



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mustafa YER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mustafa YER

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. Ahmet AVCI

2012, 122 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Doc. Dr. Mehmet ŞAHİN
Yrd. Doc. Dr. Gürol ÖNAL

Bu tezde, ark deşarj yöntemiyle gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen gümüş nanopartiküller dört farklı yolla sentezlenmiştir. Sentezleme çalışmaları de-iyonize su ve sıvı azot içerisinde yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, gümüş ile grafit tozu karıştırılarak ortak bir nanopartikül yapısı elde edilmiştir. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyonu transmisyon elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınımı (XRD), görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi (UV-VIS), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve parçacık boyutu analizleriyle yapılmıştır. Çalışma sonucunda saf gümüş çubuklarla yapılan deneylerden küresel gümüş nanopartiküller, grafit tozu ve katalizör kullanılan deneylerden de gümüş nanopartiküllerle ortak bir yapıda grafit nano partiküller sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: ark deşarj, de-iyonize su, gümüş nanopartikül, sıvı azot

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTİCLE

Mustafa YER

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN MECHANICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Ahmet AVCI

2012, 122 Pages

Jury
Prof. Dr. Ahmet AVCI
Doc. Dr. Mehmet ŞAHİN
Yrd. Doc. Dr. Gürol ÖNAL

In this thesis, silver nanoparticles were synthesized by arc discharge method. Synthesized silver nanoparticles synthesized in four different ways.Synthesizing studies were made in de-ionize water and liquid nitrogen. In addition, this study, the silver powder is mixed with graphite, a common structure of nanoparticles was obtained. Synthesized materials characterization were made by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and particle size analysis. Operating as a result of experiments made of pure silver bars, silver spherical nanoparticles, graphite powder and the catalyst used in the experiments, the silver nanoparticles with graphite nanoparticles synthesized and made of characterization.

Keywords: arc discharge, de-ionize water, liquid nitrogen, silver nanoparticle

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımda bana yardımcı olan danışmanım Prof. Dr. Ahmet AVCI'ya, tezle ilgili görüş ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Ahmet AKDEMİR, Arş. Gör. Volkan ESKİZEYBEK ve Arş. Gör. Okan DEMİR'e teşekkür ederim.

Son olarak da, bu noktalara gelmemde en büyük pay sahibi olan, hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen değerli aileme şükranlarımı sunarım.

Mustafa YER
KONYA-2012

İÇİNDEKİNLER

ÖZET iv
ABSTRACT v
ÖNSÖZ vi
İÇİNDEKİNLER vii
SİMGELER VE KISALTMALAR ix
1.GİRİŞ 1
1.1.Nano Kelimesi 1
1.2.Nano, Teknolojiyle Tanışması 1
1.2.1.Nanoteknolojinin Avantajları 3
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1.Nano Yapıtaşları — Nano Yapılı Malzemeler 5
2.1.1.Nanoparçacıkların Güncel ve Gelişmekte Olan Uygulamaları 5
2.2.Nanoteller, Nanotüpler ve Nanoçubuklar 6
2.3. Fullerenler, Nanotüpler ve İlişkili Yapılar 6
2.4.Karbon Nanotüpler 7
2.5.Nano Malzemelerin Kullanım Alanları 12
2.5.1.Depolama 12
2.5.2.Çevre temizliği 13
2.5.3.Sensörlerde 13
2.5.4.Yapı malzemesi olarak 13
2.5.5.Elektronikte 13
2.5.6.Tıpta 14
2.5.7.Uzayda 14
2.5.8.Tekstil Sektöründe 15
2.6.Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi 15
2.6.1. Ark Deşarj Yöntemi 15
2.6.2. Lazerle Buharlaştırma 21
2.6.3. Kimyasal Buhar Depozisonu 24
2.7. Gümüşün Özellikleri 25
2.8. Gümüşün Nano Partikül Üretimi 27
2.8.1. Sol-jel metodu 27
2.8.2. Ters misel/mikro emülsiyon metodu 31
2.8.3. Poliol metodu 33
2.9. Gümüş Nano Partikül Özellikleri ve Kullanım Alanları 35
2.10. Gümüş Nano Partikül Karakterizasyon Yöntemleri 38
2.10.1. Taramalı elektron mikroskobu 38
2.10.2. X-ışınımı kırınımı (XRD) yöntemi 42
2.10.3. UV-VIS-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi 45
2.10.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) 45
2.10.5. Parçacık boyutu analizi 46
3.MATERYAL VE YÖNTEM 48
3.1. Materyaller 48
3.1.1. Ark deşarj ünitesi 48
3.1.2. Kaynak makinası 49
3.1.3. Sarf malzemeler ve kimyasallar 49
3.1.4. Analiz ve görüntüleme cihazları 51

3.2. Yöntem 55
3.2.1. Ön hazırlık çalışmaları 55
3.2.2. Sentezleme çalışmaları 56
3.2.3. Numune hazırlama çalışmaları 57
3.2.4. Değerlendirme çalışmaları 58
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 59
4.1. De-iyonize Su Ortamında Yapılan Deneyler 59
4.1.1. De-iyonize su içerisinde gümüş anot kullanılarak yapılan deneyler 59
4.1.2. De-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deneyler 68
4.2. Sıvı Azot Ortamında Yapılan Deneyler 81
4.2.1. Sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneyler. 81
4.2.2. Sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deneyler 92
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 104
5.1. Sonuç 104
5.2. Öneriler 107
KAYNAKLAR 108
ÖZGEÇMİŞ 112

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltmalar

ACD :Anot ve Katot Arasındaki Mesafenin Değişimiyle Oluşan Plazma Kontrolüdür

AKM :Atomik Kuvvet Mikroskobu

BSE :Geri Saçılan Elektronlar

CRT :Katot Işın Tüpü

CVD :Kimyasal Buhar Biriktirme

CNH :Karbon Nanohorn

ÇCNT :Çok Cidarlı Nanotüp

EDS :Elektron Kırınım Spektroskopisi

EELS : Elektron Enerji Kaybı Spektroskopisi

FTIR : Frared Dönüşümü

IR :Kızıl Altı

KBB :Sıcak Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

KNT :Karbon Nanotüp

PVP :Polivinilpirolidon

SE :Saçılan Elektronlar

SEM :Taramalı Elektron Mikroskopu

RCNT :Ten Cidarlı Nanotüp

TEM :Transmisyon Elektron Mikroskopu

TUM :Taramalı Uç Mikroskobu

THF :Tetrahidrofuran

UV-VIS : Morötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi

XRD :X-Işını Kırınımı

1.GİRİŞ

1.1.Nano Kelimesi

Nano, Yunanca “cüce” demektir. Nano ile tanımlanan ifadeler, herhangi bir ölçünün milyarda birini gösterir. Bir nanometre, metrenin milyarda birini (1nm =0,000000001 m) ifade etmektedir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100.000 nanometre olduğu düşünülürse ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha da rahat anlaşılır. Bir başka deyişle bir nanometre içine yan yana ancak 2-3 atom dizilebilir; yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesne oluşturur (Çıracı 2005).

Türk dil kurumu tarafından bu kelime “ *“n” sembolü ile gösterilen, SI birim sisteminde 10^{-9}’e karşılık gelen bir örnek.*”olarak ifade edilmiştir.

1.2.Nano, Teknolojiyle Tanışması

1959’da Amerikan Fizik Cemiyetinde Richard Feynman'ın "*Aşağıda Daha Çok Yer Var*" adlı konuşmasında, atomları ve molekülleri çok hassas aletlerle kullanarak, çok küçük boyutlarda işlem yapılabileceğini anlatıyordu. Bu Feynman’ın atom boyutunda işlem yapılacağı fikrini sunmasıydı. O zamanlar tarif edilen bu sürecin ismi henüz nanoteknoloji değildi. Feynman küçük boyutlarda yerçekimi gibi kanunlarının öneminin azalacağını, Van der Waals gibi mikro düzeyde zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini söylenmiştir.

Nanoteknoloji kelimesini ilk olarak telaffuz eden, 1974 yılında, Japon bilim adamı olan Norio Taniguchi’dır. Profesör Tanigucci nanoteknolojiyi şöyle tanımlamıştır: “Nanoteknoloji genel olarak, maddelerin bir atomla veya bir molekülle ayrılma, birleştirilme, şekil bozulma ve sağlamlaştırılma işlemidir”.

K. Evin Drexler 1980'lerde molekülleri rassal yöntemler yerine deterministik olarak işlemeyi detaylı bir şekilde inceledi. Nanoteknoloji üzerine yoğunlaşan Foresight Enstitüsü'nün kurucusu olan Drexler, MIT laboratuarındaki çalışmaları sırasında, biyolojik sistemlerden esinlenerek, moleküler makineler yapılabileceğini önermiştir. "*Yaratma fabrikaları: Nanoteknoloji Devri*" (1986) (aynı zamanda ilk nanoteknoloji kitabıdır) , "*Nanosistemler: Moleküler Makineler, İmalat ve Hesaplama*" (ilk nanoteknoloji okul kitabı) adlı kitapları ile ortaya attığı düşünceler "moleküler üretim" olarak biliniyor. İlk nanoteknoloji makalesi, 1981 yılında, Drexler tarafından yazılmıştır.

1985'de Robert Curl, Harold Kroto ve Richard Smalley, fulleren sınıfından olan “*Buckyball*”u buldu. Bu molekül bir futbol topunu andırdığı için böyle isimlendirilmiştir. Elde

edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahipti.

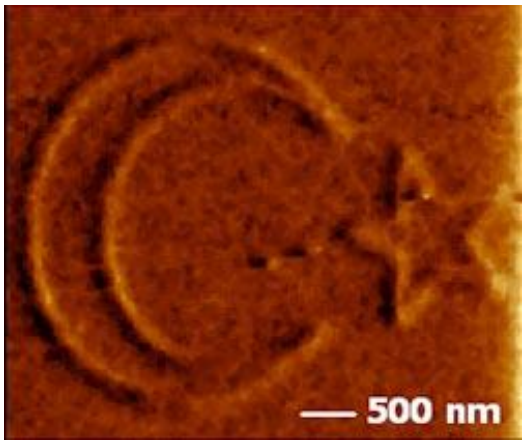
Eric Drexler, 1986'da kar amacı gütmeyen bir organizasyon kurdu. "*Foresight"* ismindeki bu kuruluş, nanoteknoloji araştırmacılarına ve geliştiricilerine moleküler imalat sistemlerinin güvenli olarak nasıl tasarlanacağına ilişkin bir rehber hazırlamıştır. Rehber şu hassas prensipleri içermektedir: "*yapay sistem üreticileri doğal bir yapıyı kopyalamamalıdırlar, kontrol edilemeyen çevrelerde, sistemler doğada bulunmayan yapay yakıt kaynakların ve bileşenlerini kullanmaya bağlı kalmalıdır, kopyalanmalarını önlemek için hata onarım ve gizleme kodları kullanılmalıdır*".

1987 yılında ilk kez yapay protein üretildi. Bu özellikle tıp alanında önemli bir gelişmeydi. Çünkü genetik bozuklukların sebebinin bulunmasında ve tedavisinde ilk adım atılmış oldu. Bununla birlikte yeni ilaç türlerinin de geliştirilebilmesine önayak olmuştu.

1988 yılından itibaren nanoteknoloji artık üniversitelerde ders olarak okutulmaya başlanmıştı. İlk olarak, Eric Drexler tarafından Stanford Üniversitesi'nde bahar dönemi dersi olarak. 50 kişilik bir öğrenci grubuna verildi.

1989 yılında Don Eigler tarafından nikel yüzeye ksenon atomları ile IBM yazısını yazdı. Bu aslında yeni bir akımın başlangıcı oldu. Bu tarihten sonra nanoteknolojiyle ilgilenen kişiler, kuruluşlar, en küçük yazı ve en küçük resmi çeşitli yüzeylere işlemeye başladılar. Yapılan mikroişlemcilerin üzerine o mikroişlemcinin yaratıcıları ve üreticileri tarafından tamamen eğlence amaçlı nano boyutta resimler çizilmeye başlandı. Nanolitografi yöntemi gün geçtikçe daha da gelişmektedir.

Bu tarihten sonraki en büyük buluş 1991 yılında Sumio Iijima'nın, bucky ball büyüklüğünde silindirlerin olabileceğini göstermek amacıyla karbon nanotüplerleri bulmuş ve patentini almıştı (Lijima 1991). Aslında karbon nanotüpün görüntülenmesi bundan çok daha önce olmuştu. 1959 yılında Roger Bacon karbon nanotüp görüntüsü almayı başarmıştı fakat bunu sonuca bağlayan Sumio Iijima oldu.



Şekil 1.1. En küçük boyutlu Türk bayrağı

Bilkent Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizik Bölümü ve DPT destekli Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde, Taramalı Uç Mikrokopisi(TUM) Grubundaki doktora öğrencileri dünyanın en küçük Türk Bayrağını çizdiler.

1.2.1.Nanoteknolojinin Avantajları

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nanometre (nm) skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır.

Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyaturizasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyaturizasyon'un sadece kullanılan parçaların daha az yer kaplamasından çok daha önemli getirileri vardır. Minyaturizasyon üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımında kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

Herhangi bir boyutu 100 nm'nin altında olan malzemelere nanomalzeme denir. Nanoboyutta malzemeler, makrodünyadan farklı özellikler sergilemektedir. Bunun en güzel örneği, altının nano boyutta çok iyi olarak reaksiyona giren bir metal haline dönüşmesidir. Aynı şekilde platinyum normalde inert bir maddeyken, nano seviyede katalitik hale gelmektedir. Hepimizin iyi bildiği yalıtkan olan silikon malzemesi, nano seviyeye indiğinde iletken olarak kullanılır. Malzemelerin bu alışılmadık özellikleri kullanılarak yeni aygıt ve malzemeler geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bunun sonucu olarak karbon nanotüpler, fulleren, grafen, nanoteller bulunan temel nanomalzemelerden birkaçıdır.

Nanoteknolojiye ait tanımlar her zaman açık değildir ya da bunlarla ilgili gerçek bir anlaşma sağlanabilmiş değildir. Bununla beraber nanoteknolojinin, hassas boyutlu yanal yapılar, katmanlar, moleküler birimler, içsel sınır katmanları ve yüzeylerin üretimi, incelenmesi ve uygulanmasıyla ya da 100 nm'den atomik büyüklüğe kadar üretim olanaklarıyla ilgilendiği konusunda genel bir fikir birliği sağlanmıştır. Ancak, nanoteknolojiyle uğraşırken yalnızca geometrik yönlerin göz önünde bulundurulması şart değildir. Nanoteknolojinin önemli bir yönü, nanometre ölçeğinde, malzeme özelliklerinde ve fiziksel olgularda önemli değişikliklerin meydana gelmesidir. Çizelge 2.1. , nanoteknolojiyle kıyaslandığında, geleneksel makro ölçekteki teknolojilerde meydana gelen değişiklikleri özetlemektedir.

Çizelge2.1. Makro ve nano ölçekli teknoloji özelliklerinin karşılaştırılması

Makro ölçekli Teknolojiler	Nano Ölçekli Teknolojiler
Klasik Sürekli Fizik	Kuantum Fiziği
Katı Faz Özellikleri	Bağlama Özellikleri
Egemen Kütlesel Özellikler	Egemen Yüzeysel Özellikler
Geleneksel Malzemeler/Karışımlar	Yeni Bileşikler ve Karışımlar
Klasik, Yukardan Aşağıya Yaklaşımı	Kendiliğinden Düzenlenerek Birleşme
İstatistikî Topluluklar	Tek Tek Parçacıklar
Elverişli Yüksek Enerji Aralıkları	Termal Dalgalanmalı Enerji Aralıkları
Orta Derecede Alan Kuvveti	Aşırı Derecede Yüksek Alan Kuvveti

Kütlesel malzemedeki daha büyük parçacıklarla karşılaştırıldığında, nanoparçacıklar tamamen yeni ya da gelişmiş, belirli özelliklere (boyut, dağılım, morfoloji, faz vs.) dayalı olan niteliklere sahiptirler.

2.1.Nano Yapıtaşları — Nano Yapılı Malzemeler

Nano yapıtaşları, tuğla ve harcın yüksek binalar inşa etmek için kullanıldığı gibi, nano yapılar ve cihazlar oluşturmak amacıyla kullanılır. Nanoteknolojiyi kontrollü ve yararlı uygulamalara yerleştirebilmek için, iyi tanımlanmış yapı taşlarının yaratılması ve bunların fiziksel, kimyasal ve diğer özelliklerinin iyice anlaşılması gerekmektedir. ABD DOE'ye (2002) göre, deneyler yardımıyla iyice tanımlanmış, günün teorik bilgileri ve teknolojik uygulamaları sayesinde kolayca işlenebilen nano yapıtaşları, aşağıdaki kategorilere ayrılarak sıralanabilirler:

Kümeler ve moleküler nano yapılar

Nano tüpler ve ilgili sistemler

Kuantum kuyuları, telleri, filmleri ve noktaları

Nanoyapılı malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (optik soğurma ve flüoresanlık, ergime noktası, katalitik aktivite, manyetizma, elektriksel ve termal iletkenlik vs. gibi), bunlara tekabül eden kütlesel malzemenin özelliklerinden tipik olarak önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Nanoyapılı malzemeler, nano yapıların boyutlandırılmasına göre, nanoparçacıklar (3 boyutta nanoölçekte), nano teller/tüpler (2 boyutta nanoölçekte) ve nano katmanlar (tek boyutta nanoölçekte) ya da nanoporlu (nano gözenekli) olarak sınıflandırılabilirler.

2.1.1.Nanoparçacıkların Güncel ve Gelişmekte Olan Uygulamaları

Delphi Panelindeki katılımcılara göre, nanoparçacık kategorilerinden en fazla bilinenler burada hatırlatılması gereken şey, kritik boyutun esasen 100 nm'den büyük olduğu aralıkta, iki önemli uygulama alanı vardır: biyolojik ve ışıkla ilgili uygulamalar. İlaç taşıyıcı sistemler için nanoparçacıklardan yararlanan mevcu araştırmalar, 400 nm boyutlara kadar olan (ya da daha fazla) parçacıklar kullanmaktadır. Bu boyut, biyolojik olarak önemli olacak kadar küçüktür. Işığa dayalı uygulamalar için, ışık dalgalarının (UV-VIS ve görünür ışık dalgaları) yüzlük nm boylarında ölçüldüğü burada hatırlanmalıdır.

Çizelge2.2. Nanoparçacıkların çeşitli uygulamaları

Elektronik, Optoelektronik ve Manyetik Uygulamalar	**Biyomedikel, İlaç ve Kozmetik Uygulamalar**	**Enerji, Katalizör ve Yapısal Uygulamalar**
Kimyasal mekaniksel cilalama	Antimikrobiyeller	Otomotiv katalizörü
Elektroiletken kaplamalar	Biyogeciktirme ve imleme	Fotokatalizörler
Manyetik akışkan contalar	MRG kontrast ajanları	Propellantlar
Çoklu tabakalı seramik kondansatörler	Ortopedi ve implantlar	Çizilmeye dayanıklı kaplamalar
Optik fiberler	Koruyucu güneş kremleri	Güneş pilleri
Fosforlar	Termal sprey kaplamalar	
Kuantum optik aygıtlar		

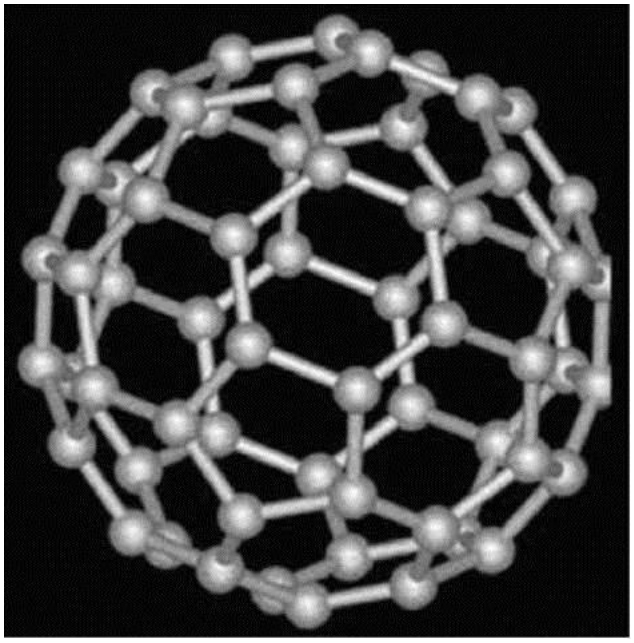
2.2.Nanoteller, Nanotüpler ve Nanoçubuklar

Nano teller, nano tüpler ya da nano çubuklar, çeşitli malzeme sınıflarından (örneğin metaller, yarıiletkenler ya da karbondan) birkaç üretim tekniğiyle elde edilebilirler. En çok umut vadeden lineer nano yapılardan olan karbon nano tüpler, çeşitli modifikasyonlarla (örneğin tek ya da çok cidarlı, doldurulmuş ya da yüzeyleri modifiye edilmiş olarak) karşımıza çıkabilirler. Karbon nano tüplerin, nanoelektronik alanında (mantık, data depolama ya da yazdırmada olduğu gibi yassı ekranlarda ve mikrodalga kuvvetlendiricilerde soğuk elektron kaynakları olarak) ve ayrıca özel nitelikleri olan malzemeler elde etmek için nanokompozitlerde dolgu olarak geniş kullanım olanakları sağlayacakları beklenmektedir. Aynı zamanda karbon nanotüpler, KBB(sıcak kimyasal buhar biriktirme yöntemi) yöntemleriyle tonlar ölçeğinde üretilebilirler ve böylece, yakın gelecekte makul fiyatlarda kullanılmaya uygun hale gelebilirler.

2.3. Fullerenler, Nanotüpler ve İlişkili Yapılar

Fullerenler, grafit ve elmas ile beraber karbon molekülleri ailesine aittirler ve sferik, eliptik ya da silindirik karbon atomu konfigürasyonlarına sahiptirler. İlk fullerenler, 1985 yılında, Teksas Rice Üniversitesi'nden Richard Smalley'le Robert Curl ve İngiltere Sussex Üniversitesi'nden Harry Kroto tarafından keşfedilmiştir. Bu kişiler, bu buluşları için 1996 yılı Nobel Ödülü'nü paylaşmışlardır. Buluşları, 20 hegzagon ve 12 pentagon yardımıyla bağlanmış olan, futbol topu görünüşüne benzer, hexogen ve pentogenlerden oluşan 60 karbon atomundan (C_{60}) oluşan 1nm çapında bir karbon molekülüydü (Şekil 2.1). C_{60} sınıfı, Buckminsterfullerene ya da kısaca bucky topları (buckybal) olarak adlandırıldı ve bundan sonra keşfedilen herhangi bir kapalı karbon kafesi de fullerenler terimiyle isimlendirildi.

Nanoteknolojinin ilk yapı taşlarından olan bucky topları, her üç boyutunda da nano ölçektedirler.



Şekil 2.1. C_{60}'ların şematik görünüşleri

Her ne kadar fullerenler doğa tarafından üretiliyor olsalar da, doğal fullerenler miktar olarak az bulunmaktadırlar. 1990 yılında, Arizona Üniversitesi'nden Donald Huffman ve Almanya'daki Max Planck Enstitüsü'nden Wolfgang Kratschmer, ilk kez lazer tekniğiyle araştırma miktarlarında C_{60} üretmeyi başardılar. Bundan sonra, bucky toplarını büyük miktarlarda üretmek için başka yöntemler de geliştirildi. Fullerenler, yağlama yüzeyleri için tasarlanmış, madde taşıyıcı araçlar ve elektronik devreler gibi birkaç uygulama alanı olan, olağanüstü güçlü moleküllerdir.

2.4.Karbon Nanotüpler

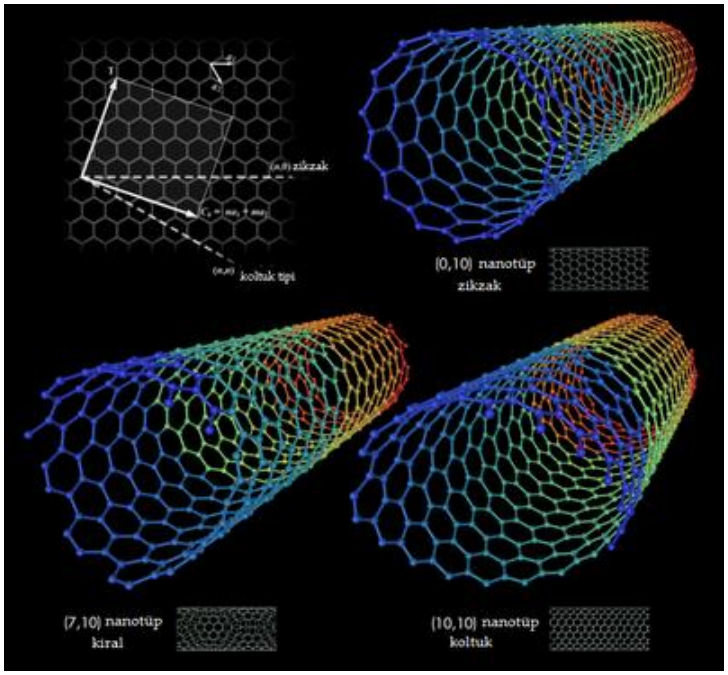
Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sadece karbon atomu içerir. S. Iijima tarafından 1991 yılında bulunmuştur (Lijima 1991). Bulunduğu zamandan bu yana birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Bazı bilim adamları ise nanotüplerin Radushkevich ve Lukyanovich'in bulduğunu düşünür. Bu iki Rus bilim adamı 1952'de Sovyet Journal of Physical Chemistry dergisinde 50 tane nanotüpün resmini yayınlarlar. Makale Rusça olduğu için ve yayınlanması Soğuk Savaş zamanına denk geldiği için makale diğer bilim adamları tarafından fark edilmemiştir.

Karbon nanotüpleri kıvrılmış grafen yüzeyi gibi düşünebiliriz. Beyaz kâğıdı grafen olarak düşünürsek, boylamasına kıvırıp elde ettiğimiz silindir karbon nanotüptür. Uçları açık ya da kapalı olabilir

Karbon nanotüpler bu kadar basit bir yapıya sahip olmasına rağmen, çok karmaşık bir maddelerdir. Uzunluk ve çap değerine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri çok rahat değişebilir, kendilerine has elektriksel özelliklere sahiptirler. Isıyı iyi iletirler.

Karbon nanotüplerin uzunluk-çap oranı 1.000.000 dur.

Karbon nanotüp (KNT), nanoteknolojinin önemli bir yapıtaşıdır. KNT iki boyutunda nano ölçeğindedir. Nanometre çaplarında saf karbon molekülü birkaç telden ve bir kümes teli levhasını andıran, birbirilerine bağlı birçok mikron uzunluktan oluşmaktadır. Tek cidarlı karbon nano tüp (TCNT), nanometre boyutunda içi boş bir silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış, tek atom katmanlı kalın bir grafit levhasından (buna grafen de denilir) oluşur. Çok cidarlı karbon nano tüpler (ÇCNT), iç içe geçmiş birkaç eşmerkezli karbon tüpten oluşmaktadır.



Şekil 2.2. Üç tip tek cidarlıkarbon nano tüpün üç boyutlu modeli

Çok cidarlı formda olan karbon nanotüpler, ilk olarak 1991'de Tskuba, Japonya'daki NEC Temel Araştırma Laboratuarından Sumio Iijima tarafından teşhis edilmişlerdir. Daha sonra, 1993'de tek cidarlı nanotüpler birbirlerinden bağımsız olarak hem NEC'de hem de Kaliforniya'daki IBM Araştırma Merkezi'nde keşfedilmişlerdir.

Fullerene molekülü ve karbon nanotüpünün bulunuşundan itibaren, karbon nanomalzemeleri büyük dikkat çekmişlerdir. Özelliklerin araştırmalardaki hızlı gelişmeler, yüksek saflıktaki karbon nanotüplerinin kolaylıkla üretilmesi olanağı sağlamıştır. Karbon nanotüplerin sıra dışı özellikleri sayesinde elektronik ve mekanik uygulama alanları için dikkat çekmiştir. Günümüzde, birkaç endüstriyel ve resmi projelerde tek veya çok cidarlı karbon nanotüplerin birkaç kilogramının üretimine maliyet-etki usulüyle başlanmıştır. Ek olarak karbon nanotüplerin küresel karbon iyonları ilginçtir; çünkü yüksek yağlama özelliklerine sahip olması beklenir.

2001 yılında IBM'deki bilim insanları, yapıcı yıkım adını verdikleri bir teknik geliştirdiler ve metalik nanotüpleri elektriksel bir şok dalgasıyla tahrip ederek, yalnızca yarıiletken özelliklere sahip olan ve transistor yapımı için ihtiyaç duyulan karbon nanotüpleri üretmeyi başardılar. Karbon nanotüpleri bilgisayar çipleri üretmek için kullanma fikri, elektronik endüstrisini Moore Kanunu'ndan da öteye götürmektedir. Moore Kanunu'na göre, çiplere sıkıştırılabilen transistorların sayısı her 18 ayda bir ikiye katlanmaktadır. Ancak, birçok bilim insanı, 10-20 sene içinde silikonun fiziksel sınırına erişeceğini ve böylece bir çipe transistor ekleme kapasitesinin dolacağını düşünmektedir. Nano transistorların gelişi ise, elektronik endüstrisine, silikonun fiziksel sınırlarının ötesine geçmesi için bir fırsat tanımaktadır.

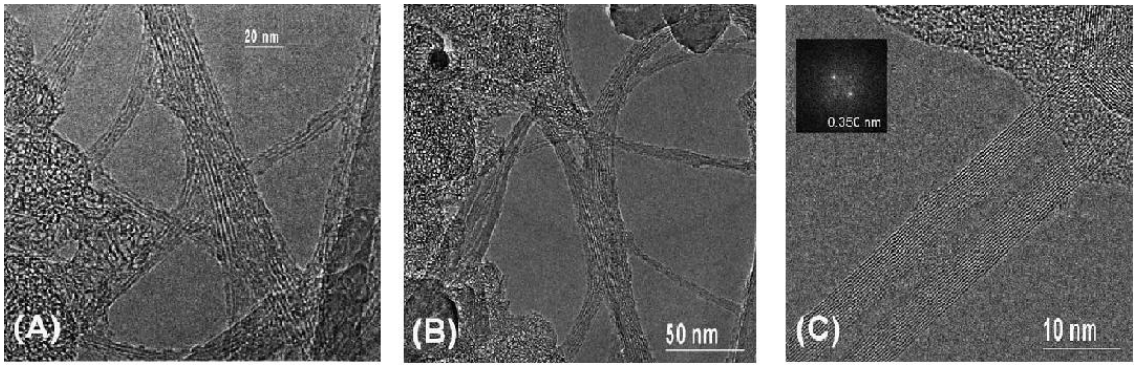
C-C kovalent bağlanmaları ve kesintisiz hegzagonal ağ yapıları nedeniyle, KNT'ler bilinen en güçlü ve en esnek malzemelerdendir. Şu anda bu yeni özellik, atomik mikroskopide, örneğin AKM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ucu üretmek için kullanılmaktadır. KNT'lere dayalı uçlar çok güçlüdür, geleneksel silikon ve tungsten uçlar gibi kolayca aşınmazlar ve şaşırtıcı oranlarda çözünürlük sağlarlar.

Nanotüpler grafen yüzeyinin katlanması ile oluşur. Üst üste bir kaç grafen yüzeyini koyup katlarsanız, iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edersiniz. Bu tip nanotüplere çok cidarlı karbon nanotüpler denir. Bir tek grafen yüzeyini kıvırarak ise tek cidarlı nanotüp elde edilir. Tek cidarlı nanotüplerin çapı genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır. Tek cidarlı nanotüplerin katlanışına göre çeşitleri: Zikzak, Koltuk, Kiral.

Çok cidarlı nanotüpler tüp şeklini almak için kendi üzerinde kıvrılmış olan çoklu grafit katmanlarından meydana gelir. Çok cidarlı nanotüplerin yapısını tanımlamak için iki kullanılabilir iki model vardır. "*Rus oyuncak bebeği*", "*Matruşka*" modeli, grafit tabakaları eşmerkezli silindirlerde tanzim edilir. Örneğin, tek cidarlı bir nanotüpün (0,8'lik) daha geniş bir nanotüpün (0,10'luk) içinde olması. Parşomen modelinde, tek grafit katmanı kendi çevresinde kıvrılır, bu bir parşömen tomarını veya bükülmüş bir gazeteyi andırır. Çok cidarlı

nanotüplerde tabakalar arası mesafe grafitteki grafen tabakaları arasındaki mesafeye yakındır, yaklaşık olarak 3,3 Angström (1 Angström= 0,1 nanometre). Burada çift cidarlı nanotüplerin özel konumunun üzerinde durulmalıdır. Çünkü tek cidarlı nanotüple karşılaştırıldığında, kimyasallara karşı direncini önemli ölçüde geliştirdiğimiz zaman çok benzer bir morfolojiyi ve özellikleri bir araya getiriyor. Bu özellikle işlevselleştirme gerektiği zaman önemlidir. (Bu, nanotüplerin yüzeyindeki kimyasal işlevlerin aşılanması anlamına gelmektedir). Tek cidarlı karbon nanotüplerde, kovalent işlevselleştirme bir takım C=C ikili bağını parçalayacaktır, nanotüpün yapısında boşluklar bırakır ve bunun için mekanik ve elektriksel özelliklerinin ikisini birden ıslah etmek gerekir. Çift cidarlı karbon nanotüp durumunda ise, sadece dıştaki çeper ıslah edilir. Gram ölçeğindeki çift cidarlı karbon nanotüp bileşimi ilk olarak 2003 yılında sunulmuştur.

Bağ tipi polar olmadığı için, nanotüpler suda çözünemezler. Genellikle kimyasal müdahaleler olmadığı sürece bir çözücüde çözünemezler. Tek cidarlı nanotüpler toluen, dimetil formamit ve tetrahidrofuran gibi organik çözücüler ile kararlı çözeltiler oluşturabilir. Vakumda 1500 ^{o}C kadar, açık havada ise 750 ^{o}C kadar kararlı halde durabilirler. Yüzey alanı-hacim oranı yüksektir.



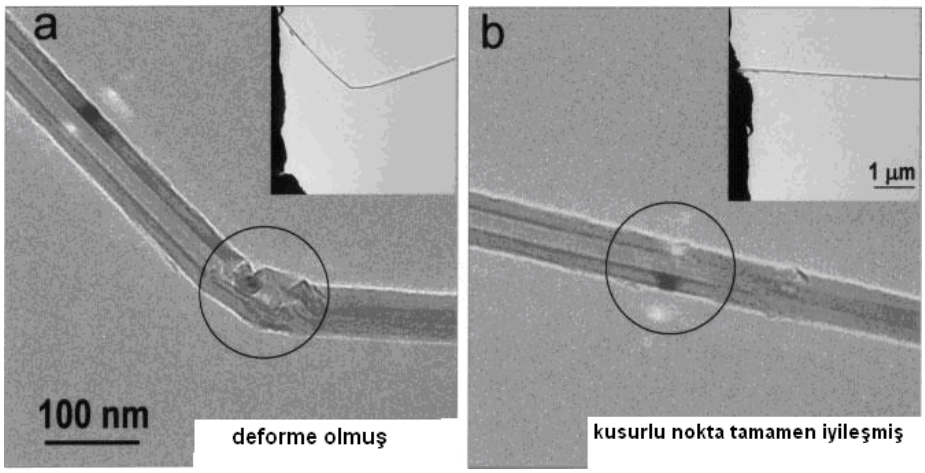
Şekil 2.3. A ve B tek cidarlı KNT, C çok cidarlı KNT
(Montoro ve ark. 2004)

Günümüzde tek cidarlı karbon nano tüpler, verimli ve çok amaçlı sensörlerin üretiminde kullanılmaktadırlar. TCNT'ler yalnızca tek moleküler katman kalınlığında olduklarından, her atom yüzeyde bulunmaktadır ve bu nedenle de bu nano tüplerden imal edilmiş olan sensörler, sıvı ve gaz ortamlarında, çeşitli kimyasallara karşı olağanüstü yüksek hassasiyete sahiptirler.

Nanotüpler bükülebilir, halka haline getirilebilir. Sıkıştırıldıkları zaman, tekrar eski haline dönerler. Aşırı sıkıştırılmada bükülme kalıcı olur. Gerilme direncine açısından en sert malzemelerdir. Sebebi ise karbon atomları arasındaki sp^2 bağıdır. Aşırı çekilmede ise plastik bozulma görülür.

Mevcut olan ve tasarlanan bazı diğer KNT uygulamaları, veri depolama aygıtları, kondansatörler, yassı panel ekranlar, ısı eşanjörleri, çok güçlü kompozitler, filtre membranları, uzay giysileri, biyosensörler, yakıt pilleri, çipler üzerinde laboratuarlar ve çok daha fazlasını içermektedir.

Başka bir heyecan verici araştırma alanı ise karbon nanotüplerin mekaniksel özellikleridir. Grafit ve karbon fiberlerine benzer olarak, nanotüplerin çok sağlam ve yüksek elastikiyet modülüne sahip olmaları beklenmektedir. Ayrıca tek-cidarlı karbon nanotüplerin, tıpkı uzay teknolojisi uygulamalarında kullanılan karbon fiberi gibi, çok sağlam ve esneme altında kırılmama dayanıklılığına sahip olması beklenmektedir. North Caroline Üniversitesinden Jerzy Bernhole ve meslektaşlarının hesaplarına göre bir nanotüp kırılmadan yüksek oranda uzayabiliyor. Karbon fiberlerinin aksine, tek cidarlı nanotüpler dikkate değer oranda esnektir. Burkulabilir, düzleştirilebilir, küçük daireler şeklinde kıvrılabilir. Ya da başka çeşitli esnetmeler sonucunda kırılmadan kalabilir. Dahası Bernhole ve meslektaşları, nanotüp üzerindeki etki çekildiği zaman eski orijinal şeklini aldığını gözlemlemişlerdir. Baskı altında kolayca kırılan karbon fiberlerinin aksine, karbon nanotüpler etki uygulandığında elastikiyeti sağlayan tek benzer yapıyı oluştururlar.

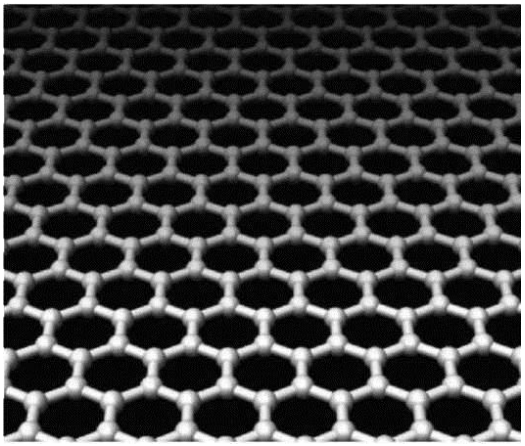


Şekil 2.4. Bir nanotüpün bükülmesi

Tüm nanotüplerin çok iyi ısı iletkeni oldukları düşünülüyor. Nanotüplerin oda sıcaklığında 6000$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ısı taşıması bekleniyor. En iyi ısı iletkenlerden kabul edilen bakır'da bu sayı 385 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$'dir.

Grafen tek atom kalınlığında yalnızca karbon-karbon bağlarından oluşan, bal peteği yapısında sıkıca paketlenmiş düzlemsel bir yapıdır. Dünyada bilinen en sağlam malzemedir. Grafen adı grafit' ten gelmektedir. Grafit çok katmanlı grafen yapısıdır.

