ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL UYGULAMALAR İÇİN ZnO NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Abdulsattar Ali Abbas ABBAS

FİZİK ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2023

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Abdulsattar Ali Abbas ABBAS tarafından hazırlanan **"Fotokatalitik ve Antibakteriyel Uygulamalar için ZnO Nanopartiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu"** adlı tez çalışması 12/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Doç. Dr. Olcay GENÇYILMAZ

Jüri Üyeleri **:**

Başkan **:** Prof. Dr. Özcan YALÇINKAYA
Kimya Anabilim Dalı
Gazi Üniversitesi

Üye **:** Doç. Dr. Olcay GENÇYILMAZ
Fizik Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Üye **:** Dr. Öğr. Üyesi İlker KARA
Fizik Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hamit ALYAR

Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum "**Fotokatalitik ve Antibakteriyel Uygulamalar için ZnO Nanopartiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu**" konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı"yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim (12/06/2023).

Abdulsattar Ali Abbas ABBAS

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTOKATALİTİK VE ANTİBAKTERİYEL UYGULAMALAR İÇİN ZnO NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Abdulsattar Ali Abbas ABBAS

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Olcay GENÇYILMAZ

Çinko oksit nanoyapılar (ZnONPs) sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı biyomedikal, uygulamalar ve fotokatalizörler başta olmak üzere birçok çevresel iyileştirmeye yönelik alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, hidrotermal tekniği kullanılarak ZnONPs üretilmiştir. Sentezlenen ZnONPs'larının fiziksel, biyolojik ve fotokatalitik özellikleri araştırılmıştır. Bu parçacıkların fiziksel karakterizasyonu için yapısal, morfolojik ve optik özellikleri sırasıyla X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), Alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM), UV-Vis spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. X-ışını kırımın analizi sonucundan sentezlenen nanopartiküllerin altıgen wurtzite yapıda olduğu belirlenmiştir. Kristalleşme seviyesi, yarıpik genişliği ve tane boyutu gibi bazı yapısal parametreler hesaplanmıştır. Soğurma ve geçirgenlik spektrumları elde edilmiş ve nanoparçacıkların bant aralığı, Urbach enerjisi, kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri hesaplanmıştır. Bu parçacıkların yüzey morfolojileri ve elemental analizleri FESEM-EDS kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca biyolojik özellikleri için agar disk difüzyon yöntemi kullanılmıştır. Antibakteriyel uygulamalar için sekiz farklı test mikroorganizmaları (Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli, Candida albigans, Streptococcus mutans, Pseudomonas aeruginosa, Listeria monocytogenes, Eosinophilic pneumonia, Staphilococus Aereus) kullanılarak ZnONPs'lerin antibakteriyel aktivitesi belirlenmiştir. Ayrıca ZnONPs'lerin fotokatalitik aktiviteleri sulu çözeltideki parçalanmış metilen mavisi için test edilmiştir ve parçalanma testi UV-Vis spektrofotometre kullanılarak farklı zaman aralıklarında yapılmıştır. ZnONPs'larının katalizör etkisi sonucu fotokatalik verim % 87 olarak belirlenmiştir.

2023, 82 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Hidrotermal sentez, ZnONPs, Fotokatalitik aktivite, Antibakteriyel aktivite

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANOPARTICLES FOR PHOTOCATALYTIC AND ANTIBACTERIAL APPLICATIONS

Abdulsattar Ali Abbas ABBAS

Çankırı Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physical

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Olcay GENÇYILMAZ

Zinc oxide nanostructures (ZnONPs) are used in many environmental improvement areas, especially in biomedicine, applications, and photocatalysts, due to their superior physical and chemical properties. In this study, ZnO-NPs were produced using the hydrothermal technique. The physical, biological, and photocatalytic properties of synthesized ZnONPs were investigated. For the physical characterization of these particles, their structural, morphological, and optical properties were made using X-ray diffractometry (XRD), Scanning Electron Microscopy (FESEM), and UV-Vis spectroscopy, respectively. As a result of X-ray diffraction analysis, it was determined that the synthesized nanoparticles were in a hexagonal wurtzite structure. Some structural parameters such as crystallization level, cleft width, and grain size were calculated. Absorption and transmittance spectra were obtained and forbidden band gap, Urbach energy, refractive index, and extinction coefficient values of nanoparticles were calculated. Elemental analysis and the surface morphology of these particles was investigated using FESEM-EDS. In addition, the agar disc diffusion method was used for its biological properties. The antibacterial activity of ZnONPs was determined by using eigth different test microorganisms (Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli, Candida albigans, Streptococcus mutans, Pseudomonas aeruginosa, Listeria monocytogenes, Eosinophilic pneumonia, Staphilococus Aereus) for antibacterial applications. In addition, the photocatalytic activities of ZnONPs were tested for cleaved methylene blue in an aqueous solution and the degradation test was performed at different time intervals using UV-Vis spectrophotometer. As a result of the catalyst effect of ZnONPs, the photocatalytic efficiency was determined as 87 %.

2023, 82 pages

Keywords: Hydrothermal synthesis, ZnONPs, Photocatalytic activity, Antibacterial activity

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez danışmanım Doç. Dr. Olcay GENÇYILMAZ'e sabrı, rehberliği ve anlayışı için teşekkür ederim.

Abdulsattar Ali Abbas ABBAS

Çankırı, Haziran 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **ii**
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vi**
KISALTMALAR DİZİNİ ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **viii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **x**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Nanoparçarçıkların Tarihçesi **2**
1.2 Nanoparçacıkların Özellikleri **4**
1.3 Nanoparçarçacıkların Üretim Teknikleri **7**
1.4 Nanoparçarçacıkların Kullanım Alanları **14**
1.5 ZnO Nanoparçacıkların Özellikleri **18**
1.6 ZnO Nanoparçarçacıkların Kullanım Alanları **19**
1.7 Hidrotermal Sentez Tekniği **22**
1.8 Çalışmanın Amacı **25**
2. LİTERATÜR TARAMASI **27**
3. MATERYAL VE METOT **33**
3.1 ZnO Nanoparçacıkların Üretimi **33**
3.2 ZnO Nanoparçacıkların Karakterizasyonında Kullanılan Teknikler **34**
3.2.1 X-ışını kırınımı analizi (XRD) **35**
3.2.2 Taramalı elektron mikroskobu ve elemental analiz (FESEM-EDS) **37**
3.2.3 Optik analiz (UV-visible spektrometre) **39**
3.2.4 Antibakteriyel analiz **40**
3.2.5 Fotokatalitik analiz **42**
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **45**
4.1 ZnO Nanoparçacıkların Yapısal Özellikleri **45**
4.2 ZnO Nanoparçacıkların Optik Özellikleri **49**
4.3 ZnO Nanoparçacıkların Morfolojik Özellikleri **54**

4.4 ZnO Nanoparçacıkların Antibakteriyel Özellikleri 61
4.5 ZnO Nanoparçacıkların Fotokatalitik Özellikleri 64
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 70
5.1 Sonuçlar 70
5.2 Öneriler 72
KAYNAKLAR 73
ÖZGEÇMİŞ 82

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angstrom
eV	Elektronvolt
°C	Santigrat derece
nm	Nanometre

KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet milroskobu
EDX	Enerji dağılım X-ışını spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV	Ultraviyole ışık
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Nanopartiküllerin boyut ve şekillerine göre sınıflandırılması 6
Şekil 1.2 Mekanik aşındırma yönteminin şematik gösterimi 9
Şekil 1.3 Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi; (1) buharlaşma kayıkçığı, (2) lazer ablasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) parçacıkların toplanması için huni, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı (Ateş 2005)..... 11
Şekil 1.4 Alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi (Chen *et al.* 2002) ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil 1.5 Kimyasal buharlaştıma sisteminin şematik gösterimi ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil 1.6 Sol-jel yöntemiyle bu malzemelerin üretiminin şematik gösterimi ..**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil 1.7 Nanomalzemelerin farklı bilim alalarındaki uygulamaları.... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil 1.8 ZnO'in (a) altıgen wurtzite ve (b) kübik çinkoblend yapısı .. **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil 1.9 Hidrotermal reaktör 24
Şekil 1.10 Hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi 25
Şekil 3.1 ZnONPs'lerin üretiminde kullanılan hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi 33
Şekil 3.2 ZnONPs'lerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ve incelenen özellikler 34
Şekil 3.3 XRD'nin genel çalışma prensibi (Yakut *et al.* 2022) 35
Şekil 3.4 X-ışını kırınım olayı 36
Şekil 3.5 FESEM mikroskobunun şematik diyagramı 38
Şekil 3.6 UV-VIS pektrofotometre çalışma düzeneği (Yakut *et al.* 2022)..... 39
Şekil 3.7 Malzeme ile ışığın etkileşimi..... 40
Şekil 3.8 Agar difüzyon yöntemi..... 41
Şekil 3.9 Fotokatalitik reaksiyonların şematik gösterimi 44
Şekil 4.1 ZnONPs'lerin X-ışını kırınım desenleri 48
Şekil 4.2 ZnONPs'in geçirgenlik ve soğurma spektrumu 51
Şekil 4.3 ZnONPs'in $\alpha h\nu^2$-$h\nu$ grafiği..... 52
Şekil 4.4 ZnONPs'in $ln\alpha$-$h\nu$ grafiği 54
Şekil 4.5 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (a)1000 kx, (b) 2000kx FESEM görüntüleri 56
Şekil 4.6 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (c) 5000 kx, (d) 10000 kx FESEM görüntüleri 57

Şekil 4.7 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (e) 20000 kx, (f) 30000 kx FESEM görüntüleri 58
Şekil 4.8 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (g) 40000 kx, (h) 50000 kx FESEM görüntüleri 59
Şekil 4.9 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (i) 80000 kx FESEM görüntüleri . 60
Şekil 4.10 ZnONPs'in elemantal analiz sonuçları .... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
Şekil 4.11 ZnONPs'in inhibisyon çaplarının (ZOI) değişimi 62
Şekil 4.12 ZnONPs'in antimikrobiyal aktivite analizinde antimikrobiyal etki görülen test mikroorganizmalarının petri görüntüleri..... 63
Şekil 4.13 ZnONPs'lerin fotoaktivitelerinin belirlenmesinin şematik gösterimi 65
Şekil 4.14 Fotokatalitik aktivite belirlemede kullanılan fotoreaktörün fotoğrafları 66
Şekil 4.15 ZnONPs fotokatalizörlerin UV ışığı etkisi altında soğurma spektrumları gösterimi 66
Şekil 4.16 ZnONPs fotokatalizörlerinin giderim oranlarının değişimi 67
Şekil 4.17 ZnONPs'leri fotokatalitik giderimi..... 69
Şekil 4.18 ZnONPs'lerin fotokatalitik kinetik eğrisi 69

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Nanomalzemelerin oluşumumu sağlayan bu bağ çeşitleri ve özellikleri.....6
Çizelge 1.2 Yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya yaklaşımda kullanılan üretim teknikleri.....8
Çizelge 1.3 ZnO'in özelllikleri.....19
Çizelge 4.1 ZnONPs'nin bazı yapısal parametreleri.....49
Çizelge 4.2 ZnONPs'nin örgü parametreleri.....49
Çizelge 4.3 ZnONPs'in hesaplanan bazı optik parametreleri.....54
Çizelge 4.4 Farklı bakteri türlerine karşı ZnONPs'lerin inhibisyon (ZOI) çaplarının genişlikleri.....62
Çizelge 4.5 ZnONPs'lerin metilen mavisi çözeltisindeki giderim oranları .....**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**

1. GİRİŞ

Nanomalzeme ve nanoteknoloji son yıllarda bilimsel ve teknolojik anlamda en dikkat çeken alandır. Nanotekolojilerde kullanılmak üzere nanomalzeme üretimi ve karaterizasyonu üzerinde çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir. "Nano" kelimesi metrik sistemde 10^{-9} m olarak tanımlanır (Schodek 2009). Nanomalzemelerin boyutları özellikle 100 nm'nin altına düştüğünde malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri bariz bir şekilde değişmektedir (Bharat 2006). Bu malzemelerin boyutlarının diğer malzemelerden farklı olması optik, elektrik, mekanik, termal ve manyetik gibi bazı temel özelliklerini etkilemektedir. Nanomalzemeler sahip olduğu bu üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı nanoteknoloji alanında nano boyuttaki cihazların tasarlanmasında kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılan nano cihazların ortak özellikleri daha az enerji ve madde tüketmesidir. Nanoteknolojide; malzeme bilimi, biyoteknoloji, bilgi teknolojisi, yarıiletken teknolojileri ve çevre teknolojisi gibi farklı alanlarda nanomalzemeler kullanılmaktadır (Ramsden 2011).

Özellikle son yıllarda enerji yönetiminin ve sağlık alanındaki gelişmelerin artması ile bu alanda kullanılan nanomalzeme üretimi üzerine yapılan çalışmalarda artmıştır. Tüm dünyada enerji yönetimi ve sürdürebilirlik için endüstriyel atıkların azaltılması, çevreye ve insan vücuduna zararlı olmayan nanomalzemelerin üretimi yapılmaya çalışılmaktadır. Bu alanlarda üzerinde en çok çalışılan ve kullanım potansiyeli yüksek olan nanomalzemeler arasında çinko oksit nanopartikülleri (ZnONPs) yer almaktadır. ZnONPs'ler düşük toksititeye ve yüksek biyolojik potansiyele sahip olan çevre dostu bir nanomalzemedir. Biyomedikal, fotokatalizörler, su arıtımı ve kozmetik gibi çevresel iyileştirmeye yönelik birçok alanda kullanılmaktadır. Yıllar içerisinde ZnONPs'ları düşük toksititesi ve fotokatalizör etkisinden dolayı hem çevresel hem de sağlık alanında en çok tercih edilen nanomalzeme haline gelmiştir.

Çevresel kirliliğin azaltılması için kullanılan fotokatalizörde daha düşük maliyet ve daha fazla ışık soğurma avantajlarına sahip ZnONPs'leri kullanılmaktadır. ZnONPs'leri bant boşluk enerjisine (~3.37 eV) sahip olduğu için görünür ışıma altındaki aktiviteleri

düşüktür. Fakat ultraviyole (UV) ışık ile aktif hale gelebilen bir fotokatalizör olarak kullanılmaktadır ve sahip olduğu fotokatalitik verimliliğin arttırılması üzerinde çalışılmaktadır. Ayrıca ZnONPs'ler son yıllarda gelişmekte olan gelişmekte olan biyomedikal alanda da sıklıkla kullanılmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar incelendiğinde ZnONPs'lerin özellikle görüntüleme, antimikrobiyal aktiviteler ve ilaç dağıtımı gibi alanlarda kullanımına yönelik olduğu görülmektedir.

Bu amaçlar doğrultusunda yapılan bu tez çalışmasında, hem fotokatalitik hem de biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek ZnONPs'lerin pratik ve ekonomik bir teknik olan hidrotermal tekniği ile sentezlenmesi ve karakterizasyonu yapılmıştır. ZnONPs'leri her iki alanda da kullanım potansiyelinin araştırılması için yapısal, optiksel, morfolojik, fotokatalitik ve antibakteriyel aktiviteleri belirlenmiştir. ZnONPs'ların üretiminde kullanılan farklı bir çözücü kullanarak nanomalzemenin fotokatalik ve antibakteriyel aktivitesinin arttırılması amaçlanmıştır. ZnONPs'lerin fotokatalik aktivitesinin belirlemesi, metilen mavisi boyasının UV ışık altında ZnONPS'lerin parçalanması tepkimesinde farklı zaman aralıklarının fotokatalitik aktivitesi üzerine etkileri incelenerek yapılmıştır. Ayrıca ZnONPs'lerin antibakteriyel aktiviteleri Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli, Candida albigans, Streptococcus mutans, Pseudomonas aeruginosa, Listeria monocytogenes, Eosinophilic pneumonia, Staphilococus Aereus olmak üzere farklı organizmalar üzerinde incelenmiştir.

1.1 Nanoparçarçıkların Tarihçesi

"Nano" terimi, Yunanca bir kökenli bir kelime olup "cüce" anlamına gelir. "Nanometre" ise bilim alanında küçüklüğün bir ölçüsüdür ve birim sisteminde nanometre bir metrenin milyarda birini temsil eder (Al-Bardi 2009).

Nanoparçacıkların tarihte ilk tespit edilmesi antik çağlara kadar dayanmaktadır. Bu dönemde ilk kez Yunan uygarlığı ve Çin uygarlığında renk değiştiren eski bir cam kabın üretiminde kullanıldığına inanılmaktadır. Bu malzemelere iletilen ışığın rengi pembe iken malzemeden yansıyan ışığın yeşil olarak görülmesi o dönemde yaşayan bilim adamlarının dikkatini çekmiştir. Bilim adamları bu durumu incelediklerinde,

malzemelerin yapısında bulunan ve son yıllarda literatüre giren “nanopartikül” denilen parçacıklardan kaynaklandığını bulmuşlardır. Fakat bu parçacıkların nanoboyutta olduğunun anlaşılması ve “nanopartikül” ismini alması yüzyıllar sürmüştür (Ali 2010).

Amerikalı matematikçi Richard Feynman, 1959'da Amerikan Fizik Derneği'nde verdiği bir konferansta nanopartiküllere dolaylı olarak atıfta bulunan ilk kişidir. 1965 yılında kendisi atomların yeniden yapılandırılarak herhangi bir malzemenin özelliklerinin değiştirilebileceği algısını açıklayan çalışması ile Nobel Ödülü'nü kazanmıştır (Alexandrani 2010). Daha sonra 1974 yılında Japon bilim adamı Profesör Torio Tankoshi, Japon Hassas Mühendislik Derneği'nin konferansında, nanoteknoloji teriminin malzemelerin tek bir atom veya molekül tarafından ayrılması, füzyonu ve reformu süreçlerini ifade etmiştir (Abdullah 2017, Alexandrani 2010, Ali 2010). Aşağıda, nanopartiküllerin keşfi ve üretilmesinin yolunu açan önemli keşifle kronolojik olarak verilmiştir:

1711- Cam üretimi, cam renklendirmede kolloidal nano taneciklerin kullanılması (Abdullah 2017).

1867- Atomları ve molekülleri kontrol etmek yapılan Goblin Maxwell'in ünlü deneyi (Abdullah 2017).

1959- Richard Feynman’ın “There is Plenty of room at the Bottom” isimli ünlü konuşması (Alexandrani 2010).

1974- Nanoteknoloji terimi ilk kez Japon bilim adamı Norio Taniko Chi tarafından piyasaya sürülmesi (https://nano.aku.edu.tr/2016/05/12/nano-4/).

1976- Richard Feynman'ın dersinde ortaya konan kavramlara dayanarak, bilim adamı Mounir Nayfeh tarafından nanoteknoloji araştırmalarında uzmanlaşmış ilk şirketin kurulması (Nayfeh 2009).

1981- Taramalı tünelleme mikroskobunun icadı
(https://nano.aku.edu.tr/2016/05/12/nano-4/).

1986- Bilim adamı Ark Drexler, nanoteknoloji ve uygulamaları üzerine ilk araştırma makalesi olan "Keşif Motorları" kitabını yayınlaması (https://ec.europa.eu/programmes/erasmus-plus/project-result-content/e65a9a45-3040 4c88-96bd-d911e45d3b54/Nanoteknoloji%201%20Nanoteknolojinin%20Temelleri.pdf)

1991- Bilim adamı Sumio Lejima tarafından ilk karbon nanotüplerin üretimi (https://services.tubitak.gov.tr/edergi/yazi.pdf;jsessionid=pub1ijZ-a-bMPE9 W8PsxIIM?dergiKodu=4&cilt=50&sayi=929&sayfa=86&yaziid=39704).

2001- Nanoteknoloji alanını tüm sanayi ve eğitim alanlarında kullanılmak üzere devlet desteği ile açılması içeren ABD Ulusal Nanoteknoloji Girişimi'nin duyurulması (Saka ve Güzel 2015).

2002- Japonya, nanoteknoloji alanında araştırmacılar için ilk ihtisas merkezini açılması (Alexandrani 2010, Abdullah 2017).

2004- Malezya kauçuk endüstrisi, nanoteknoloji nano-endüstriler alanında çalışmalara başlaması (Alexandrani 2010).

1.2 Nanoparçacıkların Özellikleri

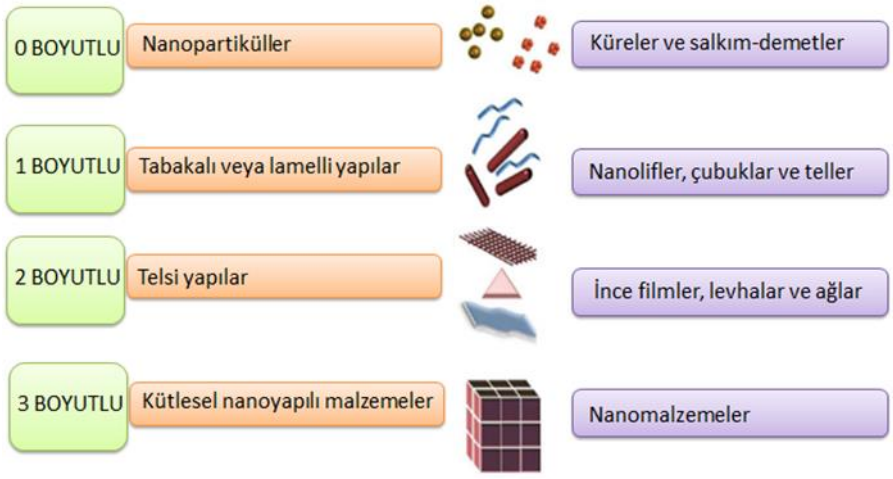
Nanomalzemeler, boyutları bakımından diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında benzersiz özelliklere sahiptir. Nanomalzemelerin boyutsal olarak kontrol edilmesi en önemli özelliklerindendir. Bu özellik farklı boyutta temel malzemelerin üretimi için nano boyuttaki malzemeleri diğer malzemelerden farklı kılar ve değişik alanlarda bu malzemelerin kullanılmasını sağlar (Al-Iskandarani 2010, Kittel 1996, Al-Salhi and Saleh Al-Doban 2007). Nanoteknoloji malzemelerinin fiziksel, kimyasal, mekanik, optik, elektrik, manyetik, biyolojilik özellikleri normal boyuttaki malzemelerden

farklıdır (Abd 2020). Mekanik özellikleri, nanometrik karbon kullanımı elmasların sertliğini aşar ve bu yüzden sondaj işlemlerinde kullanılır. Optik özellikleri ise farklı renk görümüne olanak verir. Nanomalzemelerin bu özelliklerinin değiştirilmesi pek çok farklı alanda kullanılmasına olanak sağlar (Kittel 1996, Al-Salhi and Saleh Al-Doban 2007). Nanoyapılı malzemeler tek veya çok fazlı polikristal halde bulunabilirler. Bu malzemelerin tek boyutta kristal boyutu en az 1-100 nanometre mertebesindedir. Uzunluk birimi nanometre boyutlarında olan nanomalzemeler genel olarak 4 temel kategoride sınıflandırılırlar. Şekil 1.1'de nanmalzemelerin boyut ve şekillerine göre sınıflandırılması gösterilmektedir. Buna göre nanomalzemeler boyutsal olarak şu şekilde sınıflandırılmıştır:

- Sıfır-boyutlu (0-D) nanomalzemeler
- Bir-boyutlu (1-D) nanomalzemeler
- İki-boyutlu (2-D) nanomalzemeler
- Üç-boyutlu (3-D) nanomalzemeler

Sıfır-boyutlu (0-D) nanomalzemeler atom salkımları halindedir ve "nanopartiküller" olarak adlandırılır. Bu boyuttaki malzemelere örnek olarak oksitler, metaller, yarıiletkenler ve fullerenler verilebilir. Bir-boyutlu (1-D) nanoyapılı malzemeler uzunluk ve genişlik büyüklükleri kalınlık değerlerinden çok daha fazla olan nanoteller, nanoçubuklar ve nanotüp olarak adlandırılan malzemelerdir. İki-boyutlu (2-D) nanoyapılı malzemeler telsi yapılardan oluşan, uzunlukları ve çaplarına orana çok daha büyük olan malzemelerdir. Bu malzemeler tek ve çok boyutta ince filmler olarak bilinir. Üçboyutlu (3-D) nanoyapılı malzemeler ise kütlesel nanoyapıdadır ve en sık kullanılan malzemeler arasındadır. Nanokompozitler, organik-inorganik hibritler 3-D boyutlu nanomalzemelere örnek olarak verilebilir. Ayrıca nanomalzemeler kristal ve amorf yapıda oluşabilir ve farklı fazlardan oluşabilmektedir. Bu malzemeler metal, seramik, polimer veya kompozit şeklinde de olabilirler. Eğer taneler kristallerden oluşmuş ise malzeme "nanokristall" olarak adlandırılır (https://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2020/11/5-Nanomalzemeleri%C3%B6zellikleri.pdf).

Buna göre nanomalzemeler nanopartiküller, tabakalı veya lamelli yapılar, telsi yapılar, kütlesel nanoyapılı malzemeler olarak ayrılmaktadır. Ayrıca son yıllarda literatürde değişen özelliklerine göre farklı tür ve özellikte nanomalzeme üretimi üzerine çok sayıda çalışma yapılmaya başlanmıştır. Nanofiberler, kantitatif nano noktalar, nano borular, nano kablolar, normal, düzensiz ve küresel üç boyutlu nanoparçacıklar bu çalışmalara örnek olarak verilebilir (Abd 2020, Kittel 1996). Nanomazlemeler kovalent, metelik, iyonik ve Van-Der Walls kimyasal bağ çeşitlerini kullarak dört farklı bağlanma tipine sahiptir. Nanomalzemelerin oluşumumu sağlayan bu bağ çeşitlerini ve özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1 Nanomalzemelerin boyut ve şekillerine göre sınıflandırılması

Çizelge 1.1 Nanomalzemelerin oluşumumu sağlayan bu bağ çeşitleri ve özellikleri

	KOVALENT BAĞLANMA	**METALIK BAĞLANMA**	**İYONIK BAĞLANMA**	**İKINCIL BAĞLANMA**
Kuvvet	İki atom bir çift elektronunu paylaşır	Serbest elektronlar ve pozitif çekirdek	Pozitif ve negatif iyonlar	Kalıcı ve geçici Dipoller
Bağlanma	Kuvvetli ve yönlü	Orta ve yönsüz	Kuvvetli ve yönlü	Zayıf
Elektrik özellikleri	Yarı iletken/ yalıtkan	Elektronlar sayesinde iletken	İyon sayesinde iletken	Genellikle yalıtkan
Ergime sıcaklığı	Yüksek	Düşük	Yüksek	Son derece düşük
Mekanik özellikleri	Kuvvetli, deforme etmek zor	Plastik deformasyonu kolay	Sert ve kırılgan. İkiye ayırmak kolay	-

Nano yapıdaki malzemelerin diğer polikristal yapıdaki malzemelerin özelliklerine kıyasla çok daha gelişmiş özelliklere sahip olduğunu söyleyebiliriz. Özellikle yüksek dayanıklılık, sertlik, yayınım, düşük yoğunluk, yüksek genleşme katsayısı, direnç ve özgül ısı, düşük termal iletkenlik ve üstün manyetik özellikler bunlara örnek verilebilir.

