Parveen, J.J. Panda, *The present and future of nanotechnology in human health care*, **Nanomedicine**, 3, (2007) 20-31
- [2] <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>
- [3] S. I. Stupp vd., *Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative, National*, National Academy Press, Washington D.C. 2002, 5.
- [4] <http://www.fotuva.org/online/frameLoad.htm?/online/nanotechnology.htm>
- [5] <http://www.foresight.org/nano/history.html>
- [6] M. Davis, D. Allemang, R. Coyne, *Evaluation and Market Report*, TopQuadrant, Inc., 2004
- [7] Günter Schmid, *Nanoparticles: From Teory to Application*, Wiley, Weinheim 2004, 7-20
- [8] P. Knauth, *Nanostructured Materials, Selected Synthesis Methods, Properties and Applications*, Kluwer Academic Publishers, 2002, 43-54
- [9] M. Daenen, R.D. de Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, M.A.J. Veld, *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*, Eindhoven University of Technology, 2003, 4-15
- [10] M. J. O'Connell, *Carbon Nanotubes, Properties and Applications*, Taylor & Francis Group, 2006, 1-50
- [11] M. Ishigami, S. Aloni, and A. Zettl; Properties of Boron Nitride Nanotubes, Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques, 12th International Conference, 2003
- [12] M. S. Islam, Semiconductor nanowires for nano-scale electronics, photonics and sensor, ODTÜ Güz Okulu, 16-20 Ekim 2006
- [13] A. Umar, B. K. Kim, Ju-Jin Kim and Y. B. Hahn, *Optical and electrical properties of ZnO nanowires grown on aluminium foil by non-catalytic thermal evaporation*, **Nanotechnology**, 18 (2007) 175606-175613
- [14] G. B. Sergeev, *Nanochemistry*, Elsevier, 2006, p. 157-173
- [15] A. P. Alivisatos, *Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals*, **J. Phys. Chem.** 100:12 (1996) 13226-13239

- [16] F. Giacalone, N. Martin, *Fullerene Polymers: Synthesis and Properties*, **Chemical Reviews**, 106:12 (2006), 5136-5190.
- [17] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, and G. Maret, *Synthesis and Characterization of Porous and Nonporous Monodisperse Colloidal TiO<sub>2</sub> Particles*, **Chem. Mater.**, 16:1 (2004) 6-11
- [18] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application*, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 46 (2007) 1222 – 1244
- [19] C. N. R. Rao, G.U. Kulkarni, P. J. Thomas, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, Springer, New York, 2007, 1-23
- [20] R. E. Cable, R. E. Schaak, *Low-Temperature Solution Synthesis of Nanocrystalline Binary Intermetallic Compounds Using the Polyol Process*, **Chem. Mater.** 17 (2005) 6835-6841
- [21] C. Y. Lu, M. Y. Wey, L. I. Chen, *Application of polyol process to prepare AC-supported nanocatalyst for VOC oxidation*, **Applied Catalysis A**, 325 (2007) 163–174
- [22] E. I. Santiago, L. C. Varanda, H. M. Villullas, *Carbon-Supported Pt-Co Catalysts Prepared by a Modified Polyol Process as Cathodes for PEM Fuel Cells*, **J. Phy. Chem. C**, 111 (2007) 3146-3151
- [23] Y. Lee, D. Kim, S. Shin, S. Oh, *Preparation of Au colloids by polyol process using NaHCO<sub>3</sub> as a buffering agent*, **Materials Chemistry and Physics**, 100 (2006) 85–91
- [24] M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, M. Nishio, *Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Prepared by the Microwave-Polyol Method*, **Crystal Growth & Design**, 6 (2006) 1801-1807
- [25] S. Komarneni, H. Katsuki, D. Li, A. S. Bhalla, *Microwave-polyol process for metal nanophases*, **J. Phys.: Condensed Matter**, 16:14 (2004) S1305–S1312

- [26] Z. Liu, J. Y. Lee, W. Chen, M. Han, L. M. Gan, *Physical and Electrochemical Characterizations of Microwave-Assisted Polyol Preparation of Carbon-Supported PtRu Nanoparticles*, **Langmuir**, 20 (2004) 181-187
- [27] D. Kim, S. Jeong, J. Moon, S. H. Cho, *Uniform Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on multi-component phosphor powders by modified polyol process*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 297 (2006) 589–594
- [28] J. Sekulić-Kuzmanović, *Mesoporous and Microporous Titania Membranes*, PhD Thesis, University Twente, 2004
- [29] C. Durucan, *Sol-gel Technique and it's Applications in Nanotechnology*, ODTÜ Güz Okulu, 16-20 Ekim 2006
- [30] K. Jordens; *Hybrid Inorganic–Organic Materials: Novel Poly(Propylene Oxide) Based Ceramers, Abrasion Resistant Sol–Gel Coatings For Metals, And Epoxy–Clay Nanocomposites*, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999
- [31] R. W. Baker, *Membrane Technology And Applications*, McGraw-Hill, England, 2004.
- [32] R. K. Singh, P. Dhadke, *Extraction and separation of titanium(IV) with D2EHPA and PC-88A from aqueous perchloric acid solutions*, **J.Serb.Che.Soc.**, 67-7 (2002) 507–521
- [33] D. Myers, *Surfaces, Interfaces And Colloids*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999
- [34] T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, Blackwell Publishing, Bristol, 2005
- [35] S. Sathyamurthy, K. J. Leonard, R. T. Dabestani, M. P. Paranthaman, *Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles*, **Nanotechnology**, 16 (2005) 1960–1964
- [36] S. Köytepe, *Poliimit-Kil Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, MSc Thesis, İnönü Üniversitesi Malatya, 2000
- [37] Zetasizer Nano Series Technical Note, *Malvern Instruments Technical Report* (www.malvern.com)

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Elazığ'da doğmuştur. Orta ve lise öğrenimini Elazığ Bedrettin Demirel Ortaokulu ve Elazığ Balakgazi Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinde tamamlamıştır. 2000 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü kazanmış ve 2005 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans programını kayıt yaptırmıştır. 2006 yılında İzmir'de yapılan I. Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Sergisine bir sözlü sunum ile katılmıştır. Material Science & Engineering B (136-1 (2007) 41-45) dergisinde yayımlanmış bir yayını bulunmaktadır.