Grafen yapısında Karbon-Karbon bağ yaklaşık olarak 1.42 A uzunluğundadır. Grafen karbon nantüplerin, grafitin ve fullerenin temel yapı taşını oluşturmaktadır. Grafen aynı zamanda sonsuz büyüklükteki bir aromatik organik kimyasal olarak ta düşünülebilir.



Şekil 2.5. Grafen Yapısı

2.5.Nano Malzemelerin Kullanım Alanları

2.5.1.Depolama

Lityum atomlarının karbon nanotüplerde depolanabilmesinin bulunmasından sonra, karbon nanotüplerin pil yapımında kullanılması düşünüldü. Yalnız bu geçişi engelleyen iki durum var: birincisi tek cidarlı karbon nanotüpler sabit bir voltajla yüklerini boşaltamaması, ikincisi yüksek miktarda Li depolanamadığı için ağırlık açısından verimin düşük olması. Böyle olmasına rağmen karbon anotlarına 20% düzeyine kadar karbon nanotüp yedirildikten sonra, yük depolama kapasitesinde artış gözlemlenmiştir. Onun için karbon nanotüpler lityum iyon pillerin yerini zamanla alması bekleniyor.

Karbon nanotüpler ayrıca hidrojen depolamada da kullanılıyor. Hidrojen enerjisini kullanmada en büyük engellerden biri de hidrojenin depolanmasıdır. Günümüzde birçok grup karbon nanotüpler sayesinde hidrojen depolamaya çalışıyor ve şu ana kadar istenilen

performansı sağlayan bir sistem üretilemedi. Gene de karbon nanotüpler hidrojen depolama için en önemli malzeme olarak görünür.

2.5.2.Çevre temizliği

Karbon nanotüplerin yüksek yüzey alanı, mekanik Kuvvet gibi özelliklerinden dolayı su, hava ve diğer malzemeleri temizlemede kullanılan filtrelerde kullanılması düşünülüyor.

2.5.3.Sensörlerde

Karbon nanotüpler çevredeki değişime çok kuvvetli bir elektronik tepki verdiği için, birçok şirket nanotüplerden sensör üretmeye çalışmaktadır. Karbon nanotüpler belli çeşit gazlarla temasa geçtiklerinde iletkenlikleri değişmektedir. Eğer nanotüp belli bir antijenle birleşecek yapıda yapılırsa, mekanik rezonansındaki değişime göre nanotüpün bu antijeni tutup tutmadığı anlaşılabilir. Karbon nanotüpten yapılmış ve CO gazına çok hassas bir sensör ile soba zehirlenmeleri azaltılabilir. Ya da fabrikalardaki tehlikeli madde sızıntıları anında tesbit edebilir.

2.5.4.Yapı malzemesi olarak

Karbon nanotüpler AKM sivri ucu olarak kullanılarak daha yüksek çözünürlükte görüntüler elde ediliyor. Malzeme yapımında karşılaşılan zorluklar ise şöyle sıralanabilir:

a- Nanotüplerin yüzeyine atom bağlanamadığı için kompozit malzeme yapımı zordur.

b- Nanotüplerin çok güzel bir biçimde dizilememektedir.

c- Karbon nanotüpler günümüzde çok pahalıdır.

Nanotüplerin kullanıldığı diğer alanlar: tekstil, askeriye, köprülerin çelik halatları (bir parmak kalınlığındaki karbon nanotüpün, şimdiki kalın çelik halatların yerini alacağı düşünülüyor), spor malzemeleri (tenis raketi).

2.5.5.Elektronikte

Bilim adamları karbon nanotüpten işlemci yapmak için uğraşmaktadırlar. "Ve" ve "Değil" gateleri üretilebilmiştir. Tranzistör, ekran, süperiletkenler, mıknatıs da uygulamaların içindedir.

Elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesi ile halen kullanılan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri bir kaç kat artacaktır. Kuantum bilgisayarların geliştirilmesi ile günümüzün en modern bilgisayarları olan Pentium bilgisayarlar ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek mümkün olacaktır.

2.5.6.Tıpta

Dış yüzeyinin fonksiyonlaştırılması sonucu, nanotüplerin tıbbi uygulamalarda kullanılması düşünülmektedir. Nanotüplerle ilaç taşıması yapılmak istenmektedir. En büyük sorun ise nanotüplerin insan sağlığı için uygun olup olmadığının bilinmemesidir.

Nano teknoloji yaşayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkanı yaratabilir. Sadece hastalığın bulunduğu ve veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkan sağlayan teşhis araçları, nano-teknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir.

Tıp ve sağlık sektörlerinde uygulanabilecek teknolojilerin genişletilmesi ile bioteknoloji, ilaç ve tarım sektörleri de ürünlerinde bu teknolojileri uygulayacaktır. Yeni ilaçlar, gübreler, daha besleyici ve hastalık direnci yüksek bitkiler veya hayvanlar bir çok üniversite ve özel sektör kuruluşun araştırma alanları içerisinde yer almaktadır. Bu gün bile bitki ve hayvan genlerinin düzenlenmesi ile ortaya çıkartılmış olan bazı ticari ürünlere rastlamak mümkündür.

Nano teknolojilerinin sağlık alanında da önemli gelişmelere yol açacağı belirtiliyor. Gelişmelerin özellikle kanser tedavisinde yeni açılımlar yaratacağı düşünülüyor. Yakın bir zamanda, kanser tedavisinde kullanılan kemoterapi ve radyoterapi yöntemlerinin ortadan kalkacağını söylemek yanlış olmaz. Hayal edilenlerse şaşırtıcı: Nano konteynırlar ile ilaçları vücudumuzun istenilen bir bölümüne güvenli bir şekilde ulaştırabileceğiz. Nano robotlar ile hücrelerimizi onarıp, vücudun bağışıklık sistemini kontrol altında tutabileceğiz. Kemik içi protezler de bu teknoloji kullanılarak yapılacak. Kanser vakalarında kullanılan ilaçlar, kanserli hücrelere ulaşamadan etkisini yitiriyor. Ama nano partikülleri bu konuda daha ısrarcı; kanserli hücrelerin büyümesini önlüyor ve onları yok ediyor. Ayrıca ameliyatlarda kullanılan aletlerin geliştirilmesinden kimya ve elektronik alanındaki gelişmelere kadar nano teknolojinin kullanım alnı çok geniş. Vücuda gönderilecek programlanabilir makinelerin kullanımları çok geniş olabilir. Hatta vücuda ek bir bağışıklık sistemi de kazandırabilirler. Hedef hücrelerin özellikleri programlandığında, mesela grip virüslerine saldırabilirler ve bünye hastalanmadan virüs istilasını durdurabilir. Aynı zamanda vücuttaki her bulguyu rapor edip doktorluk da yapabilirler.

2.5.7.Uzayda

Uzay çalışmaları hala pahalı, bilim adamları bunu azaltmak istemektedirler. Roket yakıtının yüzde 90'ı ilk birkaç yüz kilometrede harcanıyor. Bu yakıt problemine çözüm olarak ise uzay asansörü yapılması düşünülüyor. Nanotüpler, uzaydan sarkıtılıp Dünya'nın

dönmesine karşı direnebilen bir malzeme olduğu için nanotüpten yapılan bir asansörle uzaya çıkılabilir diye düşünülüyor. Uzay asansörü tasarlayan ilk gruba NASA 500.000 dolarlık ödülü veriyor.

2.5.8.Tekstil Sektöründe

Nanoteknoloji uygulamaları hem laboratuar hem de pazara sürülen ürün aşamasında, en hızlı ilerleyen sektörlerden birisi. Işığı yansıtan elyaf, termal sensör, nano yüzeyler ve yüzey kaplamaları ile kendi kendini temizleyen tekstiller, tıbbi ve hijyenik kaplamalar, nefes alabilen fakat su geçirmeyen yüzeyler, mikro kapsülleme ile güzel koku veren, deri yumuşatıcı tekstiller, böcek kovucu, vitaminli, antibiyotikli, hormonlu, antibakteriyel, alev yavaşlatıcı, renk değiştiren kumaşlar, kan dolaşımını hızlandıran kaplamalar, ürün özelliklerini hızla değiştiriyor. Giyim, mobilya, döşeme, outdoor malzemeleri gibi bir çok kullanım alanı olan tekstil ürünlerinin yapısındaki bütün bu değişimler, fonksiyonel-duygusal fayda dengelerini değiştirecek gibi görünüyor. Bu dengeyle birlikte, dizayn ve fiyat önemini kaybetmeyecek ancak, tüketici kıyaslamalarına fonksiyonel kullanım kriterlerini de mutlaka alacaktır.

2.6.Karbon Nanotüplerin Elde Edilmesi

Karbon nanotüp sentezi için çeşitli metotlar geliştirilmiştir.Bunları sıralamak istersek ark deşarj, lazer buharlaşması ve kimyasal buhar analizidir. Son olarak de-iyonize su içerisinde gerçekleştirilen ark deşarj metodu geliştirilmiştir. Günümüzde bu metotların içerisinde en çok de-iyonize su içerisinde gerçekleştirilen ark deşarj metot'u kullanılmaktadır. Bu metot'un daha çok kullanılmasının sebebi ise, diğerlerine göre daha ekonomik ve veriminin yüksek olmasıdır. Diğer metotlar hem daha pahalı yöntemlerdir, hem de diğer metot ile olan üretimler oldukça zaman almaktadır.

2.6.1. Ark Deşarj Yöntemi

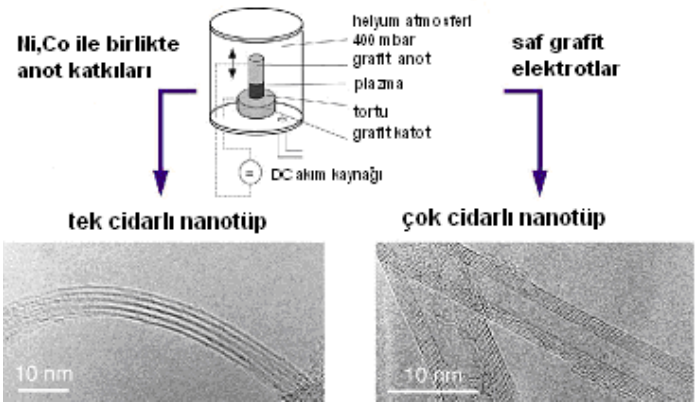
Karbon nano partikül üretiminde ark deşarj metotu ilk başta C_{60} üretimi için kullanılmıştır. Bu yöntem karbon nanotüp üretim için en kolay yöntemdir. Bununla beraber, bu yöntem ile nano partiküller karışım halinde üretilir ve ayriyeten bir ayırma işlemi yapılması gerekmektedir (M Daenen ve ark. 2003).

Bu metotta kapalı bir beher içerisine aralarında yaklaşık 1mm boşluk kalacak şekilde uç uça iki karbon çubuk yerleştirilerek, kap içerisine alçak basınçta gaz (helyum-argon) doldurularak (50-700mbar) ark gerçekleştirilir ve karbon çubuklar buharlaştırılarak nanotüp

elde edilir. Son araştırmalar gösteriyor ki sıvı nitrojen içerisinde de ark deşarj ile nanotüp elde etmek mümkündür. 50-100A akımda, yaklaşık olarak 20 V da, iki elektrot arasında en yüksek sıcaklıkta deşarj yapılabilmektedir. Ark sonucunda, bir karbon çubukta erime diğerinde ise üzerinde tortu biriktiği görülmektedir. Nanotüp üretimde yüksek verim, ark deşarjın düzenliliğine ve karbon elektrot üzerindeki tortunun sıcaklığına bağlıdır (Ebbesen T. W. ve ark. 1992).

Büyüme mekanizması ve ölçümlerde farklı çaplarda oluşan partiküllerin helyum ve argon karışımına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Bu karışımın farklı yayılma katsayılar ve termal iletkenlikleri vardır. Bu özellikler, karbon ve katalizör moleküllerin dağılma hızını, soğukluk ise karbon nanotüplerin çaplarını etkilemektedirler (Ebbesen, T. W. ve ark. 1992).

Şekil 2.6. da ark deşarj cihazı ve 2 farklı metotda sentezlenmiş, hassas tekniklerle mümkün olan seçici büyüklüklerde TCNT ve ÇCNT ler vardır (M Daenen ve ark. 2003).



Şekil 2.6. Ark deşarj cihazı ve bu cihazda üretilen nano partiküller (M Daenen(N) ve ark. 2003)

2.6.1.1. TCNT sentezi

Tek cidarlı nanotüpler, Fe, Co, Ni gibi metal katalizörlerle daha iyi sentezlenebilirler. Birçok bilim adamı elementler ve karışımları kullanılarak değişik deneyler yaptı ve aynı elementleri kullanmalarına rağmen değişik sonuçlar ortaya çıkmıştır (Journet C. ve ark 1998). Bu sonuçlar şaşırtıcı değişiklikte değildir. İyi ve kaliteli nanotüp üretimi, nanotüplerin metal üzerinde bir noktada toplanmasına, soygaz basıncına, gaz çeşidine, akım ve sistem geometrisi gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Genellikle nanotüplerin çap aralığı 1.2-1.4 nm dir. Ark deşarj prosesi için aşağıdaki yollar geliştirilmiştir (M Daenen ve ark. 2003).

a) soygazlar

En önemli problem, TCNT sentezleriyle elde edilen ürünün, kusurlu ürünlerden ayırma ve TCNT'lerin saflaştırma işlemidir. Diğer taraftan avantajı ise, nanotüp çaplarında az miktarda, ısı transferi ve yayılması ile kontrol edilebilmesidir, bu nedenle ark deşarj esnasında yoğunlaşan karbon atomları ve metaller arasında katot etrafındaki nanotüplerin çapları kontrol edilebilir. Bu olay soygazların farklı şekilde karıştırılmasıyla yapılan deneylerde görülmektedir (Farhat S. ve ark. 2001).

Argon ile yapılan deneylerde, argonun düşük ısıl iletkenliğe ve difüzyon katsayısına sahip olmasından dolayı küçük çapta TCNT'lerin oluştuğu görülmüştür. Nikel ve Yttrium katalizör olarak kullanıldığında, argon ve helyum oranının her %10 artışında TCNT'lerin çaplarının 0.2 nm azaldığı görülmektedir (M Daenen ve ark. 2003)

b) optik plazma yöntemi

İkinci kontrol yolu, anot ile katot arasındaki mesafenin değişimiyle oluşan plazma kontrolüdür(ACD). ACD nanotüplerin katot etrafında daha güçlü görünebilmesi için ayarlanmaktadır. Anot erimesini arttırmak nanotüp oluşumunu geliştirmektedir. Argon helyum karışımının kontrolüyle, nanotülerin biçimleri mikroskobik parametrelerde eş zamanlı olarak kontrol edilebilir (Farhat S. ve ark. 2001).

Nikel ve Yttrium katalizörleriyle, optimum verimde nanotüp sentezi için, saf helyumun basıncı 660mbar saf argonun basıncı 100mb olmalıdır. Bu sentezlerden oluşan nanotüp çapları ortalama olarak 1.27-1.37 nm dir (M Daenen ve ark. 2003).

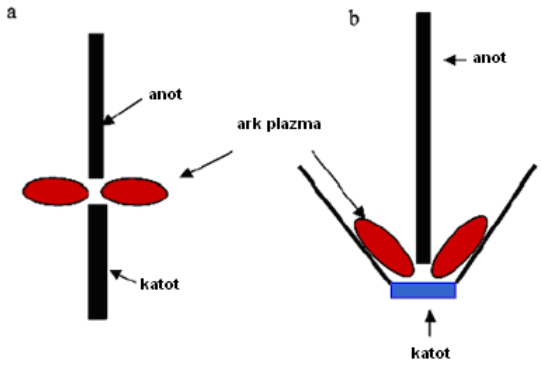
c) katalizör

Bilindiği gibi kimyasal buhar depozisyonu (CVD) metodu TCNT'de 0.6-1.2nm kalınlığında bir yüzey çapı oluşturur, araştırmada CVD de kullanılan aynı katalizör akım deşarjında kullanılmıştır. Katalizörlerin hepsi nanotüpler için kullanılan bu iki metot için kullanışlı değildir. Fakat CVD ve ark deşarjı sentezleriyle oluşan TCNT çapları bağlantılı olarak görülmektedir (M Daenen ve ark. 2003).

d) okisdasyon direncinin iyileştirilmesi

Bugünkü nanotüpleri sonuçlarını da etkileyen, TCNT'deki okisdasyon direncinin iyileştirmesinde gelişmeler vardır. Eğer nanotüpler, yüksek enerji alanlarındaki elektron emisyonu gibi uygulamalarda kullanılacaksa, güçlü bir oksidasyon direncine ihtiyaç duyarlar. Son yapılan araştırmalarda modifiye edilmiş olan ark deşarjı metodunda kase şeklindeki katot

(şekil2.7) etkinliği arttırmakta ve temiz bir nanotüp oluşturmakta ve ayrıca oksidasyon direncini arttırmaktadır. Raman spektromuyla birleştirilen nanotüpler diğer birleştirim yöntemleriyle kıyaslandığında daha temiz ve daha az hatalıdır. Anot çubuk Ni ve Y katalizörlerini taşır. (C/Ni/Y = 94,8/4,2/1) Çap boyutu için herhangi bir bilgi verilmemiştir (Huang H. Ve ark. 2002)

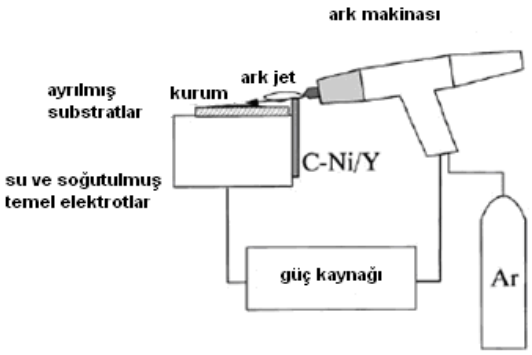


Şekil 2.7. Oksidasyon direncini arttırmak için katot'a verilmesi gereken şekil (M Daenen ve ark. 2003)

e) açık havada ark kaynağı ile sentez

Sadece birkaç yıl önce, araştırmalar sonucu bu işlemin ÇCNT ile açık havada gerçekleştirilebileceği keşfedildi(Takikawa ve ark. 2001). Ark kaynağı açık havada uygulandı ve argon gaz akışı ile himaye altına alındı. Anot ve katot grafit içerikli Ni ve Y den yapıldı (Ni/Y = 4,2/1 %) (M Daenen ve ark. 2003).

Bu metot TCNT için modifiye edilerek hazırlanmıştır (Takikawa ve ark. 2002). Hedef yüzey grafit içerikli metal katalizör Ni ve Y den yapıldı (Ni/Y = 3,6/0,8 %) ve yanlardan su soğutma duvarı ve çelik yoğunluklu elektrotlar tarafından sabitlendi. Ark kaynağı hedefin kenarına doğru yönlendirildi ve tortu hedefin arkasındaki alt tabakada birikti. (bakınız şekil 2-8). Ark 100 A doğru akımla çalıştırıldı ve argon gaz akışı akımdan geçirildi, hedef arkasındaki jet düzeni oluşumu yükseltildi (M Daenen ve ark. 2003).



Şekil 2.8. Açık havada ark kaynağı ile yapılan deneylerin deney cihazı (M Daenen(N) ve ark. 2003)

Tortunun içinde, karbon nanohornlar (CNHs) ve TCNT demeti ortalama 1,32nm çapta olduğu bulunmaktadır. Ayrıca konveksiyonel düşük basınç ark kaynağı metot'una göre çok daha az kazanç oldu. Bu durum için iki sebep vardır. Birinci olarak, açık havada alev buharının atmosfere kaçması, ikinci olarak, karbon buharının okside olabileceği ve karbondioksit gazı olarak yayılabileceğidir. Bu metotda kazancı arttırabilmek için, is oluşumu engellenmelidir ve gelişmiş uygun hedef seçimi gerekmektedir (M Daenen ve ark. 2003).

Bu metot uygun ve ucuz şartları yüksek kazanç optimizesi için şart koşar. Ni/Y katalizörü (Ni/Y = 3,6/0,8), TCNT demeti ve CNHs ile düzenlenir. Bu durumda TCNT yaklaşık olarak 1,32nm çapa sahiptir (Takikava ve ark. 2002).

2.6.1.2. ÇCNT sentezi

Eğer iki elektrot'ta grafitse, ana ürün TCNT'dir. Fakat ÇCNT den sonra çok türde ürün şekillenebilir örnek olarak amorf karbon, karbon allotropları ve grafit yaprakları verilebilir. ÇCNT deki temizlenme işlemi malzeme kaybına ve duvarların zarar görmesine sebep olur. Fakat bilim adamları büyük boyutlarda temizleme işlemi olmadan saf ÇCNT tanecikleri için yollar geliştirmektedir (M Daenen ve ark. 2003).

ÇCNT'de ki alışılmış boyutlar iç çap 1-3 nm ve dış çap yaklaşık olarak 10nm dir. Çünkü bu proses katalizör içermemektedir, ağır asidik temizleme aşamasına gerek yoktur. Bu demektir ki, ÇCNT az miktarda kusurla birleştirilebilir (M Daenen ve ark. 2003).

a) sıvı nitrojen ile yapılan sentezler

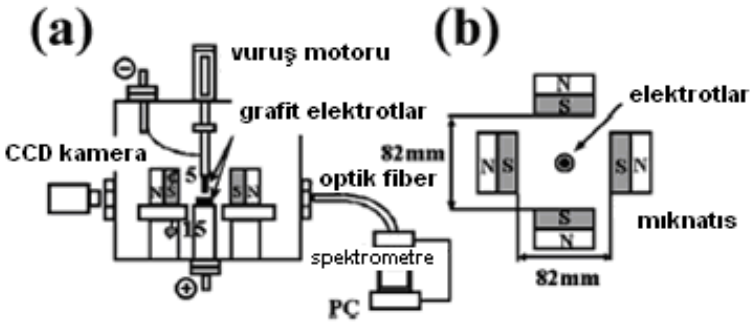
ÇCNT'ye muhtemel en ekonomik yüksek kristal nakletme yolu sıvı nitrojenle ark kaynağı metodudur(Jung S. Ve ark. 2003). Bu nakletme yoluyla kütle üretimide olasıdır. Bu seçenek için düşük basınç ve pahalı ağır gazlar gerekli değildir (M Daene ve ark. 2003).

ÇCNT'nin birleşenlerinin %70 i kadarı reaksiyon ürünleridir. Auger spektrometresiyle yapılan analizlerde ÇCNT nin yapısında nitrojen olmadığı ortaya çıkmıştır. TCNT üretimi büyük olasılıkla aynı aletlerle faklı koşullarda gerçekleştirilebilir (M Daenen ve ark. 2003).

b) manyetik alan sentezi

Manyetik alanda ÇCNT sentezi ile (Anazawa ve ark. 2002), yüksek kalitede ÇCNT ler, cihazlar için nanoboyutta tellerin üretimi yapılabilmektedir. Bu olayda ark deşarj sentezleri, manyetik alan çevresindeki ark plazmayı kontrol ederler (M Daenen ve ark. 2003).

Elektrot olarak yüksek saflıkta grafit çubuklar (saflık> %99.999) kullanılmaktadır. Bu yöntemle yüksek saflıkta ÇCNT ler elde edilebilmektedir (M Daenen ve ark. 2003).



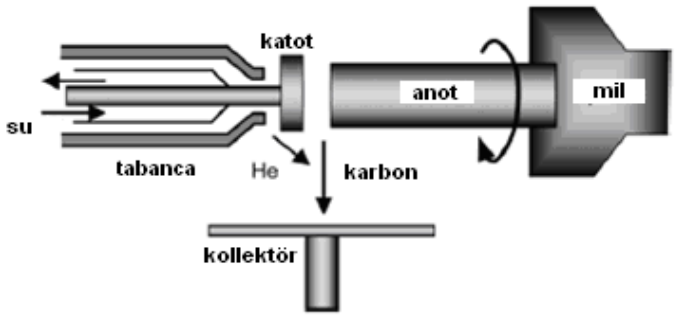
Şekil 2.9. Manyetik alan ile yapılan ark deşarjın deney düzeneği (M Daenen ve ark. 2003)

c) plazma dönerek ark deşarj

Plazma denerek ark deşarj tekniği ile ÇCNT sentezi seri üretimler için daha ekonomik olabilmektedir(Lee ve ark. 2002). Dönme esnasında oluşan merkez kaç kuvveti, türbülansa ve karbon buharının anot'a dik olarak ivmelenmesine neden olmaktadır. Dönme hareketi ek olarak, kararlı bir plazma ve mikro deşarjın üniform olmasını sağlıyor. Bu nedenle de plazma hacmi artarak, plazma sıcaklığı yükselmektedir (M Daenen ve ark. 2003).

Katalizör kullanımı olmadan 1025 ^{o}C de ve 5000 rpm dönme hızında verim %60 ı bulmaktadır. Dönme hızı arttırıldığında ve sıcaklık 1150 ^{o}C ye çıkartıldığında verim %90 a

ulaşmaktadır. Fakat oluşan nanotüplerin çap boyutları daha önce bahsedilen çap boyutları gibi olmamaktadır (M Daenen ve ark. 2003).

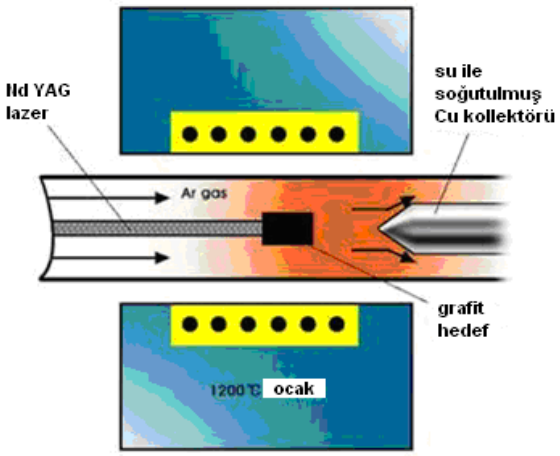


Şekil 2.10. Elektrot sisteminin dönerek ark deşarj yapılan deney cihazı (M Daenen ve ark. 2003)

2.6.2. Lazerle Buharlaştırma

1995 yılında Smalley grubunun (Guo T. ve ark. 1995) Rice üniversitesinde lazer yöntemiyle karbon nanotüp sentezlenmiştir. Smalley grubunun bu deneylerde kullandı lazer buharlaştırma cihazı şekil 2.11. da gösterilmektedir. Darbeli (Yudasaka M. ve ark. 1999-Eklund P. ve ark. 2002) ya da sürekli (Maser W. K. ve ark. 1998-Bolshakov A. P. ve ark. 2002) olarak 1200 ^{o}C de grafitlere lazer uygulanmıştır. Sürekli ve darbeli lazerin aralarındaki fark olarak, darbeli lazer daha yüksek yoğunlukta ışık istemektedir (100kW/cm^2 ye kıyasla sürekli lazer 12kW/cm^2). Fırında 500 Torr basıncı koruman için, fırının içen argon ve helyum gazları doldurulmuştur. Daha sonra yüksek sıcaklıktaki buhar genleşerek hızlı bir biçimde soğumaktadır. Oluşan buhar soğuduktan sonra, karbon molekülleri ve atomları hızlı bir biçimde geniş kümeler halinde yoğunlaşır. Belki bu esnada fullerenlerde oluşabilmektedir. Katalizörler daha sonra yoğunlaşmaya başlarlar fakat bu yavaş yavaş gerçekleşir ve daha sonra karbon kümeleri bağlanırlar ve bu kafes yapılarının içerisine girmelerini engellerler (Scott C.D. ve ark. 2001). Karbonlar bağlandığı zaman, katalizörler çift kafes yapısını açmaya yardımcı olurlar. Karbon kümelerden, boru şeklindeki moleküller büyüyerek tek cidarlı karbon nanotülere kadar katalizör parçaları büyümeye devam ederler veya yeterli soğuma olduğunda karbonlar daha fazla büyümezler ve dağılabilirler ve katalizör partiküllerinin yüzeylerinin üzerine gelebilirler. Buradan yola çıkarak katalizör partiküllerinin TCNT'leri soğuramaması ve TCNT'lerin büyümesinin durmasıyla, TCNT'ler ile kaplanması mümkün

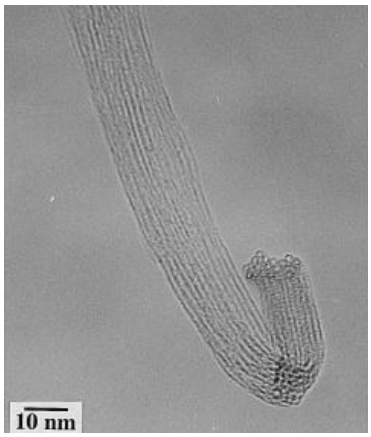
olabilmektedir. TCNT'ler Van Der Waals bağları ile bağlanmaktadır (Scott C.D. ve ark. 2001).



Şekil 2.11. Lazer İle Buharlaştırma Deney Cihazı(M Daenen ve ark. 2003)

2.6.2.1. TCNT ye karşı ÇCNT

Karbon nanotüpler ve karbon nano partüküller lazer yöntemiyle yoğun bir şekilde ve kirli olarak elde edilebilmektedir. Önceki durumdaki gibi saf girafit elektrotları, ÇCNT sentezlenmiştir, fakat grafit ile birlikte Co, Ni, Fe ve Y yerine saf grafit kullanılırsa, üniform olarak TCNT de elde edilebilir. Bu yolla sentezlenen TCNT resim 2.12 da gösterilmektedir. Lazer yöntemi ile yapılan deneylerde yüksek verimde TCNT sentezlenmiştir ve ark deşarj ile üretilen TCNT lerde daha iyi özellikte nanapüpler ve daha dar boyutta TCNT ler sentezlenmiştir (M Daenen ve ark. 2003).



Şekil 2.12. Lazer ile buharlaştırma ile elde edilen TCNT'ler (Maser W. K. ve ark. 1998)

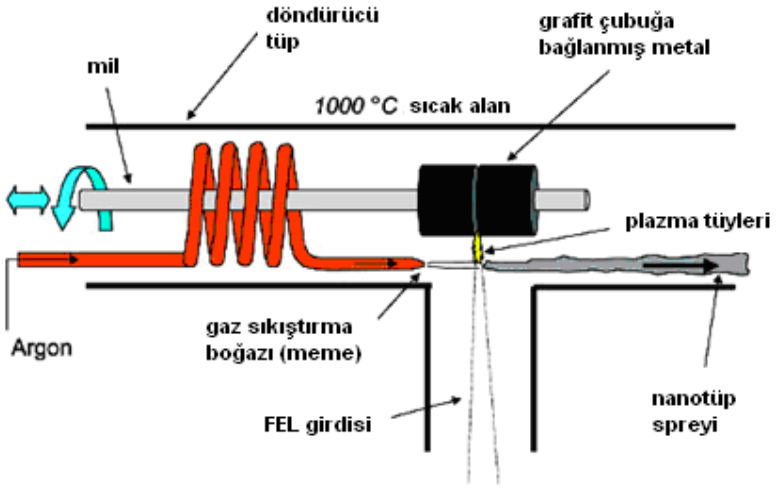
2.6.2.2.Büyük ölçekli TCNT sentezi

Lazer yöntemiyle yüksek kalitede nanotüp sentezi yapılabilir. Bununla beraber deneylerden çıkan sonuçlarda henüz ark deşarj metotu gibi bir sonuca ratlanmamıştır fakat hala çalışmalar devam etmektedir (M Daenen ve ark. 2003).

2.6.2.3. Çok hızlı darbeler ile serbest elektronlu lazer(FEL) metotu

Bu sistemde yapılan darbeler arasındaki genişlik ortalama 10 ns dir ve FEL sistemindeki darbe genişliği yaklaşık 400fs dir. Tekrarlama frekansı darbeler arasında ortalama 10 Hz den 75 MHZ e aşırı derecede artmıştır. Lazerde bulunan lensin arkasındaki lazer demetinin yoğunluğu ~5 x 1011 W/cm^2 ye ulaşmaktadır (Eklund P. ve ark. 2002).

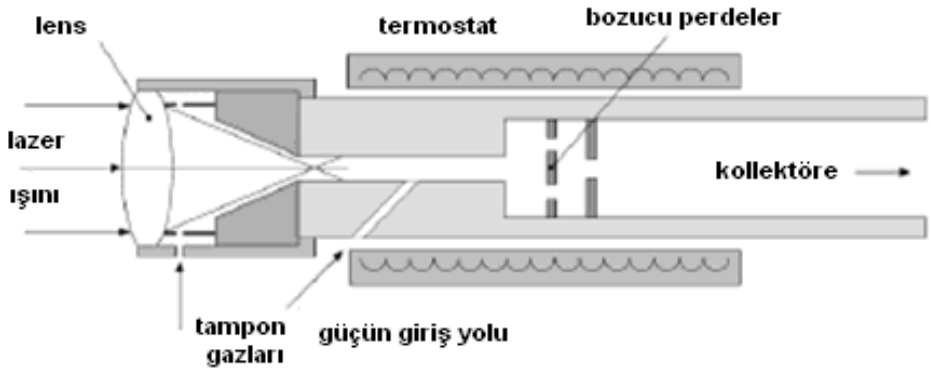
Lüle boyunca ısıtılan (1000 ^{o}C) argonun fışkırmasıyla, hangi katalizör kontrol altına alınacaksa, grafit hedef ona yakın yerleştirilir. Argon gazı erimeyle beraber FEL demetinden ortalama ^{o}90 sapar ve hedef bölgenin önünde karbon buharı açığa çıkmaktadır. Üretilen TCNT kurumlar soğuk bölgede bir arada oluşurlar. Bu prosesi resim 2.13. de gösterilmektedir. Bu yöntemin verimi %20 minimum güçte 1,5g/h dur. FEL metot'unun gücü %100 e getirilirse verimi 45 g/h ulaşabilir (M Daenen ve ark. 2003).



Şekil 2.13. Çok hızlı darbeler ile serbest elektronlu lazer(FEL) metot'unun deney cihazı (M Daenen ve ark. 2003)

2.6.2.4.Devamlı dalgalı lazer – toz metot'u

Bu metod TCNT sentezinde alışılmamış devamlı, yüksek verimlilikte ve grafit ve metal katalizör tozları yüzeyinin, argon ve azot akımı içindeki 2 –Kw'lık sürekli CO_2 dalgalı lazerle eritilmesi temeline dayanan bir metodudur. Mikron boyutunda parçacık tozlarının girişinden dolayı; ısıl iletkenlik kayıpları, bilinen lazer teknikleriyle katı kütle hedeflerinin ısıtılması ile karşılaştırıldığında, belirgin biçimde azalır. Sonuç olarak, emilmiş lazer gücünün daha etkili kullanımı için malzemelerin buharlaştırılması başarılmıştır. Bu deneylerde kullanılan lazer cihazı resim 2.14. de gösterilmektedir (M Daenen ve ark. 2003).



Şekil 2.14. Devamlı dalgalı lazer – toz metot'u deney cihazı (Bolshakov A. P. ve ark. 2002)

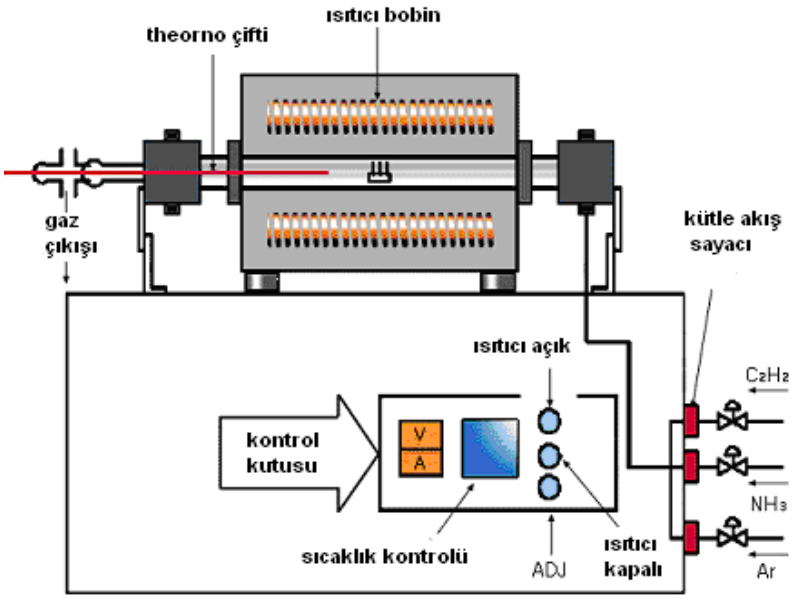
2.6.3. Kimyasal Buhar Depozisonu

Kimyasal buhar depozisyonu (CVD) sentezi gaz fazda karbon kaynak koyarak ve plazma veya ısıtılmış sargı gibi enerji kaynağı kullanılarak, gaz halinde karbon moleküllere enerji transferi ile gerçekleştirilmiştir. Genellikle kullanılan gaz fazda karbonların içerisinde metan, karbonmonoksit ve asetilen bulunmaktadır. Enerji kaynağı reaktif atomik karbon içindeki molekülü " *crack* " için kullanıldı. Daha sonra karbon, yayılmış süpstura' a doğru, ısınmış ve kaplanmış katalizördeki (genellikle geçiş metalleridir Ni, Fe veya Co gibi) yerlere bağlanırlar. Doğru parametreler ile korunmuşsa, bu şekilde karbon nanotüpler oluşabilir. CVD metot'u kullanılarak nanometre ölçeğinde (Ren Z. F. ve ark. 1999) pozisyon kontrolü kadar iyi mükemmel hizalama (Ren Z. F. ve ark. 1998) başarılmıştır. Kontrol çaplara doğru, nanotüplerin büyüme oranı gibi korunmuş olanlarda dahi yapılabilmektedir. Uygun metal katalizörlerle TCNT lerden daha ziyade ÇCNT ler yapılabilmektedir (Sinnot S. B. ve ark. 1999).

CVD karbon nanotüp setezinin gerekli iki aşaması vardır, bunlar katalizör hazırlanması ve bunu takiben gerçek nanotüp sentezidir. Katalizör genellikle bir alt tabaka

yüzeyine geçiş metallerini püskürtme yoluyla yapılır ve daha sonrasında ya kimyasal aşındırma yada ısıl tavlamayla katalizörü endükleyerek parçacık çekirdeklenmesi sağlanarak yapılır. Isı tavlama sonucu alt tabanda kümelenmeler oluşur, bu kümelenmelerin içinde de karbon nanotüpler meydana gelir. Amonia etchant olarak kullanılabilir. Nantüplerin sentezi için sıcaklık aralığı genellikle 650-900 ^{o}C aralığında olmalıdır (Yudasaka ve ark. 1995-Yudasaka ve ark. 1997). Tipik olarak CVD için nanatüp oluşumu oranı yaklaşık %30'dur (M Daenen ve ark. 2003).

Bütün bunlar CVD prosesinin temel prensipleridir. Son on yıl içerisinde karbon nanotüp sentezinde farklı teknikler geliştirilmiştir, plazma geliştirmeli CVD, termo kimyasal CVD, katalitik alkol CVD, gaz fazı gelişimi, aero jel destekli CVD ve lazer yardımlı CVDgibi metotlardır (M Daenen ve ark. 2003).



Şekil 2.15. CVD deney düzeneği(M Daenen(N) ve ark. 2003)

2.7. Gümüşün Özellikleri

Gümüş elementlerin periyodik tablosunda simgesi Ag olan, beyaz, parlar, bir metalik elementtir. Atom numarası 47, atom ağırlığı 107,87 gramdır. Ergime noktası 967,93^{o}C, kaynama noktası 2212^{o}C ve özgül ağırlığı da 10,5 g/cm^{3}'tür. Çoğu bileşiklerinde +1 değerliktedir. Ag sembolü latincede argentum kelimesinden gelir (Wikipedia).