Nano boyuttaki malzemeler özellikle renk ve reaktivite olarak diğer bulk malzemelerden farklı özelliklere sahiptir. Bunun gibi pek çok özellik malzemelerin boyuta bağlı olarak değişmektedir. Yani nanomalzemelerin boyutsal değişimleri malzemelerin özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Örneğin; 30 nm boyutundaki tanecik yüzeyinde % 5 atoma sahip iken 3 nm boyutundaki bir tanecik yüzeyinde % 50 atoma sahip olabilmektedir. Yani nanomalzemelerde boyuttaki azalma malzeme yüzeyinde artmaya sebep olabilmektedir. Nanomalzemelerin özellikle termal, mekanik, optik, elektrik, magnetik özelliklerinden olan ergime sıcaklığı, adezyon, kapiler kuvvetler, absorpsiyon ve ışığın saçılması, tünelleme akımı ve süperparamagnetik etki gibi özellikler nanomalzemedeki boyut değişimine bağlı olan başlıca özelliklerdir.

1.3 Nanoparçarçacıkların Üretim Teknikleri

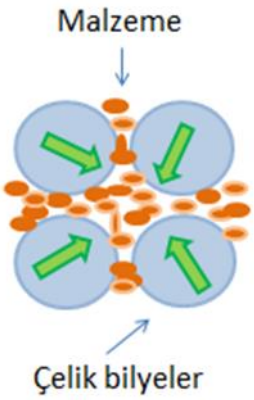
Nanomalzemelerin üretilmesinde genel olarak iki yaklaşım vardır. Bunlar; yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya yaklaşım şeklinde üretimdir (Yazıcı 2019, Jon 2006, Sanchez and Sobolev 2010). İlk yaklaşım olan yukardan-aşağıya üretiminde bütün halindeki malzeme daha küçük parçalara ayrılarak nanomalzeme elde edilir. Bu ana yaklaşımda özel işleme ve kimyasal aşındırma teknikleriyle litografi, son derece kusursuz yüzey şekillendirmeyle, mikroskobik elementlerin yapısal boyutları nanometre ölçeğine indirilebilir (Ateş and Bahçeci 2015). Yukardan aşağı yaklaşımda daha küçük boyutlara inmek için daha küçük dalga boyuna sahip “elektron ışını” kullanılabilir. Böylece 20 nm’den daha küçük nanomalzemeler elde edilebilir. Bunun dışında “optik litografi” tekniği ile doğrudan altlıklar üzerine nanomalzemeler üretilebilir. Optik litografi yüksek verime sahip iken elektron ışını daha düşük verimliliğe sahiptir.

İkinci yaklaşım olan aşağıdan-yukarıya üretiminde ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi ile nano boyutta malzeme elde edilir. Atomik ve moleküler elemanlar daha büyük sistemler, kümeler, organik örgüler, çok moleküllü yapılar ve sentezlenmiş makro-moleküller oluşturacak şekilde kontrollü olarak bir arada toplanması sağlanır (Ateş and Bahçeci 2015, Yazıcı 2019). Bu yaklaşım nano yapıların istenilen yerde ve şekilde büyütülmesi, karmaşık şekillerin elde edilebilmesi ve sağlam yapıların üretilmesi gibi avantajlara sahiptir. Günümüzde sıklıkla kullanılan nano boyutta altın parçacılarının katalizör olarak kullanılarak nano çubuklar üretilmesi veya çözelti içinde moleküllerin tek tabaka halinde toplanması verilebilir. Ayrıca yukardan-aşağı ve aşağıdan-yukarı yaklaşımın birlikte kullanılması silikon yüzey üzerinde büyütmenin yapılmasına da olanak sağlamaktadır (https://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2020/11/6-Nanomalzemelerin-%C3%9Cretim S%C3%BCreci.pdf). Nanomalzemelerin üretilmesinde kullanılan yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya yaklaşımları da kendi içerinde farklı üretim teknikleri kullanılarak nano boyutta malzeme üretimi yapılabilen teknikler Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2 Yukardan-aşağıya ve aşağıdan-yukarıya yaklaşımda kullanılan üretim teknikleri

YUKARIDAN-AŞAĞIYA YAKLAŞIM	AŞAĞIDAN-YUKARIYA YAKLAŞIM
MEKANİK AŞINDIRMA	ASAL GAZ YOĞUNLAŞTIRMA
ELEKTRO KAPLAMA	ALEV SENTEZİ
DAĞLAMA	KİMYASAL BUHAR YOĞUNLAŞTIRMA
ISIL (TERMİK) YÖNTEM	SOL-GEL
DÖNEN SOĞUK YÜZEYDE KATILAŞTIRMA	ATOM TABAKA ÇÖKELMESİ
GAZ ATOMİZASYONU	HİDROTERMAL SENTEZ
YÜKSEK ENERJİ	YAŞ KİMYASAL SENTEZ
LİTOGRAFİ, AŞIRI ULTRAVİYOLE	ELEKTRO PATLAMA
YUMUŞAK LİTOGRAFİ	LASER ABLASYONU

Mekanik aşındırma; öğütücü yardımıyla ortam ve malzeme arasındaki çarpışmalardan ve açığa çıkan enerjiden yararlanarak malzemeninim boyutunu küçülterek nano boyutlu malzemelerin üretilmesinde kullanılan bir tekniktir (Claudio and Brian 2002).



Şekil 1.2 Mekanik aşındırma yönteminin şematik gösterimi

Şekil 1.2'de görüldüğü gibi malzeme en az iki veya daha çok sayıda bilyenin çarpışmasıyla oluşan öğütücü ortam içerisinde kalır. Öğütme işlemi sonucunda oluşan tozlar bilyelerin arasında sıkışarak yeniden bir düzen içine girerek yığınlar halinde oluşumlar haline gelir. Bu aşamada parçacıklara hala düzensizdir. Daha sonraki aşamalarda parçacıklar elastik ve plastik deformasyona uğrayarak soğuk kaynama olayını gerçekleştirir. Son aşamada ise malzemenin daha fazla deformasyona uğrayarak parçalara ayrılması olayı gerçekleşir. Bu aşamadan sonra meydana gelen yeni malzeme farklı boyutlarda nano boyutlu malzemelerden oluşur (Yazıcı 2009).

Elektro kaplama yöntemi; yüksek sıcaklıktaki reaktif bir gaz ortamında bulunan bir metal tel içerisinden yüksek akım geçirerek oluşan plazma ortamında oluşturarak nano malzeme üretme yöntemidir. Bu yöntem ile elde edilen nanomazlemelerin boyutları (~100 nm), iç gerilimleri ve yüzey enerjileri diğer tekniklerde elde edilen malzeme boyutlarına kıyasla büyüktür (Vandana 2005, Luther 2006).

Gaz optimizasyonu yöntemi; yüksek hızlardaki asal gazların metal ergiyik hüzmesine püskürtülerek burada oluşan çarpışmaların etkisi ile nano boyutlu malzeme üretimini sağlar (Sarıtaş *et al.* 2007).

Dağılma yönteminde elektrokimyasal ve foto elektrokimyasal dağlama olmak üzere iki farklı teknik kullanarak nano boyutlu malzeme üretimi yapılmaktadır. Dağılma işlemi gerçekleştirilirken genellikle kuvvetli asitlerden yararlanılmaktadır. Genellikle opto-elektronik aygıtların üretiminde ve tıp alanındaki uygulamalarda kullanılan bir yöntemdir (Mantey *et al.* 2010).

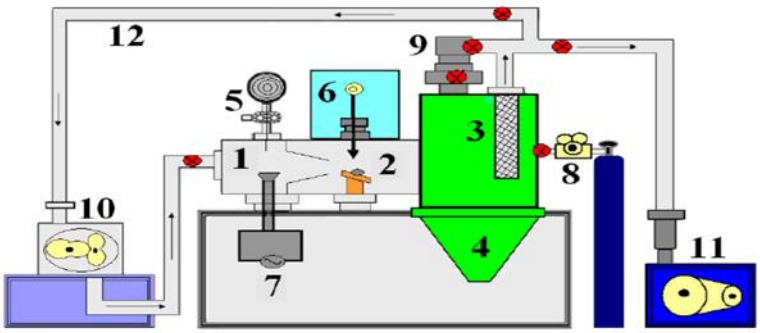
Yüksek akım arkı yöntemi yüksek elektrik akımı, monokromatik radyasyon ve güneş radyasyonu katı bir plakaya yönlendirilerek nano parçacıkların elde edilmesini sağlayan bir tekniktir (Ateş and Bahçeci 2015).

Litografi ve aşırı ultraviyole litografi teknikleri yukarıdan aşağı üretim yöntemlerinin en önemli tekniklerindendir. Bu teknikler özellikle yarıiletken sanayisinde entegre devrelerin üretimi için kullanılan bir tekniktir. Bu tekniklerde fotonlar, x ışınları ve elektronlar kullanılarak ışığa duyarlı nano boyutlu malzeme üretiminde kullanılır. Son derece hassas teknikler olup, fotolitografi ve elektron demeti litografisi olmak üzere farklı yöntemler şeklinde de kullanılabilir (Mehmet KURU, NanoüretimYöntemleri file:///C:/Users/pc/Downloads/7.%20hafta.pdf). Yumuşak litografi tekniği ise ekonomik ve pratik nano litografi tekniklerindendir. Bu teknikte van der Waals etkileşimlerinden yararlanarak çözünürlüğü belirleyen mastarın istenilen yüzeyi doldurulmasıdır (Menceloğlu and Kırca 2008).

Yukarıdan-aşağıya yöntemlerinden birisi de ısıl yöntem tekniğidir. Bu teknikte, belirlenmiş sıcaklık değerleri uygulanması esastır. Buradaki ısıtma yöntemleri, klasik ısıl işlemler ya da lazerle ısıtma gibi yüksek enerji gerektiren ısıl işlemlerde olabilir (Ateş and Bahçeci 2015).

Asal gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan-yukarıya nano parçacık üretimini sağlayan yöntemlerden biridir. Bu teknikte, nanomalzemlerin üretimi temiz helyum atmosferinde buharlaştırılıp helyum atmosferinde oluşan buharın soğutulmasıyla yapılmaktadır. Bu süreçte atomların yoğunlaşması sağlanarak nano boyutlu parçacıklara dönüşmesi sağlanır. Elde edilen nano parçacıkların boyutu 1–100 nm arasında değişmektedir. Bu teknikte gaz basıncı değiştirilerek nano parçacık boyutunu değiştirmek mümkündür

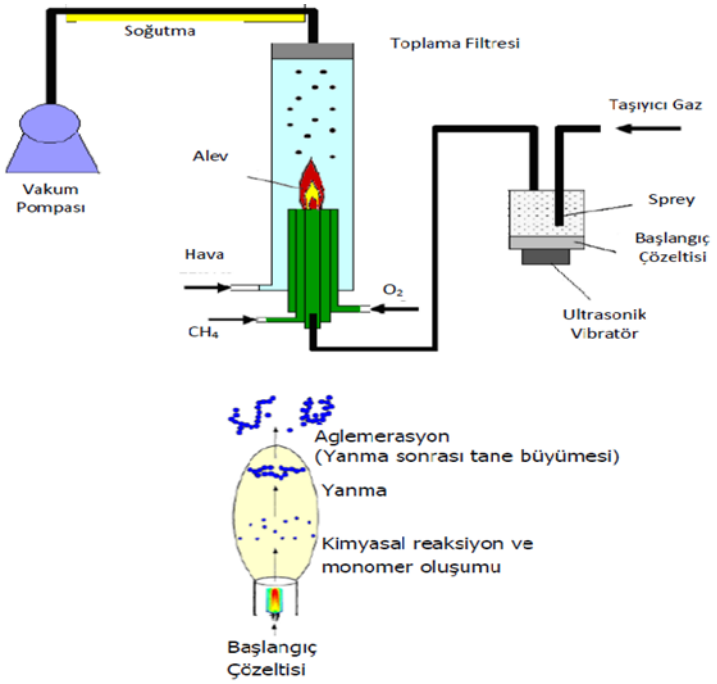
(Ward *et al.* 2006). Şekil 1.3'de Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.3 Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi

Şekil 1.3'de numaralar ile gösterilen bölümler; (1) buharlaşma kayıkçığı, (2) lazer ablasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) parçacıkların toplanması için huni, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı göstermektedir (Ateş and Bahçeci 2005).

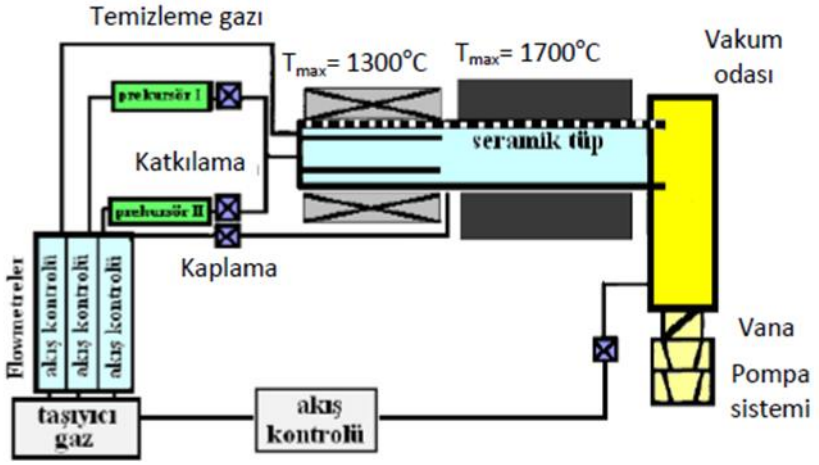
Alev sentezi tekniği düşük maliyetli olması ve daha az enerjiye ihtiyaç duymasından dolayı diğer tekniklere kıyasla üretim maliyeti açısından avantajlı bir tekniktir. Bu teknikte nanomalzeme üretimi atom kümelerinin oluşumu ve birleşmesiyle gerçekleşir. Üretimde başlangıç malzemesi olarak kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler kullanılır. Oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gaz fazındaki reaksiyonlar gerçekleşir (Qin and Ju 2005). Şekil 1.4' alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi ve nano parçacık üretimi verilmiştir (Chen *et al.* 2002, Stark *et al.* 2002).



Şekil 1.4 Alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi ve nano parçacık üretimi (Chen *et al.* 2002, Stark *et al.* 2002)

Kimyasal buhar depolama tekniğini diğer tekniklerden ayrılan en önemli özelliği her türlü malzemenin üretilmesine elverişli ve çok saf, yüksek performanslı katı nano malzemelerin üretilmesine olanak vermesidir (Ateş and Bahçeci 2015). Ayrıca bu teknikte kolay bulunabilen ve pahalı olmayan malzemeler kullanılarak nanoparçacıklar üretilebilmektedir. Bu teknikte; malzeme yüksek sıcaklık altında gaz fazında tutularak bir plaka veya katalizör üzerinde nano malzemeye haline getirilir. Üretilecek malzemelerin boyutu ve şekli gibi önemli karakteristik özellikleri taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin ayrışma sıcaklığı gibi parametreler başta olmak üzere çeşitli üretim parametrelerine bağlıdır (Wang 2003).

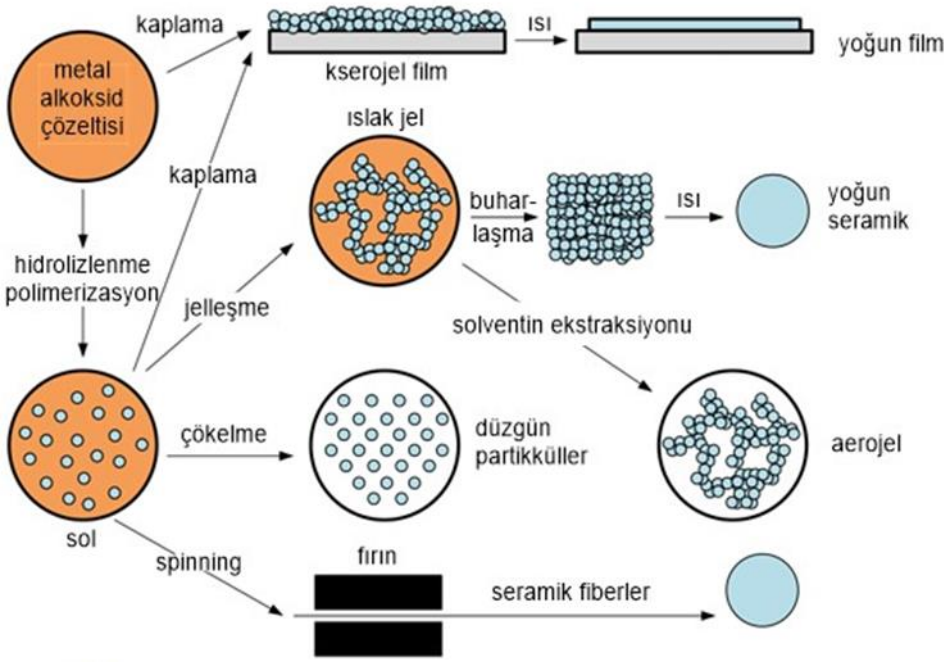
Kimyasal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi Şekil 1.5'de görülmektedir (Hahn 1997, Yazıcı 2005, Ateş and Bahçeci 2005). Tabaka tabaka hazırlanmış yüzey üzerine buharlaştırılmış malzemenin çökeltilmesi işlemine dayanır. Bu teknikte istenilen alttaş üzerine sırayla farklı kalınlıkta film tabakası oluşturulur.



Şekil 1.5 Kimyasal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi

Elektro kaplama tekniği diğer tekniklere göre daha pahalı ve daha yavaş bir tekniktir. Ayrıca sadece bükülebilen malzemelerde uygulanabilir. Bu yüzden kullanım alanı sınırlıdır. Genellikle metalik malzemelerde kullanılır. Yüksek akım altında nanobouytlu metalik malzemelerin üretilmesi için elverişlidir. Üretilen malzemelerin şekli tel şeklindedir (Menceloğlu and Kırca 2008, Schlom *et al.* 2001).

Sol-jel tekniği; alkoksit ve inorganik tuz gibi başlangıç çözeltileri kullanılarak çözelti oluşturma, hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme, kurutma, yaşlandırma aşamaları sonucu nanoparçacık elde edilmektedir. Sol-jel tekniğinin avantajları arasında malzemelerin boyut ve şekil kontrolünün yapılabilmesi en başta gelir. Buna karşın en büyük dezavantajı ise zahmetli ve işlem sonunda çok az miktarda malzeme oluşmasıdır. Yani ürün miktarı elde etmede düşük verimli bir tekniktir (Sadeghzadeh-Attar *et al.* 2007). Sol-jel yöntemiyle bu malzemelerin üretiminin şematik gösterimi Şekil 1.6'da görülmektedir (https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/sol-jel-proses-sol-gelprocess.html).



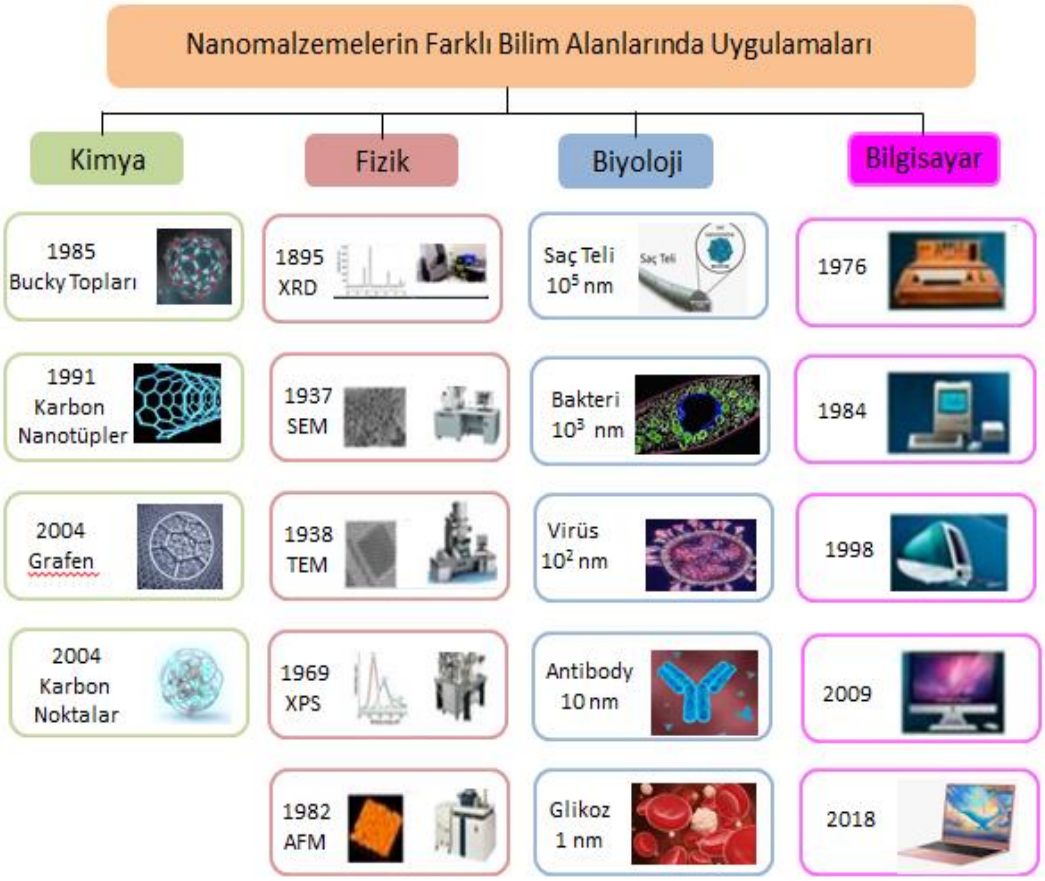
Şekil 1.6 Sol-jel yöntemiyle bu malzemelerin üretiminin şematik gösterimi

Laser ablasyonu tekniğinde; katıların sıvı, gaz veya vakum altında iken darbeli laser ışınına maruz kalarak nano parçacıkların oluşumu gerçekleştirilmektedir. Oluşturulan nanmalzemelerin fiziksel özellikleri kullanılan laser tipi, çözelti ve laser frekansı gibi deneysel parametreler bağlıdır (Dolgaev *et al.* 2002).

Hidrotermal sentez yönteminde ise yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlarda gerçekleşen sentez tekniğidir. Bu teknikle elde edilen nanomalzemeler farlı çözelti ve kimyasal tuzalar kullanılarak farklı özelliklere sahip olarak elde edilebilir. Ayrıca sıcaklık, basınç ve süre gibi deneysel parametrelerde malzeme boyutunu etkileyen diğer parametrelerdir.

1.4 Nanoparçarçacıkların Kullanım Alanları

İnsanoğlu doğası gereği keşfetmeye, denemeye ve yeniklere açık bir yapıya sahiptir. Yüzyıllar içerisinde pek çok keşifler yapılmış ve her alanda teknoloji hızla gelişmiştir. Nanoteknolojide insanoğlunun en son keşiflerinden biridir ve bu teknolojinin genişlemesi farklı bilim dallarında olmuştur. Şekil 1. 7 nanomalzemelerin farklı bilim alalarındaki uygulamaları verilmiştir.



Şekil 1.7 Nanomalzemelerin farklı bilim alalarındaki uygulamaları

Nanomalzemelerin kullanım alanları çok geniştir. Nanoteknoloji günümüzde başlıca kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Malzeme ve imalat sektörü
- Nano elektrik ve bilgisayar teknolojileri
- Tıp ve sağlık sektörü
- Havacılık ve uzay araştırmaları
- Çevre ve enerji
- Savunma Sektörü
- Biyoteknoloji
- Tarım ve gıda

Nanoteknolojinin cihazlarda kullanılması, ısı emisyonunu azaltmaya, böylece küresel ısınmayı azaltmaya ve tahrip edilen toprağa, suya ve bitki örtüsüne kirliliğe neden olan ortadan kaldırılmasına yardımcı olmuştur (Shalabi 2009).

Tıbbi uygulamalarda nanomalzemeler hastalıkların teşhisinde, tedavisinde, ilaç üretimi ve korunmasında kullanılmaktadır. Teknik olarak, tıbbi uygulamalarda nanoteknolojinin kullnanımı ilk defa kalb arterlerini genişletmek ve kan damarlarının duvarlarında kolesterol birikimini önlemek için kullanılmıştır. Ayrıca kanser hücrelerinin yok edilmesinde ve "astrosit karsinom" adı verilen beyin kanseri hastalıklarını tedavisinde ilaç bağlayıcı olarak kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Meshaal 2009, El-Eskandarany *et al.* 2015). Bazı nanomalzemelerin oksitleri de mikropların korunmasında veya öldürülmesinde de kullanılmaktadır (Jones 2014). Tıbbi uygulamalardan bir diğeri doku mühendisliği alanında doku hasarlı dokuların yapımında, organ ve protezlerin imalatında ve montajında nanomalzemelerin kullanılmasıdır (Al-Ali 2009).

Su arıtma uygulamalarında nanofiltreler olarak kullanılmaktadır. Özellikler içme suyu üretimi, kirli su arıtma, tuzdan arındırma ve tuzluluğun azaltılması işlemlerinde Nanomalzemeler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda nanomalzemler güvenli ve düşük maliyetli olması açısından verimliliklerini kanıtlamıştır (Hillie 2007).

Gıda alanında nanomalzemler iki farklı amaç için kullanılmaktadır. Birincisi gıdanın kalitesini artırmak, içindeki zararlı içeriği azaltmak ve serbest metaller (demir ve çinko) gibi besin takviyeleri eklemek, yüksek konsantrasyonlarda omega içeren jelatinimsi kapsüllerin kullanılmasıdır. İkincisi ise gıda muhafazasında ve paketlemede, ürünleri nemden, kirlilikten korumak ve ürünlerin taze kalma süresini uzatmak amaçlı uygulamaları vardır (Shalabi 2009).

Çevrenin alanında çevre ile uyumlu nanomalzemlerin üretimi ve uygulamaları yapılmaktadır. Çevre dostu nanomalzemelerin üretilmesi ile kendi kendini temizleyebilen pencereler ve araba camları üretilmektedir. Ayrıca üretilen nanomalzemeler ultraviyole ışın ile etkileşimi ile fotokatalizör olarak kullanılmaktadır.

Bu sayede çevre kirleticilerden ve hoş olmayan kokulardan kurtulmak için farklı alanlarda verimli bir şekilde uygulanabilmektedir (Hijazi 2009).

Elektronik endüstirisi nanoparçacıkların kullanıldığı en geniş alanlardan biridir. Elektronik cihazlar, cep telefonları, modern bilgisayarlar, modern ekranlar gibi günlük hayatta kullandığımız pek çok cihazın içinde nanomalzemelere rastlamak mümkündür. Ayrıca uzay ve askeri araştırmalarında kullanılan çeşitli elektronik cihazlarda da nanomalzemeler kullanılmaktadır. Bu alanlarda yaygın olarak kullanılmasının nedeni, hafifliği, yüksek verimliliği ve düşük enerji tüketimidir (Jones 2014). Özellikle nanogranüller, sertlikleri, çatlamaya karşı dirençleri ve yüksek sıcaklıkları nedeniyle, uçak gövdelerinin ve uzay araçlarının üretiminde kullanılır. (Hicazi 2009). Ayrıca askeri alanda özellikle hafif askeri platformlar ve kamuflaj malzemelerinde uygulamalarına sıklıkla rastlanmaktadır.

İnşaat alanında ise nanomazlemeler; mukavemet, sertlik, hafiflik gibi özelliklerin iyileştirilme uygulamalarında kullanılmaktadır. Özellikle nanokarbon boruların kullanımı yoluyla doğrudan veya dolaylı olarak inşaat sektöründe pek çok alanda kullanılmaktadır (Basra 2012).

Yenilenebilir enerji sektöründe güneş panellerinin ve rüzgârdan enerji üretmek için kullanılan döner bıçakların üretiminde kullanılırlar. Ayrıca pil sektöründe yüksek verimlilikte küçük boyutlarda ve birkaç kez şarj etme imkânı sağlayan pillerinde kullanılmaktadır.