Gümüş çok iyi bir şekilde ışığı yansıtan, dövülebilen, sünek bir metaldir. Bir gram gümüşten 2 kilometre (km) uzunluğunda ince bir tel çekilebilir. Elektrik sistemlerinde küp ve

altıgen olarak kristallenirler (Wikipedia). Saf gümüş, metaller arasında en iyi elektrik ve ısıl iletkenliğe sahip elementtir. Bunların yanında gümüş, tüm metaller arasında en düşük temas direncine sahip elementtir (Chemistry.about). Koordinasyon sayılarının altı olduğu hallerde, yaklaşık atom çapı 1,444 ansgtröm değerini alır (Wikipedia).

Gümüş havada ve suda oksitlenmeye karşı yüksek derecede direnç gösterir. Diğer metallere bakıldığında bakırdan daha zor, altından daha kolay oksitlenir. Standart elektrot potansiyeli 0,7978 Voltdur (V). Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklı olmasına karşın nitrik asitte ve derişik sıcak sülfirik asitte kolayca eritilebilir. Gümüş eşyaların üzerlerindeki kararmalar, havadaki hidrojen sülfür ve yumurta gibi bazı yiyeceklerde bulunan kükürttür (Wikipedia).

Saf gümüş kolay bir şekilde paslanmamasına, elektriği ve ısıyı iyi ileten bir malzeme olmasına karşın çok yumuşak bir malzemedir. Bu yüzden mekanik kuvvetlere karşı direnci oldukça azdır. Bunun yanında atmosferde parlaklığını kaybederek rengi donuklaşır. Bu sebeplerden dolayı daha sert metallerle alaşım halinde kullanılırlar (Wikipedia).

Gümüşün kadminyum ve çinko ile yaptığı alaşımlar ile parlaklığını daha yavaş kaybeder. Buna antiman ve kalay da ilave edilirse bu parlaklık ve dayanıklılık daha fazla artar. Bunların dışında gümüş bir çok metalle yaptığı alaşımların saf gümüşten çok daha fazla kullanım alanı vardır. Bunun en büyük nedeni gümüşün çok pahalı bir malzeme olmasıdır (Wikipedia).

Gümüşün başlıca özellikleri sıralanacak olursa;

Eleman Sınıflandırma: Geçiş Metali
Yoğunluk(g/cc): 10,5
Görünüm: gümüş, dövülebilir metal
Atom Yarıçapı(pm): 144
Atomik Hacim(cc/mol): 10,3
Kovalent Yarıçap(pm): (pm): 134
İyonik Yarıçap: 89 (2 e) 126(+1 e)
Özgül Isı(20^{o} CJ/ g mol): 0,237
Füzyon Isı(kj/mol): 11,95
Buharlaşma Isısı(kJ)/mol): 254,1
Debye Sıcaklığı(K): 215,00
Pauling Olumsuzluk Sayısı: 1,93
İlk İyonize Enerji (kJ/mol): 730,5

Oksidasyon Türkiye: 2,1
Kafes Yapısı: Yüz Merkezli Kübik
Kafes Sabiti (Â): 4,090 (Chemistry.about).

2.8. Gümüşün Nano Partikül Üretimi

Gümüş, tarihte çeşitli yöntemlerle cevherlerinden ayrılarak elde edilmiştir. En eski yöntemlerden birisi, kurşunla karıştırma yöntemidir. Bu yöntemde gümüşün cevherleri veya saf olmayan gümüş ürünleri kurşun veya kurşun filizleriyle basit bir fırında eritilerek kurşun-gümüş karışımı elde edilir. Buradan da kolay bir şekilde saf gümüş elde edilmesi mümkündür (Wikipedia).

Diğer bir yöntem de , amalgama metodudur. Bu yöntemde de çamur haline getirilen gümüş cevherleri, tuz ve civayla muamele edilerek elementel seviyede gümüş elde edilir (Wikipedia).

Gümüş; öz, Arjantit (Ag_2S) ve boynuz gümüş (AgCl) dahil olmak üzere cevherlerden ortaya çıkar. Ticari olarak gümüş %99,999 saflığa kadar bulunabilir (Chemistry.about).

2.8.1. Sol-jel metodu

İnorganik nano yapılı materyallerin üretimi için kullanılan sol-jel yöntemi tamamen kimyasal bir yoldur. Bu metot çok uzun yıllardan beri bilinmekte olup yaklaşık 20 yıl önce tekrar kullanılmaya başlanmıştır. Bu metodun tekrar canlanması ve ileri gelişmeler, seramik materyallere olan ilgiden kaynaklanmaktadır. Sol-jel metodu düşük sıcaklıklarda, çoğu kez oda sıcaklığında seramik imalatı için eşsiz fırsatlar sunmaktadır. Daha sonra sol-jel metodu, monolitik seramik ve camdan, saf tozlara, ince filmlere, seramik mikrofiberlere, mikro gözenekli inorganik membranlara ve aşırı gözenekli aerojel materyallere kadar geniş çeşitlilikte materyallerin üretimine adapte edilmiştir. Sol-jel teknolojisinin uygulamaları ve elde edilen ürünler Şekil 2.16'da verilmiştir. Sol-jel prosesinin temeli; ya katı demetler ya da inorganik başlangıç maddesi ve stabilizör gibi kimyasal reaktifler içeren çözeltiden (sol), çözücüyle dolu katı iskelet içeren çift fazlı materyallerin (jel) oluşumu esasına dayanmaktadır. Jel fazın ileriki dönüşümü, çözeltinin buharlaştırılmasını takiben zerojel fazın oluşumudur. Katı yüzeyinde ince zerojel filmlerin (100 nm) oluşturulması, katının çözeltiye daldırılarak kaplanması, dönen katı yüzeyine çözeltinin damlatılarak kaplanması ve çözeltinin katı yüzeyine spreylenmesi şeklinde yapılabilmektedir. Zerojelin ısıtılması ile çözücü molekülleri ve belki stabilizörün tamamen buharlaştırılarak uzaklaştırılması, yığın veya ince film halinde inorganik demetlerin daha fazla agregasyonuna ve katı materyalin oluşumuna yol açar. Bu

işlemin tekrarlanması, çok tabakalı daha kalın filmlerin oluşumuna fırsat tanır (Nabok A. 2005).

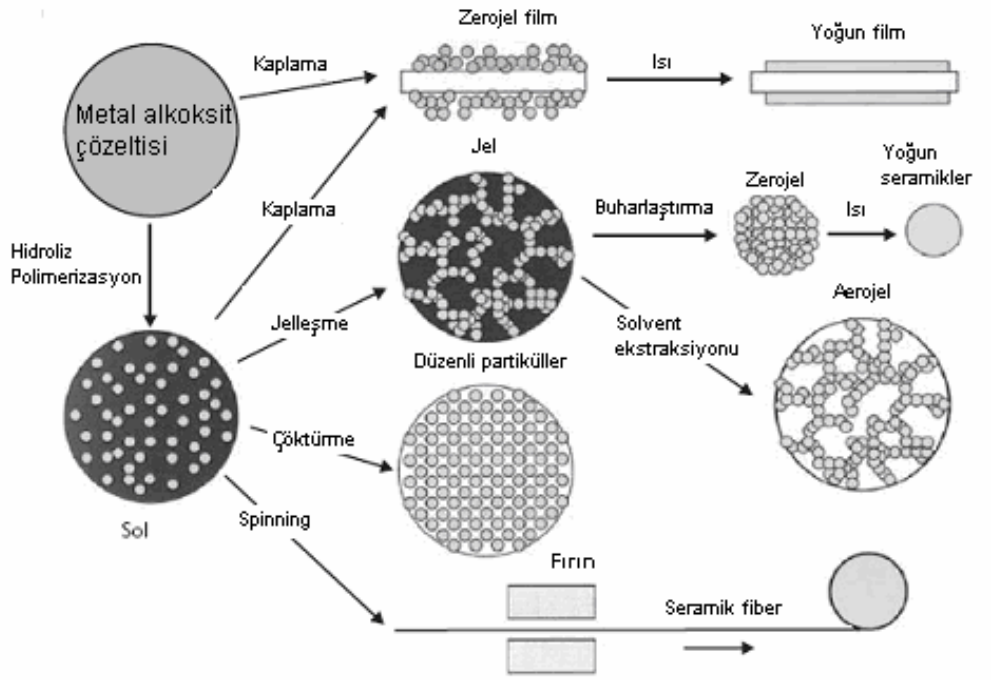
Yüksek sıcaklıkta hızlı bir süper kritik kurutma, çok gözenekli (%75'den fazla) bir materyal yani aerojel oluşumuna yol açar. Diğer yandan, çevre koşullarında çözeltinin çok yavaş buharlaştırılması katı fazın çökelmesine, nihayetinde saf, düzenli partiküllerin elde edilmesine sebep olmaktadır. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi sol-jel metodu, seramik materyallerin endüstriyel işlenmesi esnasında filmlerin, tüplerin ve fiberlerin oluşumunda kullanılmaktadır. Sol-jel materyallerin büyük miktarda farklı formları ve uygulamaları olmasına rağmen, ince film çöktürmede de büyük ölçüde kullanılan bir yöntemdir (Nabok A. 2005-Kozuka H. ve ark. 1988-Gallagher D. ve ark. 1986).

Sol-jel prosesin kimyası, büyük oranda alkoksit çözeltileri üzerine kurulmuştur. Alkoksitler, silika, alumina, titanyum, çinko ve diğer metal oksitler için geleneksel organometalik başlangıç maddeleridir. Sol-jel reaksiyonu, su-alkol karışım çözeltisi içindeki alkoksitin hidrolizi ile başlar ve bunu poli kondenzasyon reaksiyonu takip eder (Nabok A. 2005).

$$M - O - R + H2O \; M - OH + R - OH \text{ (hidroliz)} \quad (2.1)$$

$$M - OH + HO - M \; M - O - M + H2O \text{ (su kondenzasyonu)} \quad (2.2)$$

$$M - O - R + HO - M \; M - O - M + R - OH \text{ (alkol kond.)} \quad (2.3)$$



Şekil 2.16. Sol-jel teknolojisi ve ürünleri (Nabok A. 2005)

Metaller, M: Si, Ti, Al, Zr,… Tipik alkoksitler: Tetraetil ortosilikat (Si(OC2H5)4 veya TEOS), Tetrametil ortosilikat (Si(OCH3)4 veya TMOS), Zr(IV)-propoksit, ve Ti(IV)-butoksit. Çözelti pH değerinde yapılacak değişikliklerle hidroliz tetiklenebilir. Asidik çözeltilerde genelde şeffaf olan ortam, bazik pH değerlerinde opaklaşır. Bu kritik pH değeri, hidroliz reaksiyonu tersinmez olduğunda ve sol-jel prosesi başladığında, geçiş noktasını göstermektedir (Nabok A. 2005).

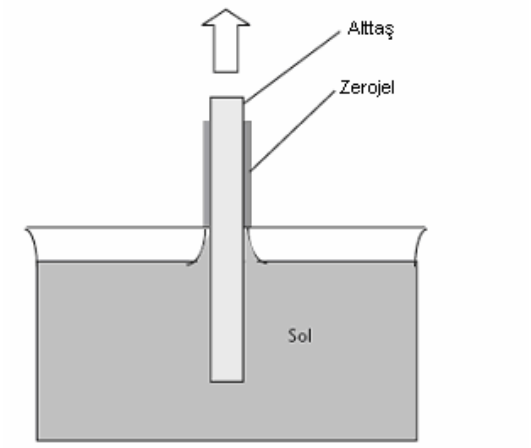
Su ve etanol karışımı içinde alüminyum-sec-butoksit'den alumina oluşumu için tipik bir reaksiyon zinciri aşağıda verilmiştir.

Al(OC4H9)3 + H2O Al(OC4H9)2OH + C4H9OH (2.4)
Al(OC4H9)2OH 2(AlO(OH)) + 2C4H9OH (2.5)
Al(OC4H9)2OH + 2H2O 2Al(OH)3 + 2C4H9OH (2.6)
2AlOOH veya Al(OH)3 Al2O3 + 3H2O (2.7)

(2.4) ve (2.6) reaksiyonları hidrolize uymakta, (2.5) ve (2.7) reaksiyonları da poli kondenzasyona uymaktadır. Bu reaksiyonlar, çok bileşenli oksitlerin oluşumu için kullanılmıştır. Birlikte çalışabilen birçok alkoksit, değişik kompozit seramik materyalleri oluşturabilmektedir; örneğin yitriyum alüminyum grena veya zeolitin bütün alanları (Klinowski H. 1998)

Sol-jel reaksiyonun alternatif bir yolu da, kolloidal sollerin başlangıç maddesi olarak kullanılmasıdır. Bu durumda, kolloid nano partiküllerin bir araya toplanma reaksiyonu pH veya kolloid konsantrasyonunda meydana gelen değişmelerle katalizlenebilmektedir (Bulut 2007).

Sol-jel reaksiyonu, gerekli kimyasalları içeren çözelti içerisinden katı substratın yavaşça çıkarılmasına dayanan dip-coating sistemlerde oldukça sık olarak kullanılmaktadır. Jelleşme olarak bilinen reaksiyon (atmosferle temas halinde bulunan çözeltinin sol-jel dönüşümü), Şekil 2.17'de görüldüğü gibi substratı ıslatan ince sıvı tabakada meydana gelmektedir. Elde edilen zerojel tabaka, artan çözücüyü gidermek için tavlama (annealing) gerektirmektedir (Bulut 2007).



Şekil 2.17. Sol-jel dip-coating kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Nabok A. 2005)

Oluşan inorganik tabakanın kalınlığı; çözeltinin viskozitesine, substratın çözeltiden çıkarılma hızına ve substratın ıslanma durumuna (çözelti ve substrat arasındaki ıslatma temas açısı) bağlıdır (Bulut 2007).

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan ince katı filmlerin oluşumunda son kısım tavlamadır. Tavlama esnasında iki süreç meydana gelmektedir. Bunlar film matriksten çözücünün son buharlaştırması ve nano demetlerin bir araya toplanarak sinterlenmesi süreçleridir. Oluşan filmler 10–20 nm aralığındaki tanecik boyutuna sahip tipik poli kristalin yapılardır (Bulut 2007).

Fotovoltaik araçların ve güneş pillerinin uygulamalarında popüler bir materyal olan Titanya (TiO2) ince filmler aşağıdaki reaksiyonlar gereğince genelde titanyum alkoksitlerin poli kondenzasyonu ve hidrolizi ile üretilmektedir (Harizonov O. ve ark. 2000)

Ti(OR)4 + H2O Ti(OR)3OH + ROH (2.8)
Ti(OR)4 + Ti(OR)3OH TiO(OR)6+ ROH (2.9)

Yaygın olarak kullanılan diğer bir sol-jel reaksiyonu uygulaması da, yüksek hızla dönen substrat üzerine çözeltinin dağıtılması esasına dayanan spin-coating prosesidir (Bulut 2007).

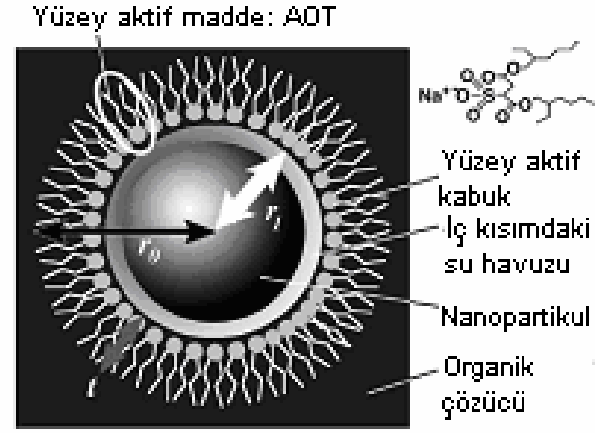
Kaynaklarda metanol içinde çinko asetat çözeltisinden sol-jel spin coating ile cilalı pireks cam yüzeyi üzerine çöktürülen çinko oksit filmden bahsedilmiştir. 0,2 mL kaplama çözeltisi damlatılmış ve 3000 devir/dk. hızla hava ortamında döndürülmüştür. Örnek, 80 ºC'de 10 dakika kurutulmuş ardından 500 ºC'den 575 ºC'ye kadar hava ortamında, 20 dakika tavlama işlemi yapılmıştır. Bu döngü 10 kez tekrar edilerek 160 nm'den 250 nm'ye kadarki aralıkta kalınlığa sahip olan ZnO filmler üretilmiştir. Elde edilen filmler oda sıcaklığında 28

(Ω·cm) direnç ve 3,2 eV enerji band aralığına karşılık gelen yaklaşık 380 nm UV-VIS aralığında absorpsiyon kenarı göstermektedirler (Natsume Y. ve ark. 2000)

Sol-jel metodunda kolloidal alkoksit karışımı farklı yarı iletken materyallerin oluşumuna da izin vermektedir (Livage J. ve ark. 2001). Örneğin, SiO_2/CdS nano partikül kompozit filmler sol-jel yoluyla hazırlanmıştır (Bhattacharjee B. ve ark. 2003). Hazırlanan filmler, mikro yapılı (XRD ve TEM) ve optik özellikli (transmittans ve fotolüminesans) çalışmalarla karakterize edilmiştir (Bulut 2007).

2.8.2. Ters misel/mikro emülsiyon metodu

Ters miseller yüzey aktif maddeler tarafından kararlılığı sağlanan yağ içindeki su damlalarıdır (Şekil 2.18). Suyun, yüzey aktif madde derişimine oranı ($w = [H_2O]/[S]$) doğrudan damlaların boyutunu kontrol etmektedir. Brownian hareketine sahip olan ters misellerin çarpışmaları sonucu damlalar birleşir ve suyun içindekilerin yer değiştirmesi ile dimerler meydana gelir. Daha sonra dimerler ters miselleri oluşturmak üzere dissosiye olurlar. Bu iki özellik (damla boyutunun kontrolü ve yer değiştirme prosesi) ters misellerin nano reaktör olarak kullanımına imkan vermektedir. Her biri bir reaktanı içerir iki misel çözeltisi hazırlanır. Daha sonra bu çözeltiler karıştırılarak kimyasal bir reaksiyon meydana getirilir ve nano materyaller üretilir. Suyun yüzey aktif madde derişimine oranı ile belirlenen damla boyutu aynı zamanda parçacık boyutunu da kontrol eder. Yarı iletkenler, metaller ve oksitler gibi materyallerin elde edilmesinde kullanılmaktadır (Knauth P. ve ark. 2002)



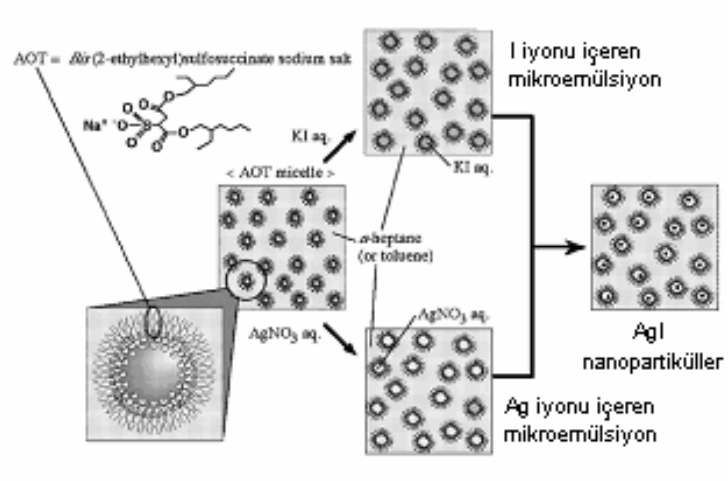
Şekil 2.18. Nano partikül içeren bir mikro emülsiyon modeli(Tamura S. ve ark. 2003)

Her iki reaktan da tuz ise amorf nano materyaller oluşur. Tersine eğer reaktanlardan biri fonksiyonel yüzey aktif madde (buradaki reaktan yüzey aktif maddenin karşıt iyonudur) ise nano kristal üretilir. Daha sonraki safhalarda CdZnS, CdMnS alaşımları elde etmek

mümkündür fakat damla içinde çözünmüş tuz iyonları ile bu sağlanamaz. Sulu çözeltide meydana gelen tüm reaksiyonları misellerle elde etmek mümkün değildir. Bu, Tellür türevleri ile iyi biçimde gösterilmiştir. Örneğin, yukarıda bahsedildiği gibi CdTe ve CdMnS nano kristalleri elde edilmesine rağmen CdMnTe üretmek mümkün değildir. Tellür türevleri ile sülfürün yer değiştirmesi tellür çubukların ve CdTe nano kristallerin oluşumuna sebep olmaktadır. Aynı şekilde ZnS üretmek mümkün iken ZnTe üretmek mümkün değildir. Yine tellür çubuklar meydana gelir. Bu veriler açıkça göstermektedir ki homojen sulu çözeltilerin kimyası kolloitlerinkinden (water in oil droplet) farklıdır (Bulut 2007).

Reaktanlardan birinin fonksiyonel yüzey aktif madde olduğu durumda su içeriği artınca nano-reaktörün boyutu ve parçacık boyutu da artacaktır. Bununla birlikte nano kristalin yarıçapındaki çeşitlilik üretilen materyalin tipine bağlıdır. CdS, ZnS, CdMnS, CdZnS, CdTe gibi II-VI yarı iletkenler için parçacık yarıçapını 1,8 nm'den 4 nm'ye kadar kontrol etmek mümkündür. Aksine gümüş sülfür ve bakır kristalleri için 2 nm'den 10 nm'ye kadar çeşitlenme görülmektedir. Parçacık ebadındaki esas değişim düşük su içeriğinde meydana gelmektedir. Artan su içeriğinde karşı, w=20 civarındaki düzlüğe kadar parçacık büyüklüğü artmaktadır (Bulut 2007).

Çıkış maddeleri olan AgNO3 ve KI tuzlarını içeren iki emülsiyon karıştırılarak AgI nano partiküller hazırlanmıştır. Bu ters misel metodunun şematik gösterimi Şekil 2.19'de yer almaktadır. n-heptan veya toluen, AOT, AgNO3(aq), ve KI(aq) kullanılarak mikro emülsiyonlar hazırlanmıştır ve bunların karşılaştırılmasıyla oluşan dimerleşmeler sonucu AgI nanopartikülleri üretilmiştir (Knauth P. ve ark. 2002).



Şekil 2.19. Ters misel metodunun şematik gösterimi(Tamura S. ve ark. 2003)

2.8.3. Poliol metodu

Nano boyuttaki metal partiküllerin sentezinde, alkollerle indirgeme ve polyol prosesi iyi bilinen ve yararlı kimyasal yöntemlerdendir. Sterik stabilizör olarak hidrofilik polimerler (jelatin, polivinil pirolidon, polivinil alkol, poliakrilik asit, polimetilvinil eter, v.s.) kullanılması etkilidir. Ek olarak, çözücü olmayan sıvılar (aseton, THF) ile çalışıldığı zaman kolayca çökelmesinden, kararlı polimere gömülü yapıda demetleri izole etmeye ve saklamaya izin verdiğinden dolayı polimer stabilizörlerin kullanımı uygundur. Sonuçta ele geçen katı kompozit çeşitli polar sıvılarda çözünebilen hidrofilik bir maddedir. Polar yapıları ve düşük molekül ağırlığından dolayı alkoller PVP için çok uygun çözücüdür. Diğer yandan alkoller her tür -tiol molekülünü çözebilir. Tiol (-SH) gruplarının altın yüzeylere çok güçlü afinitesi olması dolayısıyla PVP'ye gömülü altın demetleri mükemmel bir başlangıç maddesi olmaktadır (Nicolais L. 2005).

Nano yapılı metal partiküllerin sulu sentezinde kullanılan birçok reaktan ve indirgeme reaktifi aynı amaçla susuz çözeltilerde de kullanılabilmektedir. Örneğin, nano yapılı bakır partiküller hazırlamak için tetrahidrofuran içerisinde CuCl2'deki Cu2+, NaBH4 ile indirgenebilir. Kalan tuzlar sulu metotlardaki gibi üründen uzaklaştırılır. Susuz sentez metotlarından olan poliol prosesi, Cu, Ni, Co gibi iyi disperse olmuş metalik partiküllerin mikron ve mikron altı boyutta sentezinde kullanılmaktadır. Bu metotta; oksitler, nitratlar ve asetatlar gibi çıkış maddesi bileşikleri etilen glikol veya dietilen glikolde ya çözülür ya da suspansiyon haline getirilir. Karışım 180–194 °C arasında ısıtılarak refluks edilir. Reaksiyon boyunca çıkış maddesi indirgenir ve metal partiküller çökelir (Bulut 2007).

Reaksiyon sıcaklığını arttırarak veya heterojen çekirdeklenme (yabancı çekirdek ilavesiyle ya da reaksiyon ortamında yabancı çekirdek oluşturarak) ile mikron altı boyutta partiküller sentezlenebilir. Reaksiyon sıcaklığı, mikron altı boyutlarda altın partiküllerin üretiminde çekirdeklenme ve büyümeyi etkilemektedir. Çekirdeklenme basamağı daha yüksek reaksiyon sıcaklığını tercih eder ve bu daha fazla çekirdek oluştuğunda partiküllerin monodispersliğini tercih eder. Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Re, W, Pt, Au, Fe-Cu, Co-Cu gibi nano kristal tozlar, çıkış maddesi olarak farklı tuzlar kullanılarak bu metotlar ile sentezlenmiştir. Bir çok durumda, nano partiküllerin oluşumunu desteklemek amacıyla çekirdeklenme yardımcılarının kullanılması gereksizdir. Örneğin, Co(CH3COO)2·4H2O ve Cu(CH3COO)2·H2O farklı oranlarda etilen glikol içinde reaksiyona sokularak nano yapılı Cox100-x (% 4 ≤ x ≥ % 49) tozlar sentezlenmiştir(Chow G. M. ve ark. 1995). Reaksiyonu gerçekleştirmek amacıyla karışım 180–190 °C sıcaklıkta 2 saat refluks edilmiştir. İşlem sonucunda oluşan tozlar çözeltiden çöktürülerek ayrılmış ve kurutulmuştur. Reaksiyon hızı

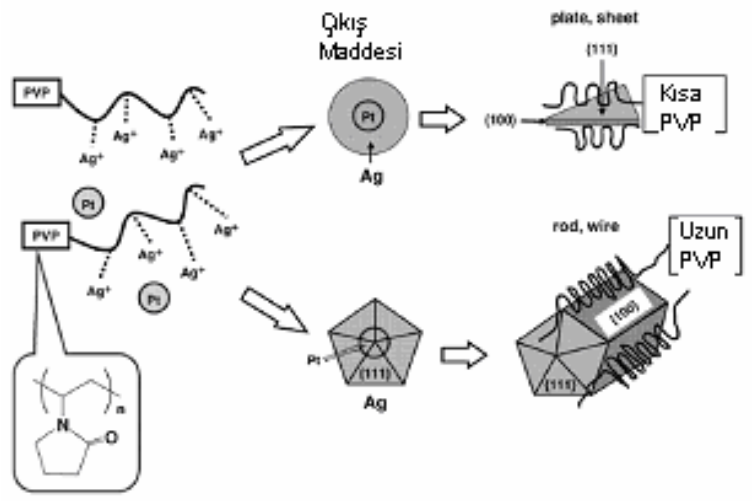
sulu $NaBH_4$ indirgemesine göre daha yavaş ve reaksiyon zamanı daha uzundur. Böyle bir durumda yani reaksiyon hızı yavaş olduğu zaman sistem kararsız katı çözeltinin oluşumunu tercih etmez. Bakır, kobalttan daha kolay indirgenebilir olduğundan, reaksiyon ortamında ilk önce bakırın çekirdeklenmesi meydana gelir sonra bakır kristalleri üzerine kobalt çekirdeklenir. Genelde alaşım oluşumunda geleneksel olarak kullanılan X-ışını kırınımı çalışmaları, kararsız alaşımların oluştuğuna dair bazı deliller göstermektedir. Farklı bakır derişimlerindeki bütün örneklerde yüzey merkezli kübik bakırdan kaynaklanan kırınım pikleri saptanmış fakat kobaltın kırınım pikleri x = % 19 olana kadar elde edilememiştir (Chow G. M. ve ark. 1995).

Poliol reaksiyonu Fivet'in grubu tarafından geliştirilmiş ve mikrodalga ısıtma kullanılarak metalik nano partiküllerin üretimini gerçekleştirmişlerdir. 1980'lerde Fivet, geçiş metallerinin mikron altı parçacıklarını hazırlamak için etilen glikolü çözücü ve indirgen olarak kullanılmıştır. Reaksiyonun mekanizması halen tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Ancak indirgemenin, etilen glikolün bozunması ve diasetile dönüşmesi temelli olduğu bilinmektedir. Yakın zamanda Tarascon ve arkadaşları, bu reaksiyonların reaktivitesini etkileyen baskın faktörün sıcaklık olduğunu ortaya koymuşlardır. Mikrodalga metodu geleneksel ısıtma metotları ile kıyaslandığında hızlı ve homojen olmakla beraber termal etkisi diğer ısıtma metotları ile aynıdır. Bu sentez metodu fazla miktarlarda düzenli metal kolloidlerin sentezi için tekrarlanabilirliğe sahiptir (Muller A. Ve ark 2004).

Nano kristalli alaşımların ve çift metalli demetlerin sentezinde poliol metodu yararlı bir teknik olarak gösterilmektedir. Pt veya Pd çekirdeklenme ajanları kullanılarak Ni demetlerin hazırlandığı bir çalışmada, Ni(OH)2-PVP-Etilen glikol çözeltisi refluks edilmeye başlandıktan 10 dakika sonra çekirdeklenme ajanları ilave edilmiştir. Çekirdeklenme ajanları kullanılarak Ni partikül boyutu 140 nm'den 30 nm'ye düşürülmüştür. PVP kullanarak ve nikel hidroksit derişimini azaltarak partikül boyutunda bir küçülme gözlenmiştir. Ni-Pd ve Ni-Pt partiküller sırasıyla 7-9 nm Pd çekirdeğe ve 6-8 nm boyutlarında Pt çekirdeğe sahiptir (Nicolais L. ve ark. 2005).

Kullanılan PVP zincirinin uzunluğu değiştirilerek gümüş nano materyallerin morfolojisinin kolayca kontrol edilebileceği bildirilmiştir. PVP zincirinin uzunluğu arttırıldığında çubukların ve tellerin en/boy oranının arttığı gözlenmiştir. Uzun zincirli PVP (360k) kullanıldığında daha uzun ve daha az sayıda 1-boyutlu nano yapıların oluştuğu gözlenmiştir. Tercihen daha uzun 1-boyutlu yapıların oluşumunun bir sebebi; Şekil 2.20'de gösterildiği gibi uzun PVP kullanılmasıyla yüzey aktif madde boyunca Ag+ iyonlarının düzenlenmesidir. Böylece, başlangıçta daha fazla Ag atomu PVP zinciri boyunca oluşmuştur.

Diğer bir sebep de; uzun PVP için {111} yüzü üzerindeki adsorpsiyon yüzeyinin her bir PVP polimeri için geniş olmasıdır. Kısa zincirli PVP (10k) varlığında küresel nano partiküllerden nano levha ve nano yaprağa dönüşüm meydana gelmektedir çünkü PVP (10k) baskın olarak küresel poligonal partiküllerin {111} yüzeylerini absorblar (Tsuji M. ve ark. 2006).



Şekil 2.20. Mikrodalga poliol metodu ile uzun ve kısa zincirli PVP varlığında Ag nano yapıların oluşum mekanizması (Tsuji M. ve ark. 2006)

Modifiye poliol prosesi kullanılarak polimer ile korunmuş çift metalli demetler oluşturulmuştur. Bu modifikasyon diğer çözücüleri ve sodyum hidroksit ilavesini içermektedir. Ortalama 1-2 nm çapa sahip Cu/Pt veya Cu/Pd sentezinde; CuSO4, PVP ve Etilen glikol ya diokzandaki Paladyum asetat ile yada sudaki Kloroplatinik asit ile karıştırılmıştır. Ayrıca glikol çözeltisine NaOH ilave edilmiştir. Aseton ve süzme ile glikol ve organik çözücüler çözeltiden uzaklaştırılmıştır. PVP'nin bakır partikülleri aglomerasyondan koruyamadığı ve demetlerin oluşmadığı bulunmuştur. Elde edilen bakır partiküller 3-250 nm aralıkta boyuta sahiptir (Nicolais L. ve ark. 2005).

Sulu metotlarla karşılaştırıldığında, poliol prosesi yüzeye adsorplanan glikol ile korunan metalik nano partiküllerin sentezi ile sonuçlanmış ve böylece yükseltgenme sorunu azaltılmıştır. Poliol gibi susuz çözücülerin kullanılması, sulu metotlarda genelde meydana gelen metal partiküllerin hidrolizini de oldukça azaltmaktadır (Nicolais L. ve ark. 2005).

2.9. Gümüş Nano Partikül Özellikleri ve Kullanım Alanları

Nanometre boyutunda bulunan magnetik partiküller teknolojik uygulamalarda aşırı ilgi çekmişlerdir ve makro boyuttaki malzemelerden oldukça farklı, benzersiz magnetik özelliklere sahiptirler. Kritik boyutun altındaki partiküller, süpermagnetik malzemeler ve

makro boyuttaki malzemeler gibi büyük alanlara etki etmelerinin aksine tek alan üzerine etki ederler (Y.L.N. Murthy ve ark 2009).

Metal nano partiküller modern kimya, fizik, teknoloji ve biyo-mühendislik için önemli hedefler oluşturmuşlardır. Gümüş nano partiküllerin üretimi ve karakterizasyonu temel bilimler ve nano teknoloji için büyük önem kazanmıştır. Yüksek yüzey alanı hacim oranlarıyla nano partiküller eşsiz fiziksel, kimyasal, mekanik ve quantum özelliklerine sahiptirler. Diğer potansiyel uygulamaları olan kataliz, foto grafik işlemler, kozmetik sektöründe nano-foto katalizörlerde, yiyeceklerde, kıyafetlerde, tıpta, MJCC(multi layer ceramic capacitors) için elektrotlarda ve bunların dışında bir çok alanda kullanılmaktadır. Gümüş bilindiği gibi anti bakteriyeldir, virüs ve bakteriler için zehir etkisi göstermektedir. Klinik denemelerde ilaçlarda kullanılan gümüş nano partiküllerin herhangi bir etkisi görülmemiştir (D. C. Tien ve ark. 2008).

Bilim adamları ve araştırmacılar, nano boyuttaki çalışmaları ile gümüş iyonunu birçok madde ile birlikte kullanılabilir hale getirmek için çalışmaktadırlar. Kullandığımız birçok malzemede bulunan çatlaklar, mikro pürüzler veya yüzeyde bulunan besin lekeleri mikro organizmalar için hayatta kalmalarını sağlayacak koşulları sağlayıp, bu mikro organizmaların çoğalarak koloniler kurmaya başlamasına izin verirler. Bilim adamlarının bu alandaki çalışmaları, mikrop tutmayan yüzeylerin, ucuza üretilmesinin yolunu açtı. Bu konuda yapılan bazı çalışmaları değerlendirmek istersek aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz (Belgeler).

1) Araştırmacılar, Türkiye'de bol miktarda rezervi bulunan zeolit madeni ile gümüşü, nanoteknolojik yöntemlerle işleyip polimerlere katarak; kompozit malzemeler elde etti. Bu çalışma ile hastane ve okul döşemelerinde, su ve deterjan kullanmadan hijyen sağlanması öngörülüyor. Malzemenin, iplik halinde sentezlenmesi ile mikropüretmeyen kumaşlar da üretilebilecek. Toz halinde, doğal volkanik yapılar olan zeolitlerin içlerinde silisyum ve alüminyum oksitler bulunmaktadır. Zeolitlerin nano boyutlardaki özel gözenek yapılarına tutunmuş bazı iyonları, gümüş ile değiştirmek mümkündür. Böylece toz halindeki zeolite, mikrop öldürücü (antibakteriyel) özellik kazandırılmış olur. Bu tür bir uygulama ile mikrop tutmayan çoraplar ve elbiseler yapılabilir. Dolayısıyla endüstride çok fazla kullanım alanı bulunabilir (Belgeler).

2) Plastik Sanayisinde gümüş iyonu kullanımı: Plastik malzemelerinde bulunan çatlaklar, mikro pürüzler veya yüzeyde bulunan besin lekeleri; bakteri, mantar (küf , maya) ve virüs gibi mikro organizmalar için hayatta kalmalarını sağlayacak koşulları sağlayıp,bu mikro organizmaların çoğalarak koloniler kurmaya başlamasına izin verirler.Polimer yüzeyindeki mikrobiyal çoğalma; renk değişimi, koku, biyofilm oluşumu,çapraz kontaminasyon (kirlilik)

ve sonunda mekanik özelliklerin bozulması, artan bakım ihtiyacı yada ürünün servis ömrünün azalmasına yol açabilir. Günlük malzemelerin (bilgisayar klavyesi, oyuncaklar vb.) hijyenik olması çocuklar açısından hayati bir ihtiyaçtır. Plastik malzemelere antimikrobiyal etki vermek için gümüş iyonu ürünleri kullanılarak üretim sırasında metal gümüş iyonu eklenmektedir. Bu uygulama; masa örtüleri, diş fırçaları, telefonlar, otobüs koltukları ve barlar, pencere ve kapı kolları, mutfak folyolar, oyuncak, kalem, vb birçok üründe kullanılabilmektedir (Belgeler).

3) Gümüş iyonu esaslı boya ve tekstil ürünleri de bu alanda fazlaca çalışma yapılan alanlardır. Nanoteknolojik gümüş iyonu esaslı boyalar, Uygulandığı yüzeylere uzun süre kalıcı olarak bakteri ve mikroplara karşı direnç kazandırır (Belgeler).

4) Nanoteknoloji gümüş iyonu esaslı tekstil ürünleri de son zamanlarda tercih edilmeye başlanmıştır. Nanoteknolojik düzeydeki gümüş iyonları uygulandığı yüzeylere bakteriye mikroplara karşı direnç ve bu sayede koku giderici özellik kazandırır. Defalarca yıkanması durumunda bile antimikrobiyal özelliğini korur (Belgeler).

5) Gümüş iyonları literatürde bilinen tüm bakterisit ve mikrop çeşitleri üzerine en geniş oranda etkili antimikrobiyal (antibakteriyel) maddedir. Bu bakteri ve mikroplara karşı üstün etkilerinin yanı sıra insan vücuduna zararlı etkileri yoktur. Bu nedenle gümüş iyonları yapay insan uzuvları için yüzey kaplama malzemesi olarak tercih edilmektedirler (Belgeler).

6) Nanoteknoloji esaslı gümüş iyonları, kozmetik ve deterjan sektöründe de yerini almıştır. Gümüş iyonu içeren cilt ürünleri hem cildi tazelemekte hem de cilt yüzeyinde antimikrobiyal bir yüzey oluşturmaktadır. Ayrıca deterjanlarda da gümüş iyonları kullanılarak hijyen konusunda alternatif ürünler geliştirilmektedir (Belgeler).

“ Gümüş Suyu” çok özel yöntemler kullanılarak saf gümüşün suyla karıştırılmasından oluşan; özellikler taşıyan, bağışıklık sistemini kuvvetlendirme etkisine sahip bir terkiptir (Turkeyforum). Kolloidal gümüş doğal antibiyotik özellikte olup enfeksiyonlara karşı önleyici olarak davrandığı bilinmektedir. Katalizör olarak rol aldığında tek hücreli bakteri, virüs ve mantarlarda oksijen metabolizmaları için gerekli enzimleri durdurduğu bildirilmiştir. İnsan enzimlerine ve vücut kimyasına zarar vermeden tek hücrelileri boğmaktadır. Sonuç olarak vücutta hastalığa sebep olan organizmalar yok edilir (Bulut 2007).

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

kolloidal gümüş ile ilgili çalışmalara yol açmıştır. İlaç endüstrisi rafa kaldırılmış olan kolloidal araştırmaları tekrar başlatmıştır (Bulut 2007).

Gümüş varlığında bir virüs, bakteri, mantar veya diğer tek hücreli patojenlerin kimyasal ciğerleri olan oksijen metabolizması enzimini etkisizleştirir. Birkaç dakika içinde patojen boğulur ve ölür. Ölü patojenler lenfatik, boşaltım ve bağışıklık sistemi tarafından vücuttan atılır. Antibiyotik ilaçlar yararlı enzimleri yok eder. Çok hücrelilerin enzimleri ilkel tek hücrelilerin enzimlerinden çok farklı olduğu için kolloidal gümüş bu yararlı enzimlere dokunmaz. Böylece kolloidal gümüş; insanlar, sürüngenler, bitkiler ve tüm çok hücreliler için kesinlikle güvenlidir (Bulut 2007).

Kolloidal gümüş sprey; banyo ve mutfak yüzeylerinde, ciltte, boğaz ağrılarında, gözlerde, yanıklarda, kesiklerde, sıyrıklarda, açık yaralarda, bebeklerin gözlerinde… v.s. kullanılmaktadır (Bulut 2007).

2.10. Gümüş Nano Partikül Karakterizasyon Yöntemleri

Çeşitli metotlar ile üretilen nanopartiküller karakterizasyonu tekniklerindeki gelişmelerle ve buluşlarla birlikte nano yapıların atom boyutuna kadar görülmesi mümkün olmuştur. Elde edilen nano yapıdaki malzemelerin optik, mekanik ve elektron yapıları gibi özellikleri birçok karakterizasyon yöntemi sayesinde incelenebilmektedir.

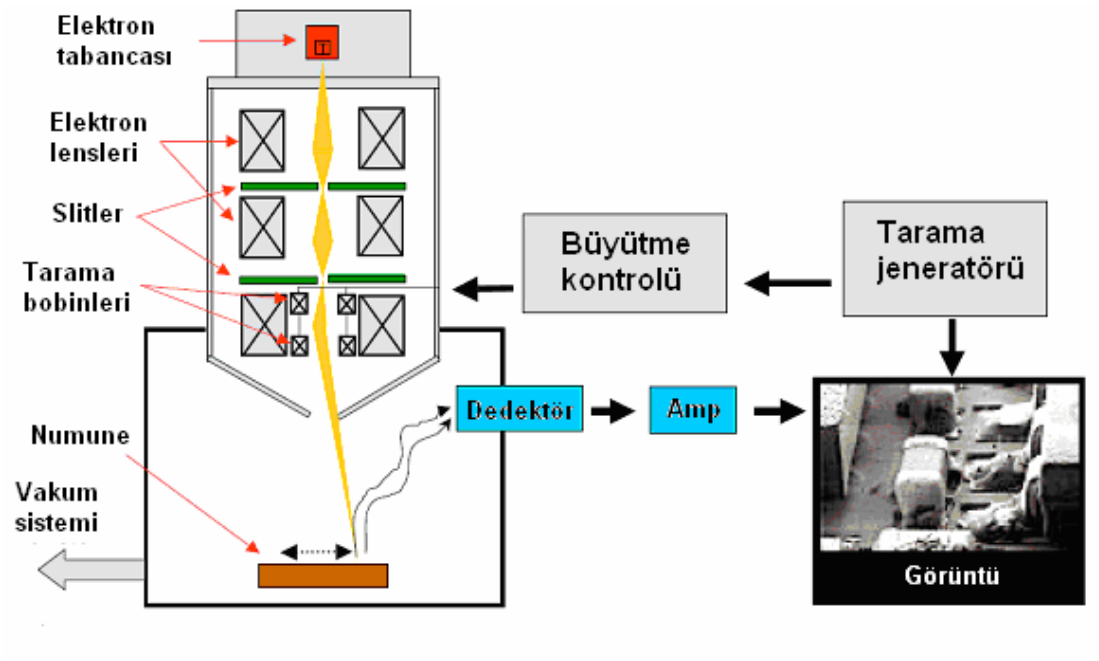
2.10.1. Taramalı elektron mikroskobu

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

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

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

SEM cihazı akım şeması Şekil 2.21'de verilmiştir. SEM'de bir elektron kaynağı, numune yüzeyi üzerine kafeslenmiş ince ucun içine odaklanmıştır.

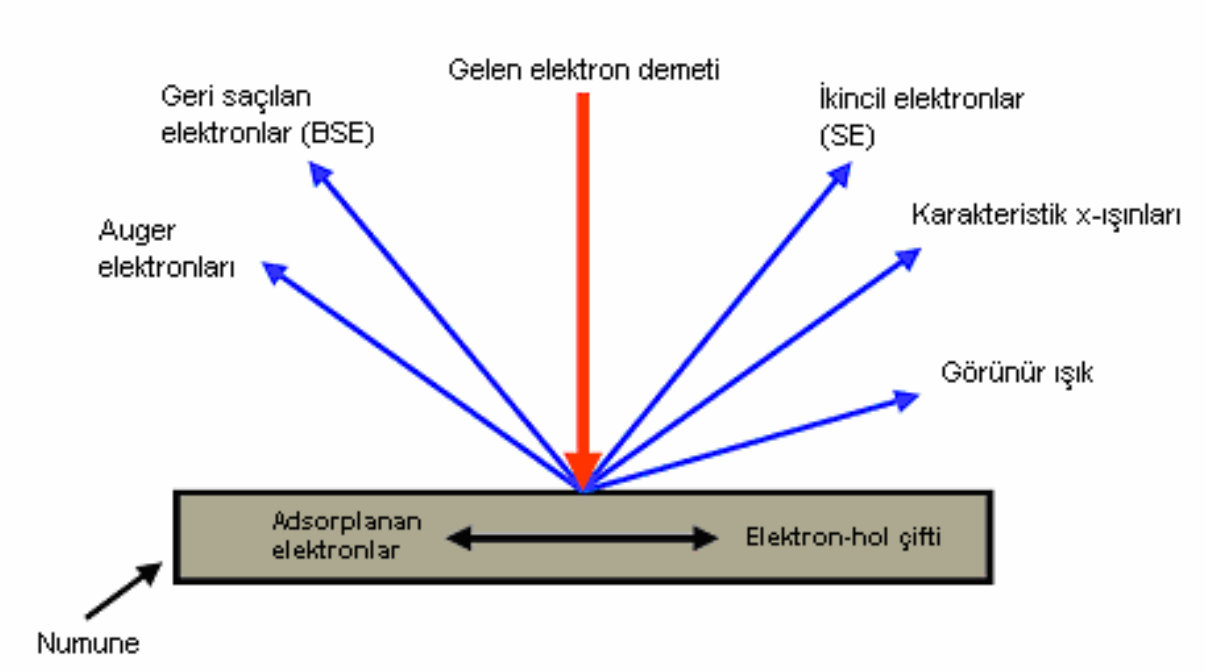


Şekil 2.21. SEM cihazının işlem şeması

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

SEM'de oluşturulan temel görüntüler 3 çeşittir: İkincil elektron görüntüleri, geri saçılan elektron görüntüleri ve elementel X-ışınları haritaları. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar enerjilerine göre ayrılmaktadır. Bunlar farklı mekanizmalarla üretilmektedir. Yüksek enerjili birincil elektronlar bir atom ile etkileştiklerinde ya atomik elektronlarla elastik olmayan saçılmaya ya da atomun çekirdekleri ile elastik saçılmaya uğrarlar. Elektronlarla elastik olmayan bir saçılmada bir kısım enerji diğer elektronlara aktarılır. Enerji transferi çok küçük ise elektronlar yüzeyden ayrılmak için gereken enerjiye

sahip olamayacaktır. Eğer transfer edilen enerji materyalin iş fonksiyonunu geçerse katıdan elektronlar ayrılabilir. Yayılan elektronların enerjisi 50 eV'dan az olduğunda ikincil elektron (SE) olarak adlandırılır. Yayılan ikincil elektronların birçoğu yüzeyin ilk birkaç nanometresinde oluşturulur. İkincil elektronlar materyalin daha derinlerinde, enerjilerini düşüren ve katı içerisinde onları yakalayan dayanıklı ve elastik olmayan çarpışmalar meydana getirir. SEM görüntüleri elde edilirken elektron kaynağından numune yüzeyine gelen elektronların dağılımı Şekil 2.22.'de verilmiştir.



Şekil 2.22. SEM cihazında numune üzerine çarpan elektronların dağılımı

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

İkincil elektronların katkısı üç gruba ayrılmaktadır. SEI, SEII, SEIII. SEI'ler, gelen demetin numune ile giriş noktasındaki etkileşiminden kaynaklanmaktadır. SEII'ler, numuneden ayrılan geri saçılan elektronlar tarafından üretilir. SEIII'ler, numune yüzeyinden

ayrılan ve daha sonra SEM'in içerisinde numune ile alakası olmayan bileşenlerle etkileşip geri saçılan elektronlar tarafından oluşturulmaktadır. Mevcut olan birçok SEM'deki birincil elektron demetlerinin enerjisi birkaç yüz elektronvolt ile 30 kiloelektronvolt aralığındadır.

Birincil elektron, katı maddedeki bir atomun çekirdek elektronlarından biriyle çarpışıp onu yörüngeden çıkardığında SEM'de ek bir etkileşim meydana gelir. Uyarılmış atom ya karakteristik X-ışını fotonu ya da Auger elektron yayarak temel hale geçiş yapacaktır (AES). X-ışını yayınım sinyali, enerji dispersif X-ışını dedektöründeki enerji ile sınıflandırılabilir (EDS). Bu dağılımlar elementlerin karakteristiğidir ve SEM bu sinyalleri kullanarak görüntü alanında belirli elementlerin sınırlı dağılımını gösteren elementel görüntüler elde eder. Birincil elektronlar çarpışmalarla enerjilerini kaybetmeden sık aralıklarla katının içine göç ederler. Bu, numunenin büyük bir kısmının, daha küçük birincil demetlerin herhangi bir durumu için X-ışını yayınımı üreteceği ve sonuç olarak bu tip görüntülerin sınırlı çözünürlüklerinin 0,5 μm'den daha iyi olacağı anlamına gelmektedir.

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

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

Işın demeti, Şekil 2.22.'de gösterilen bir seri manyetik lensten geçerek odağı dağıtılır. Her bir lens elektron demetlerini birbirinden ayrılmasını sınırlayan deliklere sahiptir. En üstteki lensler; yoğunlaştırıcı lensler olarak bilinir. Yoğunlaştırıcı lensten geçen akım arttırılarak odak uzunluğu azaltılır ve ayrılma artar. İlk lensten geçen akım arttırılarak görüntü boyutu düşürülür.

Işın daha sonra son lens-delik düzenine varır. Son lens numune yüzeyi üzerine nihai odaklamayı yapar. Numune x-y hareketini sağlayan bir tabla üzerine tutturulmuştur. Son olarak z hareketi son lens ve numune yüzeyi arasındaki uzaklığı ayarlamaktadır. Bu uzaklık çalışma uzaklığı olarak bilinmektedir. Bu çalışma aralığı ve delik boyutunun sınırlaması yakınsak açıyı belirlemektedir. Tipik yakınsak açı birkaç grad değerindedir ve daha küçük son delik kullanılarak veya çalışma uzaklığı arttırılarak bu açı azaltılabilir (Brundle CR. ve ark. 1992).

2.10.2. X-ışınımı kırınımı (XRD) yöntemi

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı X-ışınları kırınımı (XRD)kristalin bileşiklerin kalitatif olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki X-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık X-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım meydana gelir.

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

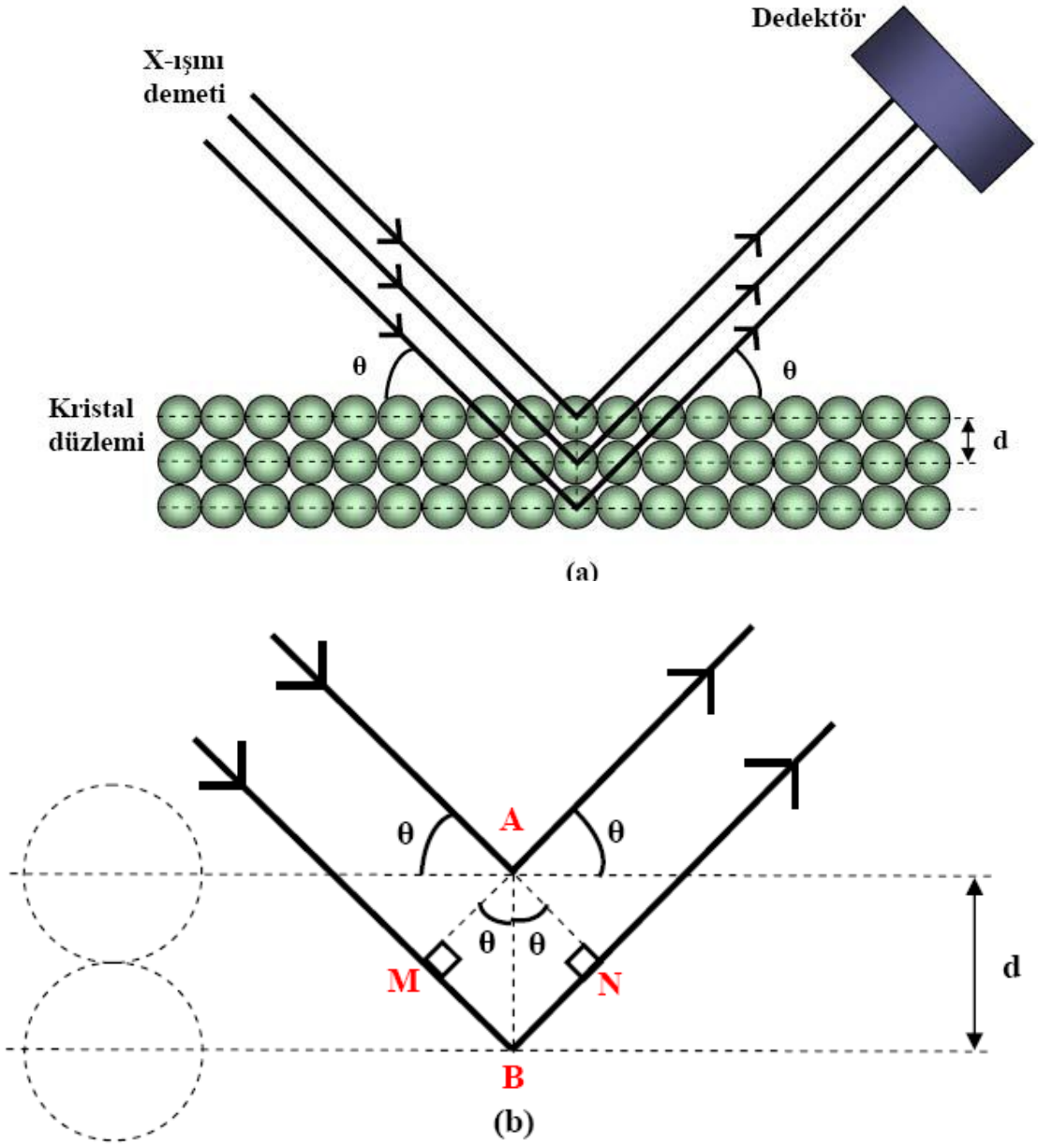
Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anot'a (bakır gibi)çarptığında, elektronlar anot'un elektron kabuklarına girerler(Skoog D. A. ve ark. 1998). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik X-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = hc / \lambda \quad (2.10)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: planck sabiti (6,62x10-34 J.s), c: ışık hızı (3x108m/s), λ ise X-ışınının dalga boyudur.

Bir yarıktan geçirildikten sonra paralel hale getirilen X-ışınları, daha sonra döner bir masa üzerine yerleştirilmiş kristal düzlemine gelir (şekil 2.23). X-ışını kırınımı, basit bir ifadeyle bir kristal düzlemine gönderilen X-ışınlarının kristalin atom düzlemlerine çarparak yansıması olayıdır. Ancak buradaki yansıma ışığın bir ayna düzleminden yansıması olayından çok farklıdır. Kırınım olayında, gelen X-ışınları kristal yüzeyinin altındaki atom düzlemlerine ulaşır, yani kırınım yüzeysel bir olay değildir. Düzensiz yapıda (amorf) bir kristal düzlemine gelen X-ışını demeti kristal düzlemlerine herhangi bir açıyla çarparsa, kırınım gerçekleşmez. Çünkü, kristal düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları farklı

olduğundan, söz konusu ışınlar arasında faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirlerini iptal ederler. Bunun sonucu olarak herhangi bir kırınım (difraksiyon) piki gözlenmez.



Şekil 2.23. (a) Bir kristal düzleminde X-ışını kırınımının meydana gelişi ve (b) kırınım olayında xışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farkların ayrıntılı bir şekilde gösterimi

X-ışını demetinin atom düzlemlerine Bragg açısı olarak bilinen belirli bir açı ile çarpması durumunda ise yansıyan ışınlar tarafından alınan yol, dalga boyunun (λ)tam katlarına eşit olacağından, ışınlar aynı faza sahip olur. Kırınıma uğrayan, yani atom düzlemlerinden yansıyan X-ışınlarının aynı fazda olması durumunda difraksiyon deseni

oluşur. Difraksiyon deseni elde edebilmek için; X-ışınlarının atom düzlemlerine çarpma açısı (θ), atom düzlemleri arasındaki uzaklık (d) ve gelen X-ışınlarının dalga boyu (λ) arasında belirli bir bağıntının bulunması gerekir. Bir X-ışını demetinin birbirine paralel atom düzlemlerine θ açısı altında çarpması durumunda kırınım meydana gelir. Yani kristal düzlemi, düzenli tek kristal yapısında ise, X ışınları kristal düzleminden aynı fazda saçılır. Bunun sonucu olarak kırınım gözlenir. Kırınımın meydana gelişi şekil 2.23.a'da gösterilmektedir. Burada farklı kristal düzlemlerinden yansıyan ışınların detektöre geldiğinde aynı faz içinde olması gerekir. Bunun gerçekleşebilmesi için de şekil 2.23'daki MBN yol farkının λ dalga boyuna veya λ'nın tam katlarına eşit olması gerekir. Yansıyan ışınlar, ancak bu durumda aynı fazda olurlar. Kırınım olayında X ışınlarının aldığı yolların uzunlukları arasındaki farklar şekil 2.23.b'de ayrıntılı bir biçimde görülmektedir. Buna göre, X ışınlarının aldıkları yolların uzunlukları arasındaki fark;

$$MBN = MB + BN \quad (2.11)$$

olarak yazılabilir. AMB ve ANB dik üçgenlerinden;

$$\sin\Theta = MB / d = BN / d \quad (2.12)$$
$$MB = BN = d \sin\Theta \quad (2.13)$$

şeklilnde yazılır.

Buradan X-ışınlarının aldıkları yolların uzaklıkları arasındaki fark,

$$MB + BN = 2d \sin\Theta \quad (2.14)$$

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

$$2d\sin\Theta = n\lambda \quad (2.15)$$

bağıntısı elde edilir. Burada; Bragg açısı (gelen ışınlarla atom düzlemlerinin yaptığı açı) ve λ (kullanılan X-ışınının dalga boyu) bilinirse d (atom düzlemleri arasındaki uzaklık) hesaplanabilir. Bragg kanunu olarak bilinen bu bağıntı X-ışını kırınımı için gerekli koşulu ifade eder (Şişman İ. 2006).

2.10.3. UV-VIS-Görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi

Monokromatik ve I0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorblandığın da şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımaya absorblaması sonucu ortaya çıkan azalma Beer-Lambert eşitliği ile verilir.

$$\text{Log}(Io/I)=\varepsilon bc=A \quad (2.16)$$

Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile, yani derişim ile, orantılıdır. A ile C arasında bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlikte; derişim C, mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. ε, molar sönüm veya molar absorbsiyon katsayısı ya da molar absorbtivite olup, birimi L/mol.cm'dir. A ise absorbans adını alır. Ölçülen absorbans, A, değerlerinin dalga boyuna karşı grafiğe geçirilmesi ile söz konusu maddenin absorbsiyon spektrumu elde edilir. Maddenin ışığı absorblamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorbsiyon spektrometresi veya absorbsiyon spektrofotometresi adı verilir.

Moleküler absorbsiyon spektroskopisi 200-900 nm dalga boyları arasındaki ışığın çözelti tarafından absorblanmasının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorbsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorbsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV-VIS-Görünür Bölge Absorbsiyon spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır. Bir organik bileşiğin görünür ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için yararlıdır.

2.10.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Elektromanyetik spektrumun dalga boyu 0.75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgeye infrared bölgesi adı verilir. İnfrared bölgesini, yakın (0.75 μm-2.5 μm), orta (2.5 μm—15 μm) ve uzak (15 μm—1000 μm) infrared olarak üçe ayırabiliriz.

İnfrared absorbsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopisi de diyebiliriz. Bunun sebebi infrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından absorbanslamasıdır. Çünkü infrared ışıması UV-VIS ve görünür bölge ışıması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir. Kızılötesi ışık ancak değişken dipol momente sahip moleküller tarafından soğurulur. (Örneğin N2, O2 gibi eş iki atomlular FTIR'da sonuç vermezken HCl'nin FT-IR spektrumu alınabilir).

Spektroskopik yöntemlerde ışıma şiddeti, frekansın veya dalga boyunun bir fonksiyonu olarak alınırken FTIR' da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Yani elde edilen spektrum zaman tabanlıdır. Işık kaynağından yayılan IR ışıması bir dalga boyu ayırıcısından geçmeden örnek ile etkileşir. Böylece cihazın spektrum tarama hızında çok büyük bir düşüş olur.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR spektrumunda 3600-1200 cm^{-1} arasını kapsayan bölge fonksiyonel grup bölgesi, 1200-600 cm^{-1} arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla da karşılaştırılabilir (Kimyaevi).

2.10.5. Parçacık boyutu analizi

Nanopartiküllerin boyutlarının belirlenmesi için bu yöntem kullanılmaktadır. Çalışmalarda kullanılan parçacık boyutu analiz cihazının lazer ışıkları yardımı ile parçacıkları boyutlandırmaktadır.

Örnek olarak alınan maddelere (polimerler, proteinler ya da nanopartiküller) dağılım yoluyla lazer ışınlar gelir. Bu parçacıkların rastgele hareketi nedeniyle, dağınık ışık yoğunluğu zaman içinde değişir. Dağılım sinyalleri işlemi dijital autocorrelator yardımıyla

parçacıkların difüzyon katsayılarını verilir, buradan eşdeğer küresel partikül boyutları Stokes-Einstein denklemi kullanılarak hesaplanır. Bu dalgalanmalardan ve dağınık şiddetlerden partiküllerin molekül ağırlıkları da hesaplanabilir.

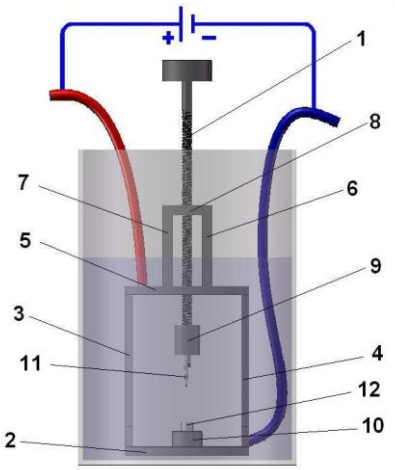
3.MATERYAL VE YÖNTEM

Deneysel olarak yürütülen bu çalışmalarda, gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesinde ark deşarj yöntemi kullanılmıştır. Nanopartikül sentezlenmesinde ark deşarj metotunun tercih edilmesinin sebebi üretim kolaylığı, verimliliği ve üretilebilicek nanopartikül çeşitliliğidir. Bunların dışında sentezleme çalışması ekonomisi ve gerekli materyellerin temin kolaylığı ve temin süresi daha hızlı olması nedeniyle daha çok deneysel veri elde edilebilicek olunması da bu yöntemin bu yöntemin seçim nedenleri olmuştur.

3.1. Materyaller

3.1.1. Ark deşarj ünitesi

Çalışmalarda kullanılan ark deşarj ünitesi paslanmaz çelik malzemesinden imal edilmiştir. Bu ünitede birbirlerine bağlanan bir yapıyla anat ve katot kutubu olarak bilinen iki ayrı kısımdan meydana gelmiştir. Bu ünitenin anot kısmı hareketli olarak, katot kısmı ise sabit olarak tasarlanmıştır. Anot kısmı bu bölümde bulunan elektrotun erime hızına bağlı olarak, katot ve anot arasındaki boşluğun sabit olarak korunması, dolayısıyla oluşucak arkın sürekliliği sağlanması amacıyla hareketli olarak tasarlanmıştır. Anot kutbundaki elektrotun katota yaklaştırılması elle kumanda edilerek sağlanmıştır. Ark dışında elektrik akımının oluşmaması için anot ve katot kısmları birbirinden elektiriksel olarak yalıtılarak ayrılmıştır. Belirtilen ark deşarj ünitesinde elektrotlar dikey konumda bulunmaktadır.



Şekil 3.1. Ark deşarj ünitesinin şematik gösterimi

Ark deşarj ünitesinin şematik olarak gösterimi şekil 3.1. de gösterilmektedir. Şekilde gösterilen düzenekte, 100mm ye 100mm boyutlarında 10mm kalınlığında paslanmaz çelikten

plakanın(2 nolu parça) üzerine 100mm ye 200mm boyutlarında 10mm kalınlığında iki adet platina(3 ve 4 nolu parça) koyulmuştur. 2 ve 4 nolu parçaların üst uçlarına kısa devre olmaması için 2mm yalıtım malzemesi koyulmuştur ve üstüne 100mm ye 50mm boyutlarında ve 10mm kalınlığında plaka(5 nolu parça) monte edilmiştir. Bu plakalarabda 50mm genişliğinde 100mm uzunluğunda ve 10mm kalınlığında 2 platina(7 ve 6 nolu parça) daha bağlanıp, üstüne 50 mm ye 50mm lik 10mm kalınlığında son bir plaka(8 nolu parça) bağlanmıştır. 8 ve 5 nolu plakalara 8mm çapında diş açılmıştır ve içerisine 500 mm uzunluğunda 6 mm çapında bir tij(1 nolu parça) takılmıştır. Vidanın uç kısmında deneyde anot uç bağlanacak olan ve ucu 7 mm çapında ve 10 mm derinliğinde delik açılmış, ayrıca elektrotu vida ile sıkıştırılması için yan tarafına bir vida deliği açılmış 26 mm çapında dairesel parça(9 nolu parça) monte edilmiştir. Cihazın 2 nolu plakasının üstüne katot elektrotun bağlanacağı, elektrotu vida ile sıkıştırılması için yan tarafına bir vida deliği açılmış ve üzerine 13 mm çapında 10 mm derinliğinde delik açılmış, 26 mm çapında dairesel aparat(10 nolu parça) monte edilmiştir. Cihaza akımı sağlamak için anot ve katot elektrotun bağlanacağı 9 ve 10 nolu parçalara kablolar bağlanmıştır. Güç kaynağı olarak kaynak makinesi kullanılmıştır. Kaynak makinesinin pozitif ucuna anottan çıkan kablo negatif ucuna katottan çıkan kablo bağlanmıştır.

3.1.2. Kaynak makinası

Deneylerde sentezleme çalışmaları için gerekli olan arkı oluşturmak üzere kaynak makinesinden yararlanılmıştır. Kaynak makinesine ait teknik veriler aşağıda çizelge 3.1.‘ de bulunmaktadır.

Çizelge 3.1. Kaynak makinesi özellikleri

Model No	Özen DC TİG/ARC 300
Çalışma Şebeke Gerilimi	380 V
Mak. Primer Akım	20 A
Mak. Giriş Gücü	13 KVA
Mak. Çıkış Gücü	9,5 KVA
Açık Devre Voltajı	15-70 V
Akım Ayar Sayısı	10-300 A

3.1.3. Sarf malzemeler ve kimyasallar

Yapılan çalışmalarda grafit tozları, grafit ve gümüş çubuklar, cam beher gibi bir takım laboratuar mazemelerinden yararlanılmıştır. Grafit çubuklar ve grafit tozları Morgan Karbon

Grafit Sanayi A.Ş'den temin edilmiş olup, kullanılan grafit çubuklar 11 mm çap değeri ve 200 mm uzunluğa sahiptir. Üreticinin MSG41 kod numarası ile belirtmiş olduğu çubuklardan kullanılmıştır. Grafitlere ait teknik veriler aşağıda çizelge 3.2'da belirtilmiştir. Kullanılan katot elektrotlar grafit çubuklardan işlenerek imal edilmişlerdir. Tablo verileri üreticiden sağlanmıştır.

Çizelge 3.2. Grafit malzemesi özellikleri

ÖZELLİKLER	BİRİM	DEĞER
Hacimsel Yoğunluk	gr/cm³	1,8
Gözeneklilik	%	8
Eğilme Mukavemeti	kg/cm²	500
Basma Mukavemeti	kg/cm²	950
Elektriksel Özdirenci	μΩcm	1200
SHORE Sertliği		50
Isıl İletkenlik	W/mK	116,2
Safsızlık Oranı	%	0,05
Maksimum Tane Boyutu	mm	0,02

Kullanılan gümüş çubuklar 8 mm çapında ve 200 mm uzunluğundadır. Gümüşün kimyasal analiz listesi çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Gümüş malzemesi özellikleri

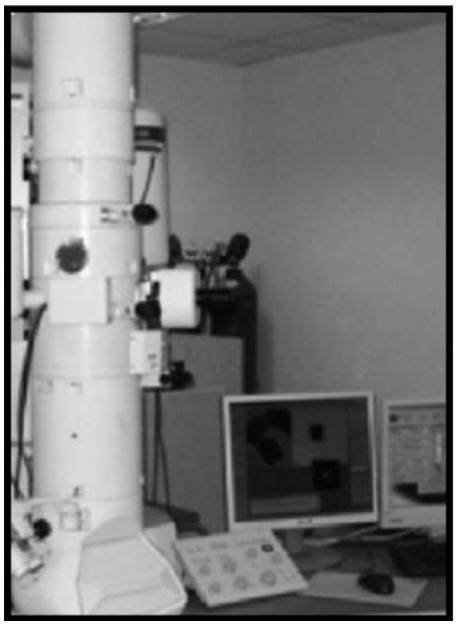
ÖZELLİKLER	BİRİM	DEĞER
Atom Numarası		47
Atom Ağırlığı	gr/mol	107,87
Kaynama Noktası	°C	2212
Erime Noktası	°C	967,93
Yoğunluk	g/cc	10,5
Buharlaşma Isısı	kj/mol	254,1
Kaynaşma Isısı (Füzyon)	kj/mol	11,95
Elektrik Direnci (20°C'de)	nΩ m	15,87
Isıl İletkenlik	W/(m K)	429
Isı Kapasitesi (25°C)	J/(mol K)	25,35
Mohs Sertliği		2,5
Vickers Sertliği	Mpa	251
Brinell Sertliği	Mpa	24,5
Isıl Genleşme (25°C)	μm/(m K)	18,9

Sıvı azot ortamında yapılan çalışmalarda kullanılan sıvı azot Konya Teknokent'den temin edilmiştir.

3.1.4. Analiz ve görüntüleme cihazları

Analiz ve görüntüleme işlemleri için Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi ve Tübitak MAM. Malzeme Laboratuarlarında bulunan cihazlardan yararlanılmıştır.

3.1.4.1. Yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu



Şekil 3.2. Tübtak MAM. HRTEM Mikroskobu

Teknik Özellikleri
Cihaz Model No: JEOL 2100 LaB6 HRTEM
80-200 kV, ayırma gücü: 0,19 nm nokta, 0,14 nm latis, büyütme: 50X-1.500.000X, TEM 20-200 nm spot size, EDS 0.5-25 nm spot size, ±20 ^{o}tilt, X, Y: 2 mm, Z: ±0.1 nm shift
Numune Tutucular
JEOL 21010/21020 Single Tilt Holder
JEOL 31630 Double Tilt Holder
Oxford Instruments 6498 EDS, ATW2 pencere, 30 mm2det. area, ayırım 5.9 keV'de 136 eV, Oxford Link SemiStem
Oxford Inca Suite 4,05 yazılımı

Gatan Model 694 Slow Scan CCD Camera

Gatan Digital Micrograph, Diffpack yazılım

Kristallografi ve difraksiyon patarni için SingleCrystal ve CrystalMaker yazılımları

Cihazın bulunduğu laboratuar: Tübitak MAM

3.1.4.2. X Işınları kırınım cihazı (XRD)



Şekil 3.3. XRD cihazı

200 VAC, 3-phase, 50/60 Hz güç kapasitesinde ve Cu kaynaklı X ışını tüpü ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna (Thermo NESLAB, M100) sahiptir.

Cihazda monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan Grafit Monukromatör kullanılmaktadır.

Maddenin X-ışını kırınım deseni verilerinin Jade 7 yazılımı programında bulunan, PDF kart numaralarına sahip yaklaşık 120.000 civarında madde ile karşılaştırılması sonucu kalitatif mineral analizi yapılabilmektedir

Cihazın marka ve modeli; Rigaku D-Max 2200 PC'dir. Faz geriliminde, artık gerlime analizinde, tekstür analizlerinde kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada yapılan XRD analizleri 9 Eylül üniversitesinde yapılmıştır.

3.1.4.3. UV-VIS-Görünür bölge soğurma spektroskopisi

Teknik Özellikleri

Cihazın modeli ve markası: Ocean Optics HR 4000

0,02 nm optik çözünürlük

Elektronik deklanşör doygunluğu önler

Onboard mikro kontroller

Çoklu ara yüz seçenekleri

Optik tezgah seçenekleri

Cihazın bulunduğu laboratuar: Selçuk Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi



Şekil 3.4. UV-VIS cihazı

3.1.4.4. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Teknik Özellikleri

Cihazın modeli ve markası: Spectrum 100 FTIR Spektrometresi

Ürün numarası: L125000B

Doğru ve tekrarlanabilir ölçümler için özel kaynak tasarımı.

Verimli ve kullanım kolaylığı olan LCD ekran.

Akıllı ve sıfır hizalama, modüller, hızlı, öngörülebilir ve tekrarlanabilir örneklemeler için aksesuarlar.

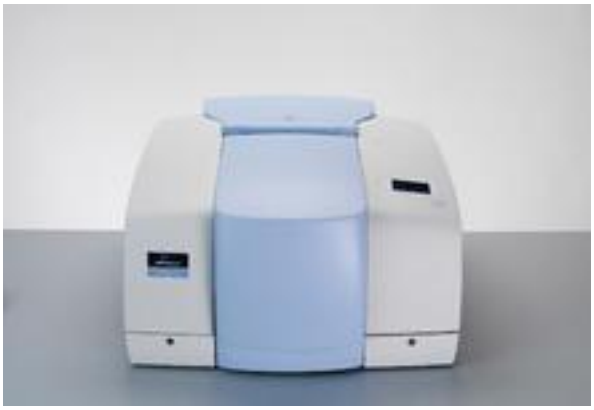
Sezgisel yazılım kolay ve tutarlı çalışma olanağı.

Atmosferik Buhar Karşılaması (AVC).

Mutlak Sanal Aracı (AVI).

Spekturm yazılım.

Cihazın bulunduğu laboratuar: Selçuk Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi.



Şekil 3.5. FTIR cihazı

3.1.4.5. Parçacık boyutu analizi

Teknik Özellikleri

Cihazın modeli ve markası: Brookhaven 90 Plus Nanoparticle Size Analyzer

Hızlı ve doğru partikül boyutu dağılımı.

Multimodal ve unimodal boyuta dağıtım yazılımı.

1 nm- 6mm menzil.

Windows ^{TM} yazılımı

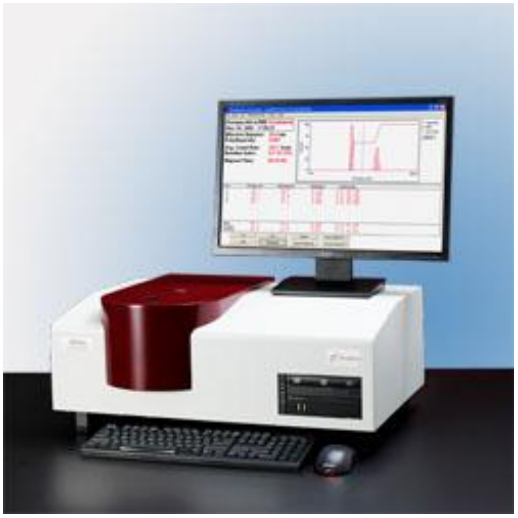
Özelleştirilebilir rapor ve SPC grafikleri.

Yüksek güçte 35mW diyot lazer.

90^{o} ve 15^{o} dinamik ışık saçılımı.

Molekül ağırlığı tayini.

Cihazın bulunduğu laboratuar: Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi



Şekil 3.6. Parçacık boyutu cihazı

3.2. Yöntem

Yapılan deneysel çalışmalarda gümüş nanopartikülleri sentezlemek için ark deşarj metot'u kullanılmıştır. Sentezleme çalışmalarında bu metot'un kullanım amacı, diğer yöntemlere göre daha hızlı ve ekonomik bir şekilde gümüş nanopartikülleri sentezleme olanağı sağlamasıdır. Ark deşarj yöntemi ile yapılan deneysel çalışmalar 4 ana başlık altında toplanmışlardır. Bunlar sırasıyla ön hazırlık çalışmaları, sentezleme, numune hazırlama ve deney sonuçlarının incelenmesidir.

3.2.1. Ön hazırlık çalışmaları

Bu başlık altında toplanan çalışmalar, sentezleme çalışmaları gerçekleştirilebilmesi için gerekli ön hazırlık çalışmalarını içermektedir. Ön hazırlık çalışmalarının ilk etabını kullanılacak malzemelerin temizlenmesi oluşturmaktadır. Üretilecek olan nanopartiküllerin dışarıdan istenmeyen malzemelerin katılması ile kirlenerek sonuçları etkilememesi için kullanılan malzemelerin temizliğine dikkat edilmesi oldukça önemlidir, bu nedenle deneylerde oldukça titiz çalışılmıştır. Kullanılacak malzemelerin temizliğinin sağlanmasından sonra yapılan ikinci aşama elektrotların hazırlanmasıdır. Elektrotlar materyaller bölümünde belirtilen grafit ve gümüş çubuk malzemelerden torna, eğe, zımpara, matkap gibi aletlerle işlenerek elde edilmiştir. Elektrotlar deneylerde belirtilen ölçülerde hazırlanmış ve sentezlenmeye çalışılan nanopartikül türüne uygun tozlarla doldurulmuştur. Katalizör kullanılan deneylerde anot çubukların içerisine grafit tozuyla birlikte %2 Yttrium ve %3 Ferrosin doldurulmuştur. Gümüş çubukların içerisine grafit tozu doldurularak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin, gümüş çubukların içerisine doldurulan grafit tozlarından

sentezlenecek karbon nanopartiküllerle ortak bir yapı oluşturması beklenmiştir. Gümüş çubuklar içerisine doldurulan grafit tozlarından oluşacak karbon nanopartiküller ile ark esnasında oluşacak gümüş nanopartiküllerin bir araya gelerek ortak bir yapı oluşmasının hedeflendiği bu çalışmalarda katalizör olarak literatürden alınan bilgiler doğrultusunda %2 Yttrium ve %3 Ferrosin belirlenmiştir.