Tarım alanında nanomalzemeler kimyasal gübre üretimi, tarımsal pestisitler, tekstil endüstrisi ve diğer uygulamalar gibi diğer birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Bunların dışında nanomazlmeler günümüzde kozmetik, gıda, tekstil, kendi kendini temizleyen yüzeyler, spor ekipmanları gibi genel tüketim malzemeleri olarak da kullanılmaktadır. Nemlendiriciler, saç bakım ürünleri, makyaj malzemeleri, güneş koruyucuları nanomalzemelerin kullanıldığı bazı ürünlerdir.

1.5 ZnO Nanoparçacıkların Özellikleri

Çinko oksit; kimyasal ZnO formülü ile gösterilen doğada bol miktarda bulunan organik bir bileşiktir. ZnO suda çözünmeyen beyaz bir toz halinde bulunmasına karşın doğada genellikle manganez ve sarıdan kırmızıya renk veren diğer safsızlıklar içeren bir nadir mineral olan "çinkoit" da olarak bulunur. Kristalli çinko oksit termokromiktir özelliliğe sahiptir. Hava ortamında ısıtıldığında beyazdan sarıya, soğutulduğunda da beyaza döner. Bu renk değişimine, stoikiometrik olmayan $Zn_{1+x}O$'yu oluşturmak için yüksek sıcaklıklarda (800 °C'de, x=0.00007) çevreye küçük miktarda oksijen verilir.

Ayrıca ZnO fosforik asit ile işlendiğinde çimento benzeri bir malzeme elde edilir. Çinko oksit bir amfoterik oksittir. Denklem (1.1)'de göründüğü gini ZnO suda neredeyse çözünmez, ancak hidroklorik asit gibi çoğu asitte çözünür:

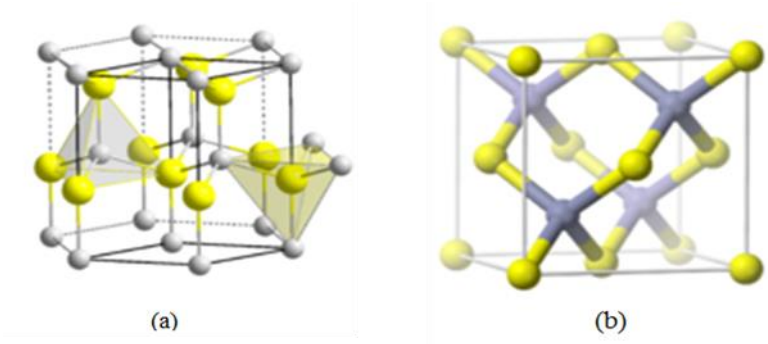
$$ZnO + 2\ HCI \rightarrow ZnCl_2 + H_2O \qquad (1.1)$$

Ayrıca katı çinko oksit Denklem (1.2)'deki gibi çinkoat verecek şekilde alkalilerde çözünür:

$$ZnO + 2NaOH + Na_2 \rightarrow H_2O\ [Zn(OH)_4] \qquad (1.2)$$

Fiziksel olarak ZnO altıgen wurtzite ve kübik çinkoblend olmak üzere iki ana formda halinde kristalleşir. Ortam koşullarında en kararlı ve bu nedenle en yaygın wurtzite yapısında bulunur. Çinkoblend formunda kübik kafes yapılı tabanlar üzerinde ZnO büyütülerek sabitleştirilmiş edilebilir. ZnO'in (a) altıgen wurtzite ve (b) kübik çinkoblend yapısı Şekil 1.8'de gösterilmiştir. ZnO geniş eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahiptir. Tüm basit asit ve alkaliler ile kolaylıkla tepkimeye girer. Direk ve geniş bir bant aralığına (~3,37 eV) sahiptir. Yüksek boyutlarda örgü sabiti ve ısısal genleşme gibi songunlar yaratmayan bir malzemedir. Yüksek enerjili radyasyona dayanımı yüksektir. ZnO nanoyapıları, nanoçubuklar, tetrapodlar, nanokuşaklar,

nanoçiçekler, nano-partiküller gibi farklı morfolojik yapılarda üretilebilir. Çizelge 1.3'de ZnO'in özelllikleri verilmektedir.



Şekil 1.8 ZnO'in (a) altıgen wurtzite ve (b) kübik çinkoblend yapısı

Çizelge 1.3 ZnO'in özelllikleri

Molekül formülü	ZnO
Molekül kütlesi	81.406 g/mol
Görünüm	Beyaz katı
Yoğunluk	5.1 g/cm^3
Erime noktası	1974
Kaynama noktası	1974 (ayrışır)
Çözünürlük (su içinde)	0.0004
Molekül formülü	ZnO
Molekül kütlesi	81.406 g/mol

1.6 ZnO Nanoparçarçacıkların Kullanım Alanları

Nanoteknoloji ve nanomalzemlerin kullanımı yıllar içerisinde disipliner arası çalışılan bir diğer bilim dalları ile sürekli bir etkileşim halinde olarak gelişim göstermiştir. Girişim teknolojilerinin gelişmesi için yapılan yatırımlar, son yüzyılda hem nanoteknoloji ile yapılan çalışmaların hem de yatırımların artmasına sebep olmuştur. Bu gelişimler yaşam yaşam kalitesini arttırmaya yönelik bir etki yaratarak, özellikle enerji, gıda ve tarım, sağlık, su arıtma, bilgi ve iletişim teknolojileri, çevre gibi birçok uygulanma alanında kendine yer bulmaktadır (Luther 2008).

Gümüş (Ag), altın oksit (AuO), çinko oksit (ZnO), titanyum dioksit (TiO_2), bakır oksit (CuO), seryum oksit (CeO_2) gibi nano parçacıklar üzerinde çeşitli araşırtmalar yapılmaktadır. Bunlar arasında çinko oksit (ZnO) en yaygın kullanım alanına sahip metalik nanoparçacıklar arasındadır. ZnO nanopartiküllerin çok fazla alanda, çeşitli çalışmalarda farklı aktiviteleri bulunmaktadır.

ZnO sahip olduğu üstün elektrik, optik, fotokatalitik ve antibakteriyel özelliklerinden dolayı nanomalzemelerin farklı kullanım alanlarında kendine kolaylıkla yer bulmuştur. Yıllar içerisinde nanoteknoloji alanında en çok kullanılan ve aranılan nanomalzeme haline gelmiştir. Çinko oksit oda sıcaklığında 3,37 eV doğrudan band aralığı, 60 meV uyarılma bağ enerjisi ve 0,4 ile 2 μm arasında değişen optik dalga boyu aralığına sahiptir (Wang 2011, Moezzi ve Mcdonagh 2012, Singh *et al.* 2007, Fan and Lu 2005). Bu özelliklerinden dolayı transistörler, ultraviole fotonikler, geçirgen yüksek enerjili elektronik güneş pilleri, varistörler, sensörler, yüzey akustiği dalga cihazları, piezoelektrik transdüserler, gaz algılama cihazları gibi birçok uygulama alanında kullanılır.

Çinko oksit nano partiküllerinin uygulama alanlarına yönelik farklı üretim yöntemleri vardır. Bu yöntemler arasında hidrotermal sentez, sol-jel, magnetron sıçratma, elektrokaplama, lazer çöktürme, polimer destekli büyüme, sprey piroliz yöntemleri bilinen en genel yöntemlerdir (Singh *et al.* 2007, Fan and Lu 2005).

ZnO nanoparçacıkları genel olarak seramik, cam, boya, kauçuk, plastik, çimento, yapıştırıcı, yağlayıcı, merhem, sızdırmazlık maddesi, pigment, yiyecekler, bataryalar gibi kullanım alanlarına da sahiptir. Mineral çinkoit, doğal olarak meydana gelmesine rağmen, çoğu çinko oksit sentetik olarak üretilir (De Liedekerke 2006).

Enerji alanında ve çevre dostu uygulamalara yönelik nanomalzemelerin üretiminde de kullanılmaktadır. Bu alanda ZnO nanoparçacıklar, enerji verimliliğini arttırmaya yönelik çalışmalarda kullanılmaktadır. Özellikle yenilenebilir enerji üretimini, sürdürülebilir enerji kaynakları ve küresel iklimin korunması konusunda ZnO nanoparçacıkları yaygın olarak kullanılmaktadır.

ZnO nanoparçacıkları enerji alanında genel olarak enerji kaynakları, enerji değişimi, enerji dağılımı, enerji depolama ve enerji kullanımı alanlarında kullanılmaktadır. Bu alanlarda; enerji tüketimini azaltan yalıtım ürünleri, yüksek etkili bir aydınlatma sistemi olan LED teknolojisi, yüksek enerji verimliliğine sahip bilişim ve iletişim teknolojisinin ürünü olan nanokablolar, ulaşım araçlarında kullanılan hafif ve mukavemetli sert malzemeler olarak kullanılmaktadır (Luther 2008).

Çevre uygulamalarında ZnO nanoparçacıkları, hava kirleticilerin giderimi ve atık su arıtma teknolojilerininde önemli bir yere sahiptir. Mevcut çevresel iyileştirme teknolojilerinde kullanılmaktadır. ZnO nanparçacıkları özellikle, organik atıklarını okside etmek, arsenik ve kurşun gibi ağır metallerin ayırmak, yüksek konsantrasyonlu organik bileşiklerin gidermek gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca yakıt verimliliğini arttırmak ve hava kirleticilerini azaltmak amacı ile katalizörler olarak kullanılmaktadır (Biac 2009).

Su arıtım alanında da sıklıkla kullanılan bir malzeme olarak ZnO nanoparçacıklarına rastlayabiliriz. Bu parçacıklar, içme suyundaki ağır metalleri ve kirleticileri azaltarak yok edilmesinde, membran sistemlerinin de, sürtünmeyi azaltarak reaksiyonlar için yüzey alanının arttırılmasına yönelik nano yüzeylerin geliştirilmesi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Biac 2009).

Gıda ve tarım alanlarında son yıllarda, ZnO nanoparçacıkları, tarımsal ve endüstriyel gıda üretimi ve tüketiminin her aşamasında kullanılır hale gelmiştir. Bu uygulamalar ile daha kaliteli ve sürdürülebilir gıda üretimi hedeflenmektedir. ZnO nanoparçacıkları özellikle, sıcaklık veya nem gibi çevresel koşullarda verimi arrtırmaya yönelik olarak akıllı gübrelemede kullanılmaktadır. Böylece gübre tüketimini azaltark çevre dostu tarımsal üretim tekniklerine katkı sağlamaktadır. ZnO nanoparçacıklar gıda kalitesini arttırmak için nano sensörler yardımıyla minimum atık ile çalışan sistemlerde kullanılmaktadır. Ayrıca temel vitamin ve mineraller içeren besinlerdeki biyoyararlılığı arttırmak, uzun raf ömrünü arttırarak ve besinlerin bozulmalarını azaltma gibi uygulamalarda da tercih edilmektedir.

ZnO nanoparçacıkları tıp alanında oldukça geniş bir potansiyel kullanım alanına sahiptir. Tanısal görüntüleme, ilaç taşıyıcı sistemler, termal tedavi, sensörler, ekranlar, yüksek performanslı X-ışın tüpleri, doku mühendisliği ve kompakt elektronik sistemler gibi pek çok uygulamalarda kullanılmaktadır. ZnO nanoparçacıklar hücre içlerine girerek fizyolojik engellerin aşılmasını kolaylaştırdıklarından moleküler ve hücresel düzeydeki sorunları tespit etme potansiyeline sahiptir. Bu yüzden tedavilerde hedef organa ulaşmak için ilaç dağıtım ve salınım sistemlerinde aktif olarak kullanılır. Ayrıca düşük toksisitesinden dolayı düşük dozajlarda ilaç kullanılarak toksisitenin büyük oranda azaltılması, bir ilacın yavaş doz ve sürekli salım ile dağıtımının yapılmasında, besin ve atıkların vücuttan uzaklaştırılması için oksijen verilmesini sağlayan destek dokunun büyütülmesinde kullanılır (Biac 2009).

Bilişim alanında da ZnO nanparaççıklarının kullanım potansiyeli oldukça yüksektir. Nanomalzemeler bu alanda daha ekonomik ve pratik çözümler sunarak geleneksel yöntemlerin önüne geçmiştir. Bu sayede bu sistemler daha kullanılabilir ve fonksiyonel hale gelmiştir. ZnO nanoparçacıkları bu alanda transistörler, çok daha hızlı ve küçük bilgisayarlar, akıllı sensörler, yarı iletken cihazlar, bilgisayar çipleri, bellek ve depolama cihazları, optoelektronik, kuantum bilgisayarları gibi birçok üründe kullanılmaktadır (Biac 2009).

1.7 Hidrotermal Sentez Tekniği

Hidrotermal sentez yöntemi, metal oksit nanoparçacıkların üretilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Hidrotermal sentez; değişik kimyasal bileşikler ve nanomalzemelerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Fiziksel ve kimyasal süreç kapalı sistemde sulu çözelti içerisine konulan malzemelerin belirli sıcaklık ve basınç altında bekletilerek gerçekleştirilir. Hidrotermal sentez yöntemi nanopartiküllerin sentezinde çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Pratik ve ekonomik bir yöntem olması
- Homojen çöktürme yapılabilmesi
- Enerji tasarrufu sağlanması

- Ürün tamamen saf olarak elde edilebilmesi
- Yeni fazların ve kararlı yeni komplekslerin üretimine olanak sağlaması
- Farkı nanoboyutlarında parçacıkların üretiminin yapılabilmesi

Bu yöntemde yüksek basınçta ve farklı sıcaklıklarda homojen olarak dağılmış ve yüksek saflıkta nano boyutta tanelere sahip olan malzemeler elde edilir. Elde edilen nanoparçacıkların yapısı kontrol edilebilir. Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemi birbirine benzerdir. Fakat Hidrotermal sentez yönteminde sol-gel tekniğinden farklı olarak sentezlerin yapılabilmesi için otoklav sistemine ihtiyaç duyulmaktadır. Nanoboyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilmekte, herhangi bir miktarda sentez, için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir. Bu da, çözücülerin tekrar sentez aşamasında kullanılabilmesini sağmaktadır. Bu yöntemin en önemli özelliklerinden biriside sentezlenen nanoboyuta sahip taneciklerin amfilik özelliğe sahip olarak üretilebilmesidir. Sentez tepkimesi basınç altında ve genellikle 100-300 °C sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nanoboyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içerebilmektedir. Bu gruplar sayesinde bu nanotanecikler; amaca göre, istenirse polar istenirse apolar çözücü sistemlerinde kolayca şeffaf soller oluşturabilmektedir. Hidrotermal metotta üç farklı çeşit uygulama vardır. Bunlar; sıcaklık farkı, sıcaklık düşürme ve yarı kararlı faz şeklindedir.

Bu yöntemler arasında en çok kullanılan yöntem sıcaklık farkı yöntemidir. Bu yöntemde aşırı doyurma işlemi kristal büyüme bölgesinde sıcaklığın düşürülmesiyle sağlanır. Nanoparçacık olarak elde edilmek istenen madde belirli bir miktar çözücüyle beraber otoklavın alt kısmına konur. Otoklav, farklı iki sıcaklık bölgesi oluşturulacak şekilde ısıtılır. Malzeme daha sıcak bölgede çözünürken, alt kısımdaki doymuş sulu çözelti, çözeltinin konvektif hareketiyle üst kısma taşınır. Üst kısımdaki daha soğuk ve yoğun çözelti alçalırken, karşı akıştaki çözelti yükselir. Sıcaklıktaki düşüş sebebiyle çözelti üst kısımda aşırı doymuş hâle gelir vekristalizasyon başlar (https://www.academia.edu/36775170/Hidrotermal_sentez_yontemi).

Sıcaklık düşürme yönteminde ise kristalizasyon, büyütme ve ayrışma bölgeleri arasında sıcaklık farkı olmadan, aşırı doyurma çözeltinin otoklav içinde dereceli bir şekilde

soğutulmasıyla gerçekleşir. Bu yöntemin dezavantajı büyüme işleminin kontrolünün zorluğudur. Bu yüzden az kullanılan bir yöntemdir (https://www.academia.edu/36775170/Hidrotermal_sentez_yontemi). Yarı kararlı faz yöntemi genel olarak diğer iki teknikle beraber birlikte kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi görevi yapan faz ile büyütülecek fazın arasındaki çözünebilirlik farkından yararlanılır. Çözücü madde içerisinde büyütme koşullarında termodinamik olarak kararsız davranan bileşenler konulur. Yarı kararlı fazın çözünebilirliği kararlı fazınkini geçer. Kararlı faz yarı kararlı fazın çözünmesine bağlı olarak kristalleşir (https://www.academia.edu/36775170/Hidrotermal_sentez_yontemi).

Hidrotermal deneyler için başlangıç maddeleri için gerekli şartlar vardır. Bu maddeler şartlar şunlardır:

- Bileşim kesinlikle bilinmelidir.
- Bileşim homojen olmalıdır.
- Bileşim iyi kalitede olmalıdır.

Şekil 1.9 ve 1.10'da sırasıyla hidrotermal sentez reaktörü ve hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi öncelikle üretimi yapılacak malzeme için belirli kimyasal tuzlar ve çözücüler kullanılarak başlangıç çözeltisi hazırlanır. Elde edilen bu çözelti Şekil 1.9'da gösterilen Hidrotermal reaktör içerisinde konur. Bu aşamadan sonra belirli bir basınç altında çözelti bekletilir. Bekleme işlemi bittikten sonra çözelti süzülür ve belirli sıcaklıkta bir süre kurutulur. Böylece nanoparçacıklar üretimi gerçekleşmiş olur.



Şekil 1.9 Hidrotermal reaktör



Şekil 1.10 Hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi

Bu yöntemin başlıca avantajları şu şekilde sıralanabilir (Byrappa and Yoshimura 2008):

- Yüksek tepkime oranı
- Ekonomik ve çevreci olması
- Çözücülerin geri kazanılabilmesi,
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterli olması
- Yüksek saflıkta malzeme üretimine olanak sağlaması
- Yüksek yüzey alanına sahip malzemeler üretilebilmesi
- Malzemelerin kristal boyutunun ve morfolojisinin kontrol edilebilmesi

1.8 Çalışmanın Amacı

Son yıllarda nanomalzeme üretimi ve karaterizasyonu üzerinde en çok çalışan alanların başında gelmektedir. Bu alanda en çok çalışılan ve kullanım potansiyeli yüksek olan nanomalzemeler arasında çinko oksit nanopartikülleri (ZnO-NPs) vardır. ZnO-NPs'ler sahip olduğu üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı; malzeme bilimi, biyoteknoloji, bilgi teknolojisi, yarıiletken teknolojileri ve çevre teknolojisi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca, ZnO-NPs'ler düşük toksisitesi, yüksek biyolojik potansiyeli ve çevre dostu bir malzeme olmasından dolayı biyomedikal, kozmetik, su arıtımı, fotokatalizörler başta olmak üzere pek çok çevresel iyileştirmeye yönelik

alanlarda kullanılmaktadır. Birçok farklı alan ve amaç için üretilebilen ZnO-NPs farklı kimyasal, fiziksel ve biyolojik tekniklerle sentezlenebilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, hidrotermal tekniği kullanılarak ZnO-NPs üretimi yapısal, optik, fotokatalitik ve bakteriyel karakterizasyonları yapılarak fotokatalitik ve antibakteriyel uygulamalardaki kullanım potansiyeli belirlemektir.

Bu amaçlar doğrultusunda yapılan bu tez çalışmasında, hem fotokatalitik hem de biyomedikal uygulamalarda kullanılabilecek ZnONPs'lerin pratik ve ekonomik bir teknik olan hidrotermal tekniği ile farklı çözücü türü kullanılarak sentezlenmesi ve karakterizasyonu yapılmıştır. ZnONPs'ların üretiminde kullanılan farklı bir çözelti etkisi ile nanomalzemenin fotokatalik ve antibakteriyel aktivitesinin arttırılması amaçlanmıştır. ZnONPs'leri bu alanlardaki kullanım potansiyelinin araştırılması için yapısal, optiksel, morfolojik, fotokatalitik ve antibakteriyel aktiviteleri incelemiştir. ZnONPS'lerin metilen mavisi boyasının UV ışık altında parçalanması tepkimesinde farklı zaman aralıklarının fotokatalitik aktivitesi üzerine etkileri incelenerek fotokatalitik aktivitesi belirlemiştir. Ayrıca sekiz farklı organizma (Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli, Candida albigans, Streptococcus mutans, Pseudomonas aeruginosa, Listeria monocytogenes, Eosinophilic pneumonia, Staphilococus Aereus) üzerinde antimikrobiyal etkileri test edilerek ZnONPs'lerin antibakteriyel aktiviteleri saptanmıştır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

Hamedani ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, çinko (II) asetat ve triatanol amin (TEA) başlangıç maddeleri ve saf su kullanılarak nanokristal ZnO sentezlenmiştir. Sentez sonunda XRD, TEM, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon analizlerinden sonra ZnO nanokristal yapısının hegzagonal olduğu görülmüştür (Hamedani and Farzaneh 2006).

Xu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak yeni bir fotokatalist kompozit olan Ag/AgCl/ZnO kompoziti üretilmiştir. Karakterizasyonu sırasında XRD, TG-DSC, SEM, TEM, DRS ve XPS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçlarından kompozit yapısının 100 nm–1 μm boyutları arasında olduğu gözlemlenmiştir. Ag/AgCl/ZnO kompozitinin fotokatalitik aktivitesi metil oranj boyası kullanılarak araştırılmıştır (Xu *et al.* 2011).

Chain ve arkadaşlarını yaptığı çalışmada, Ag/ZnO hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyonu sırasında XRD, FESEM, XPS, DRS, PL analizleri yapılmıştır. Fotokatalitik bozunma sırasında Rodamin B kullanılmıştır (Chain *et al.* 2014).

Öner ve arkadaşları, çinko nitrat ve HMT çözeltileri 45 dakika boyunca 94 ^{o}C'de reaksiyona sokulmuş, 30-300 ppm arasında konsantrasyonu değiştirilen Polietilenoksit-blok-polimetilenakrilamid (PEO-b-PMAA) blok kopolimerinin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma sonucunda konsantrasyon artışıyla ZnO kristallerinin boylarının azaldığı gözlenmiştir (Öner *et al.* 1998).

Oliveira arkadaşlarının yaptığı çalışmada, oda sıcaklığında ve direkt olarak ZnO kristalleri çökerterek ZnO oluşum mekanizması araştırılmıştır. ZnO kristalleri için çöktürme süreçleri genellikle yüksek sıcaklıkta yapılmaktadır. Fakat oksit fazın oluşumunun daha iyi anlaşılmasıyla daha uygun şartlarda direkt çöktürme yöntemiyle ZnO kristalleri elde edilebileceği gösterilmiştir. 25 ^{o}C ve pH=9,5'ta gerçekleştirilen

çöktürme olayında 500x1100 nm boyutunda elipoid şeklinde kristaller elde edilmiştir. TEM ve SEM sonuçlarında, 30-40 nm çapında nanokristaller saptanmıştır. Genel olarak, bu çalışmada çekirdeklenmenin önemini ortaya çıkarılmış olup, nanometrik ilk partiküllerin oluşumundan sonra yönlendirilmiş birleşme ile submikrometrik kristallerin oluşabileceği gösterilmiştir (Oliveira *et al.* 2003).

Gorna arkadaşlarının çalışmasında, ürettiği kristallerin boyut dağılımı geniş aralıkta oluşmuştur. Ancak artan poli (stiren-akrilikasit) polimerinin konsantrasyonuyla kristal boyut dağılımı küçülmüş ve yakıldığında gözenekli yapıya sahip olduğu görülen kristaller elde edilmiştir. Poli (stiren-maleikasit) polimeri varlığında kristal morfolojisi değişmiş ve küle benzer yapıda bir kristal yapısı oluşmuştur. Gözeneksiz oluşan bu ZnO kristallerinin ortalama çapları 2 μm olarak ölçülmüştür (Gorna *et al.* 2007).

Palms ve arkadaşları, kristal büyütmek üzere hazırlanmış yüzey üzerinde çinko nitrat çözeltisi kullanılarak 80 ºC'deki kristalizasyon sonucunda boyları 1 μm ve enleri 50-100 nm arasında olan hekzagonal kristaller elde edilmiştir (Palms *et al.* 2006).

Taubert ve Wegner'in çalışmasında ise çözünür nişastanın bir kristalizasyon kontrol değişkeni olduğunu varsayarak eşit dağılımlı, üniform ve tek fazlı çinko oksit kristallerin oluşumu incelenmiştir. Daha önceki çalışmaların tersine, bu metot için duyulmamıştır. Nişasta varlığında ise 90 dakika sonra küresel kristaller oluşmuştur. Düşük nişasta konsantrasyonunda, iki partikül populasyonu bulunmuştur. Küçük kristaller küresel şekilde, farklı boyutta büyük kristaller ise hafifçe dikdörtgen şeklinde görülmüştür. Yüksek nişasta konsantrasyonlarında sadece büyük kristaller gözlenmiştir. Kristallerin detaylı incelemelerinde, büyük kristallerin küçük kristallerin birleşmesiyle şekillendiği gözlenmiştir. Çünkü büyütülmüş fotoğraflarda kristallerin küçük küresel kristallerden oluştuğu açığa çıkmıştır. Bu küresel kristaller yaklaşık olarak 10 nm civarındadır. Buradan sonuç olarak büyük kristallerin çöktürme sonrasında toplanma işlemleriyle şekillendiği söylenebilmektedir (Taubert and Wegner 2002).

İsmail ve arakadaşlarının çalışmasında nano boyuttaki ZnO kristalleri, yüzey aktif madde HMT varlığında hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. ZnO partiküllerinin

boyutlarını ve morfolojilerini etkileyen ana parametreler yüzey aktif maddenin konsantrasyonu, zaman ve sıcaklıktır. XRD ve SEM kullanılarak 100 ºC'de ZnO nanokristallerin oluşumu arttığı görülmüştür. Bu yöntemle 55-110 nm aralığında ZnO kristalleri üretilebilmiştir (İsmail *et al.* 2005).

Lai ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO nanopartikülün hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez sırasında çinko asetat dihidrat, sitrik asit ve sodyum hidroksit kimyasalları kullanılmıştır. Farklı miktarlarda kullanılan sitrik asit, düşük miktarlarda kullanıldığında Zn iyonlarının dağılımı ve kompleksleşmesinin arttığını tespit edilmiştir. FT-IR spektroskopisi, SEM, TEM, XRD, TG, DRS sperktroskopi yöntemleri ile ZnO nanopartiküllerinin karakterizasyonlarını yapmışlardır. ZnO nanoparçacıkların fotokatalitik etkinliğini UV ışık altında rodamin B boyası kullanılarak incelenmiştir. Sonuç olarak, fotokataliz çalışmaları ZnO nanoparçacıkların rodamin boysının temizlenmesinde için ümit vaat eden bir katalizör olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Lai *et al.* 2011).

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; TiO_2, ZnO ve CeO_2 yarı iletkenleri farklı oranlarda Ag elementi ile katkılanarak, Ag katkılı metal oksit nanokompozitler üretilmiştir. Ag katkılı bu nanokompozitlerin güneş ışığı altında fotokatalitik aktiviteleri üzerine Ag katkısının etkisi incelenmiştir. Ag katkılı metal oksit nanokompozitlerinin fotokatalitik aktivitesinin metilen mavisi boyasındaki renk gideriminde daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Ürettikleri metal oksit nanokompozitler arasında fotokatalitik aktivitesi en iyi olan Ag-TiO_2 nanokompoziti olmuştur. Ag-TiO_2 nanokompoziti yaklaşık 2 saatte metilen mavisi boyasının % 100 renk giderimi sağlamıştır (Liu *et al.* 2015).