Deneylerde anot uç olarak sentezlenecek ana malzeme olan gümüş kullanılmıştır. Katalizör kullanılan deneylerde gümüş anot kutbuna bağlanacak elektrot merkezine elektrot boyunca uzanan delik delinmiştir. Anot elektrotunda bulunan bu deliğe belirlenen katalizör malzemeleri toz halinde, belirlenen oranlarda doldurularak sıkıştırılmıştır. Anot kutbundan bulunan bu elektrotun özelliği ise kalem ucu şeklinde konikliğe sahip olmasıdır. Anot elektrotuna verilen koniklik ile ark sırasında oluşan hava kabarcıklarının belirli bir yönelim verilerek arkı etkilemeden reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Katot uç olarak grafit çubuklar kullanılmıştır. Katot uç olarak grafit çubuk kullanılmasının nedeni, ark esnasında oluşabilecek anot ve katot uçların birbirlerine yapışmasını önlemektir. Katot elektrotu silindirik yapıda üretilmiştir. Kullanılan katot elektrotlarının çap değerleri 11 mmdir. Katot elektrotları içerisine herhangi bir katalizör malzeme katılmadığından dolayı deliksiz olarak imal edilmişlerdir.

Elektrotların doldurulması işlemleri pipetler ile sağlanmış olup, doldurulan malzemenin sıkıştırılarak boşluk bırakmaması için ince delik çapına uygun sıkıştırma çubukları kullanılmıştır. Sıkıştırılan malzemelerin deliklerden dökülmemesi için deney teçhizatında anot elektrotlar alt bölüme, katot elektrotlar ise üst bölüme yerleştirilmiştir.

Deneylerden önce elektrotların boş ve dolu ağırlıkları ölçülüp, delik çapı, uzunluk gibi diğer verileri ile birlikte kaydedilmişlerdir.

Hazırlanan elektrotlar ark deşarj ünitesinde gerekli yerlere bağlanmıştır. Ark deşarj ünitesi elektrik bağlantıları yapıldıktan sonra cam beher içerisine yerleştirilmiştir. Ark deşarj ünitesinin deney sırasında sabit konumda kalması, titreşimler ve beher içerisinde konum değişikliği oluşturarak deney sırasında arkın stabilitesinin bozulmaması için beher içerisinde düzgün olarak yerleştirilmesine dikkat edilmiştir.

Cam beher deney türüne göre de-iyonize su veya sıvı azot ile doldurulmuştur.

3.2.2. Sentezleme çalışmaları

Ön hazırlık çalışmalarının tamamlanmasının ardından kaynak makinesi ark deşarj ünitesine gerekli bağlantıları sağlanıp, uygun akım değerine ayarlanarak sentezleme için gerekli ark oluşturulmuştur. Elektrotların ark sırasında durumları gözlemlenmiştir, arkın

stabilitesinin korunması için gerilim değerleri belirli aralık içerisinde tutulmaya çalışılmış, gerilim artışı olduğunda anot ve katot elektrotları elle çevrilerek birbirlerine yaklaştırılmıştır. Deney sırasında geçen süre ölçülüp not edilmiştir.

Sıvı azot içerisinde yapılan deneylerde sıvı azotun beher ile ısıl dengeye gelmesi için ark oluşturulmadan önce bir süre beklenmiştir. Beher içerisinde bulunan sıvı azotun ark sırasında açık atmosfer koşullarında bulunması nedeni ile eksildiği görülmüştür. Arkın stabilitesinin korunması için eksilen azot miktarı kadar sıvı azot ilave edilerek tamamlanmıştır.

Anot elektrotun eriyerek azalmasıyla ark işlemine son verilmiştir. Sentezleme işleminin son aşamasında ark deşarj ünitesi bulunduğu sıvı ortamdan çıkarılarak elektrotlar düzenekten ayrılmıştır. Kuruması için bekletilen elektrotların kurumasından sonra elektrotların son ağırlıkları ölçülmüştür.

Çalışmanın tamamı sıvı ortam içerisinde, yapılacak çalışmaya göre de-iyonize su veya sıvı azot içerisinde açık atmosfer koşullarında yapılmıştır. Sıvı ortam burada ark ortamını oluşturup aynı zamanda gerekli soğumayı sağlamıştır. Taşıyıcı kap olarak ise cam beher kullanılmıştır. Burada cam beherin kullanılma amacı ise oluşan arkın ve ürünlerin ark deşarj esnasında gözlemlenebilmesi, oluşabilecek olumsuz etkilerin reaksiyon sırasında belirlenerek müdahalede bulunulabilmesidir.

3.2.3. Numune hazırlama çalışmaları

Numune hazırlama çalışmaları, ark deşarj sonu sentezleme ürünlerinin deney düzeneğinden alınarak gerekli analizlerin yapılmasına kadar yapılan işlemleri kapsamaktadır. Ark deşarj sonucu oluşan partiküller yapısal özelliklerine göre sıvının üst kısmında, katot üstü çökeltisinde ve kabın alt kısmında toplanmaktadır. Ortamda dağınık halde bulunan bu nanopartiküllerin eksiksiz bir şekilde alınabilmesi en az sentezlenmesi kadar deney sonuçlarının sağlıklı bir biçimde değerlendirilebilmesi için önemli olmaktadır. Yararlanılan ark deşarj yönteminin dezavantajlarından biri bu noktada ortaya çıkmaktadır. Ark deşarj yöntemiyle yapılan sentezleme çalışmalarında sentezlenen ürünleri istenilen bölgede değil, herhangi bir yerde oluşabilmektedir. De-iyonize su içerisinde yapılan deneyler sonucu oluşan numuneler öncelikle sıvının üst kısmından cam pipetler ve cam plakalar yardımıyla küçük beherlere alınmıştır. Katot üstü çökeltisi katot üzerinden alınıp, kabın alt kısmında bulunan partiküller de yine pipet ve cam plakalar yardımıyla toplanmıştır. Alınan numuneler TEM görüntüleri alınabilmesi için de-iyonize su ile birlikte deney tüplerine alınmıştır. Numunelerin hazırlanmasında istenmeyen diğer çökeltilerin ve amorf yapıların uzaklaştırılabilmesi için

herhangi bir kimyasal saflaştırma işleminden yararlanılmamıştır. Sıvı azot ortamında yapılan deneylerde numune alma işlemleri için öncelikle beherin içerisindeki sıvı azotun tamamen buharlaşması beklenmiştir. Daha sonra kapta bulunan sentez ürünleri toplanıp gerekli numuneler hazırlanmıştır.

3.2.4. Değerlendirme çalışmaları

Değerlendirme çalışmaları için gerekli numunelerin TEM, XRD, FTIR, UV-VIS ve parçacık boyutu analizlerinin alınması için hizmet alımı yapılmıştır. TEM analiziyle sentezlenen malzemenin geometrik şekilleri, görüntülerdeki partiküllerin boyutları incelenmesi amaçlanmıştır. TEM incelemelerinin ardından XRD analizi yapılarak, sentezlenen partiküllerin içinde hangi element ve bileşikler olduğu saptanmıştır. Yapılan FTIR ve UV-VIS analizlerinde de sentezlenen nanopartiküllerin ışığa verdiği tepkiler saptanmıştır. Son olarak da parçacık boyutu analizi yapılarak sentezlenen nanopartiküllerin ortalama boyutları saptanmıştır.

Bazı deneyler sırasında karşılaşılan elektrotların yapışması, elektrotta açılan deliklere doldurulan malzemenin ark oluşumundan önce boşalması, sıvı azot ortamında yapılan deneylerde mekanizmanın donarak elektrot mesafesinin korunamaması gibi olumsuzluklar nedeni ile bu deneyler iptal edilerek değerlendirmeye alınmamıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Yapılan deney sonuçları genel olarak de-iyonize su içerisinde yapılan deneyler ve sıvı azot içerisinde yapılan deneyler olmak üzere iki ana başlık altında incelenmiştir.

4.1. De-iyonize Su Ortamında Yapılan Deneyler

Bu başlık altında toplanan çalışmalarda de-iyonize su içerinde katalizör kullanılan ve katalizör kullanılmadan yapılan sentezleme çalışmalarını içermektedir. Daha sonra de-iyonize su ortamında yapılan bu deneyler kendi aralarında da grafit tozu ile birlikte katalizörlü ve yalnızca gümüş anot çubuk kullanılarak yapılan deneyler olarak gruplandırılmıştır.

4.1.1. De-iyonize su içerisinde gümüş anot kullanılarak yapılan deneyler

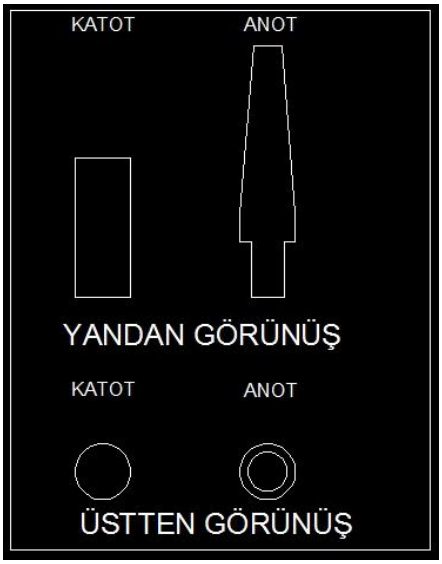
Çizelge 4.1.' da yapılan deney ile ilgili parametreler belirtilmiştir. Bu grup çalışmalarında anot uç olarak gümüş, katot uç olarak grafit kullanılmıştır. De- iyonize su içerisinde yapılan bu çalışmalarda, saf gümüş nanopartikül ya da gümüş oksit nanopartikül elde edilmesi amaçlanmıştır. Deney grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılacağından dolayı anot uça herhangi bir delik açılmamıştır ve yalnızca konik şekle getirilmiştir. Deneyde oluşan arklar sırasında anot uç ile katot uçun birbirlerine kaynamasını engellemek amacı ile katot uç olarak grafit kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sabit gerilim değerinde çalışılmış, ark stabilitesinin korunması operatör tarafından elle dikkatli bir şekilde kumanda edilmiştir. Deneylerde akım, literatür verilerde en uygun sonuç alınan 50 amper(A) değerinde tutulmuştur.

Çizelge 4.1. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deney Verileri

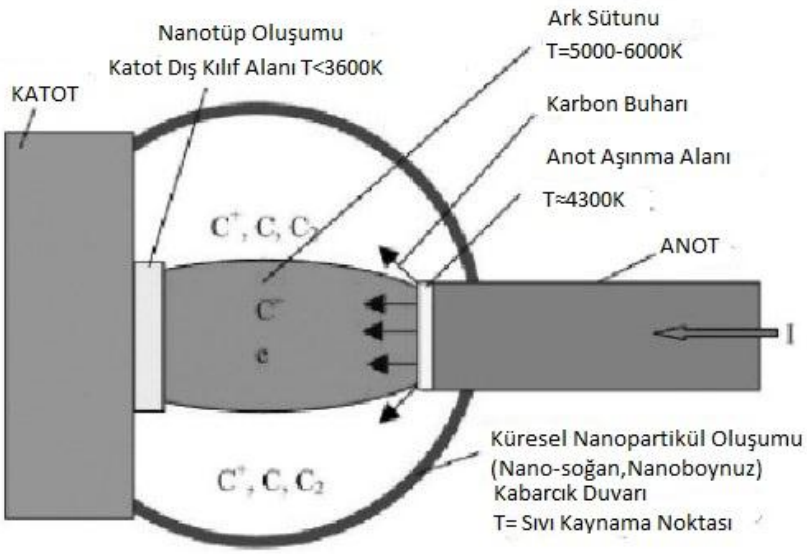
Deney Öncesi			
Anot Uzunluğu	**Katot Uzunluğu**	**Anot Ağırlığı(boş)**	**Katot Ağırlığı**
56mm	**30mm**	**24,9099gr**	**2,5973gr**
Deney Süresi	**Deney Sonu**		
10,3 dakika	**Anot Ağırlığı**	**Katot Ağırlığı**	
	24,0021gr	**2,6023gr**	

Bu çalışmalarda ark stabilitesinin elektrotlar arası mesafeden etkilenebileceği gibi elektrot malzemeleri olan grafit ve gümüş çubuklardan da etkilenebileceği görülmüştür. İçerisinde büyük boşluklar olan grafit çubuklarla yapılan ark deşarj sırasında yüksek akım

benzeri davranışların ortaya çıktığı, elektrotların büyük parçacıklar halinde koparak arkı bozduğu gözlemlenmiştir.

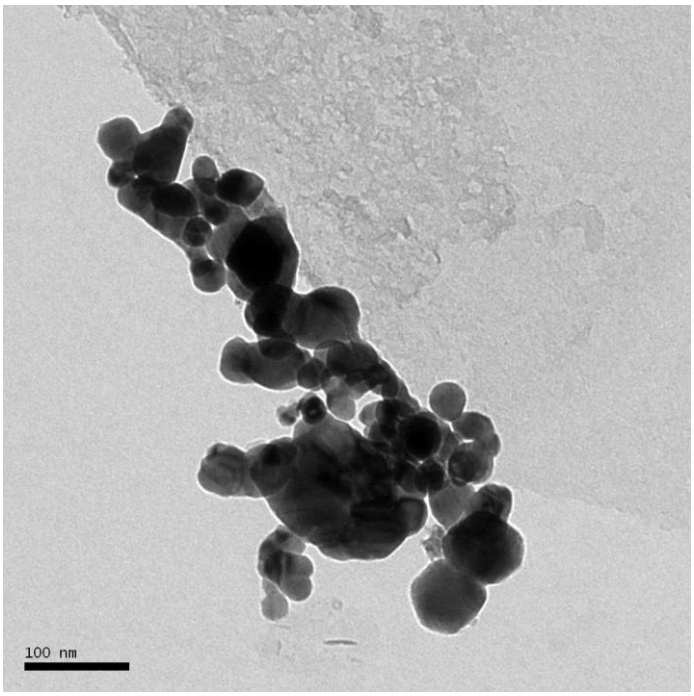


Şekil 4.1. Anot ve Katot Uçlarının Şematik Gösterimi



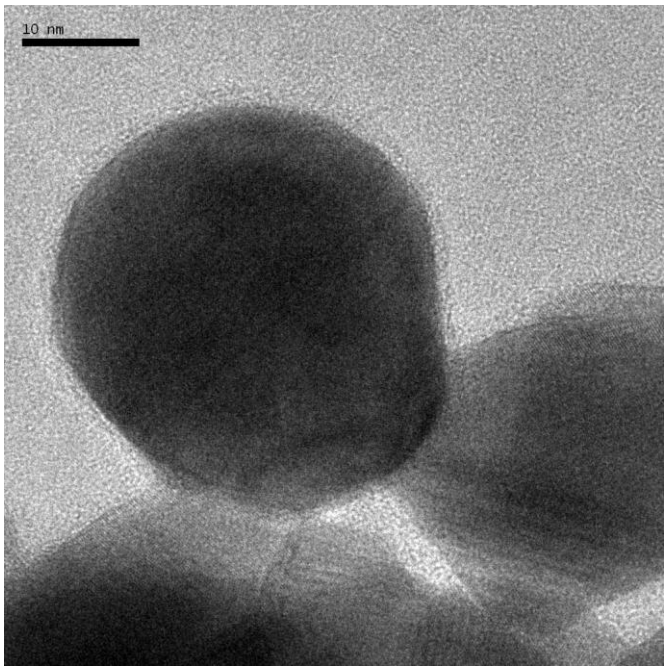
Şekil 4.2. Sıvı İçerisinde Ark Deşarjın Fiziksel Şematiği (Jia ve Ark. 2006)

Ark sırasında oluşan ark bölgesi görüntülenmiştir. Jia ve arkadaşlarının (2006) çalışmalarında belirttikleri sıvı içerisinde ark deşarjın fiziksel şematiğine benzer yapının oluşumu gözlemlenmiştir.



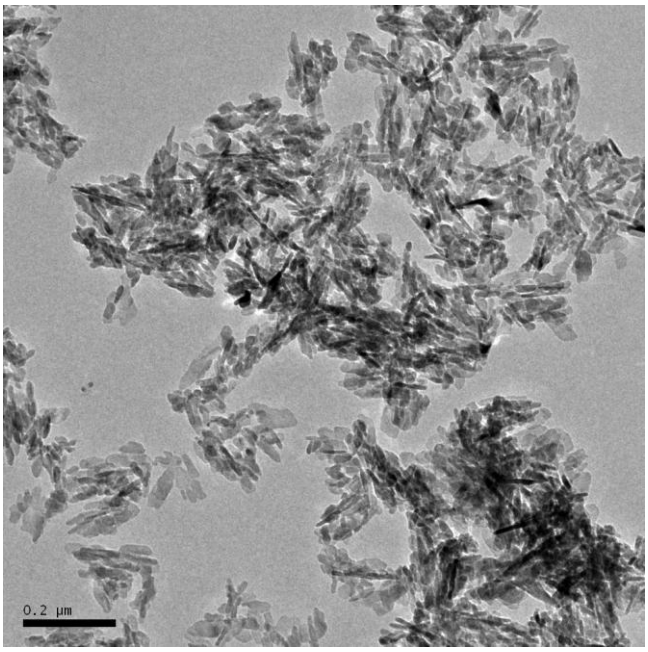
Şekil 4.3. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.3.'de de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınmış bir TEM analizi bulunmaktadır. Şekil ile belirtilen numunede, birbirleriyle birleşmiş olarak bulunan farklı boyutlarda yuvarlak gümüş nanopartiküller görülmektedir.

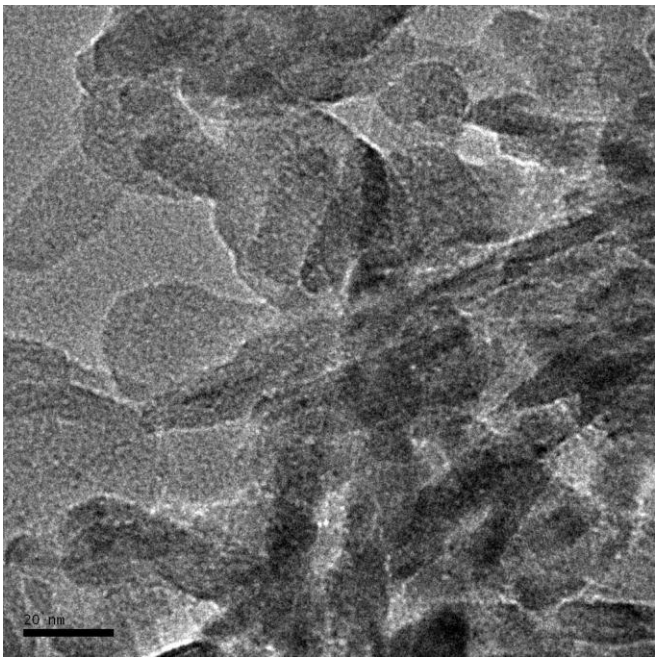


Şekil 4.4. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.4'de Şekil 4.3'de gösterilen kısmın yüksek büyüme oranı ile incelenmesi bulunmaktadır. TEM görüntüsünde yaklaşık 35 nm çapında nanopartikül açıkça görülmektedir.



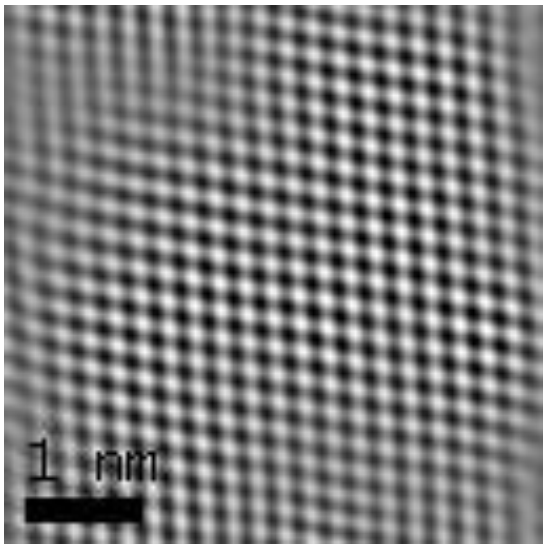
Şekil 4.5. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü



Şekil 4.6. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.5’de de-iyonize su içerisinde grafit tozu katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan başka bir TEM görüntüsüdür. Şekilde de görüldüğü gibi çubuk şeklinde yapılan dağınık bir biçimde görülmektedir. Şekil 4.6’de de Şekil 4.5’de ki bir kısma yüksek büyüme oranı ile incelenmiştir. Burada 10-15 nm kalınlığında ve değişik uzunluklarda nano çubuklar görünmektedir.

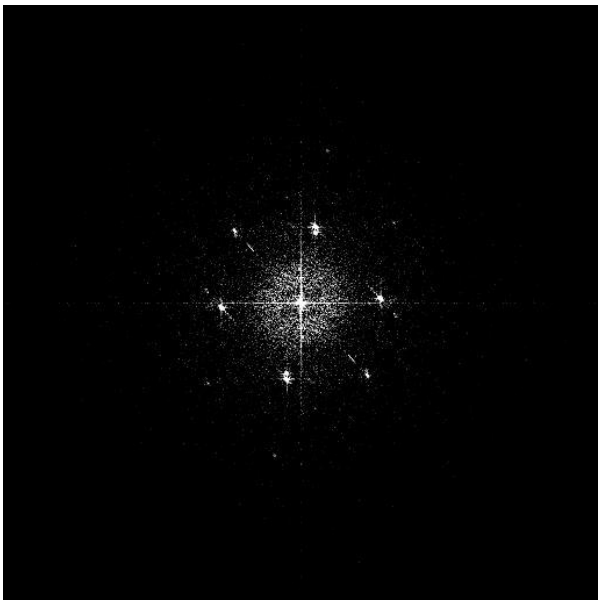
TEM görüntülerinde anlaşılmıştır ki de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküller küresel formda ve çubuk formunda olmak üzere iki ayrı formda oluşmuştur.



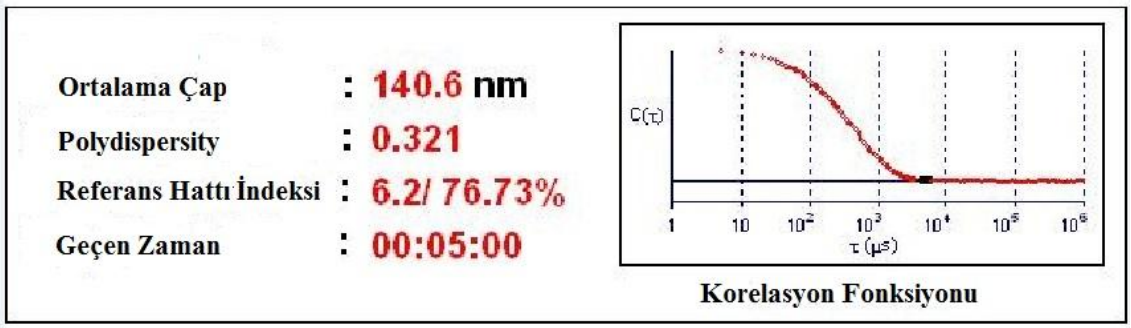
Şekil 4.7. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.7’da Şekil 4.4’de 35 nm boyutunda görülen nanopartikülün yüksek büyüme oranı ile elde edilmiş tane yapısı görülmektedir. Yapılan ölçümler sonrasında taneler arasındaki mesafenin 0,22nm civarında olduğu görülmüştür.

Şekil 4.8’da de-iyonize su içerisinde grafit tozu katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan FFT görüntüsü bulunmaktadır.

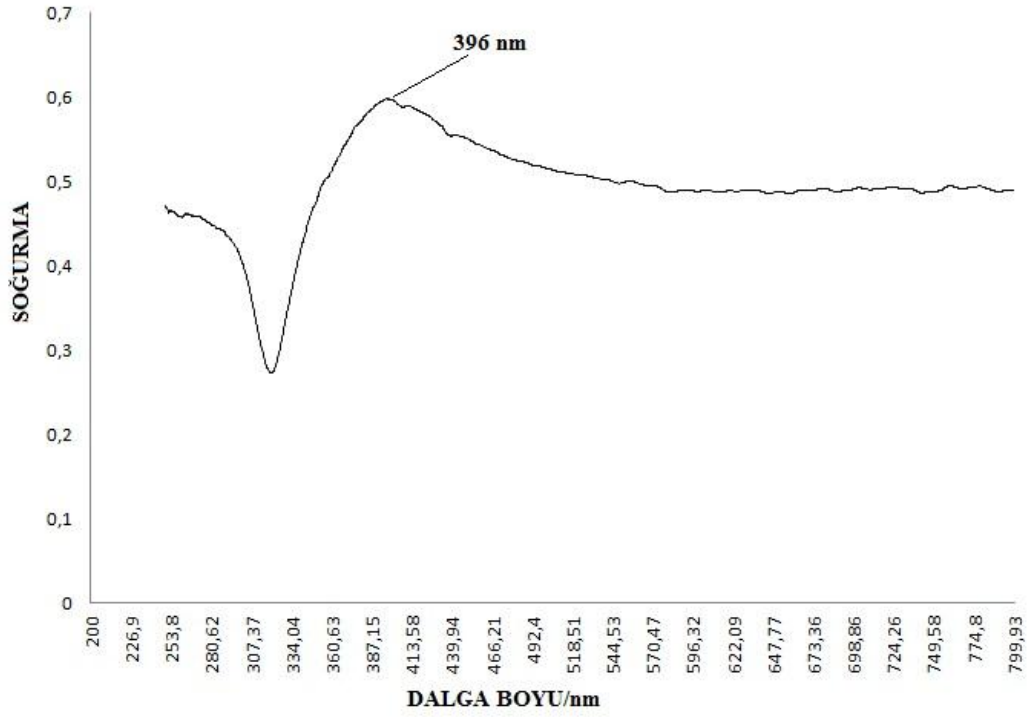


Şekil 4.8. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin FFT görüntüsü



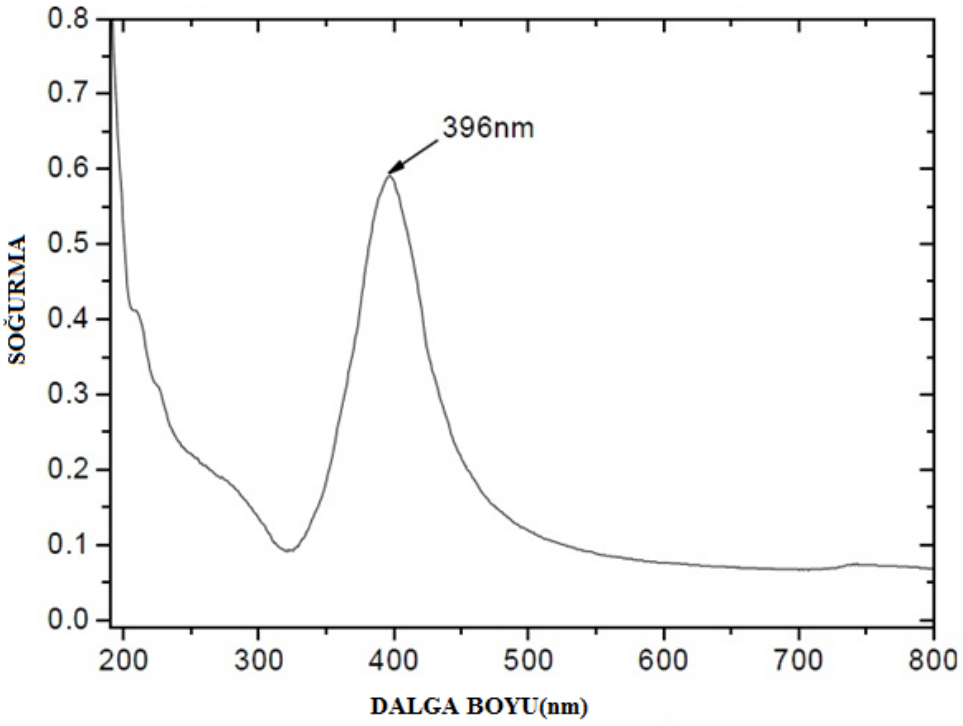
Şekil 4.9. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartiküllerin Parçacık Boyutu Analizi

Şekil 4.9'de de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin parçacık boyutu analizi gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi numune içerisinde bulunan nanopartiküllerin ortalama boyutu 140,6 nmdir. TEM görüntülerinden alınan boyutlar ile parçacık boyut analizinden alınan sonuç karşılaştırıldığında, parçacık boyutunda çıkan sonuçların daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni numunelerdeki parçacıkların birbirleriyle birleşmiş bir şekilde bulunduğundan kaynaklandığı ve partiküllerin tam ayrılmadığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Birbirlerine birleşmiş bir şekilde bulunan partiküllerin parçacık analizi sonucunda ortalama boyutun daha büyük bir değerde çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir.

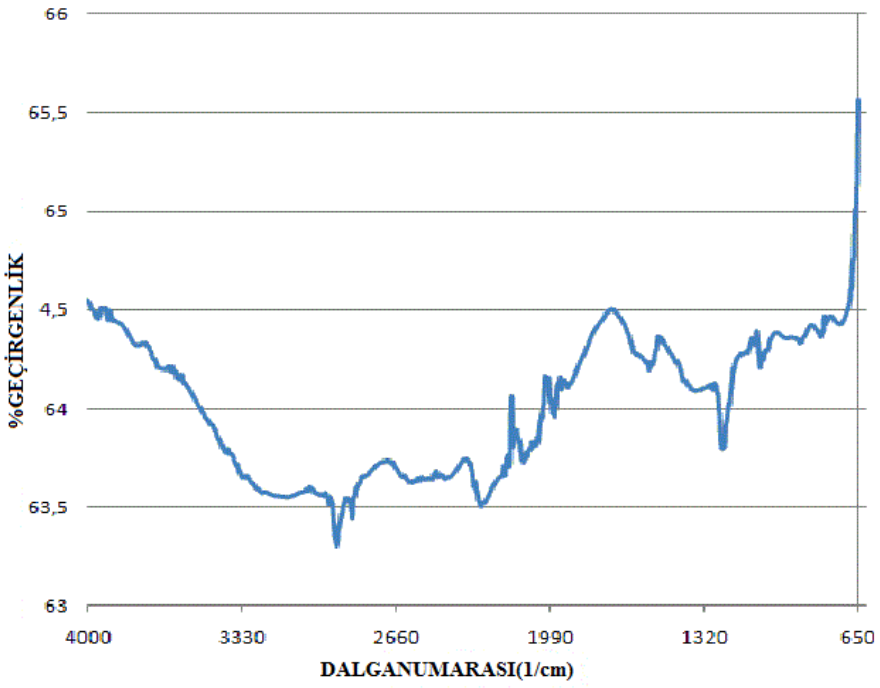


Şekil 4.10. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartiküllerin UV-VIS Analizi

Şekil 4.10'de de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin UV-VIS analizi verilmiştir. UV-VIS analizinden alınan sonuçlara göre numunenin maksimum soğurmaya 396 dalgaboyu/nmde ulaşmıştır. Bu bölge mor renge hitap etmektedir. D.C. Tien ve arkadaşlarının (2008) ve David D. Evanoff Jr. ve George Chumanov'un (2005) yaptığı çalışmalar da UV-VIS analizinde çıkan bu sonucu desteklemektedir. Yapılan UV-VIS analizlerinde çözelti konsantrasyonu belirli bir oranda ayarlanmamıştır. Bunun nedeni UV-VIS analizinin yapılmasındaki amacın, elde edilen gümüş nanopartiküllerin hangi dalga boyunda pik verdiğini saptanmak istenmesidir.



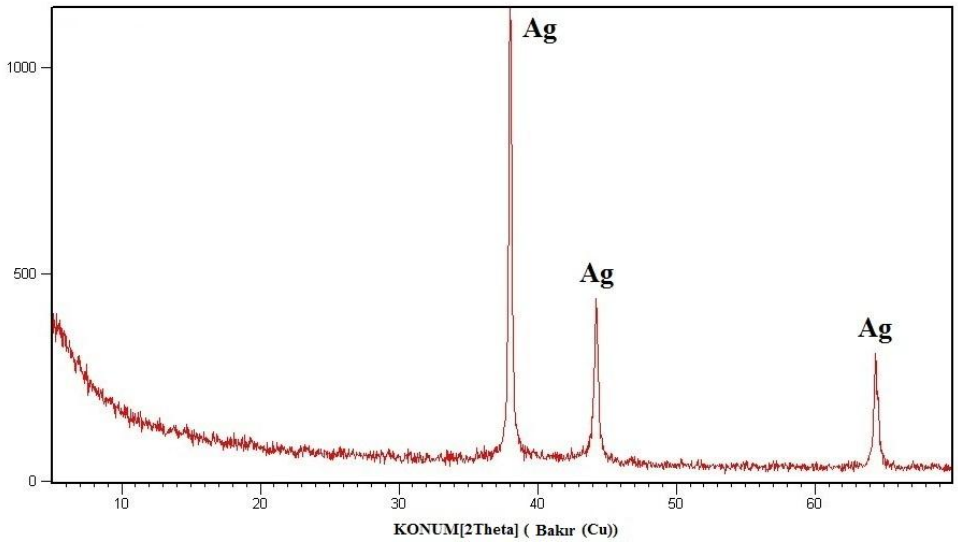
- **Şekil 4.11.** D.C. Tien ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadan alınan ortalama 20-30 nm çapındaki gümüş nanopartüküllerin UV-VIS sonuçları (D.C. Tien ve ark. 2008)



Şekil 4.11. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartiküllerin FTIR Analizi

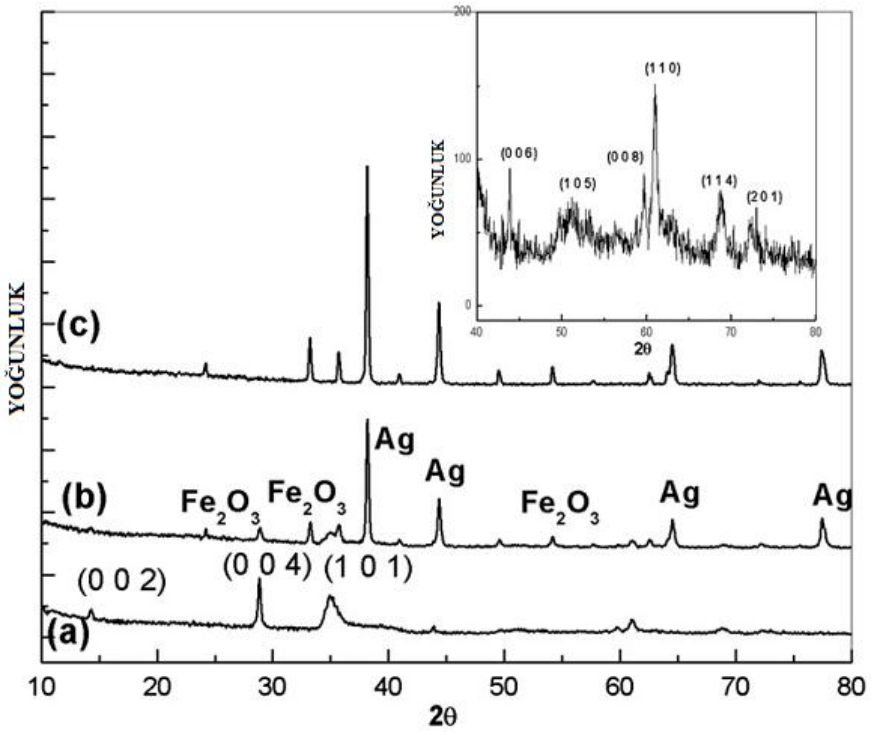
Şekil 4.11'da de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin FTIR analiz tablosu verilmiştir. Fonksiyonel grup bölgesi

incelendiğinde minimum geçirgenliğe 2914 cm^{-1} dalga boyunda ulaşıldığı görülmektedir. Fonksiyonel grup içerisinde maksimum geçirgenlik gösterdiği dalga boyu ise 1718 cm^{-1} dir.



Şekil 4.12. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartiküllerin XRD Analizi

Şekil 4.12'de de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin XRD analiz tablosu verilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde gümüş iyonlarına ait pikler görülmüştür ve buradan yola çıkarak sentezlenen nanopartiküllerin gümüş nanopartikül olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.13'de verilen Y.L.N. Murtly ve ark.'larının (2010) yaptığı çalışmadaki XRD analizine benzer bir sonuç ortaya çıkmıştır ve gümüş iyonlarının pikleri açıkça gözükmektedir. Y.L.N. Murtly ve arkadaşlarının (2010) yaptığı bu çalışmaya bakıldığında de-iyonize su içerisinde katalizör kullanılmadan yapılan bu deneyde oluşan gümüş nanopartiküllerin XRD analizi 700°C'de sentezlenmiş nano gümüş ve ferrit kompozitine ait XRD analiziyle örtüştüğü gözlenmektedir.



Şekil 4.13. (a) 400 °C'de sentezlenmiş nano gümüş ferrit kompozitinin XRD analizi, (b) 700 °C' de sentezlenmiş nano gümüş ferrit kompozitinin XRD analizi, (c) 900 °C' de sentezlemiş nano gümüş ferrit kompozitinin XRD analizidir (Y.L.N. Murthy ve ark. 2010)

4.1.2. De-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deneyler

Çizelge 4.2'de yapılan deney ile ilgili parametreler belirtilmiştir. Bu grup çalışmalarında anot uç olarak gümüş, katot uç olarak grafit kullanılmıştır. Bu deney grubunda gümüş çubuklar içerisine, grafit tozlarıyla birlikte ferrosin ve yttrium katılmıştır. Grafit tozlarının eklenmesindeki amaç, ark deşarj sonrasında oluşacak gümüş nanopartüküllerde, gümüş çubukların içerisine doldurulan grafit tozlarından oluşacak karbon nanopartiküllerin ortak bir yapıda sentezlenmesini sağlamaktır. Grafit tozları içerisine ferrosin ve yttrium elementleri de oluşacak nanopartiküllerin geometrik form ve yapılarında üniform bir yapı elde etmek için katılmıştır. Deney grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılacağından dolayı anot uç ark deşarj ünitesinin alt bölümüne bağlanmaya uygun bir şekilde imal edilmiştir. Anot uç'a 4 mm çapında 20 mm derinliğinde delik açılmıştır. Katalizör olarak grafit toz içerisine %3 ferrosin ve %2 oranında yttrium malzemesi doldurulmuştur. Doldurma işlemi sırasında içeride hava boşluğu kalmaması için delik çapına uygun ince bir aparat yardımıyla sıkıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde delik içerisine doldurulan tozlar arasında oluşabilecek hava boşluğu minimum düzeyde tutularak giderilmeye çalışılmıştır.

Çizelge4.2. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deney

	Deney Öncesi	Deney Sonrası
Anot Uzunluğu	**50mm**	------
Anot Delik Çapı	**4mm**	------
Anot Delik Uzunluğu	**20mm**	------
Katot Uzunluğu	**20mm**	------
Anot Ağırlığı	**20,86gr(boş)**	**20,03gr**
	21,035gr(dolu)	
Katot Ağırlığı	**3,33gr**	**3,36gr**
Grafit Tozu ve Katalizör Oranları		
Grafit(%95)	**166,25mg**	
Ferrosin(%3)	**5,25mg**	
Yttrium(%2)	**3,5mg**	
Deney Süresi		
5 Dakika		

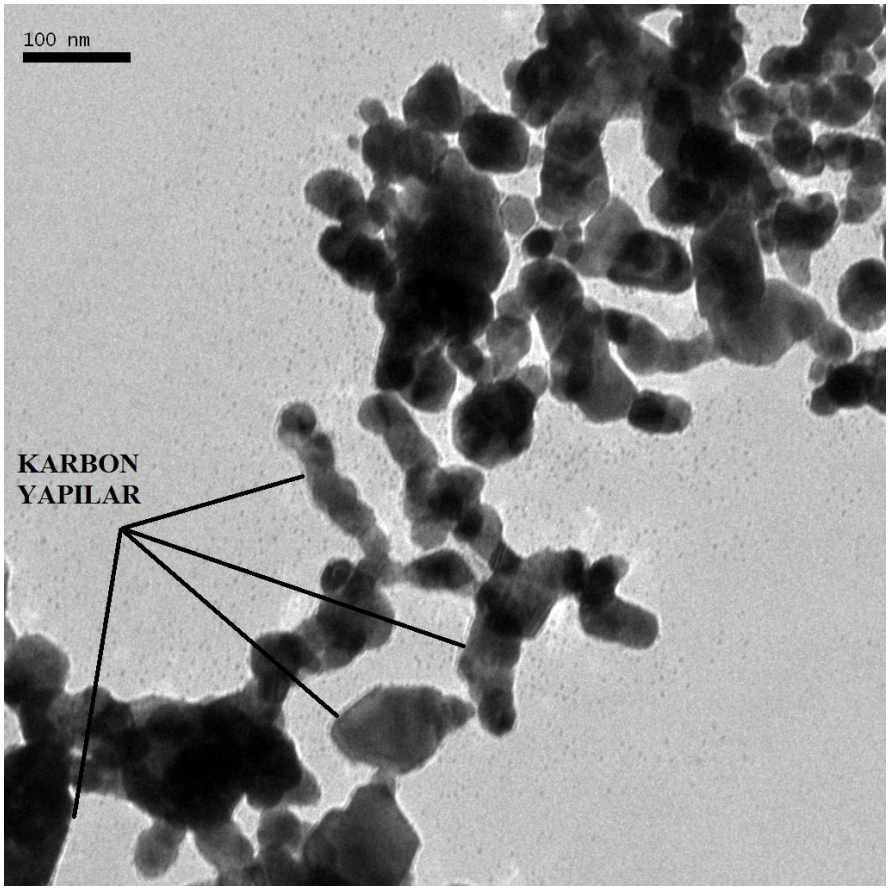
Deneyde oluşan arklar sırasında anot uç ile katot uçun birbirlerine kaynamasını engellemek amacı ile katot uç olarak grafit uç kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sabit gerilim değerinde çalışılmış, ark stabilitesinin korunması operatör tarafından elle dikkatli bir şekilde kumanda edilmiştir. Deneylerde akım literatür verilerde en uygun sonuç alınan 50 amper(A) değerinde tutulmuştur.

Bu çalışmada da ark sırasında oluşan ark bölgesi görüntülenmiştir. Jia ve arkadaşlarının (2006) çalışmalarında belirttikleri sıvı içerisinde ark deşarjın fiziksel şematiğine benzer yapının oluşumu gözlemlenmiştir.



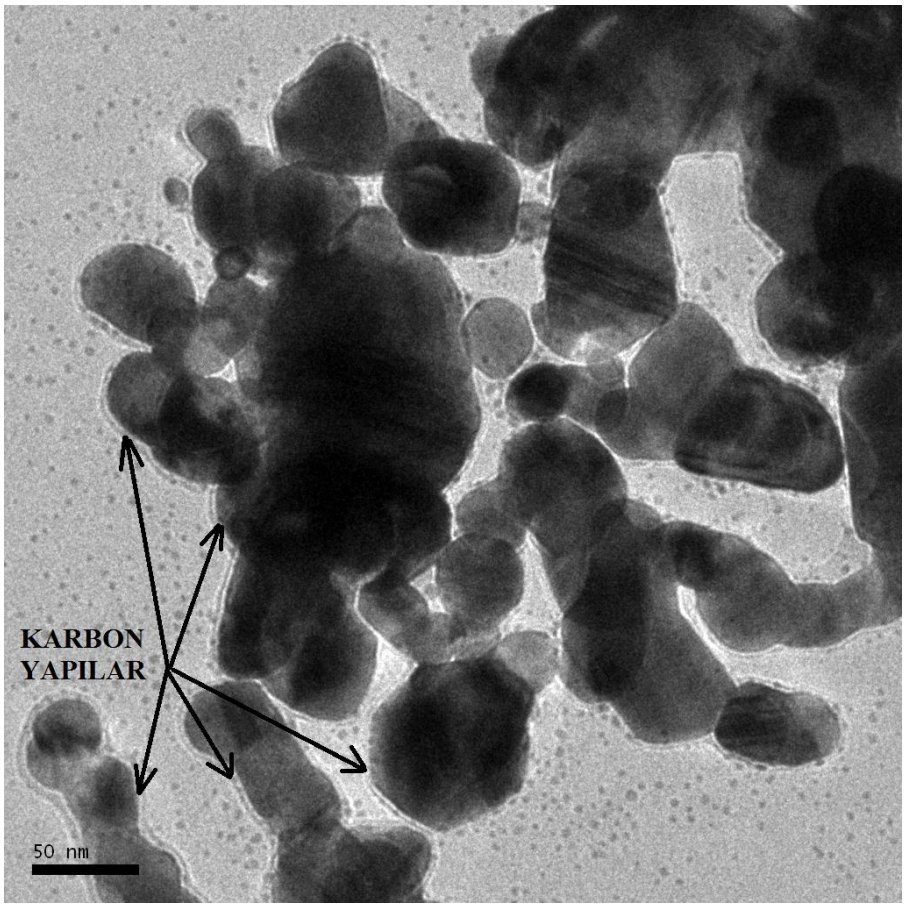
Şekil 4.14. Anot ve Katot Uçlarının Şematik Gösterimi

Şekil 4.14'da anot ve katot uçları şematik olarak gösterilmiştir. Çalışmanın bu kısmında grafit tozu ve katalizör kullanılacağından dolayı şekilde de görüldüğü gibi anot ve katot uçlar katalizör kullanılmadan yapılan deneylerin aksine, ark deşarj ünitesinde anot uç aşağı bölüme, katot uç üst bölüme bağlanacağından dolayı bu şekilde imal edilmiştir.



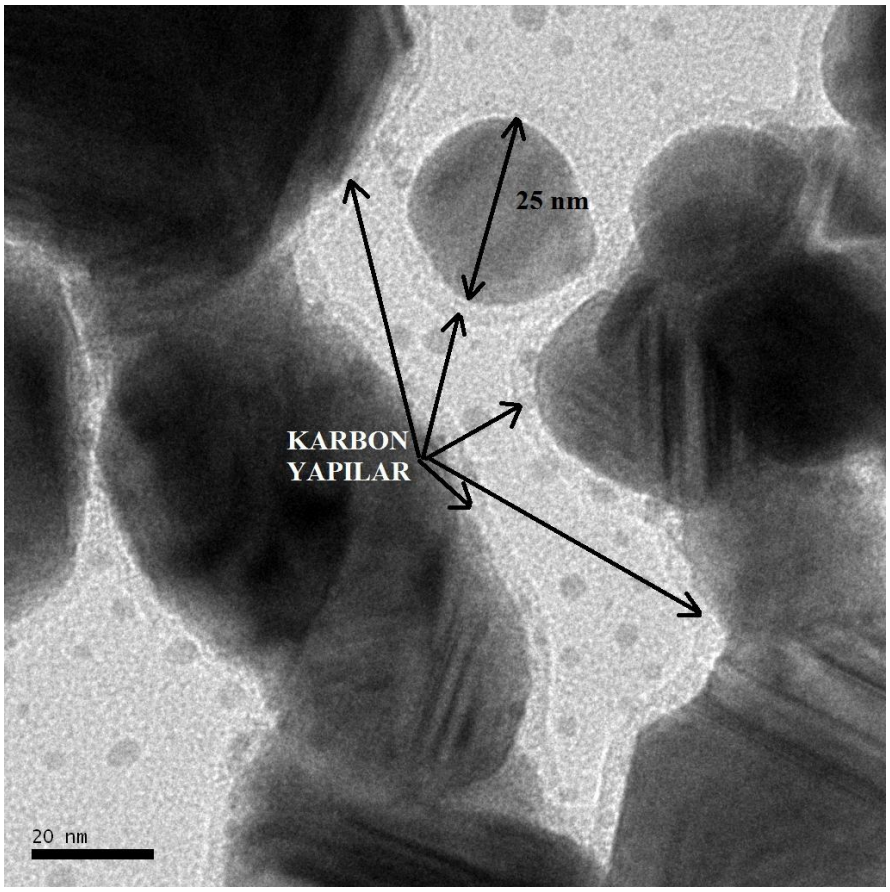
Şekil 4.15. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.15'de de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deneylerden alınan numunelerin TEM görüntüsü verilmiştir. TEM görüntülerinde yapılan incelemelerde görülmüştür ki ortalama boyutları 25-150 nm aralığında değişen nanopartiküller birbirlerine birleşmiş ve dağınık bir şekildedir. Yapılan incelemelerde boyutları 25-150 nm arasında değişen nanopartiküllerin etrafında boyutları 2-10 nm aralığında olan çok daha küçük nanopartiküllerin dağıldığı gözlemlenmiştir. Oluşan bu daha küçük yapıdaki gümüş nanopartiküllerin kullanılan katalizörlerin etkisiyle oluştuğu anlaşılmıştır.



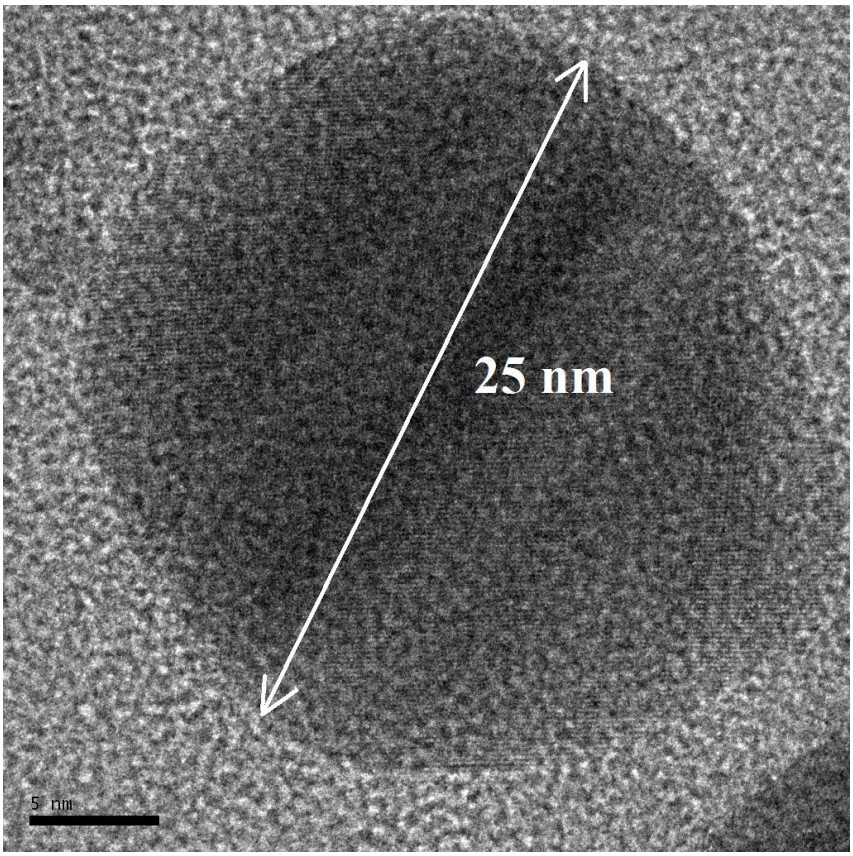
Şekil 4.16. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekilde 4.16'de gösterilen TEM görüntüsün şekil 4.15'de gösterilen TEM görüntüsünün bir bölümüne daha yüksek büyüme oranı ile elde edilen bir görüntüsüdür. Bu görüntüde de aglomera olmuş değişik geometrik şekillerde bulunan nanopartiküller ve etraflarında dağınık bir şekilde bulunan çok daha küçük büyüklüklerdeki nanopartiküller görülmektedir. Bu TEM analizinden de anlaşıldığı üzere bu deneyde kullanılan katalizörler sayesinde daha küçük yapıda gümüş nanopartikül elde edilmiştir. Oluşan nanopartiküllerin geometrik yapılarının birbirlerine benzemesi de deneyde kullanılan katalizörlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



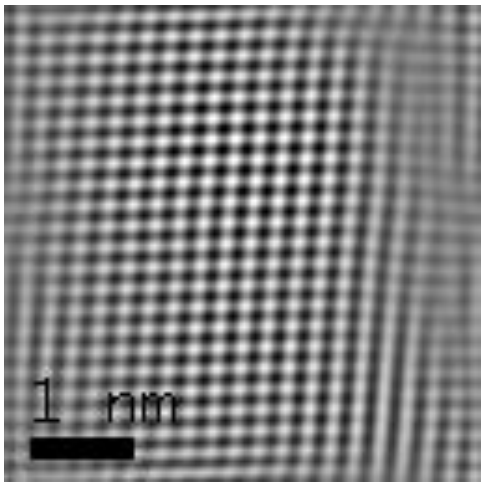
Şekil 4.17. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.17'de aglomera olmuş nanopartiküllerin yanı sıra 25 nm büyüklüğünde bulunan ve dairesel bir görünümü olan gümüş nanopartikül görülmektedir. Bu analizde de etrafa dağınık bir biçimde bulunan ve birbirlerinden ayrı olarak duran, büyüklükleri 2-5 nm arasında değişen nanopartiküller görülmektedir. Ayrıca oluşan nanopartiküller film şeklinde karbon bir yapıyla kaplandığı anlaşılmıştır. Bu görüntülerden yola çıkarak gümüş çubukların içerisine katılan grafit tozlarının ve içerisine katılan yttrium ve ferrosin katalizörlerinin de yardımıyla, sentez işlemi sonucunda gümüş nanopartiküllerin etrafında film şeklinde bir yapı oluşturduğu görülmüştür.



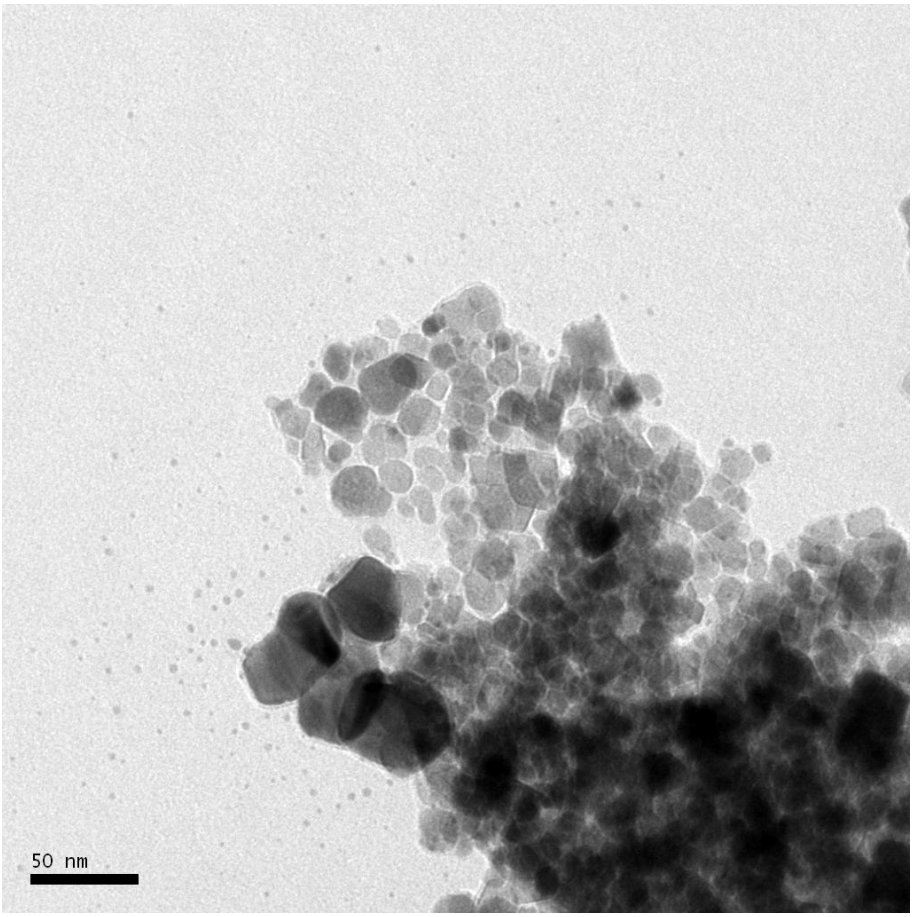
Şekil 4.18. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.18'de, şekil 5.17'de belirtilen 25 nm büyüklüğündeki nanopartiküle yüksek büyüme oranıyla yaklaşılmış bir TEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde küresel bir yapıda olduğu düşünülen gümüş nanopartikülün yapısı daha net bir şekilde görülmektedir.

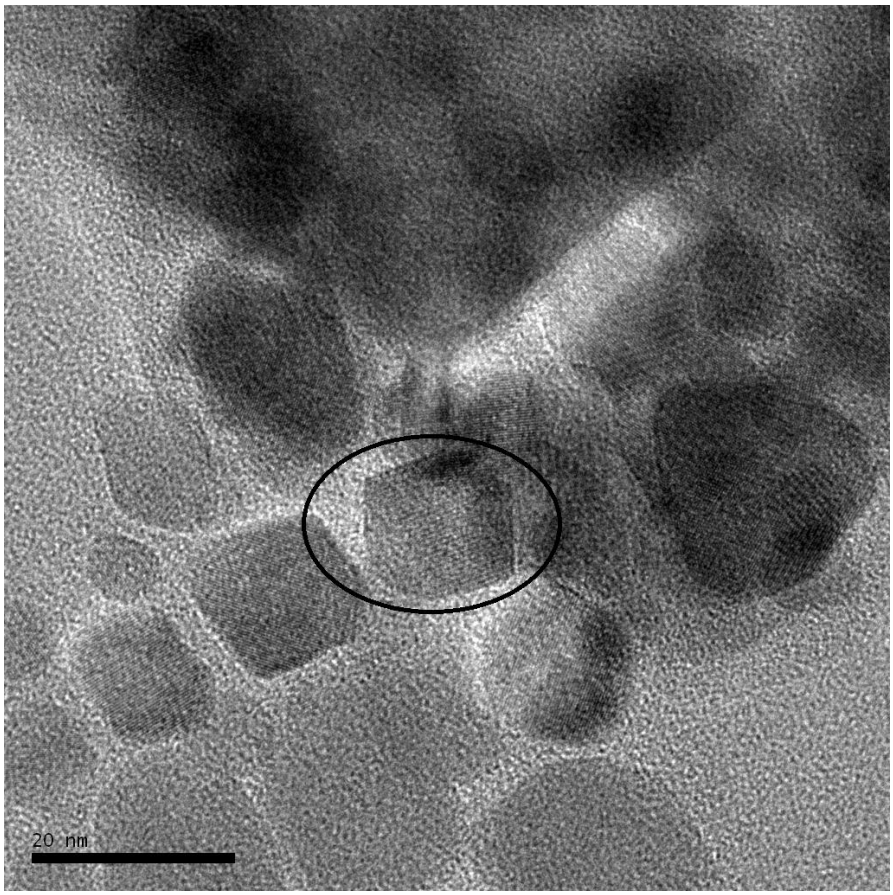


Şekil 4.19. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.19'da ve Şekil 4.18'de 25 nm boyutunda görülen nanopartikülün yüksek büyüme oranı ile elde edilmiş tane yapısı görülmektedir. Yapılan ölçümler sonrasında taneler arasındaki mesafenin 0,23nm civarında olduğu görülmüştür. Bu sonuç de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deney numunelerden alınan sonuçlarla uyumlu olduğu anlaşılmıştır.

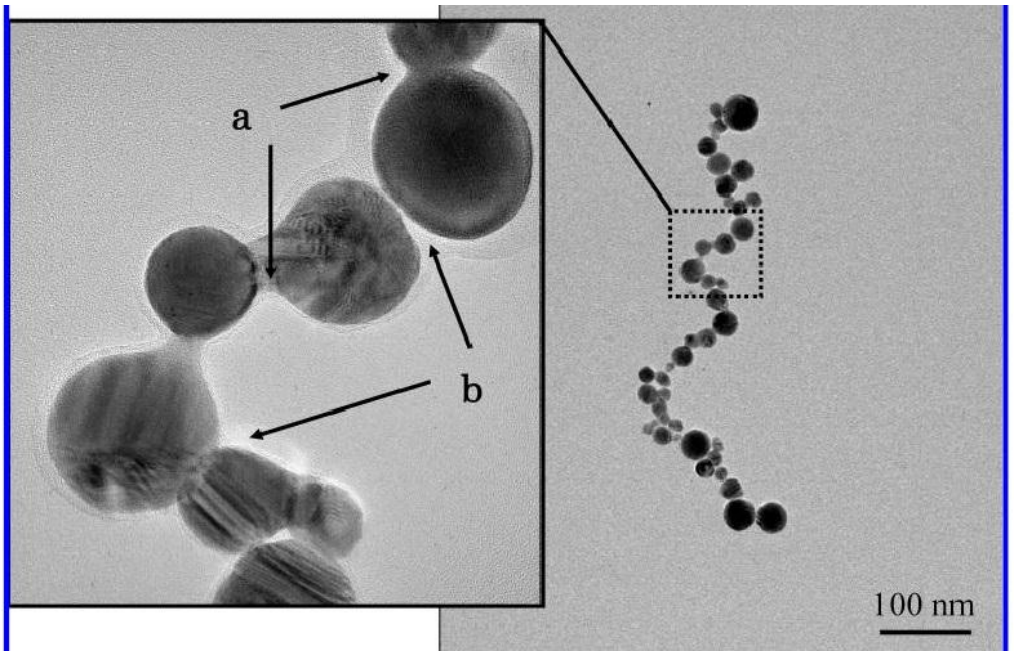


Şekil 4.20. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

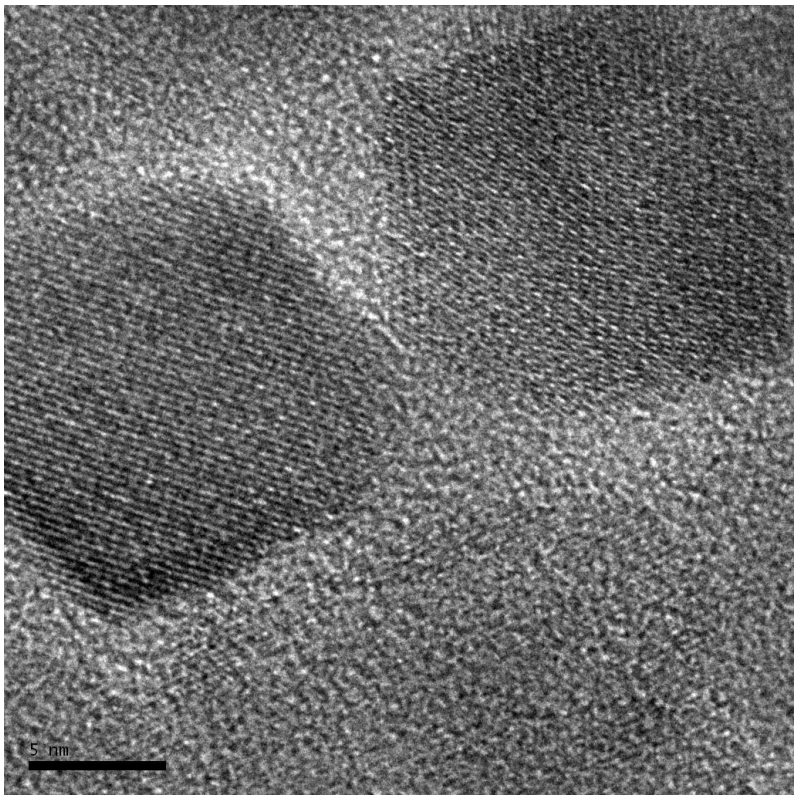


Şekil 4.21. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.20 ve şekil 4.21'de numunenin başka bir bölgesinden alınan TEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.21'de daire içine alınmış bölümde bulunan nanopartikülün hegzogonel yapıda olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Hegzogonel yapıda bulunan bu gümüş nanopartikül 16 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.21' de hegzagonel yapı dışında kübik ve dairesel gümüş nanopartikül yapılarının da olduğu görülmektedir. Bu analizin ardından küresel olarak oluşan gümüş nanopartiküllerin ark sırasında ilk olarak kübik formdan hegzogonel forma geçip daha sonra küresel bir yapı kazandığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada oluşan küresel yapıdaki nanopartiküllerin Daniel Werner ve arkadaşlarının (2007) gümüş nanopartikül üretimi ile ilgili yaptığı çalışmalar sonucunda oluşan nanopartiküllere benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır.

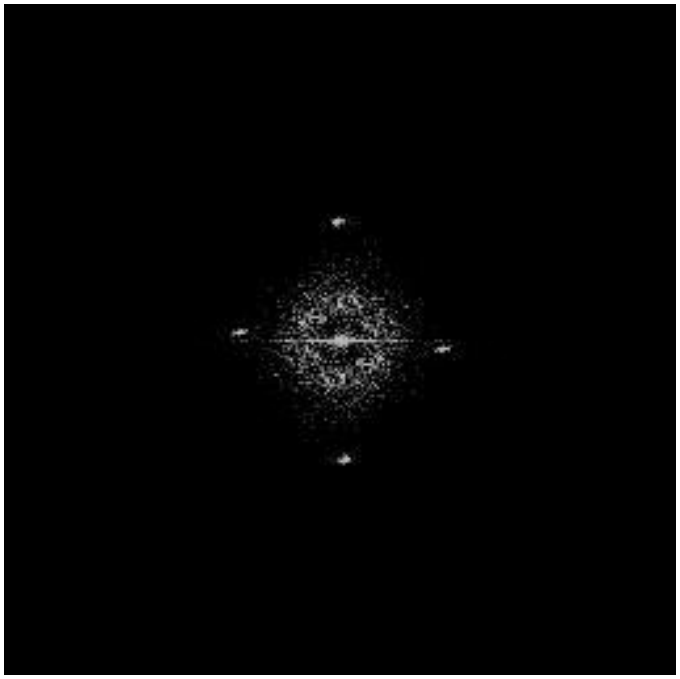


Şekil 4.22. Daniel Werner ve ark. (2007) ürettiği gümüş nanopartiküller



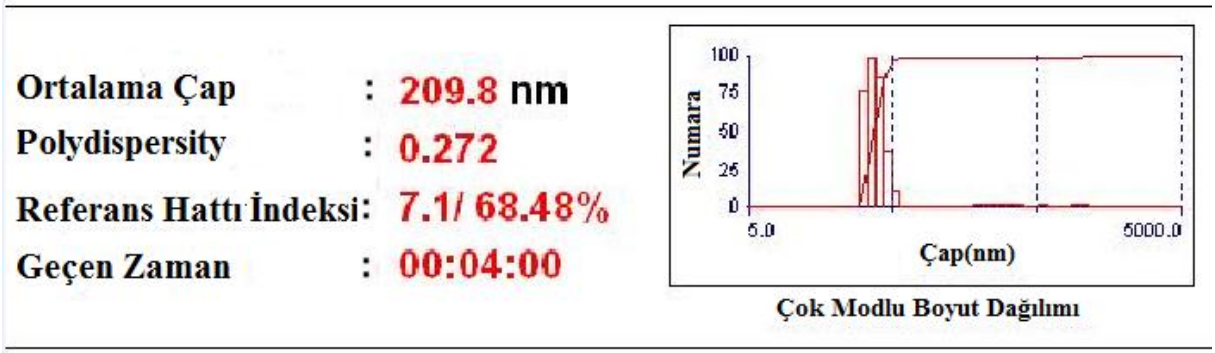
Şekil 4.23. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM görüntüsü

Şekil 4.23'de kübik ve hegzogonel yapıda olan gümüş nanopartiküllerin yüksek büyüme oranıyla alınmış TEM görüntüleri vardır. Burada oluşan gümüş nanopartiküllerin kübik ve hegzogonel yapıları daha net bir biçimde görülmektedir.



Şekil 4.24. De-iyonize Su İçerisinde Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin FFT görüntüsü

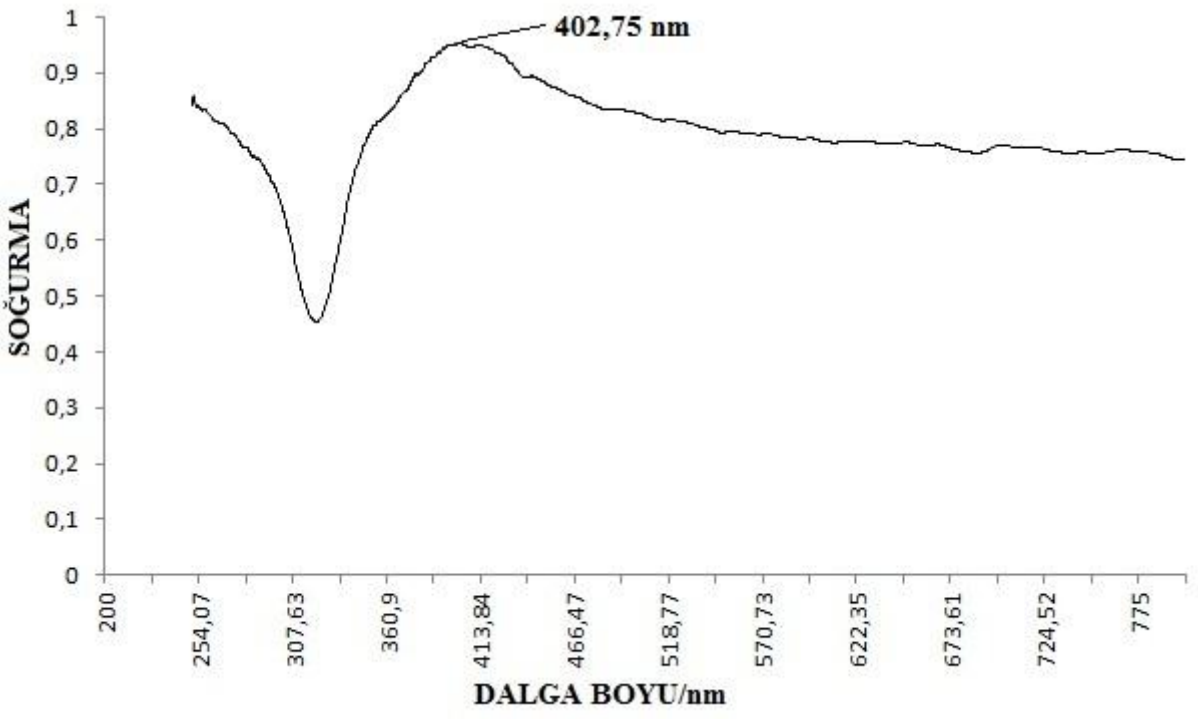
Şekil 4.24'da de-iyonize su içerisinde katalizör kullanılarak yapılan deneylerden alınan FFT görüntüsü bulunmaktadır. Bu analizde katalizör kullanılmadan yapılan çalışmadaki FFT görüntüsüyle benzerlik gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.25. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartiküllerin Parçacık Boyutu Analizi

Şekil 4.25'de de-iyonize su içerisinde katalizör kullanılarak yapılan deneylerden alınan numunelerin parçacık boyutu analizi gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi numune içerisinde bulunan nanopartiküllerin ortalama boyutu 209,8 nmdir. TEM görüntülerinden alınan boyutlar ile parçacık boyut analizinden alınan sonuç karşılaştırıldığında, parçacık boyutunda çıkan sonuçların daha büyük olduğu görülmektedir.

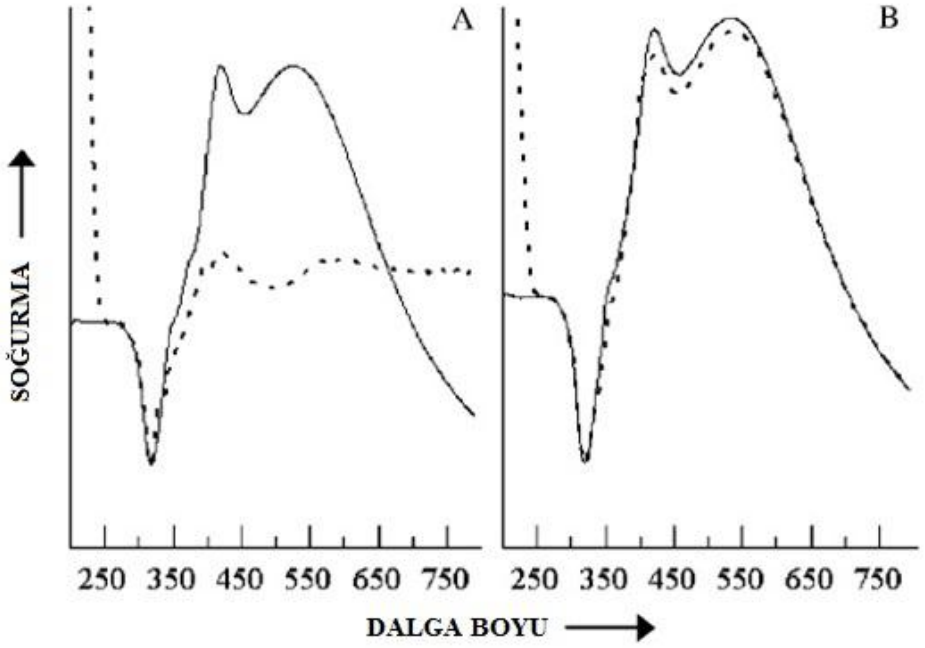
Bunun nedeni numunelerdeki parçacıkların birbirleriyle birleşmiş ve aglomera oluşturmuş bir şekilde bulunduğundan kaynaklandığı ve partiküllerin tam ayrılmadığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



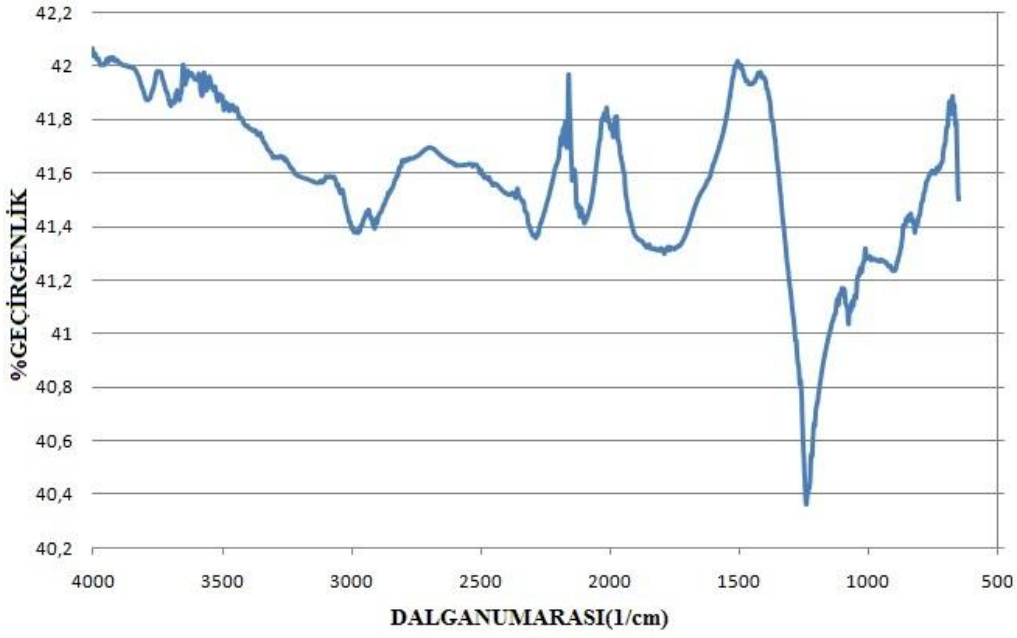
Şekil 4.26. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartikülerin UV-VIS Analizi

Şekil 4.26'de de-iyonize su içerisinde katalizör kullanılarak yapılan deneylerden alınan numunelerin UV-VIS analizi verilmiştir. UV-VIS analizinden alınan sonuçlara göre numunenin maksimum soğurmaya 402,75 nmde ulaşmıştır. D.C. Tien ve arkadaşlarının (2008) ve David D. Evanoff Jr. Ve George Chumanov'un (2005) yaptığı çalışmalar da UV-VIS analizinde çıkan bu sonucu desteklemektedir. De-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan deneyin UV-VIS sonuçları ile katalizör kullanılarak yapılan deneyin UV-VIS sonuçları karşılaştırıldığında, grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküller en yüksek soğurmaya 396 nm dalga boyunda ulaşmışken, grafit toz ve katalizör kullanılarak sentezlenen nanopartiküller en yüksek soğurmaya 402,75 nm dalga boyunda ulaştığı gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak gümüş çubuk içerisine ilave edilen grafit tozların ve katalizör olarak kullanılan ferrosin ve yttrium'un, UV-VIS analizinde dalga boyunu arttırıcı yönde bir etki gösterdiği görülmüştür. Lucian Baia ve Simion Simon'un (2007) de yaptığı çalışmada, UV-VIS analizlerinde dalga boyunun artması, analizi yapılan

gümüş nanopartiküllerin küresel yapılarının artmasından kaynaklandığı saptanmıştır. Bu çalışmadan yola çıkarak de-iyonize su içerisinde grafit toz ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin, grafit toz ve katalizör kullanılmadan de-iyonize su içerisinde sentezlenen gümüş nanopartiküllerinden daha küresel yapıda olduğu anlaşılmıştır.