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrotermal yöntem kullanarak sıkı bir şekilde sarılmış ve iyi hizalanmış üç boyutlu ZnO nanotel yapıları sentezlenmiştir. Sentez sırasında çinko klorür, potasyum klorür ve amonyak kimyasalları kullanılmıştır. Yapılan XRD ve HR-TEM karakterizasyonları sonucunda c-ekseni yönünde (002) yönelimli bir kristal yapısına sahip ZnO elde edildiği tespit edilmiştir. Fotokatalitik aktivite deneyleri UV ışık altında metil oranj organik boyası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon

kaynaklı renk gideriminin 150 dakika sonunda %10 civarında olduğu tespit edilirken, bu süre zarfında UV ışık altında renk gideriminin %100 olduğu belirlenmiştir (Liu *et al.* 2015).

Wang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO nanopartikülleri hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu sentez sırasında kullanılan ham maddeler $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ ve $NH_3.H_2O$ 150 °C'de 10 saat bekletilmiştir. XRD, FTIR, SEM ve TEM analizlerinden ZnO yapısının hekzagonal olduğu görülmüştür. ZnO nanopartiküllerinin boyutlarının bir kısmının 5–20 μm arasında, bir kısmının 1–5 μm arasında, genel yoğunluğun ise 0,5–3 μm arasında olduğu görülmüştür. Fotolüminesans analizleri sonucunda ise ZnO yapısının oda sıcaklığında 362, 384 ve 485 nm boylarında belirgin pikler verdiği tespit edilmiştir (Wang *et al.* 2013).

Saedy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hidrotermal yöntem başarılı bir şekilde uygulanmış ve $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (CZA) arasındaki oran 6:3:1 olarak kullanılmıştır. Kristalizasyon için 3, 6, 9 ve 12 saat gibi farklı süreler uygulanmıştır. Nanopartiküllerin karakterizasyonunda XRD, FESEM, EDX, FTIR, TG ve BET analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarından metal oksit yapısının ortalama boyutunun 20 nm olduğu görülmüştür. EDX analizlerinden homojen bir yapısı olduğu ve farklı çalışma koşullarından en iyi performansı 6 saatlik kristalizasyon süresi olduğu görülmüştür (Saedy *et al.* 2012).

He ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, solvotermal yöntem ile farklı çözücüler kullanarak farklı karakteristik yapıya ve boyutlara sahip ZnO nanoparçacıkları üretmişlerdir. Ürettikleri ZnO fotokatalizörünü 20 mg/L konsantrasyona sahip metil oranj boyar maddesinin fotokatalitik bozunması için kullanmışlardır. Karakteristik yapının fotokatalitik aktiviteyi değiştirdiği sonucuna varmışlardır. En yüksek fotokatalitik aktiviteyi gösteren madde ise çok parçalı (multipod) olarak adlandırdıkları ZnO fotokatalizörüdür ve metil oranj boyasının % 44 renk giderimini 20 dakikada sağlamıştır (He *et al.* 2014).

Lee ve arkadaşlarını yaptığı çalışmada, hidrotermal metot kullanılarak ZnO nanopartiküllerini Si taban üzerine biriktirerek elde etmişlerdir. Reaksiyon trisodyum citrate (TSC) konsantrasyonu kontrollü yürütülmüştür. TSC konsatrasyonu 0, 1,3 ve 2,6 mM olarak belirlenmiş ve yapısının hekzagonal kristal olduğu gözlemlenmiştir (Lee *et al.* 2013).

Kiomarsipour ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, üç farklı çözelti kullanılarak farklı yapılarda nano, submikro ve mikrorod boyutlarında hegzagonal yapıda ZnO üretiminin yapılabileceğini göstermişlerdir. Düşük sıcaklıkta hidrotermal sentezde çinko nitrat hekzadihidrat kullanmışlardır. ZnO nanoparçacıklarının karakterizasyonu için XRD, FESEM ve PL analizleri yapılmıştır. Sonuçlardan ZnO nanoparçacıkların 50, 200 ve 500 nm çaplarında ve 300 nm, 1 μm ve 2 μm boylarında hekzagonal yapıda oldukları tespit edilmiştir (Kiomarsipour and Razavi 2012).

Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; ZnO nanokristalleri, n-bütilamin ve tetrahidrofuran ile çinko asetatın solvotermal reaksiyonlarından üretilmiştir. Farklı yöntemlerle sentezledikleri ZnO nanokristallerinin fotokatalitik aktivitesini metil oranj boyasının bozunmasında test etmişlerdir. Ürettikleri en aktif maddenin 180 dakikada metilen oranj boyasını % 85 oranında temizlediği belirlenmiştir (Chen *et al.* 2015).

Pudukudy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; ZnO nanopartiküllerini 400 °C ve 600 °C kalsinasyon sıcaklıklarında çinko asetat ve sitrik asit kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin metilen mavisi organik boya maddesinin renk gideriminde kullanarak fotokataliktik aktivitesini tespit etmişlerdir. 400 °C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen ZnO nanopartiküllerinin daha yüksek aktivite gösterdiği ve bunun yüzey alanından kaynaklandığı sonucuna tespit etmişlerdir. Fotokatalitik aktivitenin belirlenmesinde metilen mavisi boyar maddesinin renk giderimini için farklı boya konsantrasyonlarında analiz yapmışlardır. 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L, 30 mg/L konsantrasyona sahip boyar maddesini sırasıyla 6, 16, 45, 75, 115, 135 dakikada renk giderimini tamamen sağlamışlardır (Pudukudy and Yaakob 2014).

Peng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, ZnO sentezi ve ZnO'nun fotokatalitik aktivitesini artırmak ayrıca fotokorozyonu önlemek için grafen oksit (rGO) yüzeyine ZnO nanopartiküllerin biriktirilmesi ultrason destekli bir sentez yöntemiyle geliştirilmiştir. Sentez sırasında çinko asetat dihidrat, gietilen glikol ve C.I. acid red 249 kimyasalları kullanılmıştır. Fotokataliz çalışmaları metilen mavisi organik boyası ve C.I. asit kırmızısı çözeltilerinde yapılmıştır. ZnO ve ZnO/rGO sentezlerinin fotokatalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında, UV ışık altında metilen mavisi bozulması için % 8,6 ve C.I. asit kırmızısı bozulması için % 14,7 arttığı belirlenmiştir. Ayrıca ZnO'nun fotokorozyonun rGO ilavesi ile azaldığını tespit etmişlerdir (Peng *et al.* 2015).

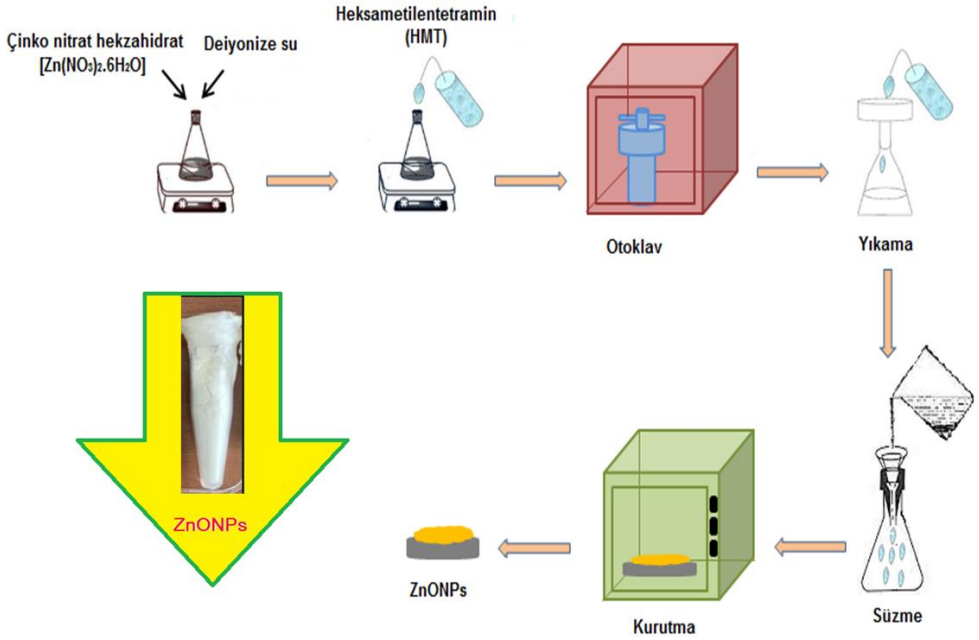
Chandran ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sol-jel yöntemi ile çinko asetat dihidrat ve trietanolaminden ZnO nanoparçacıkları üretmişlerdir. Ürettikleri ZnO fotokatalizörünün aktivitesine hümik asit katkılı 10 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi boyar maddesinin bozunmasında gözlemlemişlerdir. Hümik asitin varlığının fotokatalitik aktiviteyi olumsuz etkilediği sonucuna varmışlardır. Metilen mavisi boyar maddesinin 60 dakikada büyük oranda bozunduğunu saptamışlardır (Chandran *et al.* 2014).

Eskizeybek ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile yeni bir Polianilin ve Polianilin/ZnO nanokompoziti başarıyla sentezlemiştir. Taramalı elektron mikroskopisi, transmisyon elektron mikroskopisi, X-ışını kırınımı, FTIR spektroskopisi, UV-vis spektroskopi ölçümleri elde edilen PANI ve PANI/ZnO nanokompozitin karakterize edilmesi için kullanılmıştır. Fotokatalitik etkinliği doğal güneş ışığı ve UV ışık altında metilen mavisi ve malahit yeşili organik boyasının bozulması ile araştırılmıştır. Sonuçlara göre, ZnO nanopartiküllerinin ilavesi PANI homopolimerinin fotokatalitik etkinliğini arttırdığı ve fotokataliz çalışmaları için ümit vaat eden bir katalizör olduğunu göstermiştir (Eskizeybek *et al.* 2012).

3. MATERYAL VE METOT

3.1 ZnO Nanoparçacıkların Üretimi

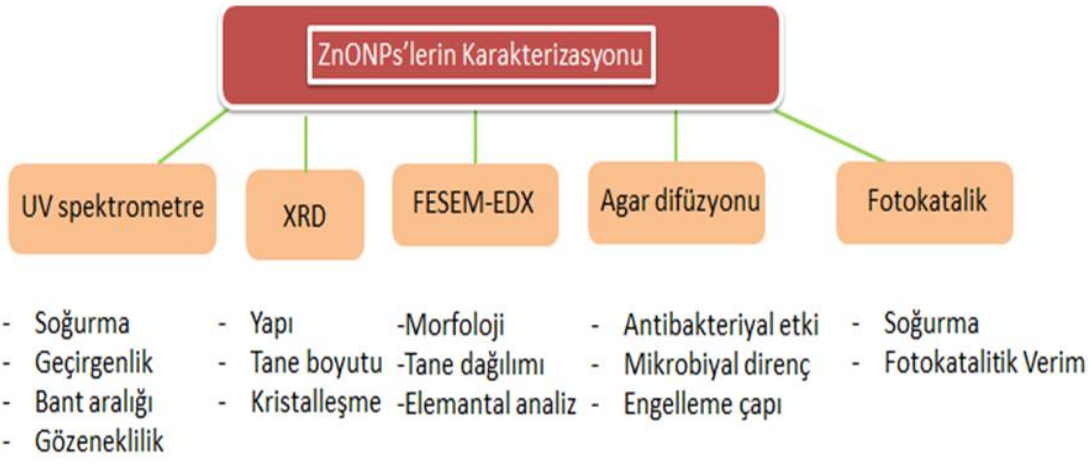
Bu çalışmada ZnONPs'lerin üretimi için hidrotermal sentez yöntemi kullanılmıştır. ZnO-NPs'lerinin sentezi için kimyasal tuz olarak molekül ağırlığı 297,49 g/mol olan çinko nitrat hekzahidrat [$Zn(NO_3)_2.6H_2O$] kullanılmıştır. Çinko nitrat başlangıç çözeltisi 1 M olacak şekilde deiyonize su ile hazırlanmıştır ve 80 °C'de 15 dk çinko nitrat kimyasal tuzu suda tamamen çözünene kadar karıştırılmıştır. Daha sonra başlangıç çözeltisinin içerisine 1 M heksametilentetramin (HMT) ilave edilmiş ve tekrar 80 °C'de 15 dk süre boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen çözelti hidrotermal reaktöre konularak 95 °C'de 5 saat boyunca otoklavda bekletilmiştir. Otoklavdan çıkan çözelti deiyonize su ile yıkanarak süzülmüştür ve elde edilen bileşim 100 °C'de 1 saat bekletildikten sonra 700 °C'de 5 saat süre kurutulmuştur. Bu işlem sonunda ZnONPs'ler elde edilmiştir. Şekil 3.1'de ZnONPs'lerin üretiminde kullanılan hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1 ZnONPs'lerin üretiminde kullanılan hidrotermal sentez yönteminin şematik gösterimi

3.2 ZnO Nanoparçacıkların Karakterizasyonında Kullanılan Teknikler

Nanomalzeme üretiminde elde edilen nanoparçacıkların çeşitli özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesi malzemenin anlaşılması için son derece önemlidir. Üretilen malzemenin özellikleri incelenirken uygun karakterizasyon tekniklerinin seçilmesi gerekir. Çünkü malzeme karakterizasyonu bir malzemenin yapısı, özellikleri, süreç ve performansı hakkında detaylı bilgi verir. Nanomalzemelerin karakterizasyonları için son yıllarda pek çok yeni teknikler geliştirilmiştir. Nanomalzeme karakterizasyonu genel olarak malzemelerin optik, morfolojik, elektriksel, manyetik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini analiz etmekte kullanılırlar. Bu analizler malzemelerin daha iyi anlaşılabilmesi için malzemenin şekli, boyutu, yüzeyi, yükü, gözenekliliği, yüzey alanı, çözünürlülüğü, kimyasal bileşimi ve kristal yapısı özelliklerini incelenmektedir (Modena *et al.* 2019). Karakterizasyon işlemleri için en çok kullanılan araçlar taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), atomik kuvvet milroskobu (AFM), X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağılım X-ışını spektrometresi (EDS), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), UV spektrometresidir (Mohan Bhagyaraj ve Oluwafemi 2018). Bu çalışmada üretilen ZnONPs'lerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ve incelenen özellikler Şekil 3.2'de verilmiştir.



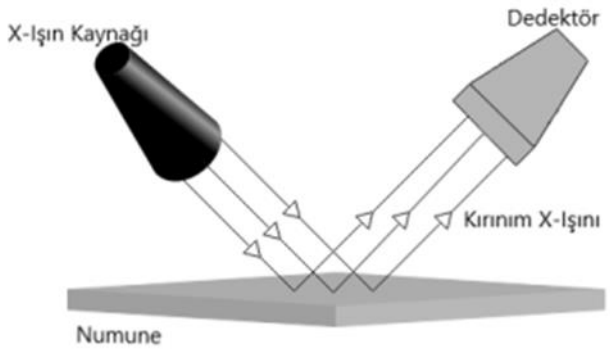
Şekil 3.2 ZnONPs'lerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler ve incelenen özellikler

Tez çalışmasında hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen ZnONPs'lerin soğurma ve geçirgenlik özellikleri Uv spektrometre, yüzeysel ve elemental analizleri alan taramalı

elektron mikroskobu/enerji dağılım X-ışını spektrometresi (FESEM/ EDX), yapısal özellikleri X-ışını kırınım difaktometresi (XRD) karakterizasyon teknikleri kullanılarak yapılmıştır. ZnO-NPs'lerin farklı bakterilere karşı antibakteriyel aktivitesinin belirlenmesi için agar difüzyon tekniği kullanılmıştır. Ayrıca, fotokatalitik aktiviteleri metilen mavisi içerisinde ve UV ışık altında bekletilerek UV spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.1 X-ışını kırınımı analizi (XRD)

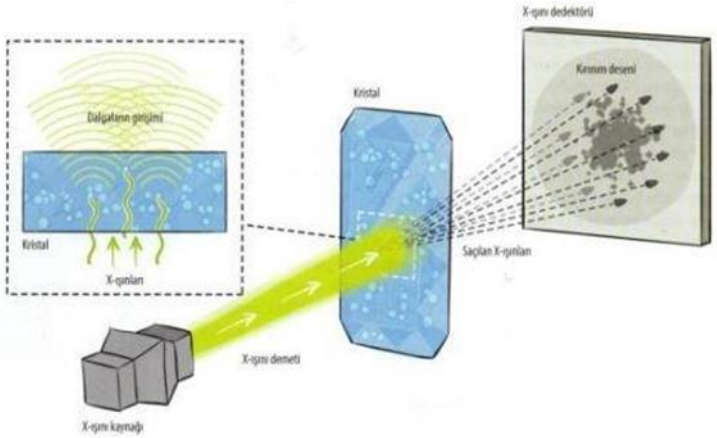
Malzemelerin yapısal özelliklerini karakterize etmek için güçlü ve geleneksel bir tekniktir. Kristal yapıları, malzemelerin fiziksel özellikleri, kristal yönelimleri, kristal malzemelerin ince katmanları ve ortalama tane boyutunun hesaplanması, kafes sabitleri, geometri ve kristal kusurları gibi yapısal parametreler hakkında bilgi verir. Ayrıca XRD, nanomalzemelerin yansıra polimer nanokompozitlerin yapısının belirlenmesinde ve üretim kinetiği çalışmalarında da kullanılmaktadır. Nanomalzemelerin şekil yapılarının farklılaşması, XRD deseninin yansımasının yoğunluğu, şekli ve pozisyonunun izlenmesiyle incelenebilmektedir (Balıkesir 2010). Şekil 3.3'de XRD'nin genel çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 XRD'nin genel çalışma prensibi (Yakut *et al.* 2022)

X-ışını kırınım analizi malzeme atomlarının elektronları ile etkileşerek malzeme üzerinden belirli açılarda dağılan X-ışınlarının yapıcı girişimi meydana gelmesi ile yapılır. X-ışının kırınımında malzemeye X-ışını gönderildiğinde, ışık dalgaları malzeme

atomları ile karşılaştığında sanki önlerinde engeller varmış gibi davranırlar ve "kırınım" adı verilen olay meydana gelir. Bilindiği gibi kırınım olayında ışık dalgası bir engelle karşılaştığında rotasından sapar ve Şekil 3.4'de görüldüğü gibi önünde bir çatlak varsa çatlaklardan geçebilir. Bu sapmalar çok sayıda yapıcı girişime neden olur. İki dalganın çarpışması, yıkıcı girişime neden olabilir (Sharma *et al.* 2018). Maksimum tepe, kafes içindeki atomların düzlemde dağılımı ile belirlenir. Böylece, X-Işını kırınım modeli belirli bir malzemedeki atomların yapısı hakkında bilgi verir (Bunaciu *et al.* 2015).



Şekil 3.4 X-ışını kırınım olayı (https://www.muhendisbeyinler.net/kristalografi-nedir)

Bragg yasası; (3.1) denklemine göre malzemeye gönderilen X-ışınlarının malzemedeki örgü noktalarından saçılan ışınların girişim oluşturma şartını açıklar. Buna göre;

$$n\lambda=2d\sin\theta \qquad (3.1)$$

d; atom seviyeleri arasındaki mesafe, *n*; kırınım derecesini ölçen bir tam sayı, λ; dalga boy kullanılan ışının dalga boyu 0.1-10 Å mertebesindedir (Kittel 1996). Saçılan X ışınlarının yapıcı girişimi için ardışık düzlemlerden yansıyan demetlerin kristal yüzeyini ayrıldıktan sonra, aynı fazda olmaları gerekir. Ayrıca, malzemeye gönderilen ışığın dalagaboyu ile düzlemler arası mesafe ile arasında $\lambda \leq 2d$ koşulunu sağlaması halinde yapıcı girişim gerçekleşir.

X-ışını kırınım desenlerinden yararlanarak nanopartiküllerin boyutunu hesaplamak için Scherer denklemi (3.2), kullanılabilir. Bunun için malzemeye gelen ışının geliş açısı ve kırınım modellerinden birinin tepe genişliği hakkında bilgi gerektirir.

$$D=K\lambda/(\beta Cos\theta) \quad (3.2)$$

burada *D*; nanoparçacıkların boyutudur, *K*; sabit Kesicidir, λ; X-Işınlarının dalga boyudur, β; maksimum kırınım yüksekliğinde tepe genişliğidir, θ; Bragg açışıdır (Cao 2004).

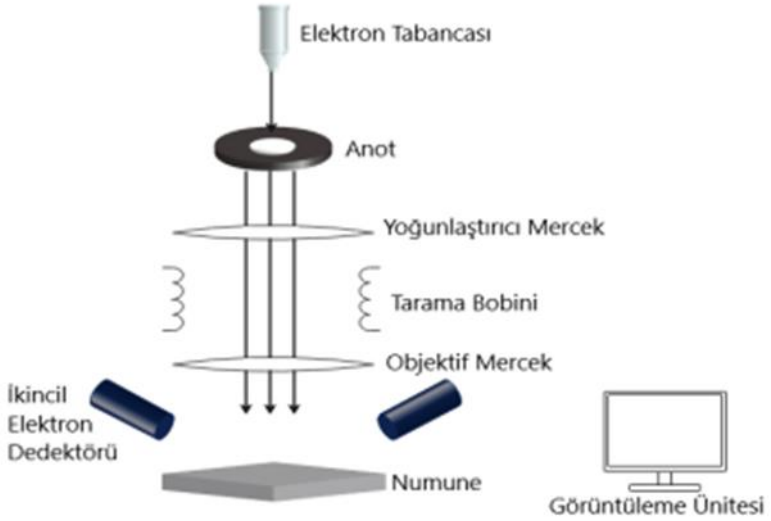
3.2.2 Taramalı elektron mikroskobu ve elemental analiz (FESEM-EDS)

Taramalı elektron mikroskobu; odaklanmış bir elektron demeti ile yüzeyleri tarayarak görüntüler elde edilen ve malzemelerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi veren en önemli elektron mikroskobi tekniklerinden biridir. Bu tekniğin temeli; hızlandırılmış elektronlar ile malzeme yüzeyindeki atomların etkileşim sürecinin incelenmesine dayanır. Bu etkileşim malzeme yüzeylerini oluşturan bileşim ve topografyası hakkında bilgi taşıyan farklı sinyallerin elde edilmesine yol açar. Elektron ışını taraması genellikle bir nokta tarama işlemi kullanılarak gerçekleşir. Yüzey görüntüsü ışın ve sinyal yoğunluğunun toplanmasıyla elde edilir.

Malzeme yüzeyindeki atomlarla etkileşen bir elektron demetinin saçılması sonucu açığa çıkan ikincil elektronların saptanması işlemi, ikincil bir dedektör (Everhart-Thornley dedektörü) kullanılarak tespit edilir. Algılayabildiğimiz ikincil elektronların sayısı, numune yüzeyinin doğasına ve topografyası hakkında bilgi verir. Ayrıca ikincil elektronların sayısı, numune yüzeyinin doğasına ve topografyası bağlı olarak değişir (Watt 1997). Şekil 3.6, bir FESEM mikroskobunun şematik diyagramını göstermektedir. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi, ışık yerine elektronları kullanarak görüntü üretmektir. Bu yüzden FESEM cihazı yalnızca iletken olan bir örneğe ihtiyaç duyar. FESEM mikroskobunun yüksek büyütme oranı, yüksek

odak derinliği, çok büyük doğruluğu, basitliği ve örneklerin kullanım kolaylığı, onu bilimsel araştırmaların en önemli araçlarından biri haline getirmiştir (Aneesh 2010).

Şekil 3.5'da FESEM mikroskobunun şematik gösterimi verilmiştir. Elektron ışını, birçok malzemeden yapılmış bir filaman tarafından üretilir. En yaygın kullanılan saç tokası şeklinde olanıdır. Bu iplik veya filamanın, bir ışık kaynağı ve bir katot görevi gören bir tungsten halkasından oluştuğu ve halkaya bir voltaj uygulandığı ve bu voltajın flamanı ısıttığı bilinir. Anot, yüksek çekici güce sahip elektronları çektiği için filamanın pozitif elektrotudur. Anot, hızlandırılmış elektronları kendisine geçirmek ve kolona taşımak ve ardından numuneyi tutmak için bir açıklık olarak hazırlanır. SEM'de, enerji aralığı çoğunlukla 1-10 kV olan elektron ışını büyüklüğündedir. Gelen elektron demetinin malzeme yüzeyine odaklanması bir mercek sistemi vasıtasıyla yapılır. Bu elektron demeti malzeme yüzeyinde 1-10 nanometre çapında bir noktaya odaklanır.



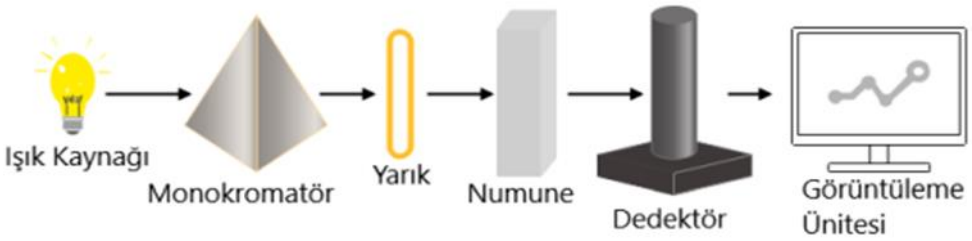
Şekil 3.5 FESEM mikroskobunun şematik diyagramı

Odaklanmış ışın, optik ekran görevi gören bir video tüpü kullanılarak bir elektron ışınıyla birlikte bir saptırma bobini sistemi tarafından numune boyunca nokta çizgileri halinde taranır. Tüm ışınlar aynı tarama üreteci tarafından kontrol edilebilir. İkincil ve saçılmış elektronlar, X-ışınları ve birçok radyasyon türü gibi birçok sinyal algılanabilir. Burada FESEM tarafından oluşturulan görüntü bir sinyalin sonucudur. Elektronların

sinyalini belirli bir aralıkta izleyebildiğimiz için dedektör seçimi de son derece önemlidir (Kwiecińska *et al.* 2019).

3.2.3 Optik analiz (UV-visible spektrometre)

UV-VIS spektroskopisi temel olarak soğurma spektroskopisidir. Bu spektroskopide 200-400 nm aralığında UV bölgesi ışığı molekül tarafından soğrulur (Chirayil *et al.* 2017). Şekil 3.6'de UV-VIS spektrofotometresinin çalışma düzeneği gösterilmiştir. Bu düzenek Şekil 3.6'de görüldüğü gibi ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi, detektörler ve merceklerden oluşur. Işık mercekler tarafından toplanır, odaklanır, yansıtılır, iki ışın demetine ayılır ve numune üzerine belli bir şiddette gönderilir (Yakut *et al.* 2022).