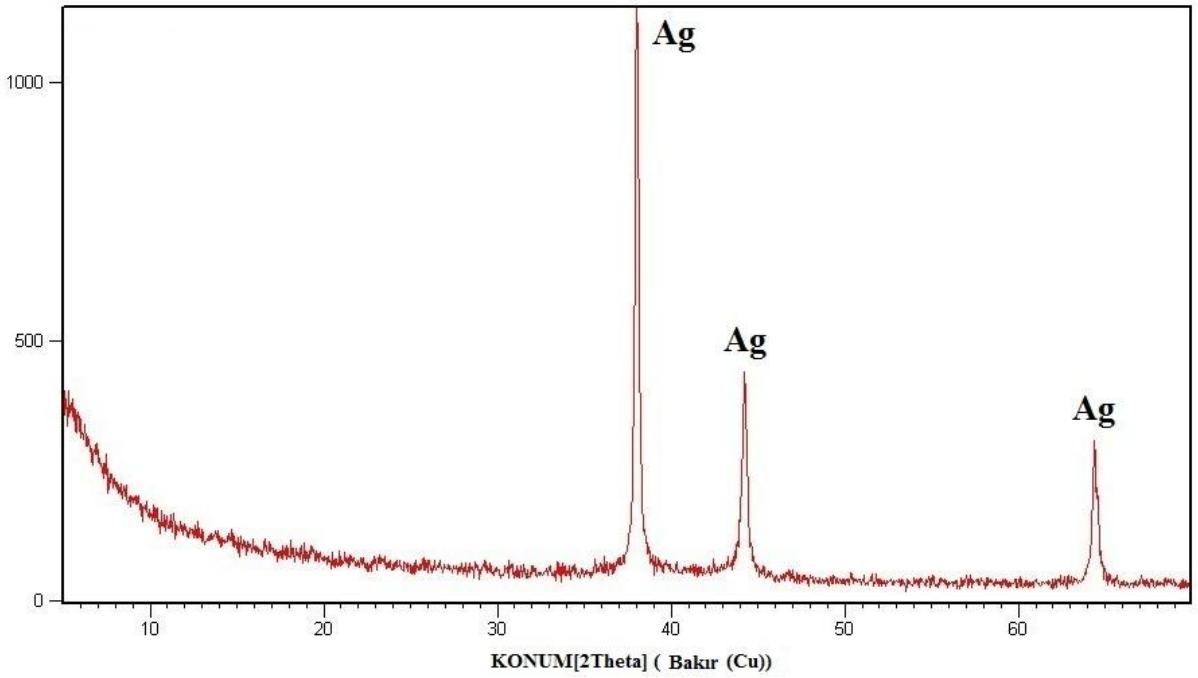


Şekil 4.27. David D. Evanoff Jr. ve George Chumanov'un çalışmasındaki ortalama 30 nm çapındaki nano patiküllerin UV-VIS analizleri



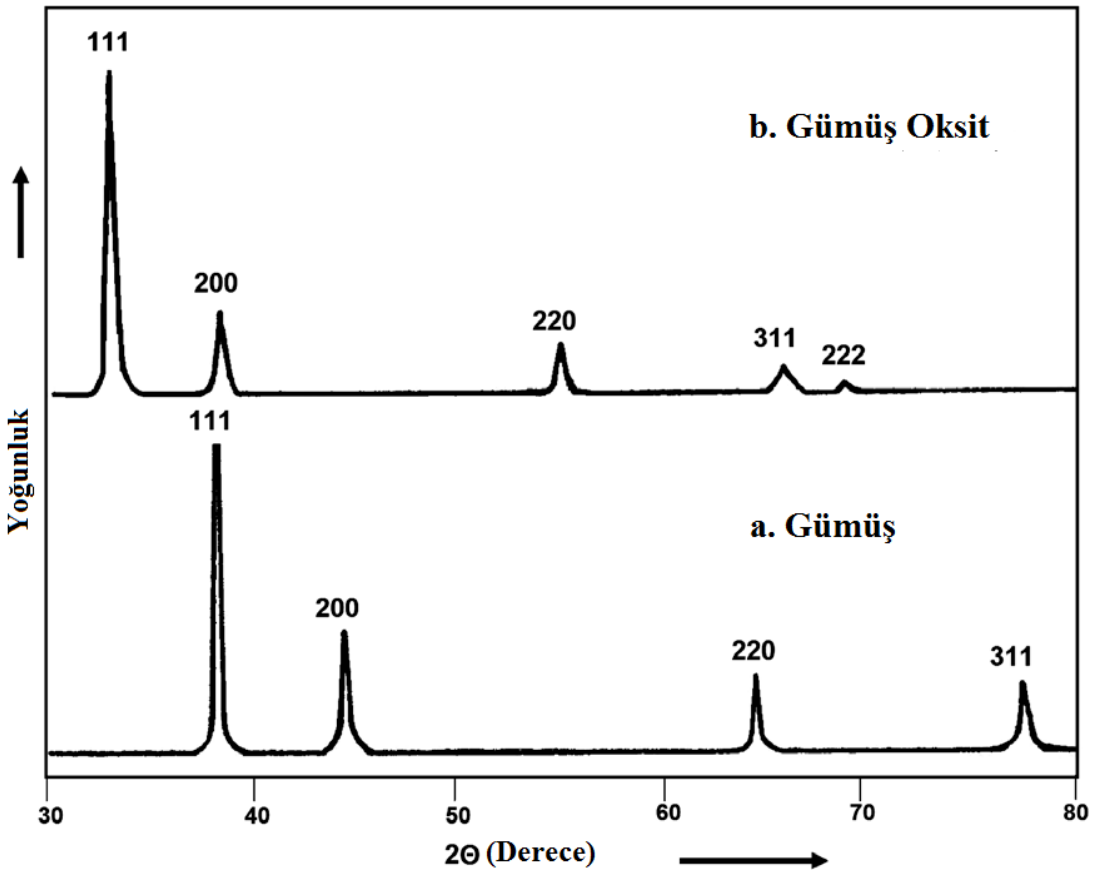
Şekil 4.28. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartiküllerin FTIR Analizi

Şekil 4.28'da de-iyonize su içerisinde katalizör kullanılarak yapılan deneylerden alınan numunelerin FTIR analiz tablosu verilmiştir. Fonksiyonel grup bölgesi incelendiğinde minimum geçirgenliğe 1240 cm^{-1} dalga boyunda ulaşıldığı görülmektedir. Fonksiyonel grup içerisinde maksimum geçirgenlik gösterdiği dalga boyu ise 1505 cm^{-1} dir.



Şekil 4.29. De-iyonize Su İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınan Gümüş Nanopartiküllerin XRD Analizi

Şekil 4.29'de de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin XRD analiz tablosu verilmiştir. Şekil 4.30'de verilen Revathi ve ark.'larının yaptığı çalışmadaki XRD analizine benzer bir sonuç ortaya çıkmıştır ve gümüş iyonlarının pikleri açıkca gözükmektedir. Bu çalışmaya bakıldığında de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan bu deneyde oluşan gümüş nanopartiküllerin XRD analizi, Şekil 4.29'da (a) bölümündeki gümüş nanopartiküllere ait XRD analiziyle örtüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.30. Gümüş (a) ve gümüş oksit(b) nanopartiküllere ait XRD analizleri(Revathi ve ark. 2009)

4.2. Sıvı Azot Ortamında Yapılan Deneyler

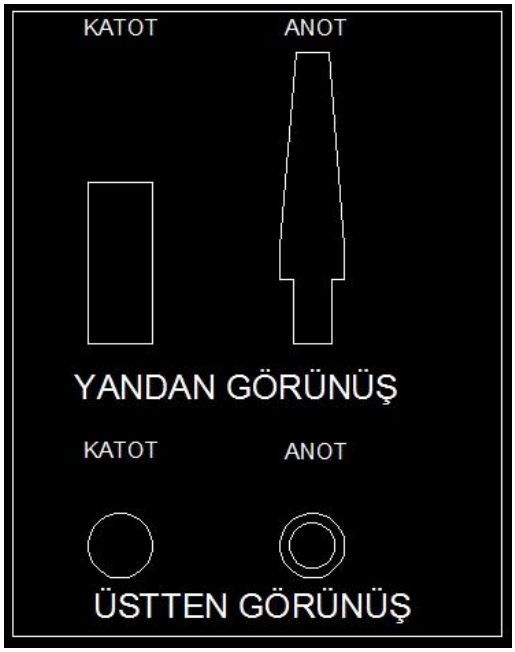
Bu başlık altında toplanan çalışmalar, sıvı azot içerinde katalizör kullanılarak ve katalizör kullanılmayarak yapılan sentezleme çalışmalarını içermektedir. Daha sonra sıvı azot ortamında yapılan bu deneyler kendi aralarında da grafit tozu ve katalizörlü ve grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneyler olarak gruplandırılmıştır.

4.2.1. Sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneyler

Çizelge 4.31.'de, yapılan deney ile ilgili parametreler belirtilmiştir. Bu grup çalışmalarında anot uç olarak gümüş, katot uç olarak grafit kullanılmıştır. Deney grafit tozu katalizör kullanılmadan yapılacağından dolayı anot uça herhangi bir delik açılmamıştır ve yalnızca konik şekle getirilmiştir. Deneyde oluşan arklar sırasında anot uç ile katot uçun birbirlerine kaynamasını engellemek amacı ile grafit uç kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sabit gerilim değerinde çalışılmış, ark stabilitesinin korunması operatör tarafından elle dikkatli bir şekilde kumanda edilmiştir. Deneylerde akım literatür verilerde en uygun sonuç alınan 50 amper(A) değerinde tutulmuştur.

Çizelge 4.3. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deney

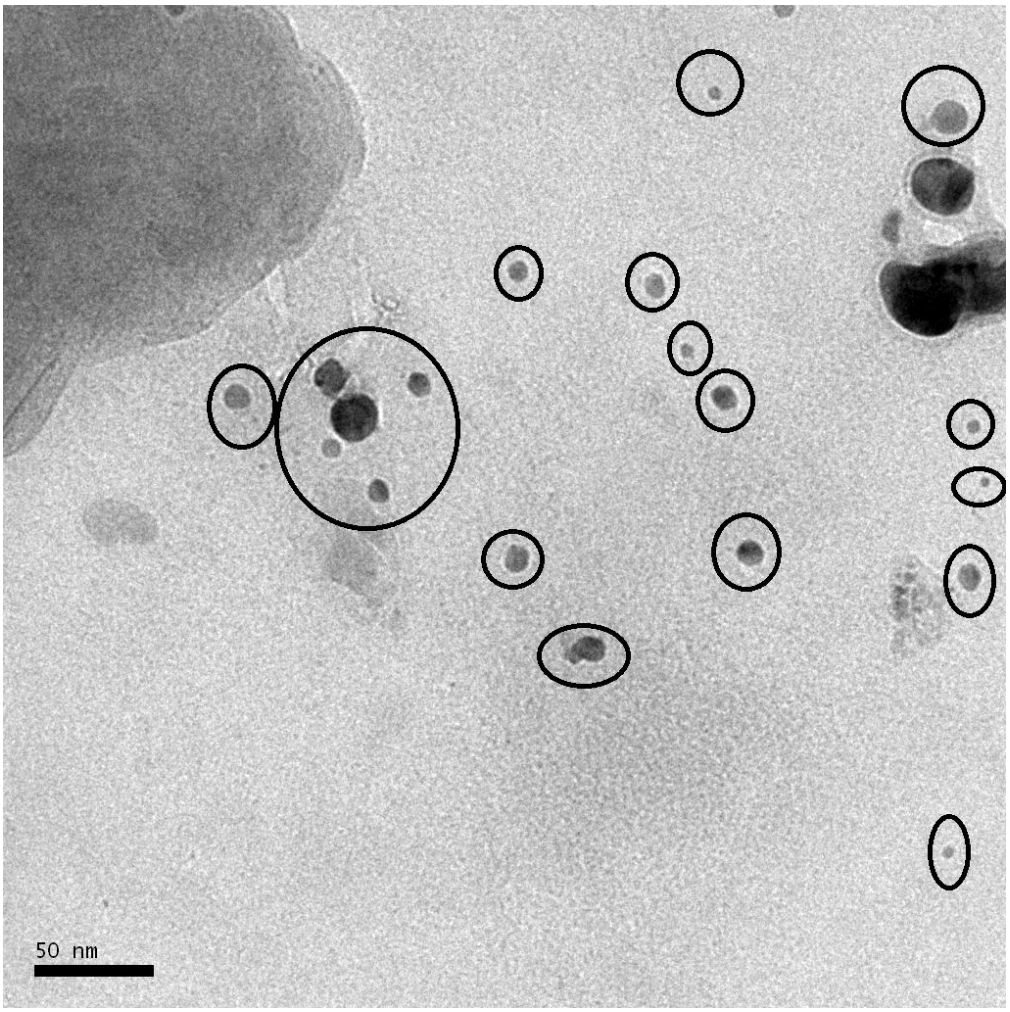
Deney Öncesi			
Anot Uzunluğu	**Katot Uzunluğu**	**Anot Ağırlığı**	**Katot Ağırlığı**
47mm	**19mm**	**18,7875gr**	**3,1132gr**
Deney Süresi	**Deney Sonu**		
4,5dakika	**Anot Ağırlığı**	**Katot Ağırlığı**	
	18,2916gr	**3,1667gr**	



Şekil 4.31. Anot ve Katot Uçlarının Şematik Gösterimi

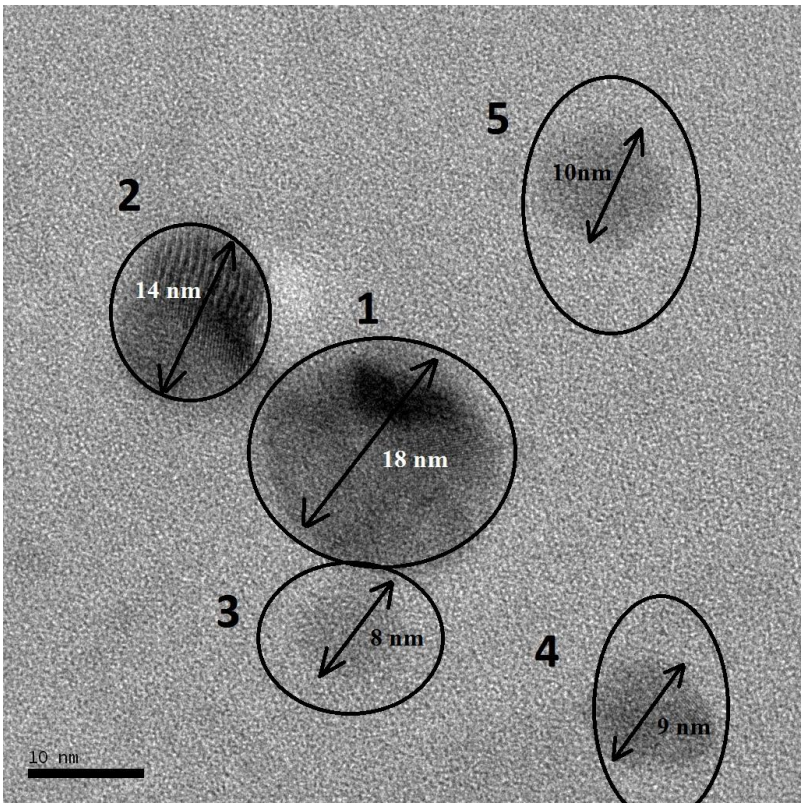
Bu çalışmalarda ark stabilitesinin elektrotlar arası mesafeden etkilenebileceği gibi elektrot malzemeleri olan grafit ve gümüş çubuklardan da etkilenebileceği görülmüştür. İçerisinde büyük boşluklar olan grafit çubuklarla yapılan ark deşarj sırasında yüksek akım benzeri davranışların ortaya çıktığı, elektrotların büyük parçacıklar halinde koparak arkı bozduğu gözlemlenmiştir. Deneyde kullanılan anot ve katot uçların şematik gösterimi şekil 4.30'de gösterilmektedir.

Azot ortamında yapılan deneylerde aynı akım değerlerinde anot ucun de-iyonize su içerisinde yapılan deneylere göre çok daha hızlı bir şekilde eridiği gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak azot ortamında gümüş nanopartikül sentezlenmesinin daha hızlı bir şekilde yapılabileceği anlaşılmıştır.

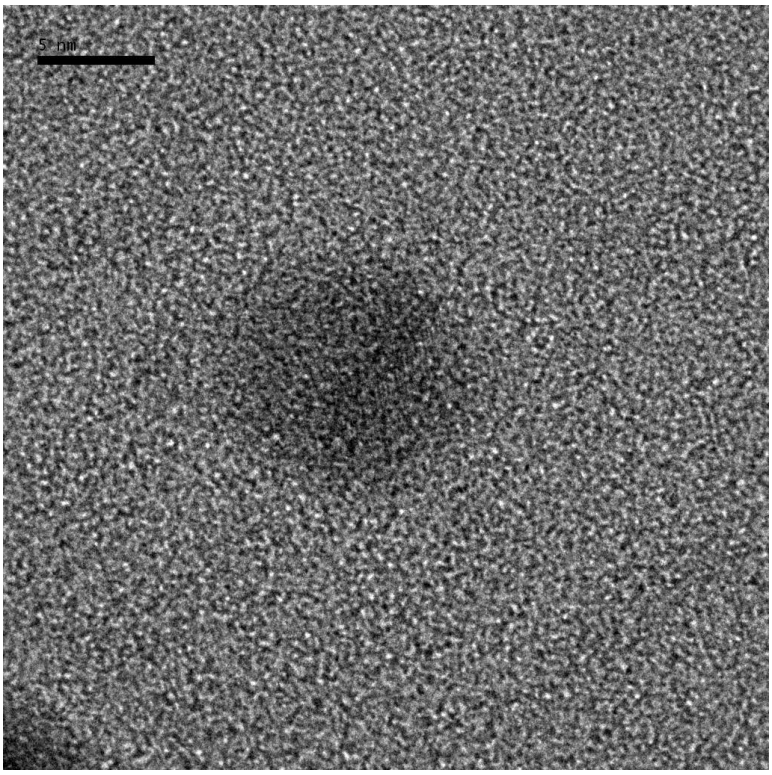


Şekil 4.32. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

Şekil 4.32'da sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin TEM görüntüsü vardır. Bu görüntüde yapılan hesaplamalarda 4 nm ile 20 nm arasında değişen büyüklüklerde küresel gümüş nanopartiküller gözlemlenmiştir. Küresel olarak görünen gümüş nanopartiküller şekilde daire içerisine alınarak gösterilmiştir. TEM görüntüsünde görüldüğü gibi oluşan gümüş nanopartiküller birbirleriyle aglomera haline dönüşmemişlerdir ve birbirlerinden ayrı bir biçimde bulunmaktadırlar.

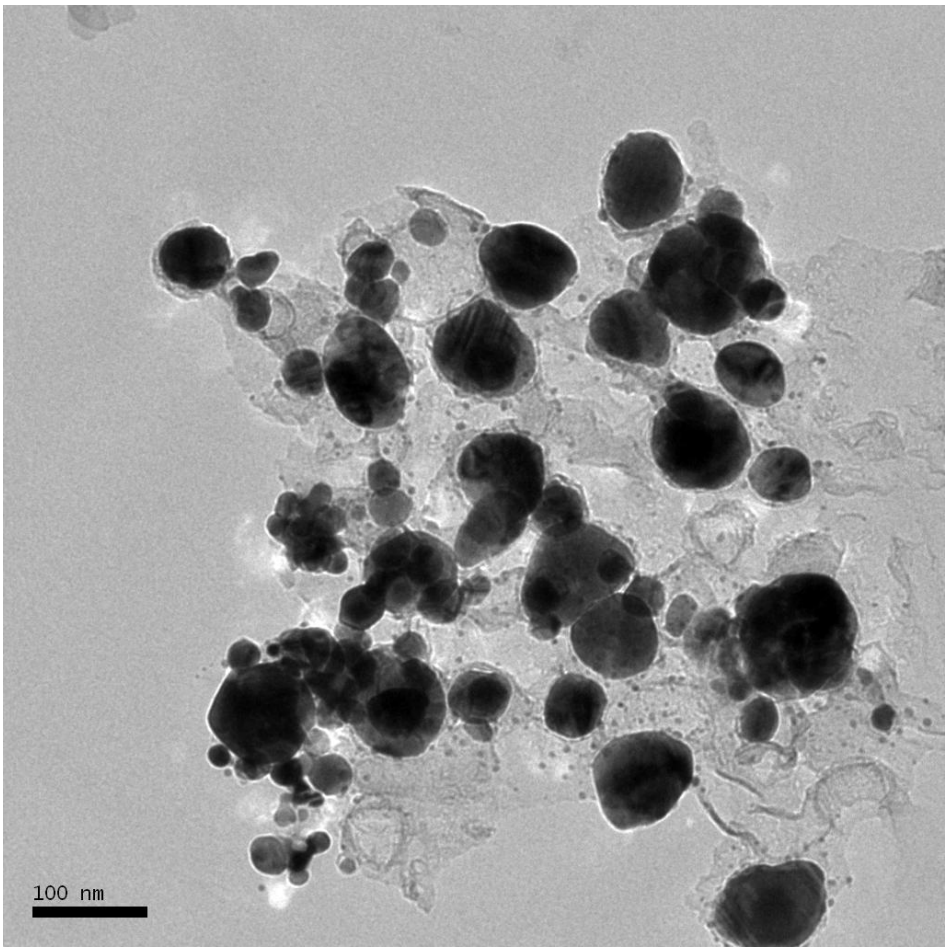


Şekil 4.33. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

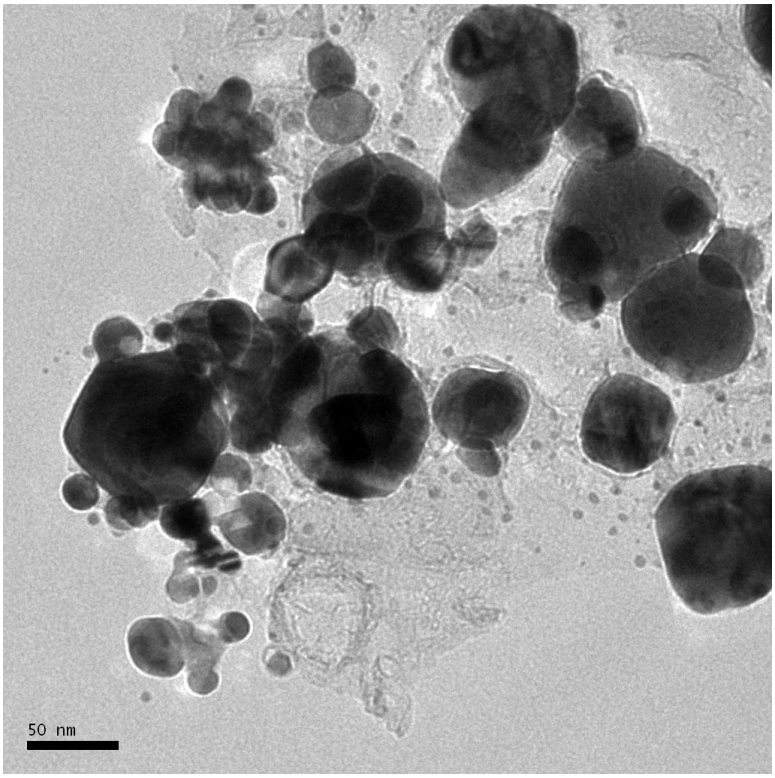


Şekil 4.34. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

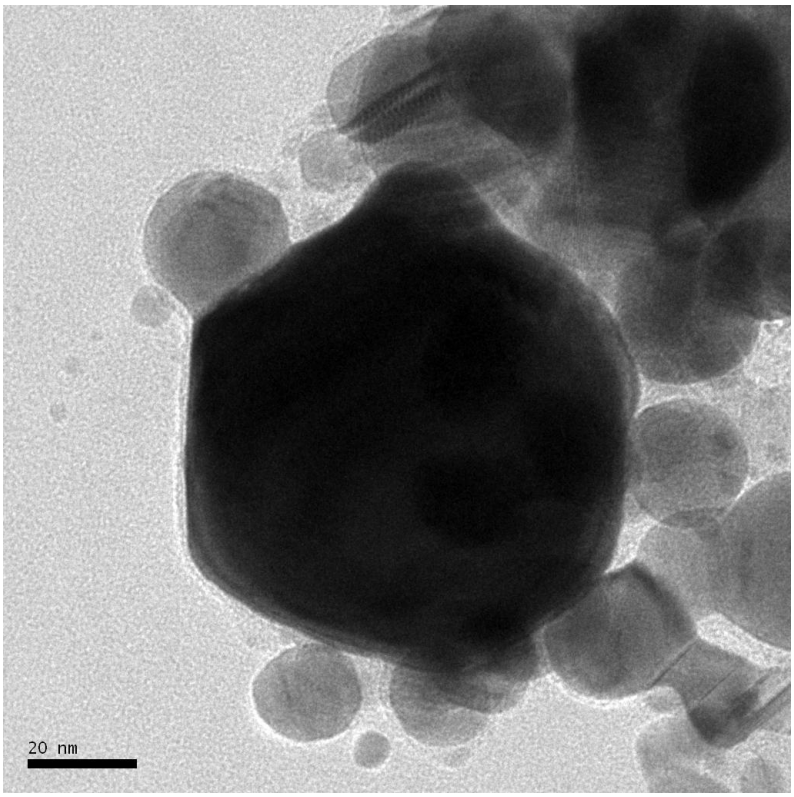
Şekil 4.33'de birbirlerinden ayrı bir şekilde bulunan küresel gümüş nanopartiküller bulunmaktadır. Yapılan hesaplamalar sonucunda numara verilen gümüş nanopartiküllerin boyutları sırasıyla 18 nm, 14 nm, 8 nm, 9 nm ve 10 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 4.34' de, şekil 4.33'de 5 numara ile gösterilen nanopartiküle yüksek büyüme oranı uygulanmış bir TEM fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 4.35. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü



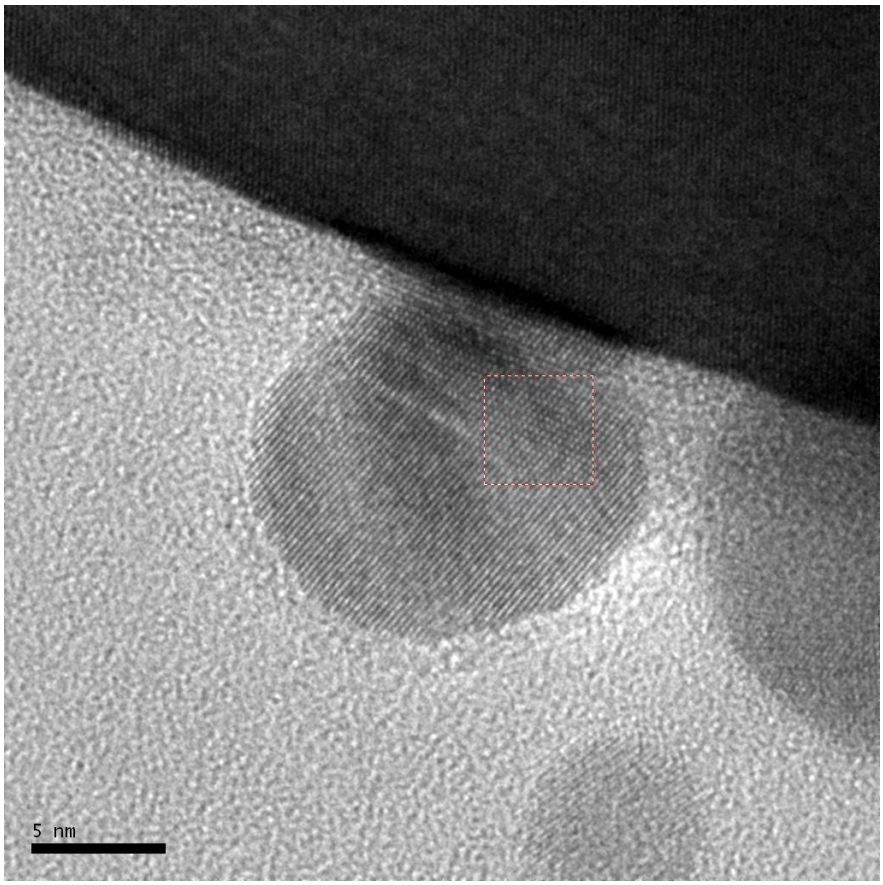
Şekil 4.36. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü



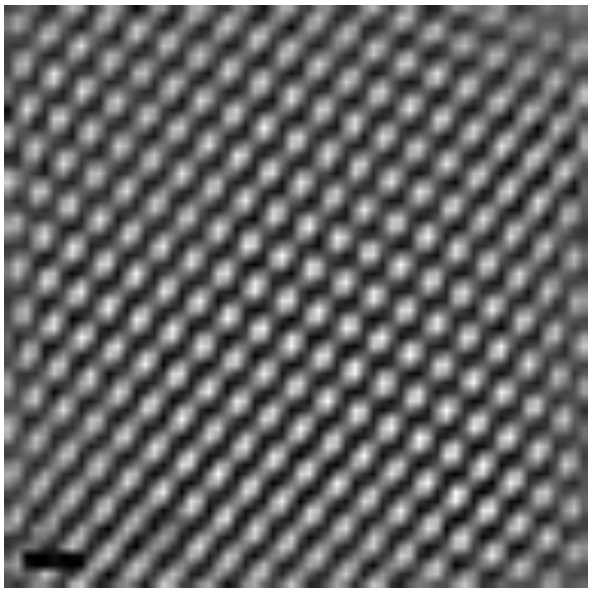
Şekil 4.37. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

Şekil 4.36'de ve şekil 4.37'da gösterilen TEM görüntüsünde farklı geometrik şekillerde gümüş nanopartiküller görülmektedir. Bu analizlerde gümüş nanopartiküllerin az miktarda birbirlerine aglomera olduğu görülmüştür. Genel yapı itibariyle de-iyonize su içerisinde yapılan deneylerden daha az bir yapıda aglomer yapı görülmüştür. Sıvı azot içerisinde yapılan bu deneylerde oluşan nanopartiküllerin daha az aglomer yapıda oluştuğu ve sıvı azotun bu yönde bir iyileştirme sağladığı anlaşılmıştır.

Şekil 4.37'de altı köşeli yapıda bir gümüş nanopartikül yüksek büyüme oranında net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.36 ve şekil 4.37'da da bu yapıya benzer yapılar görülmektedir. Bu görüntülerde ark sonucunda oluşan küresel gümüş nanopartiküller, küp yapıdan, hegzogonel yapıya ve daha sonra küresel bir yapıya ulaştığı görülmüştür. TEM analizlerinde görülen hegzogonel, kübik ve altıgen yapıda oluşan nanopartiküllerin ark bölgesinden oluşumlarını tamamlamadan ayrılan nanopartiküller olduğu düşünülmektedir. Ark bölgesindeki akım şiddetinden ve ark sırasında oluşan hava kabarcıkları gibi diğer faktörlerin bu erken ayrılmaya neden olduğu düşünülmektedir.

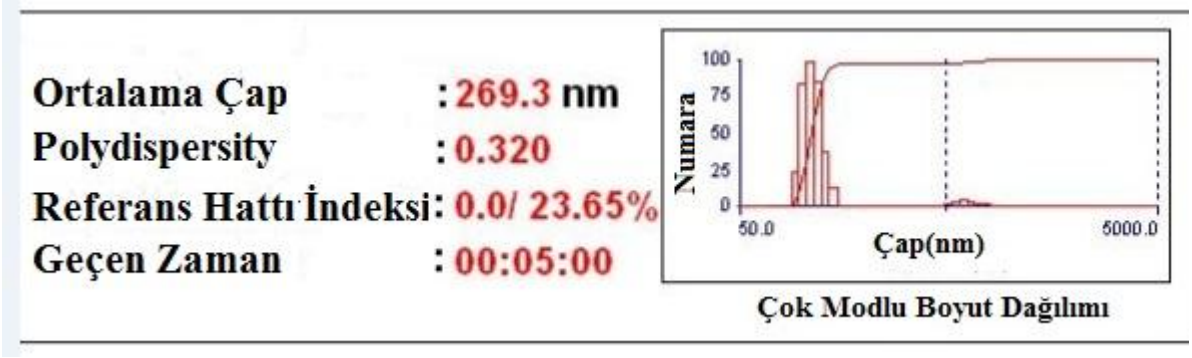


Şekil 4.38. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü



Şekil 4.39. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

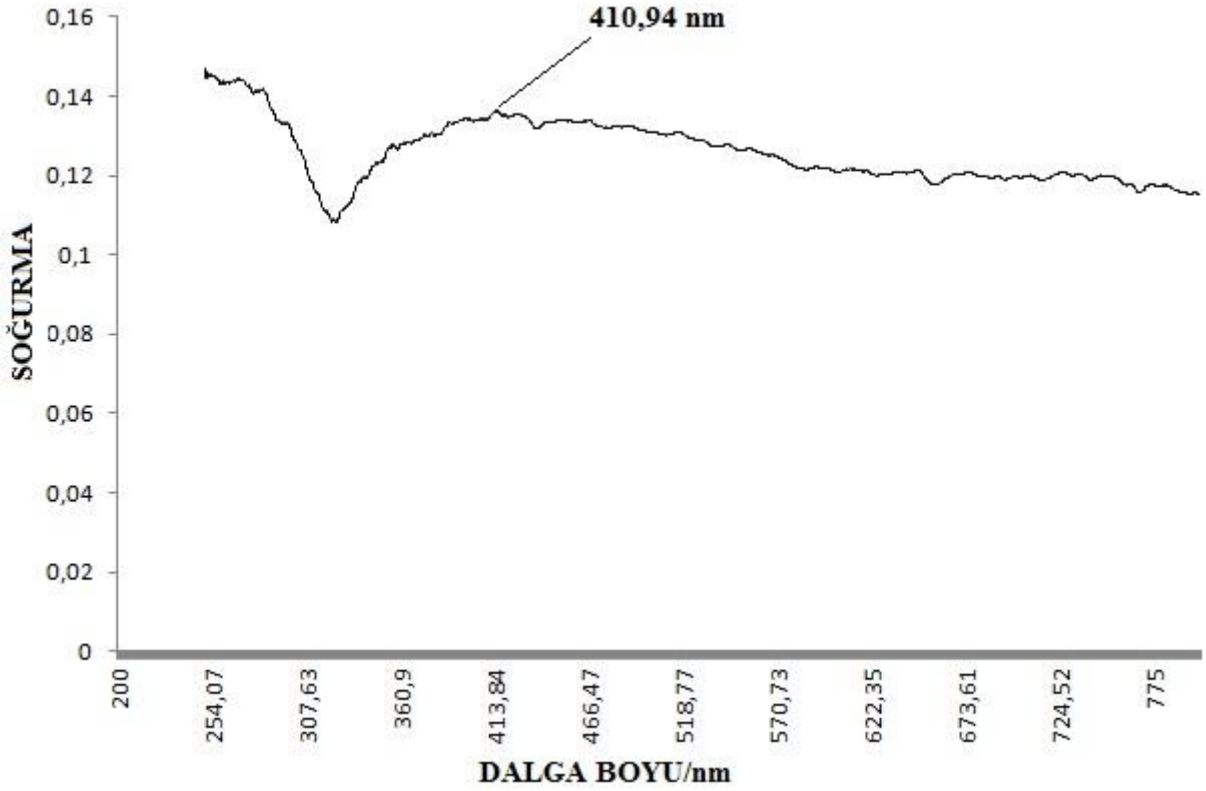
Şekil 4.38'de küresel yapıdaki gümüş nanopartikül görülmektedir. Burada gösterilen küresel nanopartikülün boyutu 14,5 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.39'da, şekil 4.38'de gösterilen bölgeye yüksek büyüme oranı ile tane dizimi verilmiştir.



Şekil 4.40. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin Parçacık Boyutu Analizi

Şekil 4.40'da sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin parçacık boyutu analizi gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi numune içerisinde bulunan nanopartiküllerin ortalama boyutu 269,3 nmdir. TEM görüntülerinden alınan boyutlar ile parçacık boyut analizinden alınan sonuç karşılaştırıldığında, parçacık boyutunda çıkan sonuçların daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni numunelerdeki parçacıkların birbirleriyle birleşmiş ve aglomera oluşturmuş bir şekilde bulunduğundan kaynaklandığı ve partiküllerin tam ayrılmadığından

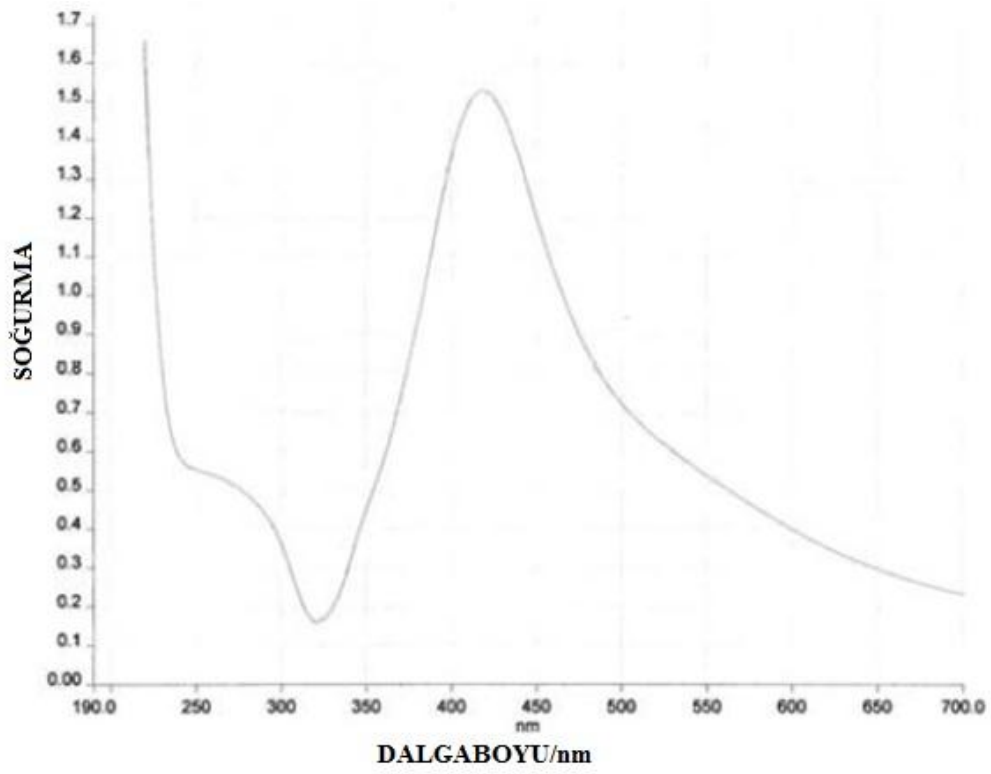
kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Sıvı azotta grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan bu çalışma ile de-iyonize suda katalizör kullanılmadan yapılan çalışmadan alınan sonuçlar karşılaştırıldığında, sıvı azotta elde edilen nanopartiküllerin de-iyonize suda elde edilen nanopartiküllerden daha büyük olduğu anlaşılmıştır.