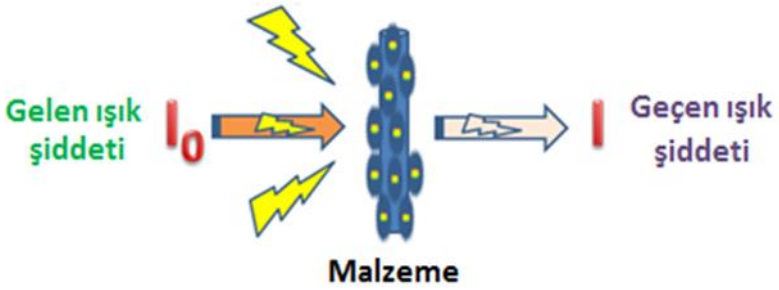
Şekil 3.6 UV-VIS spektrofotometre çalışma düzeneği (Yakut *et al.* 2022)

UV-VIS spektroskopisi tekniği nanoparçacıkların soğurma, geçirgenlik, yansıma, boyutunu, konsantrasyonunu, gözenekliliğini, bant aralığını, toplanma derecesini belirlemek için kullanılır (Chirayil *et al.* 2017). Ayrıca malzemede gerçekleşen elektronik geçişler hakkında bilgi sağlar. Bu geçişin gerçekleşmesi için emilen bir fotonun enerjisi, geçişin meydana geldiği enerji seviyeleri arasındaki enerji farkıyla eşleşmelidir. Bu enerjiyi hesaplamak için Denklem (3.3) kullanılır.

$$E=h\nu=hc/\lambda \qquad (3.3)$$

burada E; bir fotonun enerjisidir, h; Planck sabitidir, ν; frekanstır, c; ışığın hızıdır, λ; dalga boyudur. Bir ışık demetinin elektronik uyarılmaya neden olabilmesi için bu ışının görünür veya ultraviyole aralığında olması gerekir (Bergman 2021).

Şekil 3.7'de malzeme ile ışığın etkileşimi gösterilmiştir. Gönderilen ışık demeti Şekil 3.7'de gösterildiği gibi bir malzemeden geçtiğinde, fotonlar ve parçacıklar enerji yoğunluğunu I'den I_0'a düşürür ve iki güç arasındaki orana geçirgenlik "T" denir ve Denklem (3.4) ile ifade edilir.



Şekil 3.7 Malzeme ile ışığın etkileşimi

$$T=I/(I_0) \quad (3.4)$$

Soğurma, geçirgenliğin negatif logaritmasını temsil eder. Bu nedenle soğurma *A* ve geçirgenlik *T* arasındaki ilişki Denklem (3.5) ve (3.6) ile ifade edilir (Movasaghi *et al.* 2008).

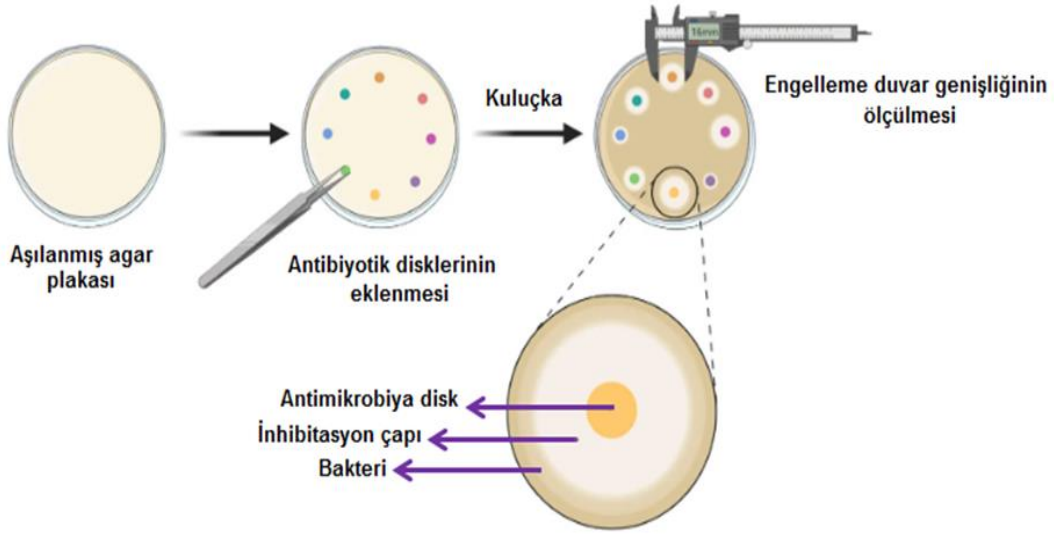
$$A = -\text{Log } T \quad (3.5)$$

$$A=\text{Log } (I_0)/(I) \quad (3.6)$$

3.2.4 Antibakteriyel analiz

Antibakteriyel etkiyi incelemek için sıklıkla pratik ve ekonomik bir yöntem olan "Agar Difüzyon" yöntemi kullanılır. Genel olarak antibiyotik duyarlılığının belirlenmesinde en sık olarak kullanılan yöntemlerdendir. Ucuz ve uygulaması basit olan bu yöntem Kirby-Bauer tarafından geliştirilmiştir ve bu isimlerle de anılmaktadır. Bu yöntem; disklere emdirilen antibiyotiğin, duyarlılığı araştırılan organizmanın inoküle edildiği besiyerine difüze olması temeline dayanmaktadır (Şekil 3.8).

Bu amaçla; belli miktarlarda antibiyotik emdirilmiş diskler, test edilecek olan mikroorganizmanın yoğun bir şekilde inoküle edildigi katı besiyerlerine yerleştirilir. Diskler bir süre sonra çözünüp agara doğru difüze olurken, inoküle edilen mikroorganizma da çoğalmaya baslar. Belirli bir inkübasyon süresinden sonra ilacın inhibitör konsantrasyonlarının sağlandığı diskin çevresinde üreme görülmez. Malzeme ne kadar duyarlı ise, diskin etrafında oluşan inhibisyon çapı o kadar genis olacaktır. İnhibisyon çapı mm seklinde ölçülerek, standart çap tablolarına göre değerlendirmeler yapılır ve duyarlılık durumu belirlenir (https://www.biyologlar.com/disk-difuzyon-testi-proseduru).



Şekil 3.8 Agar difüzyon yöntemi

Şekil 3.9 agar difüzyon yöntemi gösterilmiştir. Bu yöntemde antibiyotik emdirilmiş diskler kullanılmaktadır. Duyarlılığı incelenecek mikroorganizmaya uygun katı besiyeri hazırlanır ve petri kabına dökülür. Sürüntü çubuğu sıvı kültür içerisine daldırılır ve iyice emilmesi beklenir, sonraki aşamada mikroorganizmalar yetiştirilir. Mikroorganizmaların tüm petri kabına yayılması için bu işlem birkaç kez tekrarlanır. İnkübasyon sonrası disk çevresinde oluşan zon değerine bakılarak antibiyotiğe karşı malzemenin duyarlılık veya direnç seviyesi belirlenir.

3.2.5 Fotokatalitik analiz

Dünyamızdaki deniz, nehir, göl gibi doğal su kaynaklarının güneş ışınları ile etkileşmesi sonucu arıtıldıkları bilinmektedir. Çünkü güneş ışınlarının büyük organik molekülleri daha küçük moleküllere parçalama özelliği vardır. Bu parçalama reaksiyonu sonucunda CO_2, H_2O ve diğer bazı moleküler gibi ürünler oluşur (Matthews *et al.* 1993). Teknoloji, endüstri ve sanayinin gelişmesi sonucu toprak, hava ve suda daha fazla miktarda biriken kirletici maddeler çevreye ve doğaya zarar vermektedir. Bu sebeple atık öğütme gibi uzun zaman alan ve maliyetli teknikler yerine tıpkı güneşin parçalanma reaksiyonunda olduğu gibi oksidasyon süreçlerinden yararlanılarak çevre sorunları çözülmeye çalışılmaktadır.

Fotokatalik analiz; ilk kez 1976 yılında su bulunan düşük konsantrasyonlardaki bazı organik kirleticileri uzaklaştırmak için uygulanmıştır (Ollis *et al.* 1984). Fotokatalik analiz; suda bulunan organik kirleticilerin parçalanması için fotokatalik özellik gösteren malzemelerin ultraviyole ışık ile etkileşmesi temeline dayanır. Fotokatalitik degradasyon terimi ise fotokatalitik özellik gösteren malzemeler ve düşük enerjili UV-ışığının suda bulunan organik kirleticileri uzaklaştırmak amacıyla bir arada kullanılması ilkesi olarak tanımlanır. Ayrıca fotokatalizör, ışık ile uyarılabilen ve çevrede bulunan organik kirliliklerin, mikropların, bakterilerin ve kötü kokuların arındırılmasında kullanılan ürünlerdir. Bir fotokatalizör, ışık ile aktif hale gelerek kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir malzeme olarak tanımlanabilir (Fujishima *et al.* 2000). Bir fotokatalizör temel olarak UV-görünür ışık etkileştiğinde kimyasal tepkimeleri hızlandırma görevini yapar. Bu özellik katalizör görevi gören malzemenin yüzeyinde zararlı organik boya moleküllerinin parçalanma hızını arttırarak fotokatalitik bozunmanın gerçekleşmesini sağlar. Kirli ürünlerin H_2O, CO_2 ve mineral asitler şeklinde zararsız ürünlere dönüşmesini sağlar (Hoffmann *et al.* 1995).

Fotokatalitik sürecin gerçekleşmesi için fotonun enerjisi fotokatalizör olarak kullanılan malzemenin bant aralığı enerjisine eşit ya da daha büyük olması gerekir Ancak bu durumda moleküler uyarılma gerçekleşebilir. Bu süreç sonunda bir seri kimyasal tepkime gerçekleşir. Denklem (3.5)'deki gibi katalizörün iletkenlik bandında hareketli

elektronlar ve değerlik bandında ise pozitif boşlukların oluştuğu gözlemlenir. Şekil 3.10'da elektron-boşluk çiftinin oluşumu gösterilmiştir. Bu oluşum katalizör etkisi yapmakta birlikte Denklem (3.5)'e göre oluşan elektron-boşluk çiftinin yeniden birleşimi durumu da söz konusudur. Bu birleşim gerçekleşirse, fotondan sağlanan enerji boşuna harcanacağından fotokatalitik verim azalmaktadır. Bu nedenle elektron-boşluk yeniden birleşmesi fotokatalitik verimini sınırlayan en önemli faktörlerden biridir (Lasa *et al.* 2005).

$$\text{Fotokatalizör} \xleftrightarrow{(UV\ ışını)} e^- + h^+ \qquad (3.7)$$

ZnONPs'ler için OH• oluşumu; Denklem (3.8), (3.9), (3.10), (3.11), (3.12), (3.13), (3.14) ve (3.15)'de gösterildiği gibi sırasıyla değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonu ve $O_2^{\bullet -}$'den, H_2O_2 oluşumu yoluyla; yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet -}$) vermek üzere reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu reaksiyon oluşumlarının şematik gösterimi Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Şekil 3.10'a göre, değerlik bandı boşluklarının adsorblanan H_2O ya da yüzey OH^- grupları ile reaksiyonları;

$$\text{ZnONPs} \rightarrow e_{iB}^- + h_{VB}^+ \qquad (3.8)$$

$$h_{VB}^+ + H_2O \rightarrow \text{OH} \bullet + H^+ \qquad (3.9)$$

$$h_{VB}^+ + OH^- \rightarrow OH \bullet + H^+ \qquad (3.10)$$

yüzeye adsorblanmış olan oksijen iletim bandı elektronlarıyla süperoksit iyonu ($O_2^{\bullet -}$) vermek üzere reaksiyona girmesi sonucu oluşan reaksiyonlar;

$$O_2 + e_{iB}^- \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad (3.11)$$

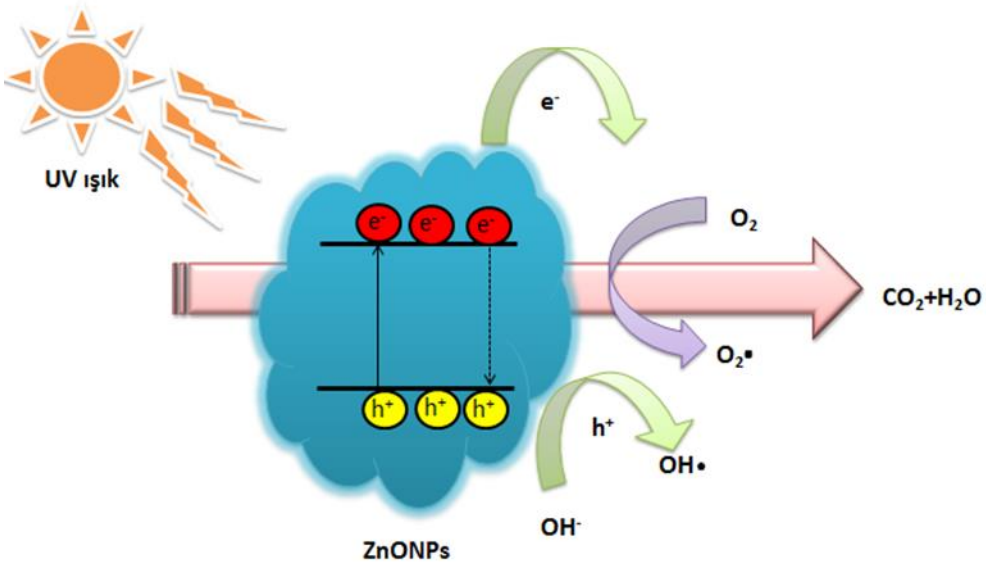
$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (3.12)$$

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (3.13)$$

$$O_2^{\bullet -} + HO_2^{\bullet} \rightarrow HO_2^- + O_2 \quad (3.14)$$

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (3.15)$$

şeklinde yazılır.



Şekil 3.9 Fotokatalitik reaksiyonların şematik gösterimi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

ZnONPs'in fotokatalitik ve antibakteriyel aktivitesini; nanoparçacıkların boyutu, kristalleşmeleri, stokiyometrileri, yüzey alanları, kusur durumları, yüzey hidroksilasyonu gibi yapısal, optik ve morfolojik özellikler belirler. Bu sebeple farklı yöntemler ile üretilen ZnONPs'lerin fotokatalitik ve antibakteriyel uygulamalarda kullanım potansiyellerini belirlemek için sahip oldukları fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerinin uygun analiz teknikleri ile incelenmesi gerekmektedir.

Bu bölümde; hidrotermal sentez tekniği ile üretilen ZnONPs'in yapısal, optik, morfolojik, antibakteriyel ve fotokatalitik özellikleri çeşitli analiz teknikleri kullanılarak ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. ZnONPs'in fazları, yarıpik genişlikleri, kristalleşme seviyeleri, tane boyutu, gerilmeler ve örgü sabitleri gibi yapısal özellikleri X-ışını kırınım tekniği kullanılarak incelenmiştir. ZnONPs'in optik özelliklerinden olan soğurma, geçirgenlik, bant aralığı ve gözeneklilik değerleri UV-vis spektrometresi ile belirlemiş ve bant aralığı değerleri hesaplanırken optik metot kullanılmıştır. ZnONPs'nin morfolojik özelliklerini ve elemantal içeriklerini belirlemek için FESEM ve EDS mikroskopları kullanılmıştır. Ayrıca, antibakteriyel özellikleri agar disk difüzyon yöntemi kullanılarak üç farklı test mikroorganizması üzerinde test edilerek incelenmiştir. Son olarak; ZnONPs'in fotokatalitik aktiviteleri, organik bir kirlilik olan metilen mavisinin sulu çözeltisini kullanarak araştırılmıştır. ZnONPs'in fotokatalitik hız sabiti ve fotokatalitik verim gibi fotokatalitik özellikleri belirlenmiştir.

4.1 ZnO Nanoparçacıkların Yapısal Özellikleri

Hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen ZnONPs'in XRD desenleri CuK_{α} ışını kullanılarak 10-70° aralığında elde edilmiştir. XRD desenleri Şekil 4.1' de gösterilmektedir. Buna göre üretilen ZnONPs'in XRD kırınım desenleri incelendiğinde, elde edilen piklerin yarı pik genişliklerinin az olduğu ve kristalleşme seviyelerinin yüksek olduğu görülmüştür. Bu farklı şiddet ve genişlikte (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) olmak üzere 9 adet pikin varlığı üretilen ZnONPs'in polikristal yapıda olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca tespit edilen bu pikler ZnO'e ait

karakteristik kırınım pikleridir. Şekil 4.1'deki XRD desenlerinde gözlenen pikler için kırınım açıları (*2*θ), miller indisleri (*hkl*), yarı pik genişlikleri (FHWM) Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1 incelendiğinde, ZnONPs'in kristalleşme seviyesinin iyi olduğu ve hekzagonal yapıda oluştuğu görülmektedir. ZnONPs'in tane boyutu değerleri XRD verileri kullanılarak Debye-Scherrer bağıntısı ile hesaplanmıştır. Bu bağıntı Denklem (4.1) ile ifade edilir. Ayrıca tane boyutundan yararlanarak ZnONPs'in gerilme değerleri de Denklem (4.2) kullanılarak hesaplamıştır. Buna göre tane boyutu ve gerilme denklemleri (Barrett 1943);

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta cos\theta} \tag{4.1}$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \tag{4.2}$$

Burada *D*; tane boyutu, δ; gerilme, λ; CuK_α ışığının dalgaboyudur ve 1,5406 Å değerindedir. θ; kırınım açısıdır ve β; radyan cinsinden yarı maksimumdaki pik (FWHM) genişliğidir. ZnO yapısında büyümenin olduğu her doğrultu için ayrı ayrı hesaplanan bu değerler Çizelge 4.1'de verilmiştir. Buna göre farklı düzlemlerde büyüyen ZnONPs'lerin farklı tane boyutu değerlerine sahip olduğu görülmüştür. ZnO yapısı için baskın olan (100), (002) ve (101) doğrultusundaki büyümelerde ortalama tane boyutu 19,3 nm olarak belirlenmiş ve gerilme değerlerinin de düşük olduğu saptanmıştır.

Ayrıca ZnONPs için örgü parametreleri (a ve c), düzlem d-aralığı (d) ve birim hücre hacmi (V) aşağıda verilen Bragg Yasası'na göre Denklem (4.3), (4.4), (4.5), (4.6) ve (4.7) kullanılarak hesaplanmıştır (Pal *et al.* 2006, Seetawan *et al.* 2011, Pandiyarajan and Karthikeyan 2012, Türkyılmaz 2016, Taha *et al.* 2018).

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{(100)}} \tag{4.3}$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} \tag{4.4}$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \tag{4.5}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left[\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right] + \frac{l^2}{c^2} \tag{4.6}$$

$$V = \frac{\sqrt{3}a^2 c}{2} \tag{4.7}$$

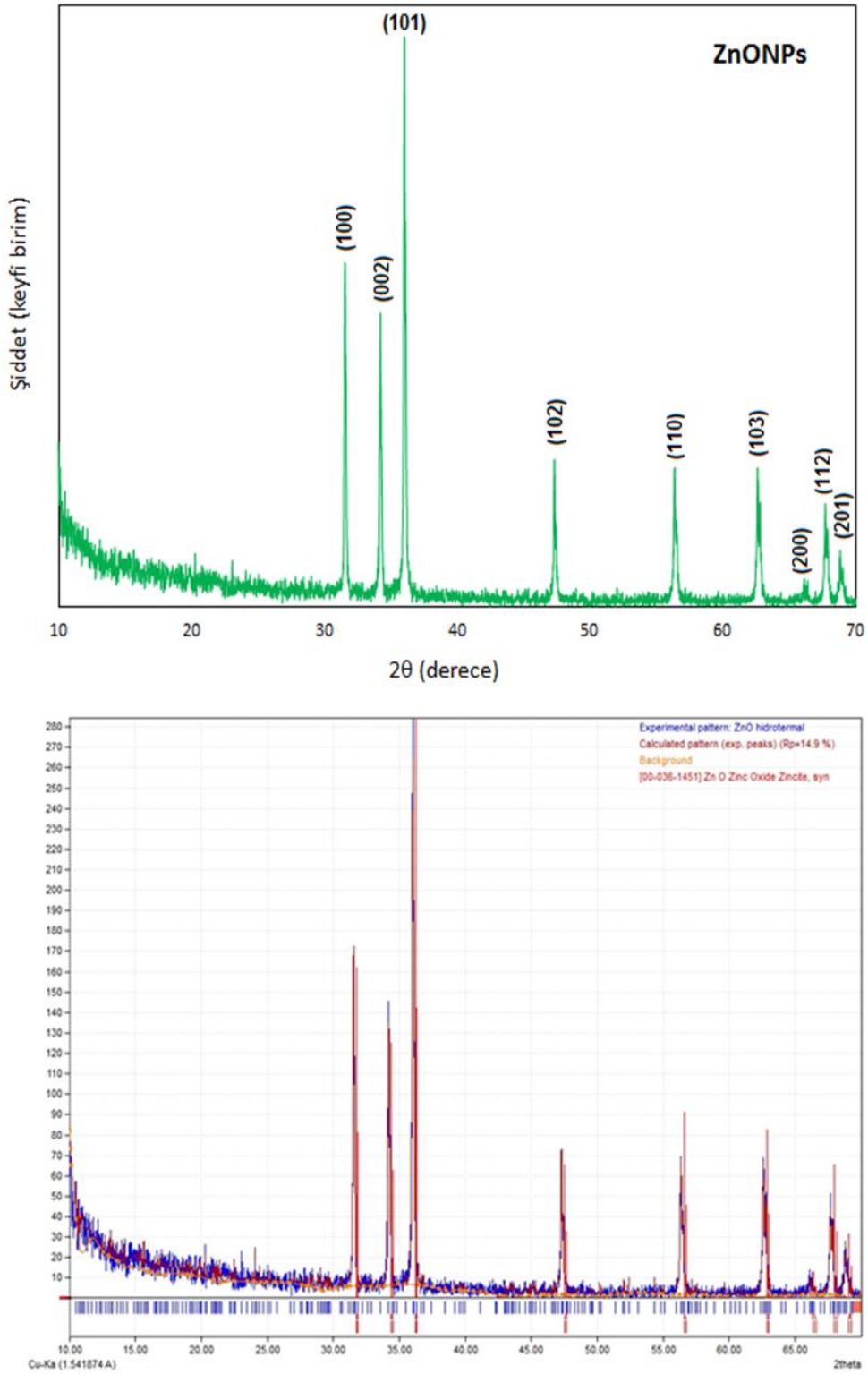
burada $\theta_{(100)}$ ve $\theta_{(002)}$sırasıyla (100) ve (002) düzlemlerinin kırınım tepe açıları, *a* ve *c* örgü sabitlerdir.

Ayrıca, ZnONPs'in Zn-O bağ uzunluğu (L) ve birim hücre hacmi (V) sırasıyla Denklem (4.8) ve (4.9) kullanılarak hesaplandı (Taha *et al.* 2015, Modwi *et al.* 2016, Taha *et al.* 2018). Buna göre;

$$\mu = \frac{a^2}{3c^2} + 0{,}25 \tag{4.8}$$

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3}\right) + (0{,}5 - \mu)^2 c^2} \tag{4.9}$$

Burada μ; c ekseni boyunca bir sonrakine göre atom yer değiştirmesinin derecesini gösteren wurtzite yapısındaki konumsal parametredir. Hesaplanan bu değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1 ZnONPs'lerin X-ışını kırınım deseni

Çizelge 4.1 ZnONPs'nin bazı yapısal parametreleri

	2θ (°)	**(HKL)**	**FWHM (rad)**	**YAPI**	**D (nm)**	**δ (nm^{-1})**
ZnONPs	31,84	(100)	0,1442	Hekzagonal	10	0,01
	34,43	(002)	0,0369	Hekzagonal	41	$5{,}94\times10^{4}$
	36,33	(101)	0,2114	Hekzagonal	7	$20{,}4\times10^{-3}$
	47,64	(102)	0,3600	Hekzagonal	4	$62{,}5\times10^{-3}$
	56,62	(110)	0,1600	Hekzagonal	10	$1{,}00\times10^{-3}$
	63,04	(103)	0,0511	Hekzagonal	31	$1{,}04\times10^{-3}$
	66,35	(200)	0,0476	Hekzagonal	34	$8{,}65\times10^{-4}$
	66,46	(112)	0,0806	Hekzagonal	20	$2{,}50\times10^{-3}$
	68,30	(212)	0,0405	Hekzagonal	40	$6{,}25\times10^{-4}$
	69,23	(201)	0,0400	Hekzagonal	41	$5{,}94\times10^{-4}$

Çizelge 4.2 ZnONPs'nin örgü parametreleri

MALZEME	**a (Å)**	**c (Å)**	**c/a**	**D (Å)**		**μ**	**Zn-O (Å)**	**V $(Å)^3$**
				(100)	**(002)**			
ZnONPs	3,602	2,847	1,75	3,119	1,420	0,785	3,519	31,99

4.2 ZnO Nanoparçacıkların Optik Özellikleri

ZnO-NPs'in görünür ışık altındaki tepkisini ve bant aralığı, Urbach enerjisi, bant sarkmaları, kırılma indisi gibi bazı optik parametreleri belirlemek için UV-vis

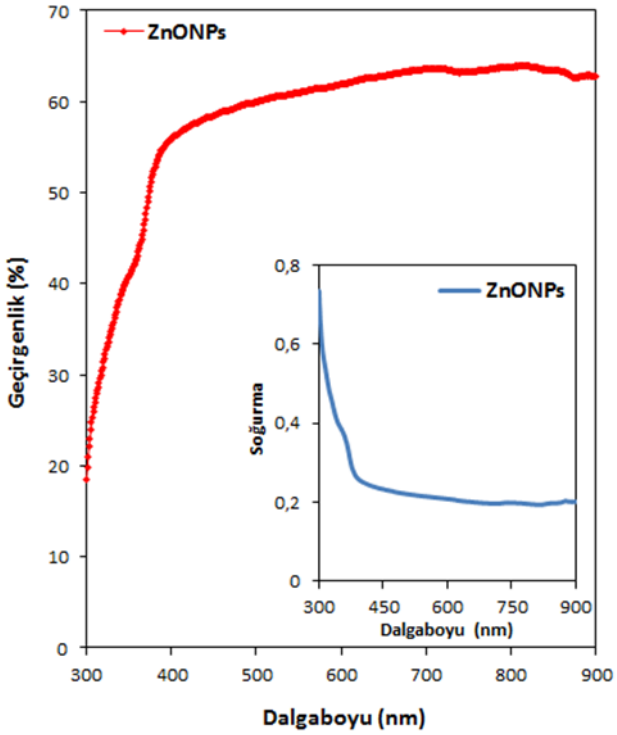
spektrometre kullanılmıştır. Üretilen numunelerin UV-vis spektrometre ile soğurma ve geçirgenlik spektrumları 200-900 nm aralığında alınmıştır. ZnO-NPs'in geçirgenlik ve soğurma spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. Buna göre ZnONP'lerin geçirgenlik değerleri uzun dalgaboylarında yüksek iken (~ % 70), kısa dalgaboylarına (~400 nm) doğru azalmaya başlamıştır.

ZnO'e ait bant kenarı yapısı 400 nm'den sonra görülmeye başlanmış ve dalgaboyu azaldıkça geçirgenlik değerlerinde ani bir azalıma görülmüştür. Bu azalma ile ZnONPs'in bant kenarının oluştuğu bölge tespit edilmiştir. Benzer şekilde soğurma spektrumunda da bant kenarının oluştuğu bölgede soğurma değerleri ani olarak artmıştır. 300-400 nm aralığındaki bant kenarında gözlenen dalgalanmalar bant yapısı içerisinde bant sarkmalarının varlığını göstermektedir.

Nanomalzemelerin bant aralığı değerleri, teknolojik uygulamalar için en önemli optik parametrelerden biridir. Bu çalışmada ZnO-NPs'in bant aralığı değerleri optik yöntem kullanılarak aşağıdaki Denklem (4.10) kullanılarak hesaplanmıştır (Pankove 1971):

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \qquad (4.10)$$

burada A; malzemenin kırılma indisine bağlı bir sabit, E_g; optik bant aralığı, $h\nu$; foton enerjisidir. ZnO-NPs'in $\alpha h\nu^2$-$h\nu$ grafikleri çizilerek ve Şekil 4.3'te $\alpha h\nu^2$-$h\nu$ grafiği ve bu grafikten hesaplanan bant aralığı (E_g) değeri verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde, ZnO-NP'nin 3.23 eV bant aralığı değerine sahip olduğu bulunmuştur.

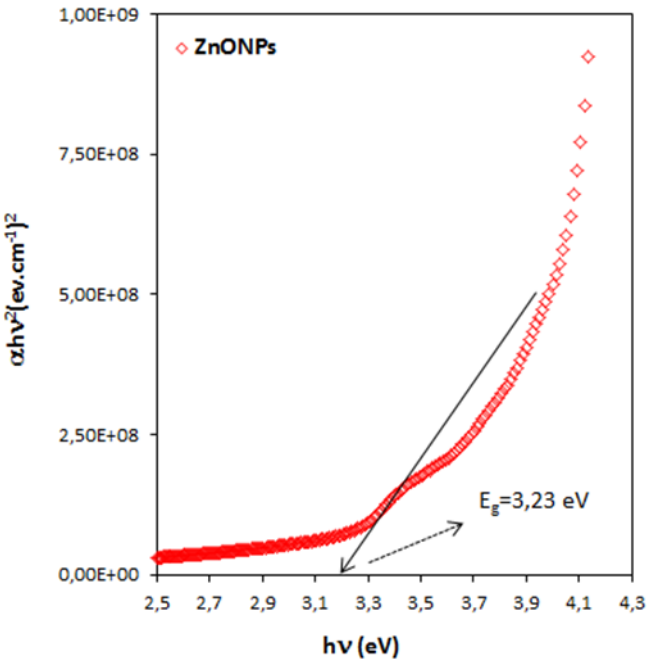


Şekil 4.2 ZnONPs'in geçirgenlik ve soğurma spektrumu

Ayrıca, ZnO-NP'nin soğurma spektrumları kullanılarak ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Parçacık boyutu hesaplamalarında, nanoparçacıkların parçacık boyutunu (r, yarıçap) tepe absorpsiyon dalga boyunun (λ_p) bir fonksiyonu olarak tanımlayan etkin kütle modeli Denklem (4.11) kullanılmıştır (Pesika *et al.* 2003).

$$r\ (nm) = \frac{\left[\frac{1020,72}{\lambda_p}\right]^{1/2} - (0,3049)}{\frac{2483,2}{\lambda_p} - 6,3829} \qquad (4.11)$$

Denklem (4.11)'in türetilmesi sırasında $m_e = 0.26m_o$, $m_h = 0.59m_o$, m_o serbest elektron kütlesi, $\varepsilon = 8.5$ ve toplu $E_g = 3.3$ eV olarak alınmıştır (Soosen *et al.* 2009).Öncelikle soğurma spektrumundaki bükülme noktası 350 nm olarak belirlenerek, parçacık boyutu hesaplanmıştır. ZnONPs'i için 350 nm'de hesaplanan parçacık boyutu 1,97 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 ZnONPs'in $\alpha h\nu^2$-$h\nu$ grafiği

Bir malzemede değerlik ve iletim bandı arasındaki optik geçişler, kusur durumları, iletim mekanizmaları ve orantısız yükün neden olduğu kusurlar, malzemenin bant genişliğine bağlıdır. Yapıdaki bu değişiklik ve kusurların tespiti bant yapısında oluşan Urbach kuyruklarının tespiti ile yapılır. Bant yapısındaki bu kusurlu Urbach kuyruklarıyla ilişkili enerji, Urbach enerjisi olarak tanımlanır. Bu nedenle malzemelerin bant yapısındaki değişimlerin tespiti için önemli bir parametredir. ZnONPs'in Urbach enerjisi değerleri Denklem (4.12) kullanılarak hesaplanmıştır (Urbach 1953):

$$\alpha = \alpha_0 exp^{h\nu - E/E_u} \tag{4.12}$$

burada E ve α_0 bir sabittir ve E_u; bant aralığında yerelleştirilmiş durumların kuyruklarının genişliği olarak yorumlanan Urbach enerjisidir. Şekil 4.4'de ZnONPs'e ait $ln\alpha$-$h\nu$ grafiği verilmiştir. Bant yapısındaki değişimi gösteren bir diğer önemli parametre ise stepness (σ) parametresidir. Bu parametre malzemede bant genişlemesini ve elektron-fonon etkileşimini gösteren bir diklik parametresidir. Bu iki önemli parametre Denklem (4.13) ve (4.14) ile hesaplanabilir (Singh *et al.* 2019).

$$\sigma = \frac{k_B T}{E_u} \tag{4.13}$$

$$E_{e-p} = \frac{2}{3\sigma} \tag{4.14}$$

burada σ diklik parametresidir, k_B Boltzmann sabitidir ve T mutlak sıcaklıktır. Ayrıca malzemenin bant aralığı ile kırılma indisi arasındaki ilişkiyi açıklayan Ravindra bağıntısı kullanarak ZnO-NPs'in kırılma indisini hesaplanmıştır (Bhardwaj *et al.* 2017). Bu bağıntı Denklem (4.15)'de verilmiştir. Buna göre;

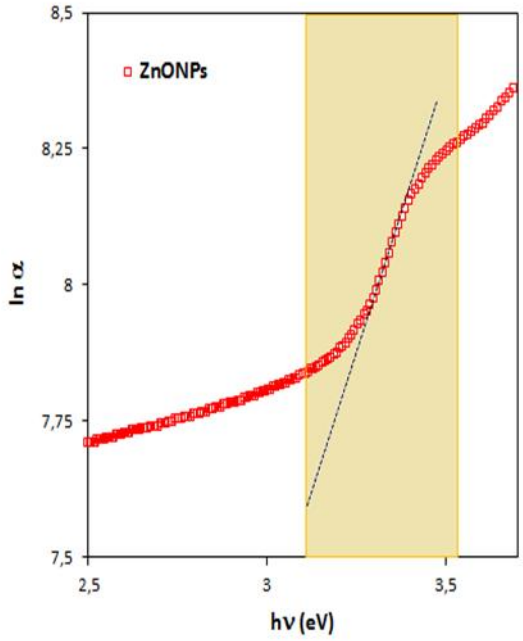
$$n = 4{,}084 - 0{,}62E_g \tag{4.15}$$

burada E_g; optik metot ile hesaplanan optik bant aralığı enerjisidir ve n; kırılma indisi değeridir. ZnONPs için hesaplanan optik bant aralığı, Urbach enerjisi, stepness parametresi ve elektron fonon etkileşim değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

ZnO-NP'nin gözeneklilik değerleri, kırılma indisine dayalı gözeneklilik üzerine kantitatif bir analiz olan Denklem (4.16) kullanılarak hesaplanmıştır (Yoldas and Partlow 1985).

$$Porosity\ (\%) = \left[1 - \frac{n^2-1}{n_d^2-1}\right] \times 100 \tag{4.16}$$

Burada n; ZnO-NP'nin kırılma indeksi ve n_d; literatürde bilinen gözeneksiz ZnO'nun kırılma indeksi değerleridir. Hesaplanan bu kırılma indisi ve gözeneklilik değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu bant kenarında bazı sarkmalar olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ZnONPs'in kırılma indisi değeri literatür ile uyumludur ve 2,08 olarak bulunmuştur. ZnONPs'in elektron-fonon etkileşim değerlerinin de düşük olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.4 ZnONPs'in $ln\alpha$-$h\nu$ grafiği

Çizelge 4.3 ZnONPs'in hesaplanan bazı optik parametreleri

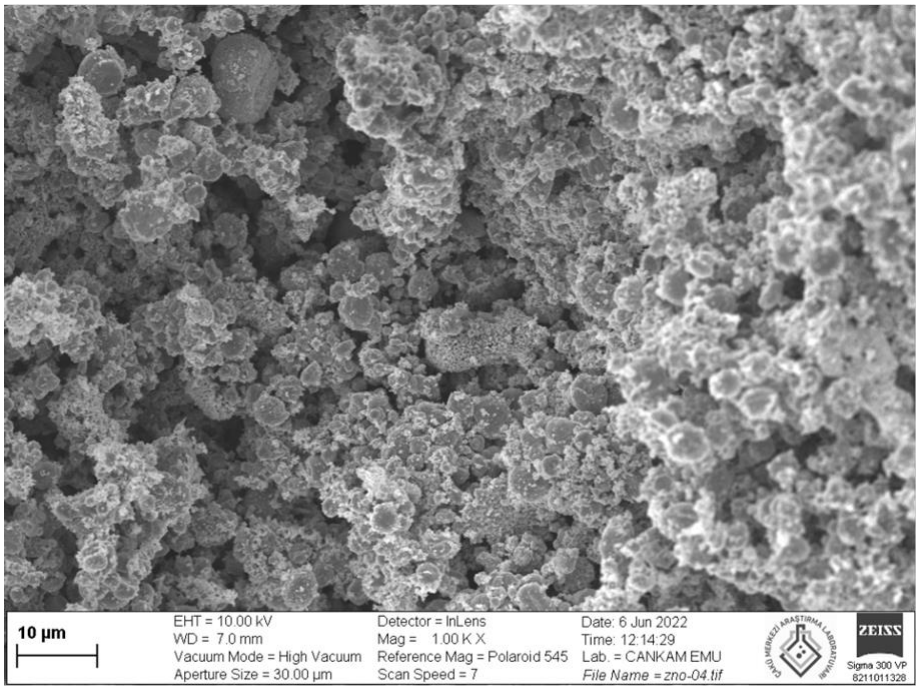
OPTICAL PARAMETERS	ZnONPs
Bant aralığı enerjisi (E_g)	3,23 eV
Urbach enerjsi (E_u)	406 meV
Stepness parametresi (σ)	$6{,}33\times10^{-2}$
Kırılma indisi (n)	2,08
Gözeneklilik (%)	37,53
$E_{e\text{-}p}$	$4{,}22\times10^{-2}$
r (yarıçap)	1,97 nm

4.3 ZnO Nanoparçacıkların Morfolojik Özellikleri

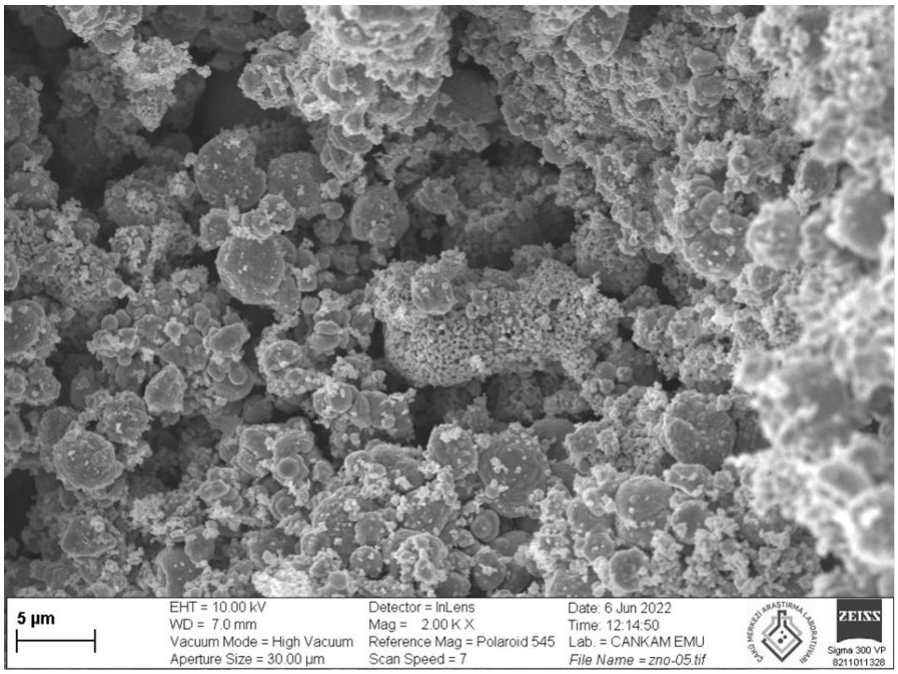
Morfolojik özelikler, malzemelerin sahip oldukları birçok fiziksel özelliklerini etkiler. Özellikle ZnONPs'in antibakteriyel ve fotokatalitik aktivitelerini etkileyen en önemli özelliklerden birisidir. Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9, hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiş ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (a)1000 kx, (b) 2000kx, (c) 5000 kx, (d) 10000 kx, (e) 20000 kx, (f) 30000 kx, (g) 40000 kx, (h) 50000 kx ve (i) 80000 kx FESEM görüntüleri verilmiştir.

Bu görüntüler incelendiğinde farklı kimyasal çözelti kullanılarak üretilen ZnONPs'in düşük büyütme oranlarında genel görüntüsü "cauliflower" denilen bir görünümünde morfolojiye sahip olduklarını göstermektedir. ZnONPs'lerin irili ufaklı farklı nanparçacık şeklinde oluştuğu görülmüştür. Bu parçacıkların ortalama büyüklüğü 40 nm olarak belirlenmiştir. Büyütme oranı arttıkça nanoparçacıkların sanki kimyasal bir bağ şeklinde birbirine bağlanarak belirli bölgelerde özellikle bağın üzerinde birikme şeklindeki oluşumlardan meydana geldiği görülmektedir.

Şekil 4.10'da ise ZnONPs'in elemantal analiz sonuçları olan atomik ve ağırlıkça yüzdeleri verilmiştir. ZnONPs yapısında ağırlıkça yüzde olarak % 78,19 çinko (Zn) ve % 21,81 oksijen (O) vardır. Ağırlıkça yüzde olarak yapıda Zn'un daha fazla oluğu görümektedir. Atomik yüzde olarak incelendiğinde % 46,73 çinko (Zn) ve % 53,27 oksijen (O) olduğu tespit edilmiştir. Atomik boyutta ZnONPs'in oksijen bakımından daha zengin olsa da Zn ve O atomik yüzdeleri arasında çok fark yoktur. Bu durum ZnONPs'in hemen hemen sitokyometrik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

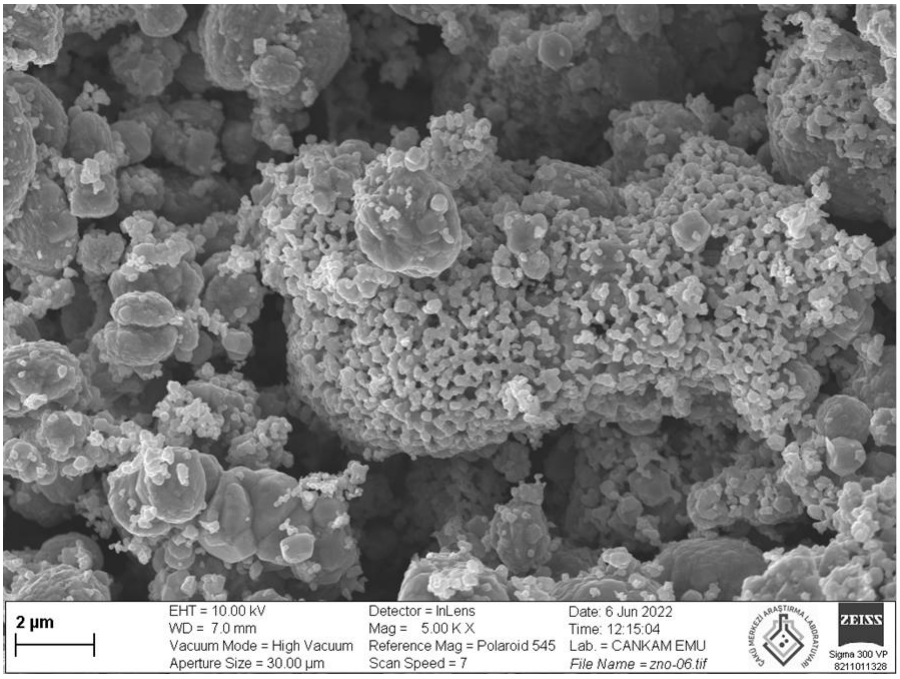


(a)

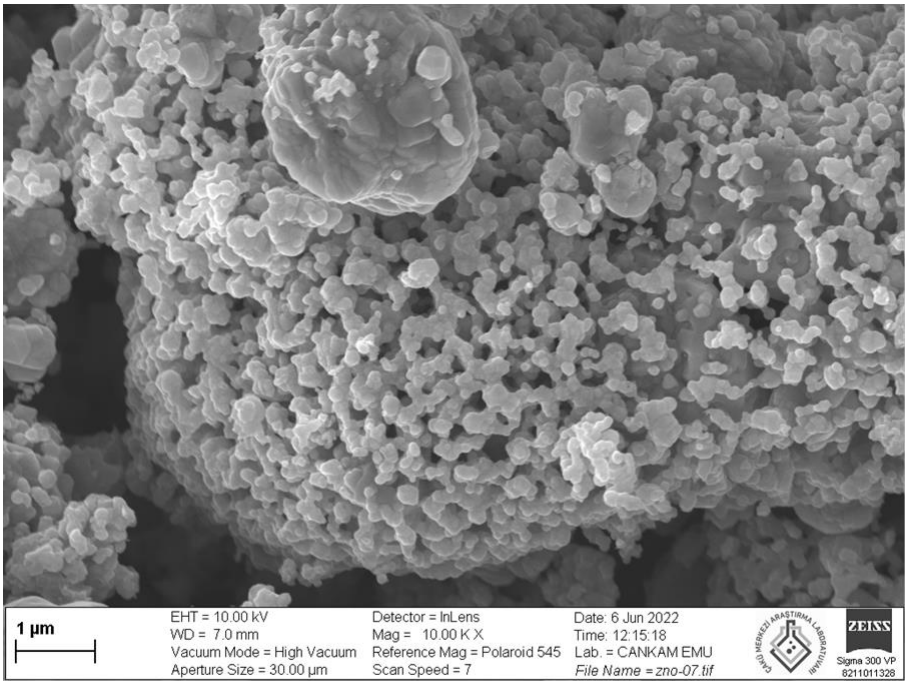


(b)

Şekil 4.5 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (a)1000 kx, (b) 2000kx FESEM görüntüleri

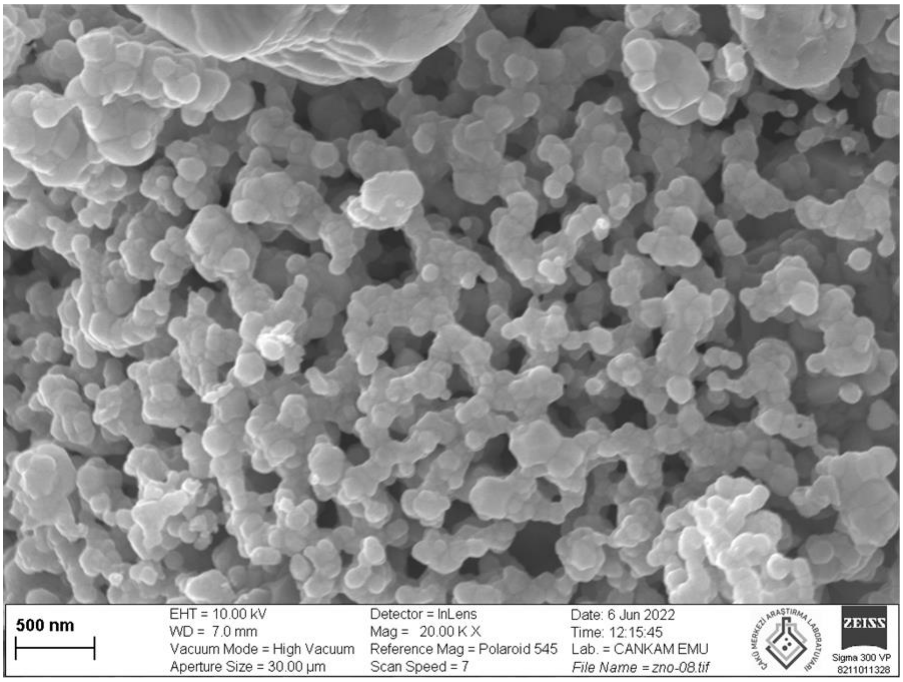


(c)

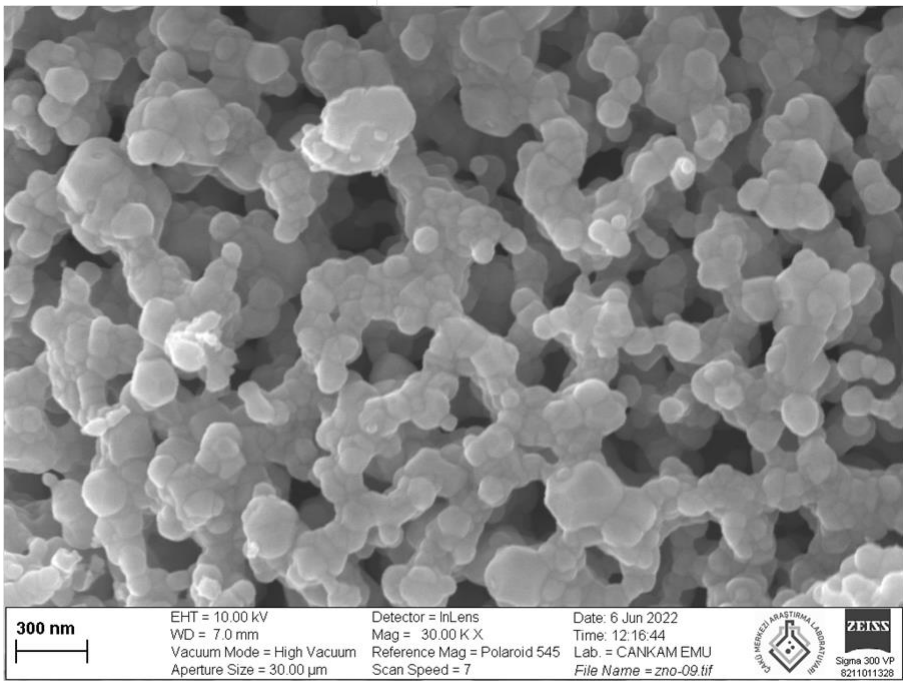


(d)

Şekil 4.6 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (c) 5000 kx, (d) 10000 kx FESEM görüntüleri

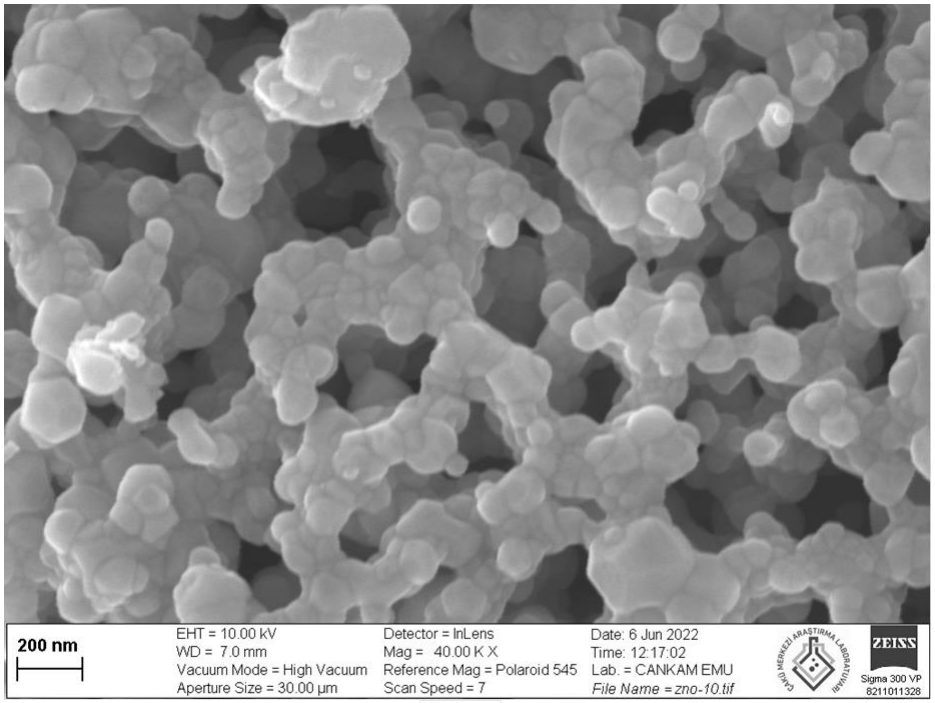


(e)

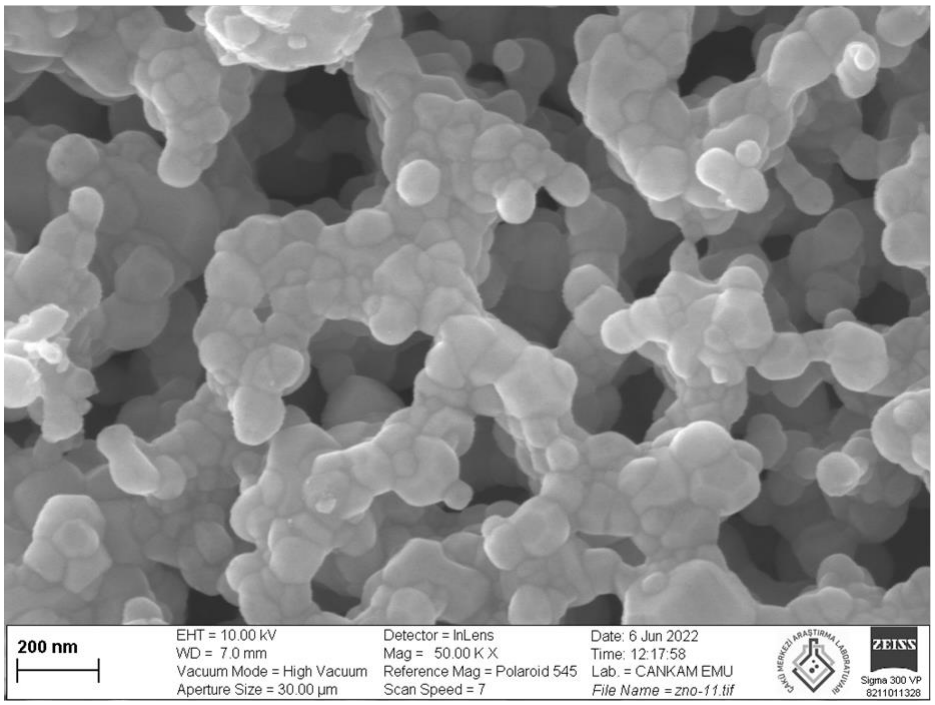


(f)

Şekil 4.7 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (e) 20000 kx, (f) 30000 kx FESEM görüntüleri

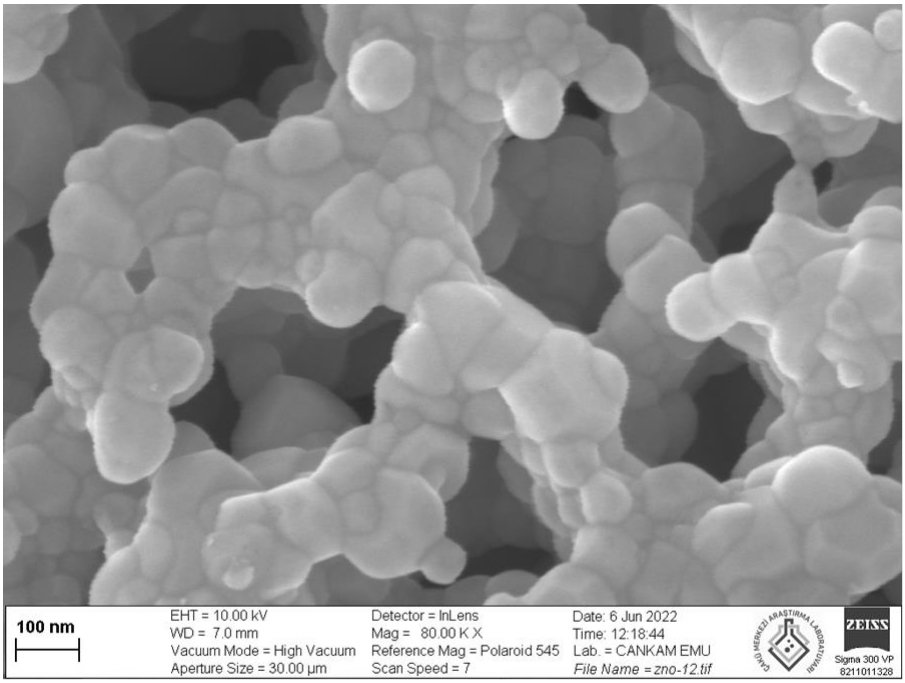


(g)



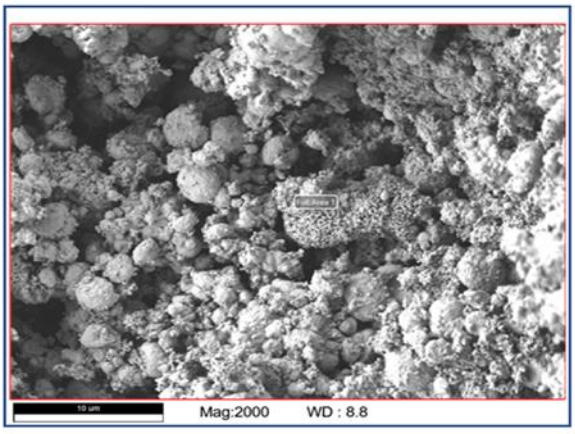
(h)

Şekil 4.8 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (g) 40000 kx, (h) 50000 kx FESEM görüntüleri



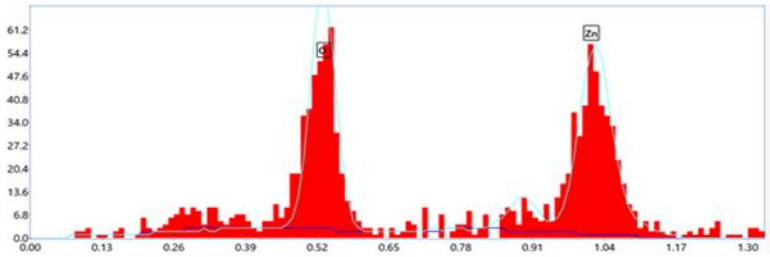
(i)

Şekil 4.9 ZnONPs'in farklı büyütme oranlarındaki (i) 80000 kx FESEM görüntüleri



Element	Weight %
O K	21.81
Zn L	78.19

Element	Atomic %
O K	53.27
Zn L	46.73



Şekil 4.10 ZnONPs'in elemantal analiz sonuçları

4.4 ZnO Nanoparçacıkların Antibakteriyel Özellikleri

Hidrotermal sentez tekniği kullanılarak üretilen ZnONPs'in antibakateriyel çalışmaları agar disk difüzyon yöntemi ile belirlenmiştir. ZnONPs etken maddeleri kullanarak anti mikrobiyal özellikler agar disk difüzyon yöntemi kullanarak farklı test mikroorganizmaları üzerinde antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. Klebsiella pneumoniae, Escherichia coli, Candida albigans, Streptococcus mutans, Pseudomonas aeruginosa, Listeria monocytogenes, Eosinophilic pneumonia, Staphilococus Aereus olmak üzere sekiz farklı bakteri üzerinde ölçülerek ZnONPs'lerin antibakteriyel aktivitesi belirlenmiştir. Bu farklı bakteri türlerine karşı ZnONPs'in gösterdiği antibakteriyel etki, bakterinin üremesine karşı göstermiş oldukları direnç sayesinde etraflarında oluşturdukları inhibisyon bölgesi (ZOI)'nin ölçülmesi ile belirlenmiştir. ZnONPs'in antimikrobiyal aktivite analizinde antimikrobiyal etki görülen test mikroorganizmalarının petri görüntüleri Şekil 4.7'de verilmiştir.

ZnONPs'in inhibisyon bölgesi (ZOI) genişlikleri Denklem (4.17) kullanılarak hesaplanmıştır. Buna göre;

$$W = \frac{T-D}{2} \tag{4.17}$$

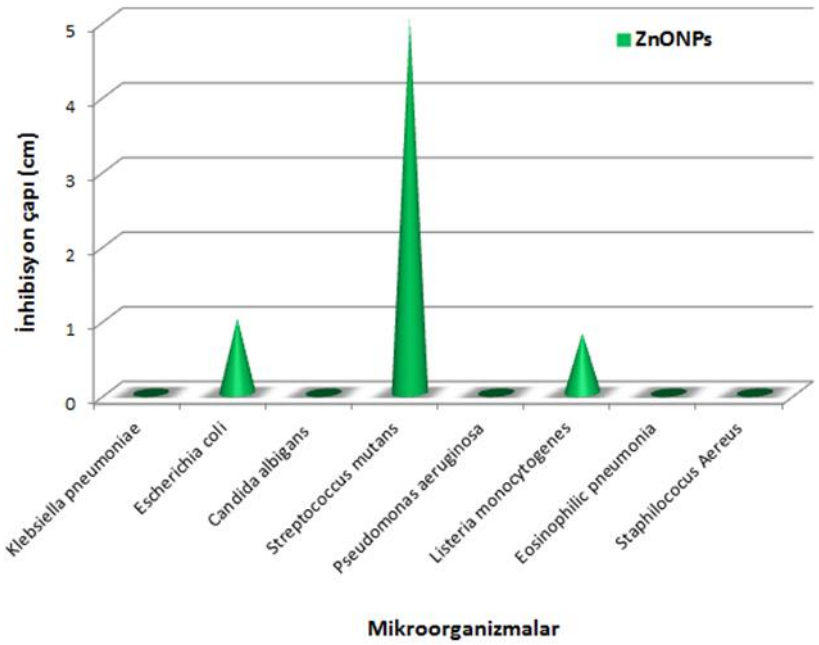
burada *W*; inhibisyon bölgesi ZOI'nin genişliği, *T*; test örneğinin ve ZOI'nin toplam çapı ve *D*; test numunesi çapıdır.

ZnONPs'lere ait ölçülen inhibisyon çapları (ZOI) çaplarının değerleri Çizelge 4.4'te bu değerlerinin değişimi de Şekil 4.12'de verilmektedir. Çizelge 4.4, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'ye göre hidrotermal sentez tekniği üretilen ZnONPs'in Escherichia coli, Streptococcus mutans, Listeria monocytogenes bakterilerine karşı antibakteriyel etki gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu üç bakteri türü içinde Listeria monocytogenes ve Escherichia coli bakterileri için hemen hemen benzer antibakteriyel etki gösterirken, Streptococcus mutans bakterisine karşı yüksek direnç göstermiş ve en yüksek inhibisyon çapına (5 cm) bu bakteriye karşı sahip olduğu saptanmıştır. Bu değer

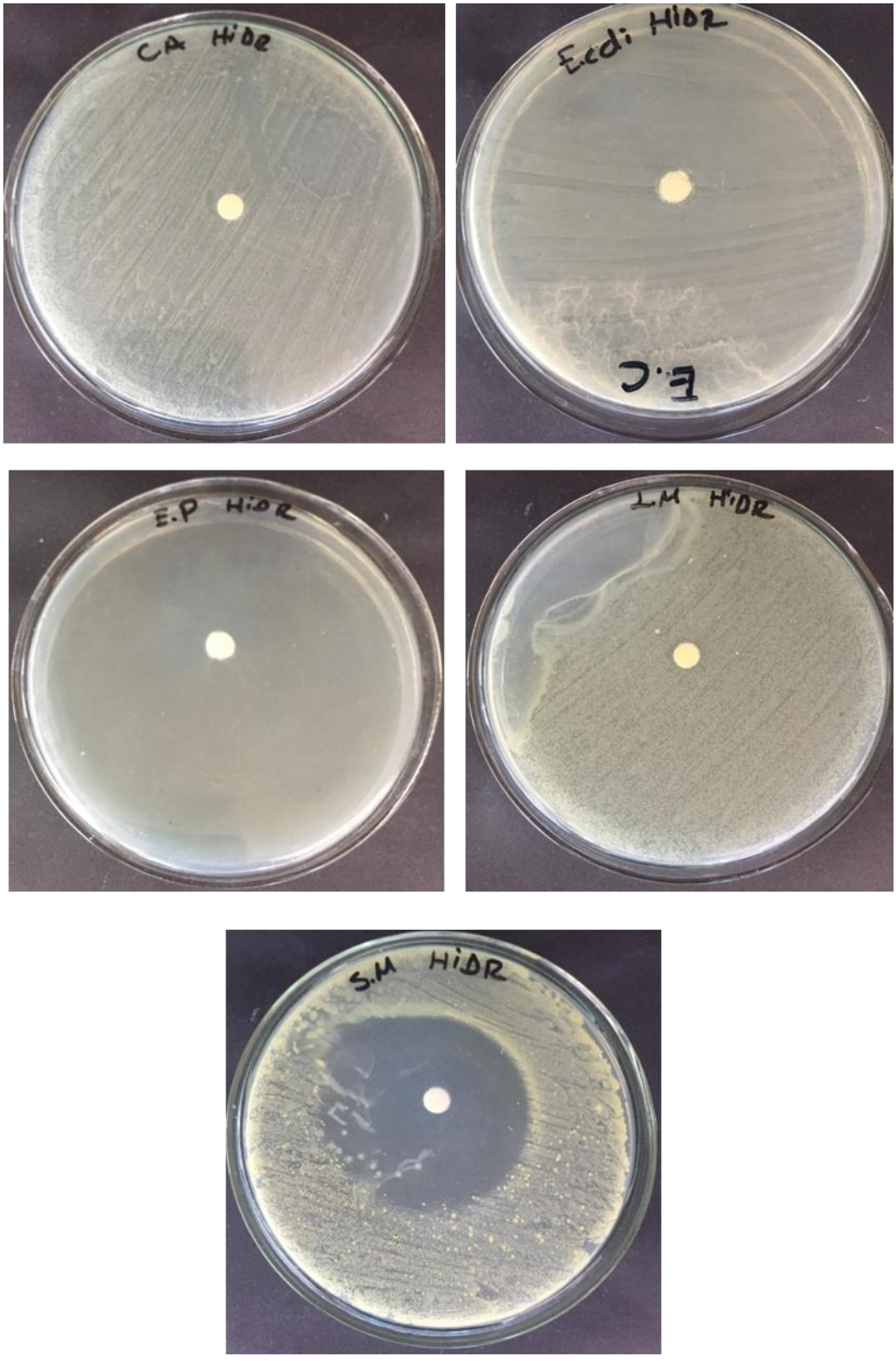
oldukça yüksek bir değerdir ve Streptococcus mutans bakterisi için ürettiğimiz ZnONPs'in yüksek antibakteriyel etkisi olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca diğer bakteri türleri için ürettiğimiz ZnONPs'in herhangi bir antibakteriyel etkiye sahip olduğu görülmemiştir.

Çizelge 4.4 Farklı bakteri türlerine karşı ZnONPs'lerin inhibisyon (ZOI) çaplarının genişlikleri

BAKTERİ	İNHİBİSYON ÇAPLARI (ZOI)
Klebsiella pneumoniae	-
Escherichia coli	1 cm
Candida Albigans	-
Streptococcus mutans	5 cm
Pseudomonas aeruginosa	-
Listeria monocytogenes	0,8 cm
Enterococcus faecalis	-
Staphilococus aereus	-



Şekil 4.11 ZnONPs'in inhibisyon çaplarının (ZOI) değişimi



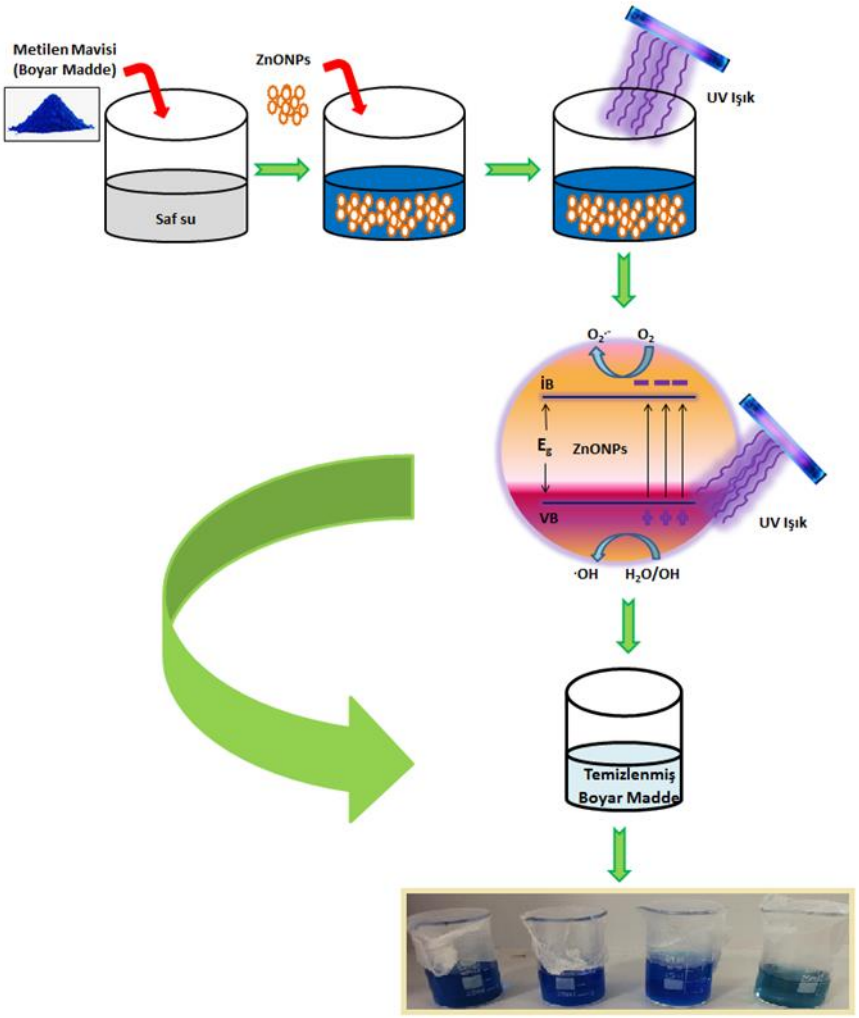
Şekil 4.12 ZnONPs'in antimikrobiyal aktivite analizinde antimikrobiyal etki görülen test mikroorganizmalarının petri görüntüleri

4.5 ZnO Nanoparçacıkların Fotokatalitik Özellikleri

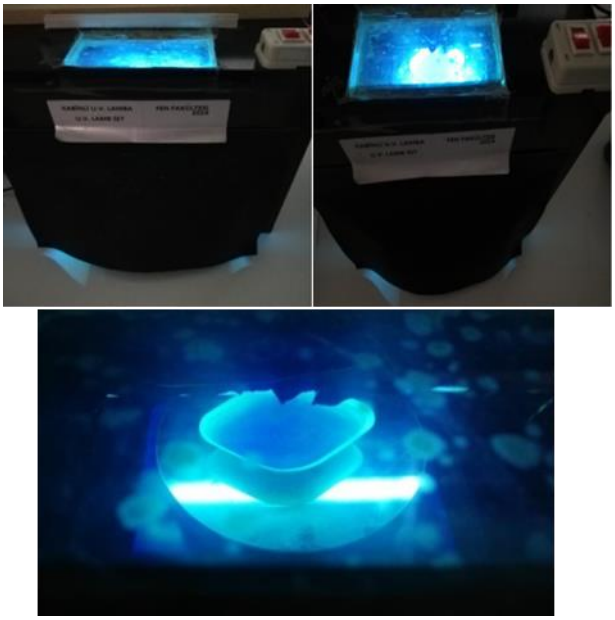
Tez çalışmasında, ZnONPs'in fotokatalitik aktivitesi UV ışık altında metilen mavisi sulu çözeltileri içinde fotokatalitik bozunması tespit edilerek araştırılmıştır. Bu süreçte fotokatalitik aktivite; reaktif radikal türleri ile UV ışık altındaki katalizör yüzeyine absorplanan türlerin oluşumuna sebep olan bant aralığındaki elektron boşluk çiftlerinin jenerasyonuna bağlıdır.

ZnONPs'in fotokatalitik aktiviteleri belirlenirken metilen mavisi kullanılmıştır. Fotokatalitik analizlerde kullanılan metilen mavisi çözeltisi 200 ml deiyonize su içerisinde 0,4 mg metilen mavisi konularak konsantrasyonu 2 mg/l olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan metilen mavisi çözeltisinin içerisine 2 mg üretilen ZnONPs'lar eklenmiş ve karıştırma işlemine devam edilerek, ZnONPs'ların fotokatalitik aktivitesinin belirlenmiştir. Bu ölçüm için UV lambası ve manyetik karıştırıcıdan oluşan bir fotoreaktör hazırlanmıştır. Bu fotokataliz ölçümlerinin şematik gösterimi ve reaktörün fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.13' ve Şekil 4.14'da verilmiştir. Şekil 4.13'da görüldüğü gibi fotoreaktör her tarafı kapalı bir kabin içerisine UV lamba ve manyetik karıştırıcının yerleştirilmesi ile oluşturmuştur. Manyetik karıştırıcının üzerindeki çözelti 365 nm dalgaboyuna sahip floresan lamba ile ışığa maruz bırakılmaktadır. Ölçüm yapılacak çözelti reaksiyon kabına konularak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak, çözeltideki ZnONPs fotokatalizörlerin homojen dağılımı sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen bu çözelti UV ışık altında 15-30-45-60-75-90 ve 105 dk olmak üzere belirli sürelerde bekletilmiştir. Bu ölçüm süresince her 15 dk'da bir çözeltiden bir miktar alınarak çözeltinin soğurma spektrumları elde edilmiştir. UV ışık etkisi altında metilen mavisi çözeltisinin ZnO fotokatalizörleri ile bozunması sonucu elde edilen soğurma spektrumları Şekil 4.15'da verilmektedir. Elde edilen bu soğurma spektrumlarından ZnONPs fotokatalizörlerinin UV ışık kaynağı altında tutulması sonucu bozunan metilen mavisi çözeltisinin konsantrasyonuna göre ZnONPs'lerin fotokatalitik özellikleri belirlenmiştir. Şekil 4.15 incelendiğinde katalizör olarak ZnONPs'ların kullanılarak UV ışık altında bekletilen metilen mavisi çözelti için maksimum soğurma pikinin 664 nm dalgaboyunda oluştuğu görülmektedir. Her 15 dk'da bir yapılan ölçümlerde bu absorbans değeri diğer pikler için hemen hemen aynı

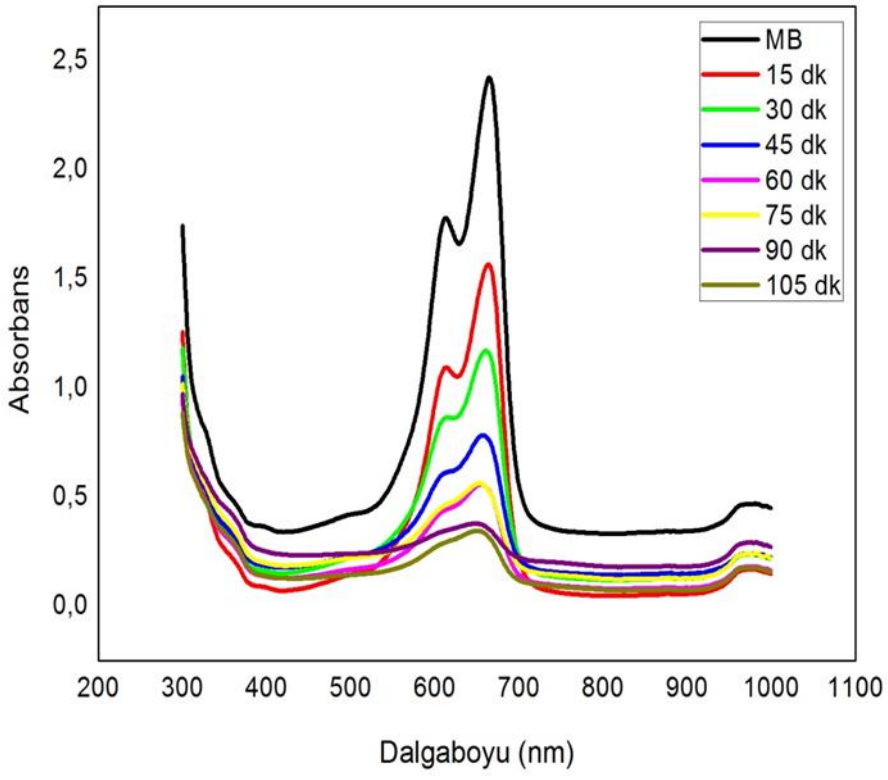
değere sahiptir. Ayrıca metilen mavisinin soğurma özelliğinin ZnONPs fotokatalizörlerin etkisi ile 664 nm'de zamanla giderek azaldığı tespit edilmiştir. Metilen mavisi çözeltisinin gideriminin 90 dk'dan sonra gerçekleştiği görülmektedir. Bu değer hidrotermal yöntemi ile üretilen ZnONPs'lerin metilen mavisinin gideriminde hızlı bir giderim gerçekleştirdiğini göstermektedir. Soğurma spektrumlarından yararlanarak metilen mavisi giderim oranları kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplanmıştır ve bu değerler Çizelge 4.5'de verilmektedir. Ayrıca, ZnONPs fotokatalizörlerinin giderim oranlarının değişimi Şekil 4.16'de gösterilmiştir. ZnONPs'lerin metilen mavisi çözeltisi içindeki gideriminin her 15 dk'da bir yapılan ölçümler sonucu en yüksek giderim verimi ~% 87 olarak belirlenmiştir.



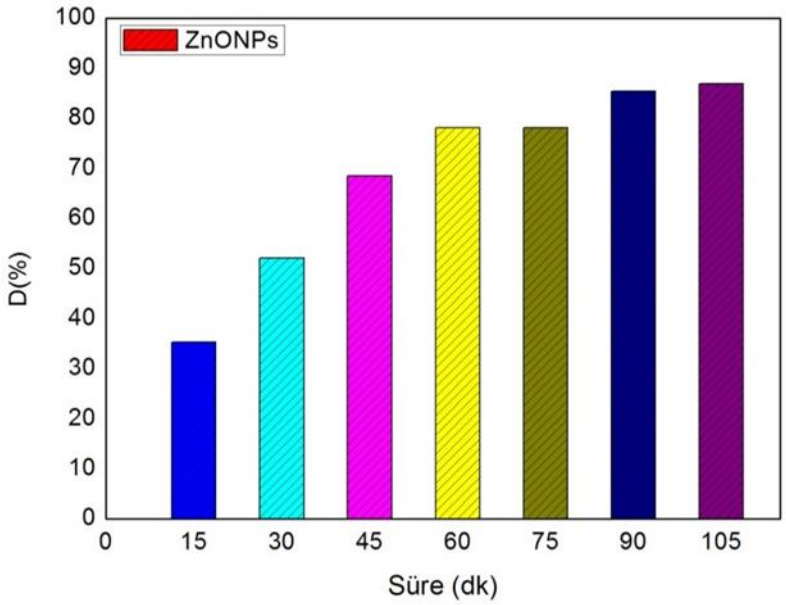
Şekil 4.13 ZnONPs'lerin fotoaktivitelerinin belirlenmesinin şematik gösterimi



Şekil 4.14 Fotokatalitik aktivite belirlemede kullanılan fotoreaktörün fotoğrafları



Şekil 4.15 ZnONPs fotokatalizörlerin UV ışığı etkisi altında soğurma spektrumları



Şekil 4.16 ZnONPs fotokatalizörlerinin giderim oranlarının değişimi

Çizelge 4.5 ZnONPs'lerin metilen mavisi çözeltisindeki giderim oranları

SÜRE (DK)	GİDERİM ORANI (%)
0	0
15	35.28
30	52.04
45	68.42
60	78.04
75	78.08
90	85.34
105	86.87

Fotokatalitik aktivitenin kinetiği, fotokatalitik reaksiyonlar ile yüzey adsorpsiyon kinetiği arasındaki ilişkiyi veren 1. dereceden kinetik denklemlerle ifade edilmektedir. Buna göre;

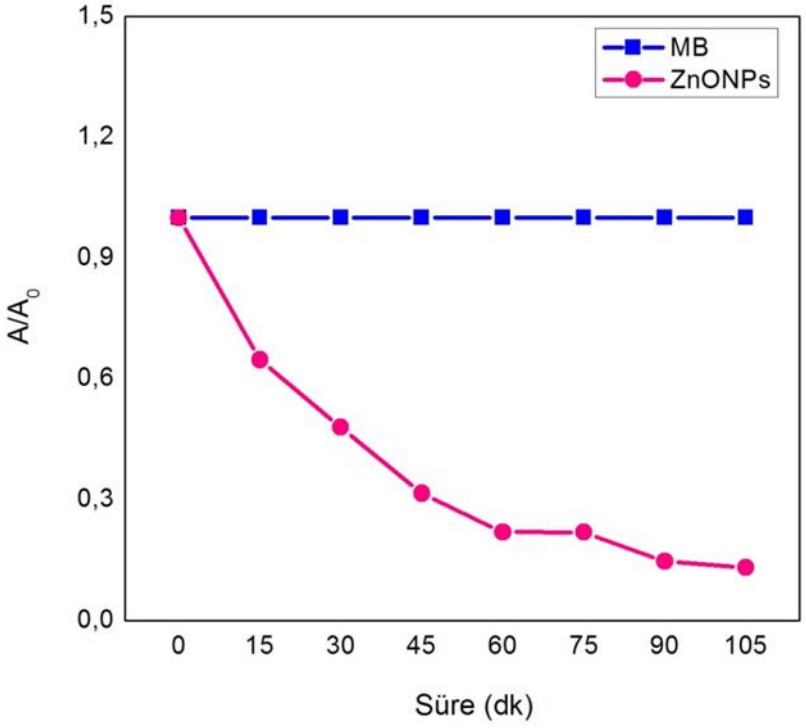
$$-ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = kt \tag{4.18}$$

Burada, C_0; 0. dakikadaki, C ise t (dakika) süre sonraki metilen mavisi konsantrasyonlarını, k reaksiyon hız sabitini (dakika^{-1}), t (dakika) ise süreyi temsil etmektedir. $ln(A/A_0)$ değerinin zamanla değişim grafiğinin eğimi ise reaksiyon hız

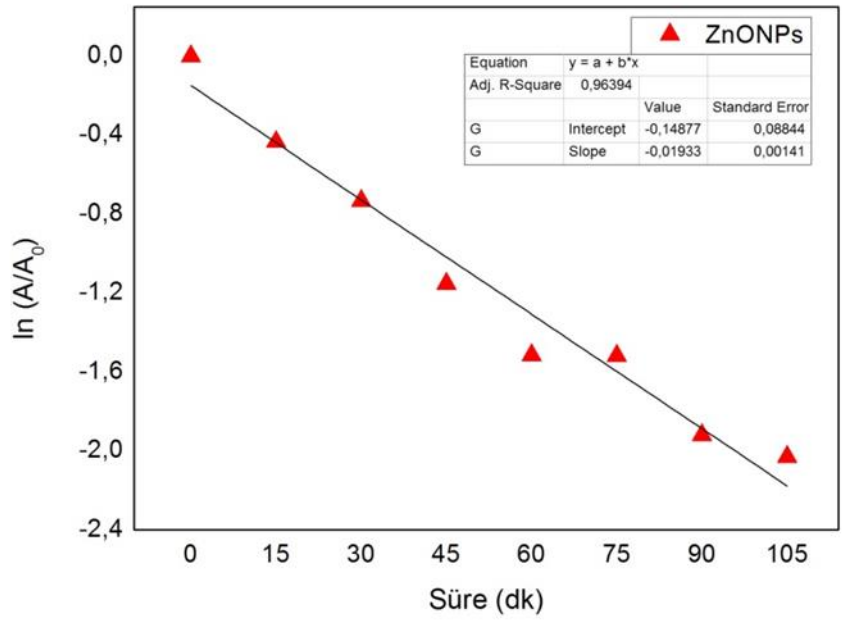
sabitini vermektedir. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de sırasıyla zamana bağlı (A/A_0) ve $ln(A/A_0)$ değerinin zamanla değişim grafikleri verilmiştir. Şekil 4.17'e göre, ZnONPs'lerin metilen mavisi içerisindeki fotokatalitik bozunumlarının 1. derece kinetik denklemi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 4.18'de ise ln A/A_0'deki eğrinin eğiminden reaksiyon hız sabiti bulunmaktadır. Buna göre ZnONPs için reaksiyon hız sabiti 1.93×10^{-2} min^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmadaki ZnONPs'lerin metilen mavisinin giderimindeki fotokatalitik aktivitesi giderim süreleri ile kıyaslandığında yüksek olarak tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ürettiğimiz ZnONPs'lerin geniş direkt bant aralığı değerine sahip olması ve bant yapısında olacak kusurların elektron hol çiftlerinin geri birleşiminin daha uzun sürmesini sağladığını düşünmekteyiz. Ayrıca, ZnONPs'lerin düşük tane boyutuna (~ 40 nm) ve gözenekli bir morfolojiye sahip olması bu malzemelerin fotokatalitik aktivite için önemli olan aktif yüzey alanını artırarak yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olmasını sağlamıştır.

Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen en önemli parametre foto uyarılmış elektronların ve hollerin ömrüdür. Elemantal analiz sonuçlarına göre, ZnONPs'lerin yapısında Zn'ya oranla daha çok bulunan O elementinin malzemede yapıda elektronlar ve holler için birleşme merkezleri olarak davranabilen kusurlar oluşturmak yerine yüzey hacim bölgelerine yerleşerek bu kusurların oluşumunu engelmiş olabileceğini düşünmekteyiz. Bu sayede fotokataliz sürecindeki elektron ve hol çiftlerinin geri birleşimi de uzamış ve fotokatalitik aktivite artmış olabilir.



Şekil 4.17 ZnONPs'leri fotokatalitik giderimi



Şekil 4.18 ZnONPs'lerin fotokatalitik kinetik eğrisi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, antibakteriyel ve fotokatalitik uygulamalarda dikkat çeken bir malzeme olan ZnONPs'leri hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiş ve bu alanlardaki kullanım potansiyeli araştırılmıştır. ZnONPs'lerin bu alanlardaki kullanılabilirliğini belirlemek için uygun analiz teknikleri kullanılarak yapısal, optik, morfolojik, antibakteriyel ve fotokatalitik özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu analizler sonucu ZnONPs'lerin kristalleşme seviyesi, kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu, morfolojik yapısı, gözeneklilik gibi fotokatalitik ve antibakteriyel aktivitelerini etkileyen özellikleri belirlenmiştir.

ZnONPs'lerin yapısal özelliklerinin incelenmesi sonucunda, kristal yapının hekzagonal wurtzite yapışa oluştuğu ve kristalleşme seviyesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Baskın büyümenin özellikle (100), (002) ve (101) doğrultularında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ortalama kristal büyüklüğünün farklı doğrultulardaki büyümelerde farklı boyutta kirstalleşmenin olduğu ve bu doğrultularda kristal yapıyı oluşturan kristal tane büyüklüklerinin ortalama ~20 nm büyüklüğünde olduğu bulunmuştur.

Fotokatalitik aktiviteyi etkileyen en önemli özelliklerden biri olan optik özellikler, ZnONPs'lerin band aralığı, Urbach enerjisi, kırılma indisi, soğurması, parçacık yarıçapı ve gözeneklilik gibi optik parametreleri tespit edilerek incelenmiştir. ZnONPs'lerin soğurma spektrumlarından yararlanarak bant aralığı ve kırılma indisi değerleri sırasıyla 3,23 eV ve 2,08 olarak hesaplanmıştır. Gözeneklilik değeri ~ % 38 olarak belirlenmiş ve malzemedeki elektron-fonon etkileşiminin düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

ZnONPs'lerin yüzey özellikleri ve elemantal analizleri FESEM ve EDS ile yapılmıştır. Farklı büyütme oranında elde edilen FESEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen ZnONPs'lerin morfolojik yapısı irili ufaklı "cauliflower" tipi bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Elemantal analiz

sonuçları ise atomik boyutta ZnONPs'in oksijen bakımından daha zengin olsa da Zn ve O atomik yüzdeleri arasında çok fark olmadığı görülmüştür. Bu durum ZnONPs'in hemen hemen sitokyometrik bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Antibakateriyel aktivite belirlenmesinde agar disk difüzyon yöntemi kullanarak sekiz farklı test mikroorganizmaları üzerinde antibakteriyel etkileri araştırılmıştır. ZnONPs'in antibakteriyel aktivitesinin en yüksek olduğu bakteriler Escherichia coli, Streptococcus mutans ve Listeria monocytogenes olduğu görülmüştür. Listeria monocytogenes ve Escherichia coli bakterileri için hemen hemen benzer antibakteriyel aktivite sergilemişlerdir. ZnONPs'lerin Streptococcus mutans bakterisine karşı yüksek direnç gösterdiği ve en geniş inhibisyon çapına bu bakteri türüne karşı oluşturdukları görülmüştür. Diğer beş bakteri türleri için ürettiğimiz ZnONPS'in herhangi bir antibakteriyel etki göstermemiştir. Bu sonuca göre hidrotermal sentez tekniği ile üretilen ZnONPs'lerin özellikle Streptococcus mutans bakterisine karşı antibakteriyel malzeme olarak yüksek kullanım potansiyeli olduğu sonucuna varılmıştır.

ZnONPs'lerin fotokatalitik aktivitesi, metilen mavisi için fotokatalitik testleri yapılarak belirlenmiştir. Metilen mavisi ile yapılan testler sonucunda, ZnONPs fotokatalizörlerin kısa ışınlama sürelerinde yüksek oranda parçalayabilme özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca fotokatalitik aktiviteyi belirleyen fotokatalitik aktivite hız sabiti ve yüzde bozunma değerleri fotokatalitik aktivite kinetiği incelenerek 1. dereceden hız denklemleri ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda ZnONPs'lerin yüksek hız sabitine sahip olduğu ve kısa sürede % 86 bozunma değerine ulaştığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu çalışmada pratik ve düşük maliyetli üretim tekniği ile üretilen ZnONPs'lerin yüksek antibakteriyel ve fotokatalitik özelliklere sahip olduğu ve bu alanlarda kullanım potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Çevre kirliliği ve yarattığı etkiler sonucu son yıllarda bu alanlarda kullanım potansiyeline sahip yeni malzemelerin üretimi ve uygulamaları hakkındaki çalışmalarda ZnO önemli bir yere sahiptir. Özellikle antibakteriyel ve fotokatalik özelliklerinden dolayı bu lanlarda kullnaımak üzere ZnONPs'lerin üretimi ve özelliklerinin araştırılması hız kazanmıştır.

Bu tez çalışmasının sonuçlarından yola çıkarak bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda, hidrotermal sentez yöntemi ile üretim yaparken farklı kimyasallar ve üretim parametreleri kullanarak farklı boyutta ve morfolojide nanoparçacıkların üretimi yapılabilir. Bu yöntem kullanılarak ince film olarak ZnO malzemeleri üretilerek bu malzemelerien fotokatalitik ve antibakteriyel özellikleri incelenebilir. Üretim sonrası ısıl işlemlerinde süre ve sıcaklığa bağlı olarak değişimler inclenebilir. Ayrıca farklı elementler ile tekli ya da ikili katkılamalar yapılarak ZnONPs'lerin antibakteriyel ve fotokatalitik aktiviteleri geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ, Web sitesi. https://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2020/11/6-Nanomalzemelerin-%C3%9Cretim-S%C3%BCreci.pdf. Erişim tarihi:20.01.2023.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ, Web sitesi. https://blog.aku.edu.tr/evcin/files/2020/11/5-Nanomalzemelerin %C3%B6zellikleri.pdf. Erişim Tarihi: 17.01.203

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ, 2016. Web sitesi. https://nano.aku.edu.tr/2016/05/12/nano-4/. Erişim Tarihi: 04.01.2023.

Abd, A. E. 2020. Nanotechnology is a solution looking for a problem, Scientific article, Tikrit Üniversitesi, 16 sayfa, Tikrit.

Abdullah, A. A. 2017. The impact of nanoscale applications on materials used in external facades of buildings. Master's thesis, Cairo Ünivesitesi, 105 sayfa, Kahire.

Abhulimen, I. U., Chen, X. B., Morrison, V. K., Rangari, L., Das, K. 2004. Synthesis and characteriaztion of ZnO. Nano Particles, 829: 26-27.

Ali M. A. 2010. Nanotechnology, Dar Al-Maarifa and Science, Kuveyt.

Al-Bardi, A. 2009. Lessons in Nature in Nano Technology. Journal of Modern Physics, 6: 19-24.

Alexandrani, M. S. 2010. Nanotechnology for a Better Tomorrow, The world of knowledge Publishing, 320, Arabic.

Al-Iskandarani, M. S. 2010. Nanotechnology for a Better Tomorrow, A series of monthly cultural books issued by the National Council for Culture and Science, 111 sayfa, Kuwait.

Al-Salhi, M. bin S. ve Al-Doban, A. bin S. 2007. Introduction to Nanotechnology, Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud Üniversitesi, 246 sayfa, Riyad.

Aneesh, M. P. 2010. Growth and characterization of nanostructured wide band gap semiconductors for optoelectronic applications. Doktora Tezi, Cochin University of Science and Technology, 307 sayfa, Hindistan.

Ashby, M. F., Ferreira P. J., Schodek, D. L. 2009. Nanomaterials, nanotechnologies and design: an introduction for engineers and architects, Elsevier Publishing, 542, Amsterdam.

Ateş H. ve Bahçeci, E. 2015. Nano Malzemeler için Üretim Yöntemler. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part:C, 3(2): 483-499.

Ates, H. 2015. Nano Parçacıklar ve Nano Teller, GU J Sci Part:C, 3(1): 437-442.

Auer, G., Woditsch, P., Westerhaus, A., Kischkewitz, J., Griebler, W. D., Liedekerke, M. D. 2006. Zinc Oxide (Zinc White):Pigments, Inorganic, Ullmann's Encyclopdia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 576 sayfa, Almanya.

BADE YILMAZ, Web sitesi. https://www.academia.edu/36775170/Hidrotermal_sentez_yontemi. Erişim Tarihi: 23.01.2023.

Barrett, C. S. ve Massalski, T. B. 1943. Structure of Metals: crystallographic methods, principles, and data, McGraw-Hill Book Company, 654 sayfa, New York.

Bergman, A. 2021. Alternative Architectures of Quantum Dot Solar Cells, KTH Royal Institute of Technology, 58 sayfa, Stockholm Bharat, B. 2006. Springer handbook of nanotechnology. Springer, 287 sayfa, Amsterdam.

Bhardwaj, N., Gaur, A. ,Yadav. K. 2017. Effect of doping on optical properties in $BiMn_{1-x}(TE)_xO_3$ (where x= 0.0, 0.1 and TE= Cr, Fe, Co, Zn) nanoparticles synthesized by microwave and sol-gel methods. Applied Physics A, 123(6): 1–7.

Bilim Teknik. 2016. Web sitesi. https://services.tubitak.gov.tr/edergi/yazi.pdf, jsessionid=pub1ijZ-a-bMPE9-W8PsxIIM?dergiKodu=4&cilt=50&sayi=929&sayfa=86&yaziid=39704. Erişim Tarihi: 04.01.2023.

Bilsen Beşergil. 2023.Web sitesi. https://bilsenbesergil.blogspot.com/p/sol-jel-proses-sol-gel-process.html. Erişim tarihi: 17.01.2023.

Biyologlar, 2008. Web sitesi. https://www.biyologlar.com/disk-difuzyon-testi-proseduru. Erişim Tarihi: 28.01.2023.

Bunaciu, A. A., Udriştioiu, E. G., Aboul-Enein, H. Y. 2015. X-ray diffraction: instrumentation and applications. Critical reviews in analytical chemistry, 45(4): 289–299.

Çağatay Özata. 2017. Web sitesi. https://www.muhendisbeyinler.net/kristalografi-nedir/. Erişim Tarihi: 23.01.2023.

Cao, G. 2004. Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications. Imperial college press. 596 page, USA.

Chandran, P., Netha, S., Sudheer Khan, S., 2014. Effect of humic acid on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. Journal of photochemistry and photobiology, B, Biology, 138: 155–9.

Chain, B., Wang, X., Cheng, S., Zhou, H., Zhang, F. 2014. One-pot triethanolamine-assisted hydrothermal synthesis of Ag/ZnO heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity., Ceramics International, 40(1): 429– 435.

Chen, M., Xie, Y., Lu, J., Xiong, Y. J., Zhang, S. Y., Qian, Y. T., Liu, X. M. 2002. Synthesis of Rod, Twinrod, and Tetrapodshaped CdS Nanocrystals Using a Highly Oriented Solvothermal Recrystallization Technique. J. Mater. Chem., 12: 748–753.

Chen, Y., Zhao, H., Liu, B. and Yang, H. 2015. Charge separation between wurtzite ZnO polar {001} surfaces and their enhanced photocatalytic activity. Applied Catalysis B: Environmental, 163: 189–197.

Chirayil, C. J., Abraham, J., Mishra, R. K., George, S. C., Thomas, S. 2017. Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. In Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, 3: 1–36.

Claudio, L. D. C. ve Brian, S. M. 2002. Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, American Scientific Publishers, pp.1-15, Amerika.

Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk. Materials Sciences and Applications 2(9): 1302.

Demirbaş, A. K. and Çevik, S. 2020. Regulatory Policies For Safety Of Nanomaterials, Open Journal of Nano, 5(1): 1-16.

Dolgaev, S. I., Simakin, A. V., Voronov, V. V., Shafeev, G. A. and Bozon-Verduraz, F. 2022. Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Solids in Liquid Environment. Applied Surface Science, 186(1-4): 546–551.

Europa Erasmus Program. 2023. Web sitesi. https://ec.europa.eu/programmes/erasmus-plus/project-result-content/e65a9a45-3040-4c88-96bd-

d911e45d3b54/Nanoteknoloji%201%20Nanoteknolojinin%20Temelleri.pdf. Erişim Tarihi: 04.01.2023.

Eskizeybek, V., Sarı, F., Gülce, H., Gülce, A., Avcı, A. 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. Appl. Catal. B, 119(120): 197-206.

Fan, Z. Ve Lu, J. G. 2005. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5: 61-73.

Fujishima A., Rao, T. N., Tryk, D.A. 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 1: 1–21.

Gorna, K., Muñoz-Espí, R., Gröhn, F., Wegner, G. 2007. Bioinspired Mineralization of Inorganics from Aqueous Media Controlled by Synthetic Polymers. Macromolecular Bioscience, 7(2): 163-173.

Hahn, H. 1997. Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials. Nanostructured Materials, 9: 3-12.

Hamedani, N. F. and Farzaneh, F. 2006. Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation. Journal of Sciences Islamic Republic of Iran, 17(3): 231-234.

He, W., Zhao, H., Jia, H., Yin, J.-J., Zheng, Z. 2014. Determination of reactive oxygen species from ZnO micro-nano structures with shape-dependent photocatalytic activity. Materials Research Bulletin, 53: 246–250.

Hillie, T. 2007. Nanotechnology and Challenge of clean Water. Nature Nanotechnlogy, 2(11): 663-664.

Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi, W. ve Bahnemant, D. W. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chem. Rev., 95: 69-96.

İsmail, A., Elmidany, A., Abdelaal, E. ve Elshall, H. 2005. Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique. Materials Letters, 59(14-15): 1924-1928.

İşçi, C. 2006. What İs Nano Technology, Journal of Yasar University,1(3): 173-180.

Jon, J. K. 2006. Functional Fillers and Nanoscale Minerals, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Publisher, 273 sayfa, Amerika.

Jones, R. L. 2014. Soft Machines:Nano technology and Life, Oxford Press, 218 sayfa, İngiltere.

Kiomarsipour, N., Razavi, R.S. 2012. Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale. Superlattices and Microstructures, 52: 704–710.

Kittel, C. 1996. Introduction to Solid State Physics, John Weily&Sons, 700 sayfa, New York.

Kwiecińska, B., Pusz, S., Valentine, B. J. 2019. Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter. International Journal of Coal Geology, 211: 103203.

Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X., Ding, T. 2011. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. Applied Catalysis B: Environmental, 105: 335– 345.

Lee, Y. S., Leeb, S. N., Parka, I. K. 2013. Growth of ZnO hemispheres on silicon by a hydrothermal method. Ceramics International, 39: 3043–3048.

Liu., X., Huang, W., Huang, G., Fu, F., Cheng, H., Guo, W., Li, J., Wu, H. 2015. Synthesis of bilayer ZnO nanowire arrays: Morphology evolution, optical properties and photocatalytic performance. Ceramics International, 41(9): 11710–11718.

Luther, W. 2008. Application of Nanotechnologies in the Energy Sector, Hessen Agentur Publisher, 88 sayfa, Almanya.

Lasa, H., Serrano, B., Salaices, M. 2005. Photocatalytic Reaction Engineering, Springer Science and Business Media, 187sayfa, New York.

Mantey, K., Shams, S., Nayfeh, M. H., Nayfeh, O., Alhoshan, M., Alrokayan, S., 2010. Synthesis of Wirelike Silicon Nanostructures by Dispersion of Silicon on İnsulator Using Electroless Etching. Journal of Applied Physics, 108: 124321.

Matthews, R. W., Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., 1993. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air:in, Elsevier Sciense Publishers, pp. 121-138, Amsterdam.

Movasaghi, Z., Rehman, S. ,ur Rehman, D. I. 2008. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. Applied Spectroscopy Reviews, 43(2): 134–179.

Menceloğlu, Y. Z. Ve Kırca, M. B. 2008. Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD, Yayınları, 136 sayfa, Ankara.

Modena, M. M., Rühle, B., Burg, T. P., Wuttke, S. 2019. Nanoparticle Characterization: What to Measure. Advanced Materials, 31(32): 1901556.

Modwi, A., Abbo, M. A., Hassan, E. A., Taha, K. K., Khezami, L., Houas, A. 2016. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO synthesized via 2.3.dihydroxysuccinic acid using flash sol-gel method. Journal of Ovonic Research, 12(2): 59-66.

Mohan Bhagyaraj, S., ve Oluwafemi, O. S. (018. Nanotechnology: The Science of the Invisible. In Synthesis of Inorganic Nanomaterials, Elsevier, pp. 1–18, Hollanda.

Moezzi, A. ve Mcdonagh, A. M. 2012. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications, Chemical Engineering Journal, 186: 1-22.

Nanoüretim Yöntemleri. 2021. Web sitesi. file:///C:/Users/pc/Downloads/7.%20hafta.pdf. Erişim Tarihi: 20.01.2023.

Nayfeh, M. 2009. Introduction to Understanding Nanotechnology, Arab Science House Publishers, 565 sayfa, Beirut.

Oliveira, O., Marystela, J. F., Leite, F. L., Róz. A. L. 2016. Nanoscience and its wide applications, William Andrew, 238 sayfa, Hollanda.

Ollis D. F., Hsiao C. Y., Budiman L., Lee, C. L. 1984.Heterogenous Photoassisted Catalysis: Conversion of Perchloroethylene, Dichloroethane, Chloroacetic Acids and Chlorobenzenes. J. Catal, 88: 89-96.

Qin, X. ve Ju, Y. 2005. Flame Synthesis of Y2O3:Eu Nanophosphors Using Ethanol as Precursor Solvents. Journal of Materials Research, 20: 2960-2968.

Oliveira, A. P. A., Hochepied, J. F., Grillon, F., Berger, M. H. 2003. Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature. Chemistry of Materials, 15(16): 3202-3207Öner, M., Norwig, J., Meyer, W. H. ve Wegner, G. 1998. Control of ZnO Crystallization by a PEO-b-PMAA Diblock Copolymer. Chemistry of Materials, 10(2): 460-463

Pal, U., Serrano, J. G., Santiago, P., Xiong, G., Ucer, K. B., Williams, R. T. 2006. Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures with different morphologies. Optical Materials, 29(1): 65.

Palms, D., Priest, C., Sedev, R., Ralston, J. ve Wegner, G. 2006. Directed crystallisation of zinc oxide on patterned surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 303(2): 333-336.

Pandiyarajan, T. ve Karthikeyan, B. 2012. Cr doping induced structural, phonon and excitonic properties of ZnO nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research 14(1): 647.

Pankove, J. I. 1971. Optical Processes in Semiconductors. New York: Dover publication institute. 422 sayfa, New York.

Peng, Y., Ji, J., Chen, D. 2015. Ultrasound assisted synthesis of ZnO/reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity and anti-photocorrosion. Applied Surface Science, 356: 762–768.

Pesika, N. S., Stebe, K. J., Searson, P. C. 2003. Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum-sized nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry B, 107(38): 10412–10415.

Pudukudy, M., Yaakob, Z. 2014. Facile solid state synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity. Applied Surface Science, 292: 520–530.

Ramsden , S., Richardson, F. M., Josse, G., Thomas, M. S. C., Ellis, C., Shakeshaft, C., Seghier, M. L., Price, C. J. 2011. Verbal and non-verbal intelligence changes in the teenage brain. Nature, 479(7371): 113-6.

Sadeghzadeh A. A., Ghamsari, S, Hajiesmaeilbaigi, M. F., Mirdamadi, S. 2007. Template-Based Growth of TiO2 Nanorods by Sol-Gel Process. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 10: 36-39.

Saedy, S., Haghighi, M., Amirkhosrow, M. 2012. Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of CuO/ZnO/Al_2O_3 nanopowder. Part I: Effect of crystallization time, Particuology, 10: 729–736.

Saka, E. ve Gülel, G. T. 2015. Gıda Endüstrisinde Nanoteknoloji Uygulamaları. Etlik Ve Mikrobiyoloji Dergisi, 26 (2): 52-57.

Sanchez, F. ve Sobolev, K. 2010. Nanotechnology in concrete–A review, Florence Construction and Building Materials 24: 2060–2071Sarıtaş, S., Türker, M., Durlu, N. 2007. Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri, Toz Metalurjisi Derneği, pp. 1-6, İstanbul.

Schlom, D. G., Haeni, J. H., Lettieri, J., Theis, C.D., Tian, W., Jiang, J. C., Pan, X. Q. 2001. Oxide Nano-Engineering Using MBE. Materials Science and Engineering B, 87: 282–291.

Seetawan, U., Jugsujinda, S., Seetawan, T., Ratchasin, A., Euvananont, C., Junin, C., Thanachayanont, C., Chainaronk, P. 2011. Effect of Calcinations Temperature on

Sharma S. K., Verma D. S., Khan L. U., Kumar S., Khan S. B. 2018. Handbook of materials characterization, Springer, 33 sayfa, Berlin.

Singh, P., Kumar A., Kuar, D. 2007. Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. Journal of Crystal Growth, 306: 303-310.

Singh, I., Singh, S. 2019. Study of algal mediated biosynthesis of nanoparticle: future of green nanotechnology. Current Life Sciences, 5(1): 7–14

Soosen S. M., Bose, L.,George, K. C. 2009. Optical properties of ZnO nanoparticles. Academic Review, 16: 57–65.

Stark, W. J., Wegner, K., Pratsinis, S. E., Baiker, A. 2002. Flame Synthesis of Vanadia/Titania Nano-particles for NO Removal. Particle & Particle Systems Characterization, 19: 306 – 311.

Taha, K., M'hamed, M., Idriss H., 2015. Mechanical fabrication and characterization of zinc oxide (ZnO) nanoparticles. J. Ovon. Res.,11(6), 271-276.

Taha, K. K., Modwi, A., Khezami, L., Heikal, M. 2018. Simplistic one pot synthesis of ZnO via chelating with carboxylic acids. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 13(4): 1213-1222.

Taubert, A., Palms, D., Weiss, Ö., Piccini, M. T., Batchelder, D. N. 2002. Polymer-assisted control of particle morphology and particle size of zinc oxide precipitated from aqueous solution. Chemistry of Materials, 14 (6), 2594-2601.

Turhan, Y. 2010. Kil/Polivinil Türevleri Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 209 sayfa, Balıkesir.

Türkyılmaz, Ş. Ş. 2016. Metal katkılı ZnO esaslı nanofotokatalizörlerin geliştirilmesi ve uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 58 sayfa, Sakarya.

Urbach, F. 1953. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. Physical Review, 92(5): 1324.

Vandana, S. P. 2005. Nanometre Scale Surface Modification in a Needle–Plate Exploding System. J. Phys.: Condens. Matter, 17: 5327-5334.

Wang, Z. H., Choi, C. J., Kim, J. C., Kim, B. K., Zhang Z. D. 2003. Characterization of Fe–Co Alloyed Nanoparticles Synthesized by Chemical Vapor Condensation. Materials Letters, 57: 3560–3564.

Wang, N., Yang, Y. Y. and Yang, G. 2011. Great blue-shift luminescene of ZnO nanoparticle array constructed from ZnO quantum dots. Nanoscale Research Letters, 6(338): 1-6.

Ward, M. B., Brydson, R., Cochrane R. F. 2006. Mn Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation. Journal of Physics: Conference Series, 26: 296–299.

Wang, F., Qina, X., Guoa, Z., Menga, Y., Yanga, L.,Ming, Y. 2013. Hydrothermal synthesis of dumbbell-shaped ZnO microstructures. Ceramics International, 39: 8969–8973.

Watt, I. M. 1997. The principles and practice of electron microscopy, Cambridge Üniversitesi Yayıncılık, 483 sayfa, Londra.

Wennersten, R., Fidler, J., Spitsyna, A. 2008. Nanotechnology Revolution New Technology, Spinger, pp 943–952, Berlin.

WOLFRAM LUTHER, 2006. Web sitesi. http://www.nanosafe.org/node/277. Erişim Tarihi: 17.05.2006.

Xu, Y., Xu, H., Li, H., Xia, J., Liu, C., Liu, L. 2011. Enhanced photocatalytic activity of new photocatalyst Ag/AgCl/ZnO. Journal of Alloys and Compounds, 509: 3286–3292.

Yakut, M., Kum, M., Şendoğdular, S. T., Şendoğdular, L. 2022. Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri, İksad Yayıncılık, 116 sayfa, Ankara.

Yazıcı, E. 2009. Ultrasonik sprey piroliz tekniğiyle küresel gümüş nano-parçacıklarının üretimi. İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 106 sayfa, İstanbul.

Yoldas, B. E., Partlow, D. P. 1985. Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications. Thin solid films, 129(1–2): 1–14.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Abdulsattar Ali Abbas ABBAS

Eğitim

Yüksek Lisans	Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı	2021-2023
Lisans	Mosul Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü	1995-1999