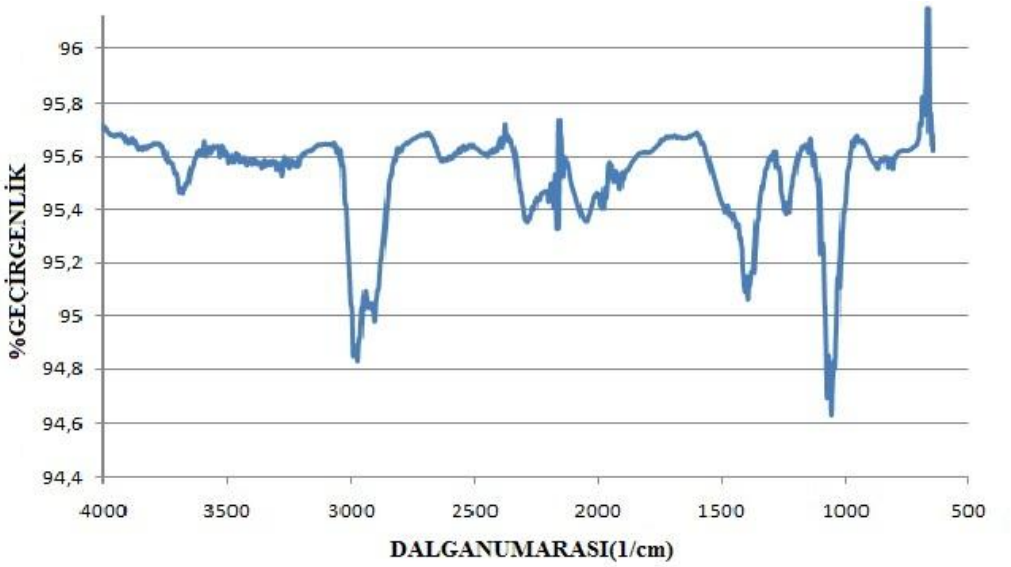
Şekil 4.41. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin UV-VIS Analizi

Şekil 4.41'de sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin UV-VIS analizi verilmiştir. UV-VIS analizinden alınan sonuçlara göre numunenin maksimum soğurmaya 410,94 nm'de ulaşmıştır. Bu dalga boyu mor renge hitap etmektedir. Maribel G. Guzman ve ark.(2009) yaptığı çalışmada ortalama çapları 24 nm olan gümüş nano partikülleri 418 nm dalga boyunda maksimum soğurmaya ulaşmıştır. Bu sonuçta, bu çalışmadan alınan UV-VIS analizini destekler niteliktedir. De-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneyler ile grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deneylerin UV-VIS sonuçları ile sıvı azot içerisinde katalizör kullanılmadan yapılan deneyin UV-VIS sonuçları karşılaştırıldığında, sıvı azotta sentezlenen gümüş nanopartiküllerin daha yüksek dalga boyunda pik verdiği görülmüştür. Lucian Baia ve Simion Simon'un (2007) de yaptığı çalışmadan yola çıkarak, sıvı azot ortamında grafit tozu

ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin, de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerden daha küresel yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçtan sıvı azot ortamında, de-iyonize su ortamına göre daha küresel yapıda gümüş nanopartikül sentezlendiği saptanmıştır. Bu durumun sıvı azot ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllerin ark bölgesinden çıktından sonra daha hızlı bir şekilde soğumasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

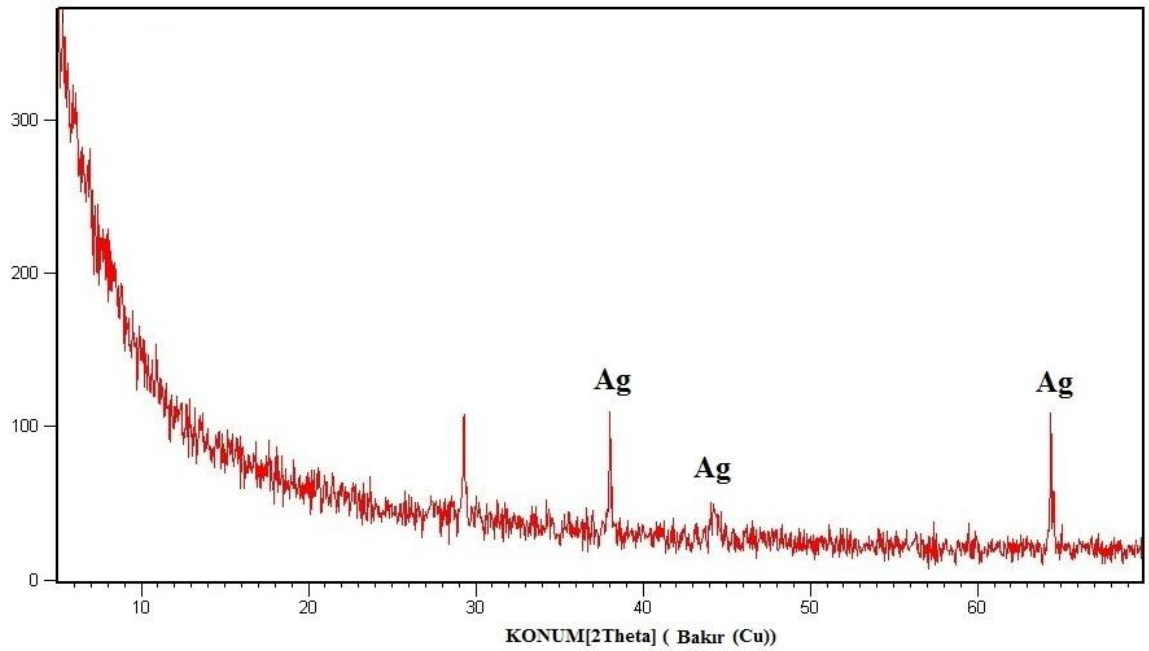


- **Şekil 4.42.** Maribel G. Guzman ve ark.(2009) yaptığı çalışmada ortalama çapları 24nm olan gümüş nano partikülleri 418 dalga boyunda maksimum abzorbansa ulaşmıştır



Şekil 4.43. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin FTIR Analizi

Şekil 4.43'da sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin FTIR analiz tablosu verilmiştir. Fonksiyonel grup bölgesi incelendiğinde minimum geçirgenliğe 1058 cm^{-1} dalga boyunda ulaşıldığı görülmektedir. Fonksiyonel grup içerisinde maksimum geçirgenlik gösterdiği dalga boyu ise 1603 cm^{-1} dir.



Şekil 4.44. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılmadan Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin XRD Analizi

Şekil 4.44'de sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin XRD analiz tablosu verilmiştir. Şekil 4.44'de XRD analizinde gümüş nanopartiküllere ait pikler açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.44'de tanımlanmamış pik'in kirlenmeden dolayı partiküller arasına karışan istenmeyen malzemelerden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Bu pik'ten anlaşılmıştır ki deney esnasında ya da deneyden sonra alınan numuneler arasına dışarıdan başka bir malzeme karışmıştır.

4.2.2. Sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deneyler

Çizelge 4.4'de yapılan deney ile ilgili parametreler belirtilmiştir. Bu grup çalışmalarında anot uç olarak gümüş, katot uç olarak grafit kullanılmıştır. Deney grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılacağından dolayı anot uç ark deşarj ünitesinin alt bölümüne bağlanmaya uygun bir şekilde imal edilmiştir ve anot uç'a 6 mm çapında 9 mm derinliğinde delik açılmıştır. Katalizör olarak grafit toz içerisine %3 ferrosin ve %2 oranında yttrium malzemesi doldurulmuştur. Doldurma işlemi sırasında içeride hava boşluğu kalmaması için delik çapına uygun ince bir aparat yardımıyla sıkıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde delik içerisine doldurulan tozlar arasında oluşabilecek hava boşluğu minimum düzeyde tutularak giderilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 4.4. Sıvı Azot İçerisinde Yapılan Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deney Verileri

	Deney Öncesi	Deney Sonrası
Anot Uzunluğu	**36mm**	------
Anot Delik Çapı	**6mm**	------
Anot Delik Uzunluğu	**9mm**	------
Katot Uzunluğu	**30mm**	------
Anot Ağırlığı	**25,56gr(boş)**	**25,38gr**
	25,91gr(dolu)	
Katot Ağırlığı	**3,71gr**	**3,7233gr**
Grafit Tozu ve Katalizör Oranları		
Grafit(%95)	**332,5mg**	
Ferrosin(%3)	**10,5mg**	
Yttrium(%2)	**7mg**	
Deney Süresi		
5 dakika 15 saniye		

Deneyde oluşan arklar sırasında anot uç ile katot uçun birbirlerine kaynamasını engellemek amacı ile katot uç olarak grafit uç kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda sabit gerilim değerinde çalışılmış, ark stabilitesinin korunması operatör tarafından elle dikkatli bir

şekilde kumanda edilmiştir. Deneylerde akım literatür verilerde en uygun sonuç alınan 50 amper(A) değerinde tutulmuştur.

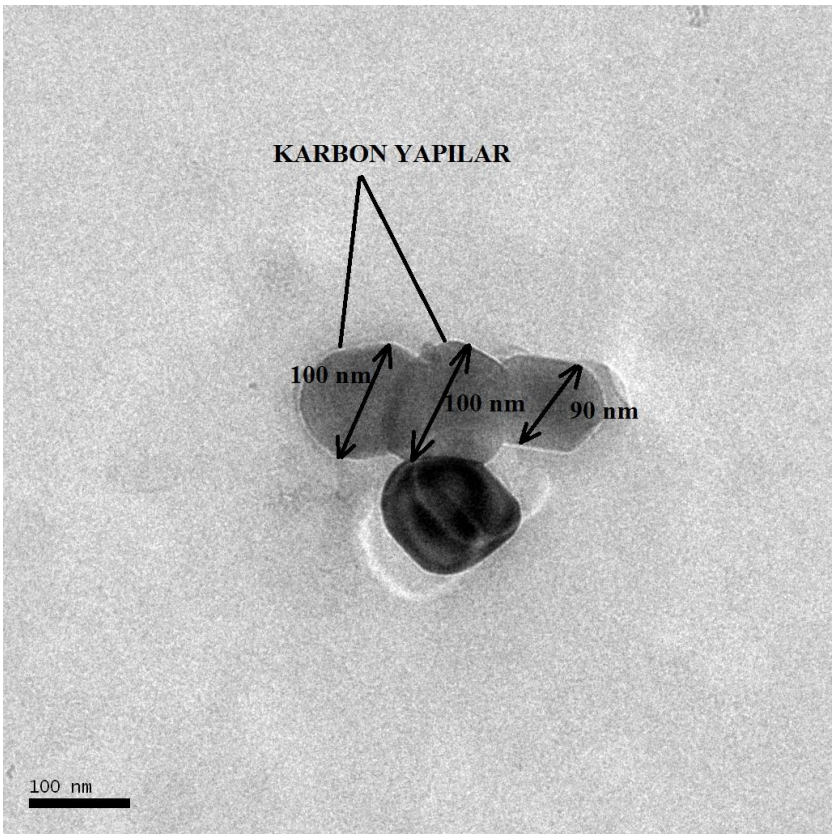


Şekil 4.45. Anot ve Katot Uçlarının Şematik Gösterimi

Şekil 4.45'de anot ve katot uçları şematik olarak gösterilmiştir. Çalışmanın bu kısmında katalizör kullanılacağından dolayı şekilde de görüldüğü gibi anot ve katot uçlar grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerin aksine, ark deşarj ünitesinde anot uç aşağı bölüme, katot uç yukarı bölüme bağlanacağından dolayı bu şekilde imal edilmiştir.

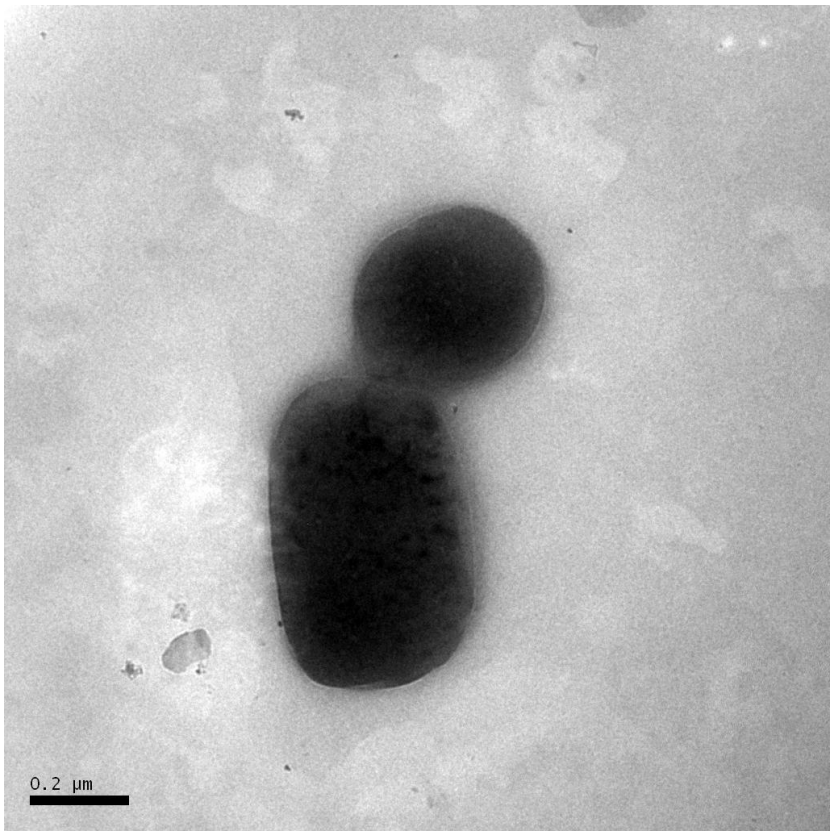
De-iyonize su ortamında grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deney ile sıvı azot ortamında katalizör kullanılarak yapılan bu sentezleme çalışması karşılaştırıldığında arkın stabilitesi ve devamlılığı daha zor bir şekilde elde edildiği görülmüştür. Bunun nedeni sıvı azot ortamında yapılan deneyde anot ucunun de-iyonize su ortamında yapılan deneye göre çok daha hızlı bir şekilde erimesidir. Bunun yanında bu sentezleme çalışmasında ark esnasında diğer deneylerden daha fazla boyutta kırmızı bir renk almıştır.

Deney sonuçlandıktan sonra sıvı azot dolu cam beherin içerisinden ark deşarj ünitesi çıkarılıp, anot ve katot uçlar son ağırlıkları tartılmak üzere ark deşarj ünitesinden çıkarıldığında anot ucuna katalizör olarak doldurulmuş tozun bir kısmı reaksiyona girmemiştir. Yapılan ölçümler sonucunda reaksiyona girmeyen katalizör miktarının 0,0472 gr olduğu saptanmıştır.



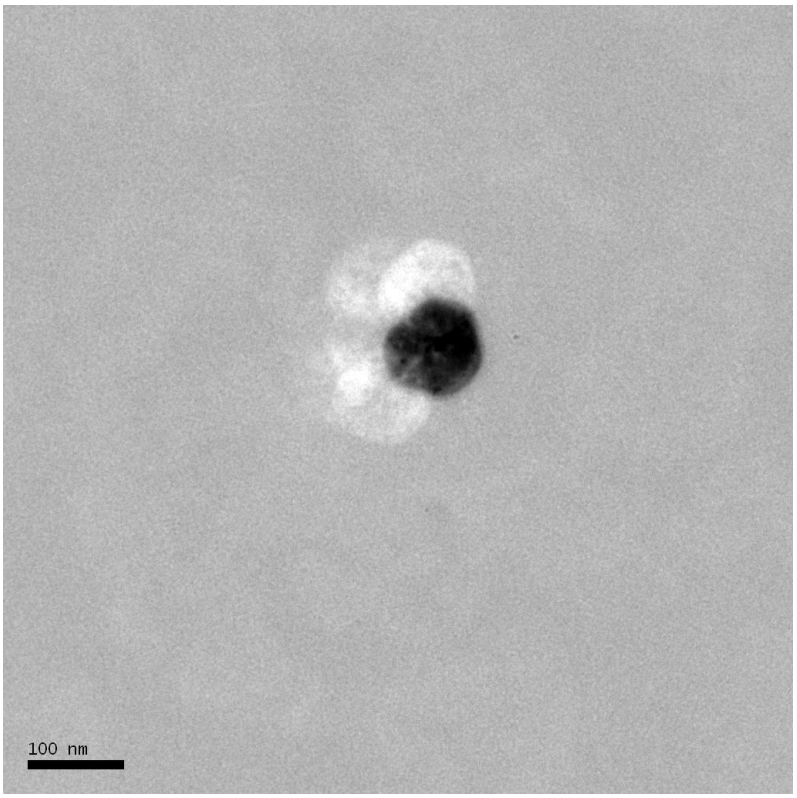
Şekil 4.46. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

Şekil 4.46'da birbirlerine kaynamış bir durumda olan ve farklı geometrik şekillerdeki gümüş nanopartiküller görülmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda TEM analizinde görülen gümüş nanopartiküllerin 90-100 nm arasında değişen ölçülere sahip olduğu görülmüştür. TEM analizinde, de-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerde olduğu gibi, sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin etrafında da karbon yapıları görülmektedir. Bu analizden yola çıkarak gümüş çubuk içerisine katılan grafit tozunun ve katalizörlerin, sıvı azot içerisinde de de-iyonize su içerisinde gösterdiği etkiyi göstermiştir ve gümüş nanopartiküllerin etrafında bir film tabakası oluşturmuştur.



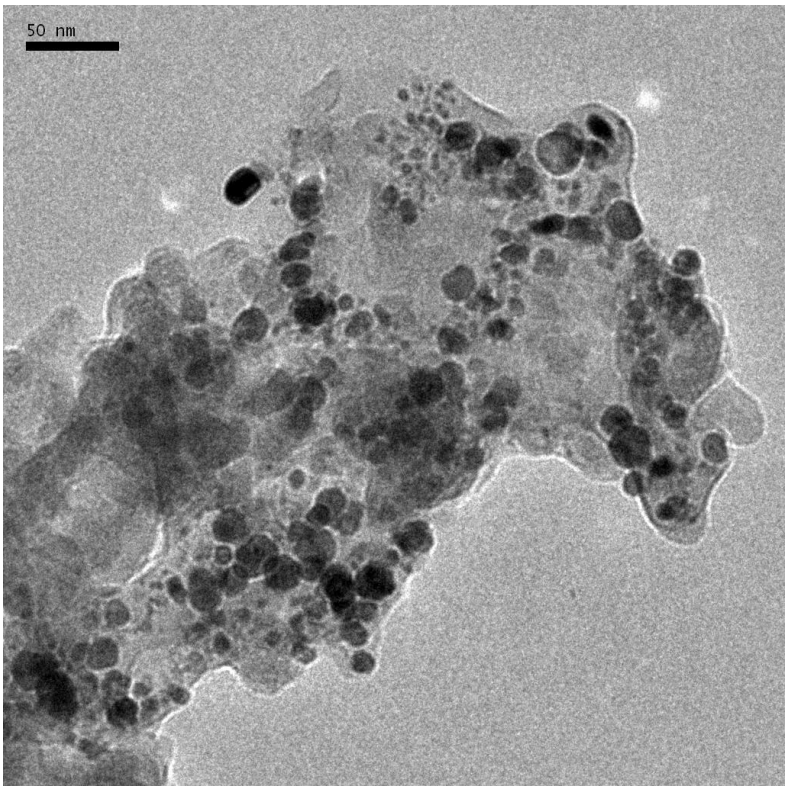
Şekil 4.47. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

Şekil 4.47'da birbirlerine kaynamış durumda olan 2 adet gümüş partikül bulunmaktadır. Partiküllerin büyüklükleri göz önüne alındığında, TEM analizinde görülen bu partiküllerin ark esnasında kopan parçalar olduğu anlaşılmıştır. Arkın oluşum esnasında oluşan ufak patlamalar sonucunda anot uçtan kopan parçaların ark bölgesinden uzaklaşarak sıvı azot içerisine dağılması sonucu bu yapıda büyük partiküllerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

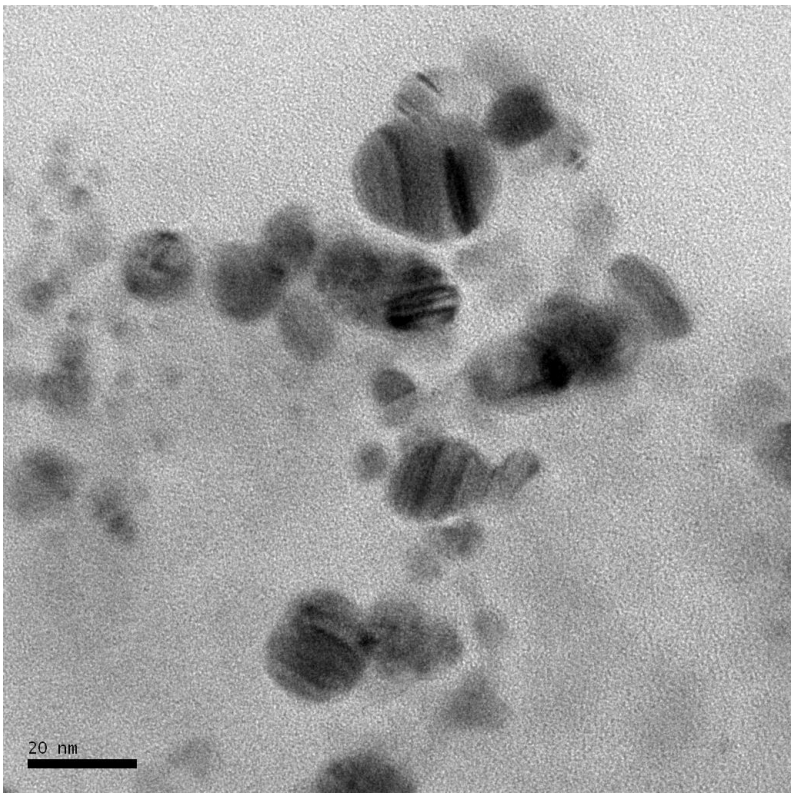


Şekil 4.48. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

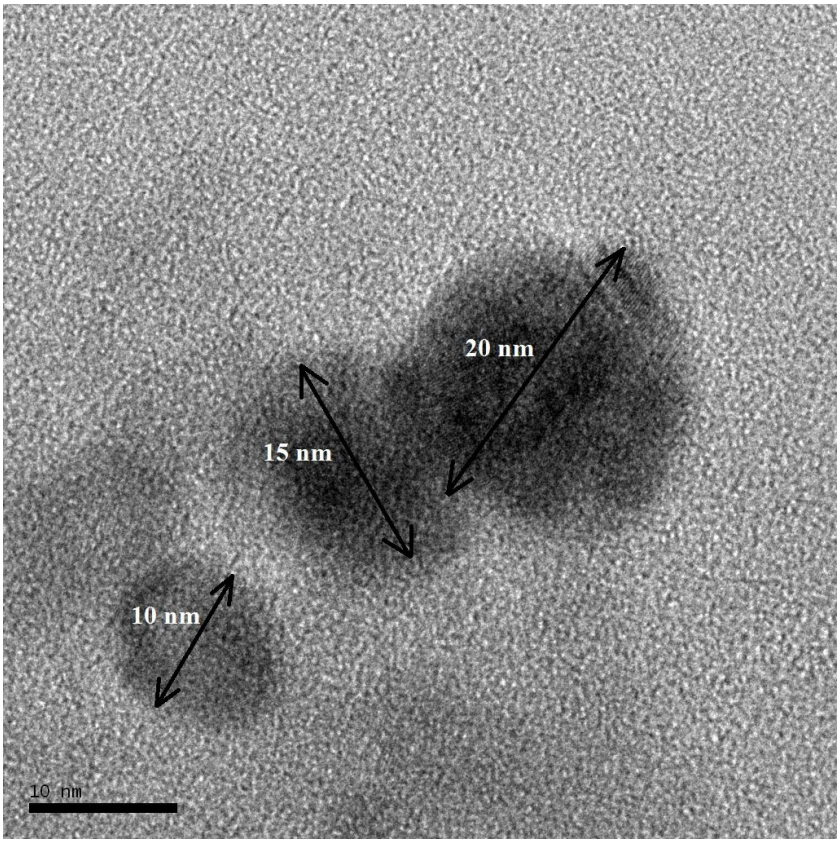
Şekil 4.48'de diğer sentezleme çalışmalarında da gözlemlenen hegzogonel bir gümüş nanopartikül görülmektedir. Yapılan hesaplama sonucunda sentezlenen gümüş nanopartikülün 106 nm büyüklüğünde olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.49. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

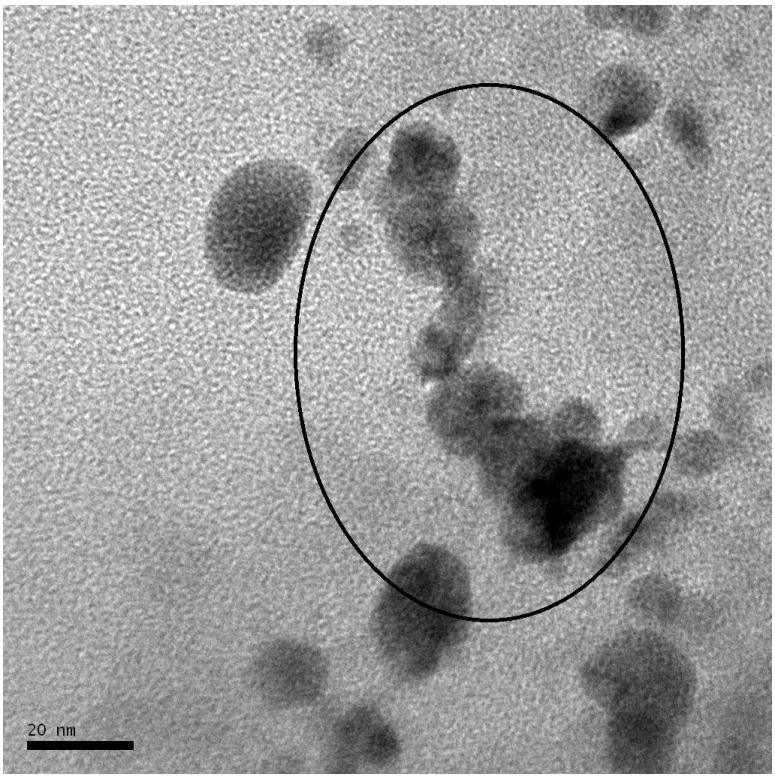


Şekil 4.50. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

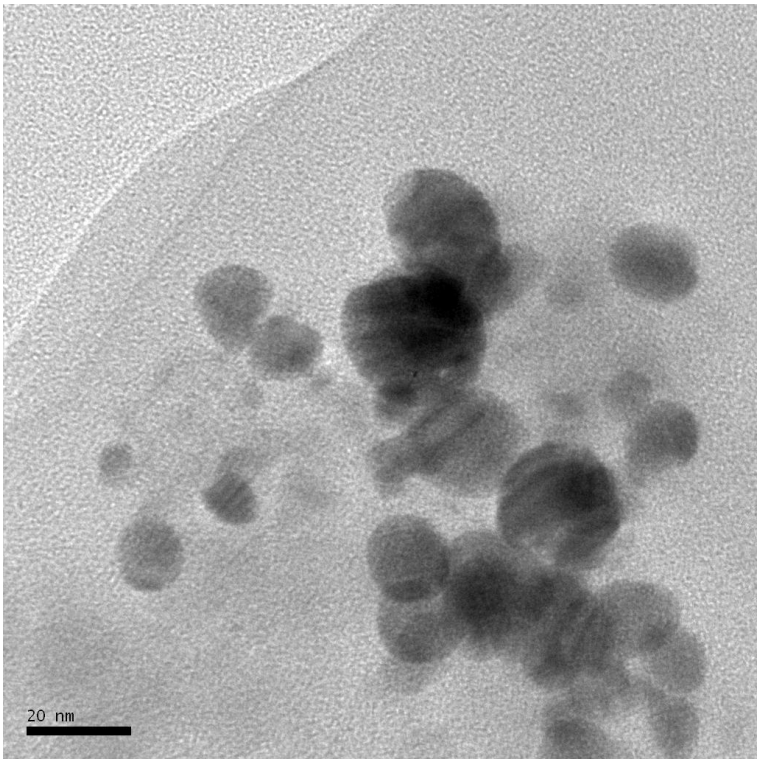


Şekil 4.51. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

Şekil 4.49, şekil 4.50 ve şekil 4.51'da sentezlenen gümüş nanopartiküllerin TEM görüntüleri gösterilmektedir. Bu görüntülerde çoğunlukla küresel formda olmak üzere farklı geometrik yapılarda büyüklükleri 5 nm ile 30 nm arasında değişen gümüş nanopartiküller görülmektedir. TEM görüntülerinden anlaşılmıştır ki bazı gümüş nanopartiküller birbirlerine kaynamışlardır ve aglomera bir biçimde bulunmaktadırlar.

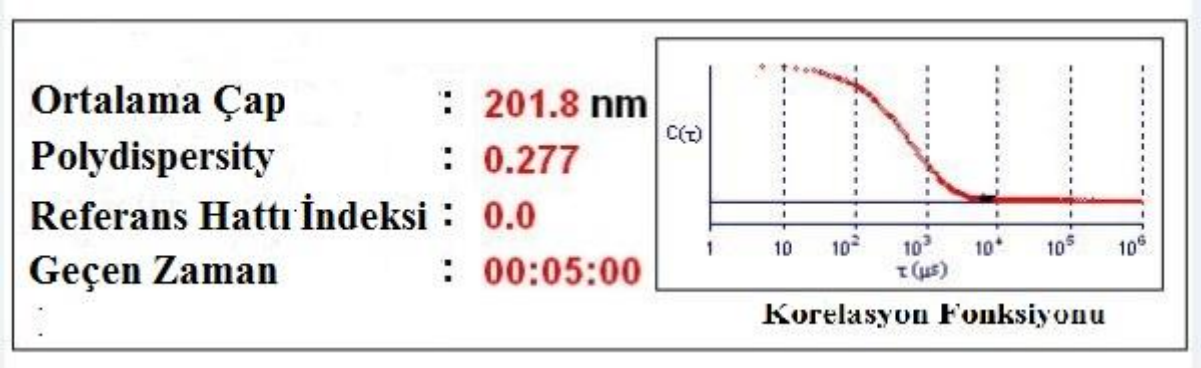


Şekil 4.52. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü



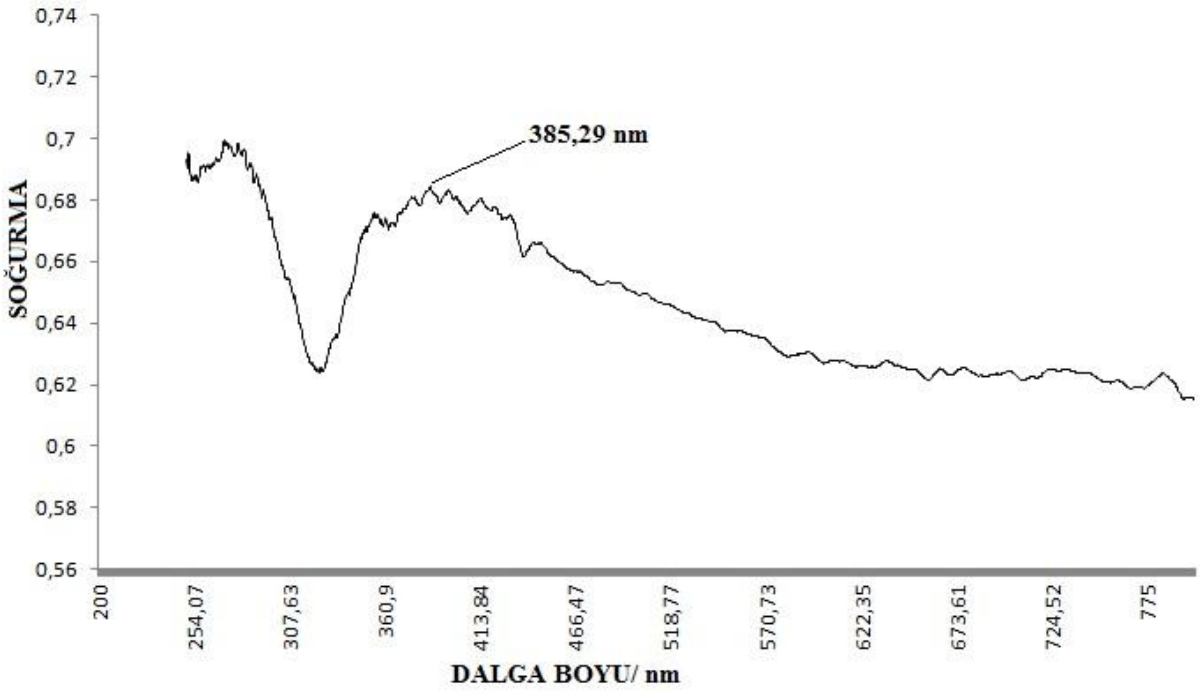
Şekil 4.53. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin TEM Görüntüsü

Şekil 4.52’ de daire içerisinde gösterilen bölümdeki küresel yapıda bulunan gümüş nanopartiküller birbirlerine kaynayarak sıralı bir şekil almışlardır. Bu bölümde bulunan gümüş nanopartiküllerin ortalama çapları 7,6 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.53’da ise daha yüksek bir büyüme oranıyla görüntüsü alınmış benzer yapıda nanopartiküller bulunmaktadır. Burada da gümüş nanopartiküllerin birbirlerine kaynayarak sıralandıkları açık bir şekilde görülmektedir.



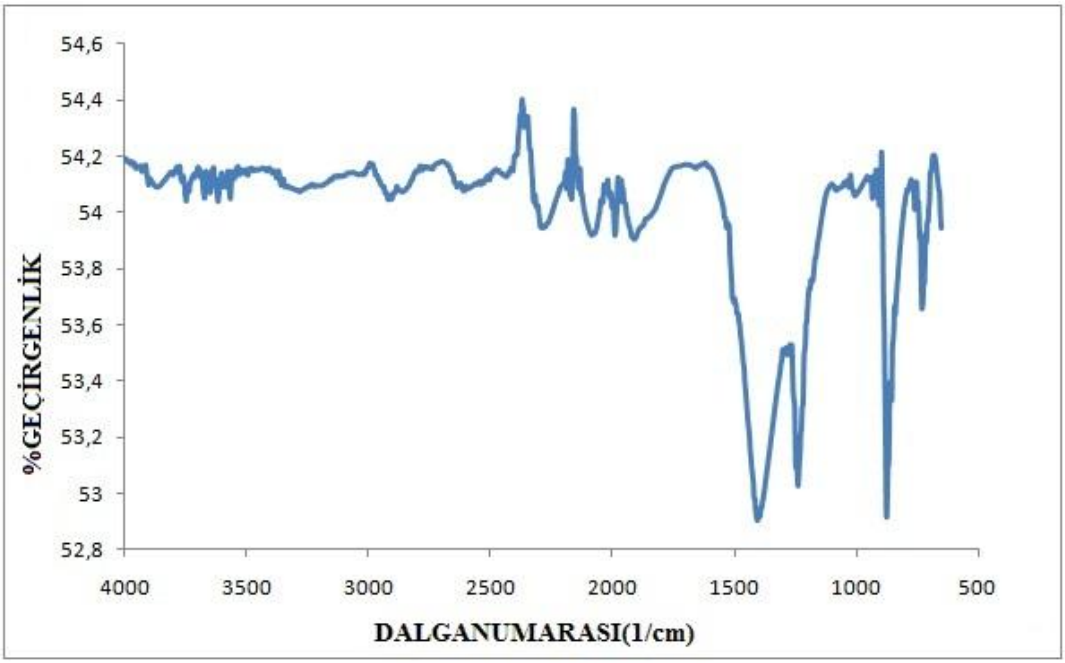
Şekil 4.54. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin Parçacık Boyutu Analizi

Şekil 4.54’de sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin parçacık boyutu analizi gösterilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi numune içerisinde bulunan nanopartiküllerin ortalama boyutu 201,8 nmdir. TEM görüntülerinden alınan boyutlar ile parçacık boyut analizinden alınan sonuç karşılaştırıldığında, parçacık boyutunda çıkan sonuçların daha büyük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni numunelerdeki parçacıkların birbirleriyle birleşmiş ve aglomera oluşturmuş bir şekilde bulunduğundan kaynaklandığı ve partiküllerin tam ayrılmadığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Sıvı azotta grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan bu çalışma ile de-iyonize suda grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan çalışmadan alınan sonuçlar karşılaştırıldığında, sıvı azotta elde edilen nanopartiküllerin de-iyonize suda elde edilen nanopartiküllerin yaklaşık olarak aynı parçacık boyutu sonucunu verdiği görülmüştür.



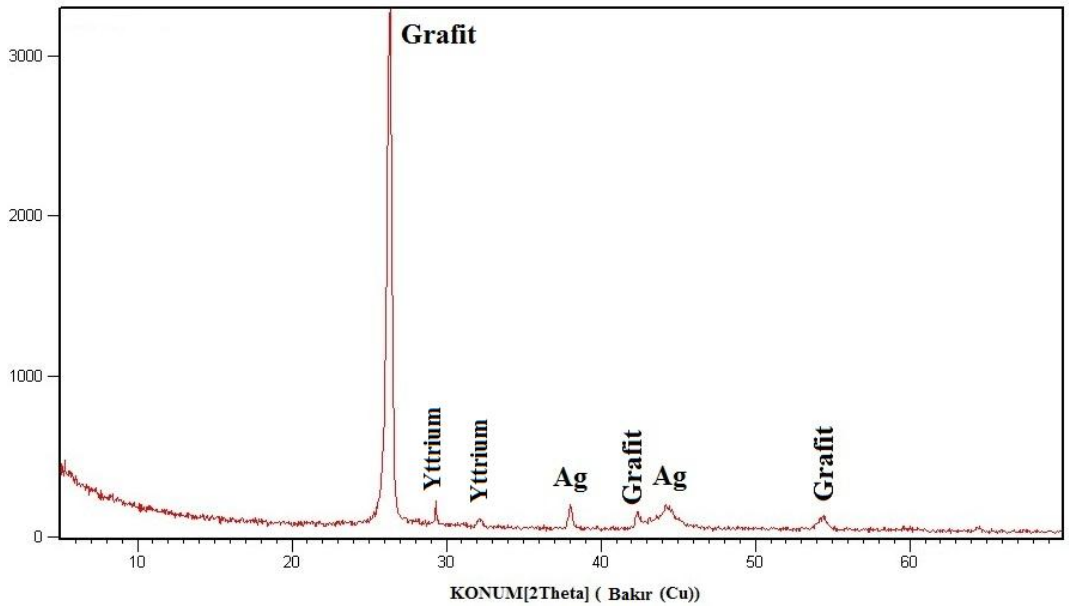
Şekil 4.55. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin UV-VIS Analizi

Şekil 4.55'de sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarakn yapılan deneylerden alınan numunelerin UV-VIS analizi verilmiştir. UV-VIS analizinden alınan sonuçlara göre numunenin maksimum soğurmaya 385,29 nm'de ulaşmıştır. Bu dalga boyu mor renge hitap etmektedir. D.C. Tien ve arkadaşlarının (2008) ve David D. Evanoff Jr. ve George Chumanov'un (2005) yaptığı çalışmalar da UV-VIS analizinde çıkan bu sonucu desteklemektedir. Sıvı azot ortamında grafit toz ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS sonucuyla, sıvı azot ortamında grafit toz ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS sonuçları karşılaştırıldığında, grafit toz ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin daha düşük bir dalga boyunda en yüksek pik değerine ulaştığı görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak sıvı azot ortamında grafit toz ve katalizör ile sentezlenen gümüş nanopartiküllerini grafit toz ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerden daha az küresel yapıda olduğu anlaşılmıştır.



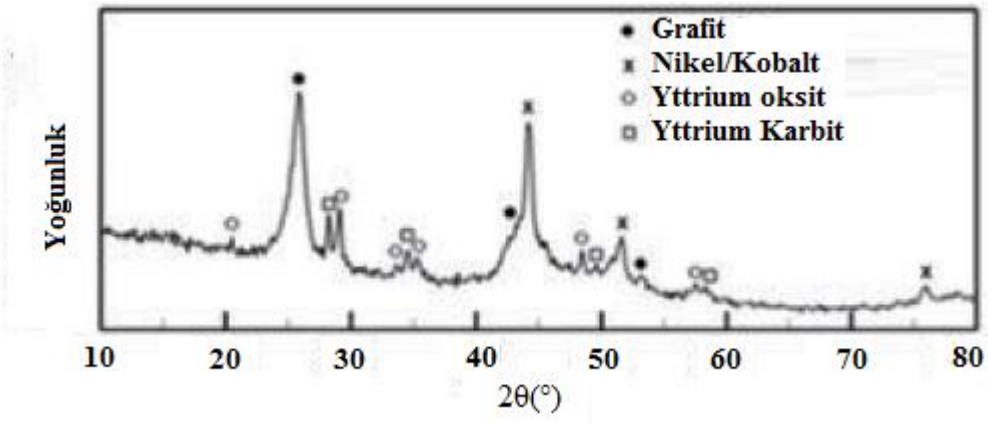
Şekil 4.56. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin FTIR Analizi

Şekil 4.56'da sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak yapılan deneylerden alınan numunelerin FTIR analiz grafiği verilmiştir. Fonksiyonel grup bölgesi incelendiğinde minimum geçirgenliğe 1404 cm^{-1} dalga boyunda ulaşıldığı görülmektedir. Fonksiyonel grup içerisinde maksimum geçirgenlik gösterdiği dalga boyu ise 2369 cm^{-1} dir.



Şekil 4.57. Sıvı Azot İçerisinde Grafit Tozu ve Katalizör Kullanılarak Yapılan Deneylerden Alınmış Gümüş Nanopartiküllerin XRD Analizi

Şekil 4.57'da sıvı azot içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden alınan numunelerin XRD analiz tablosu verilmiştir. Şekil 4.57'de XRD analizinde gümüş nanopartiküllere ait pikler açık bir şekilde görülmektedir. Keun Su Kim ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya ait XRD sonuçlarına bakıldığında, bu çalışmanın XRD sonucundaki piklerin bazılarının da grafit'e ait olduğu görülmektedir. XRD analizi beraber TEM analizlerinde görülen karbon formlarını desteklemiştir.



Şekil 4.58. Grafit, nikel/kobalt, yttrium oksit ve yttrium kabrin nanopartiküllere ait XRD analizleri **(**Keun Su Kim ve ark.2009)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuç

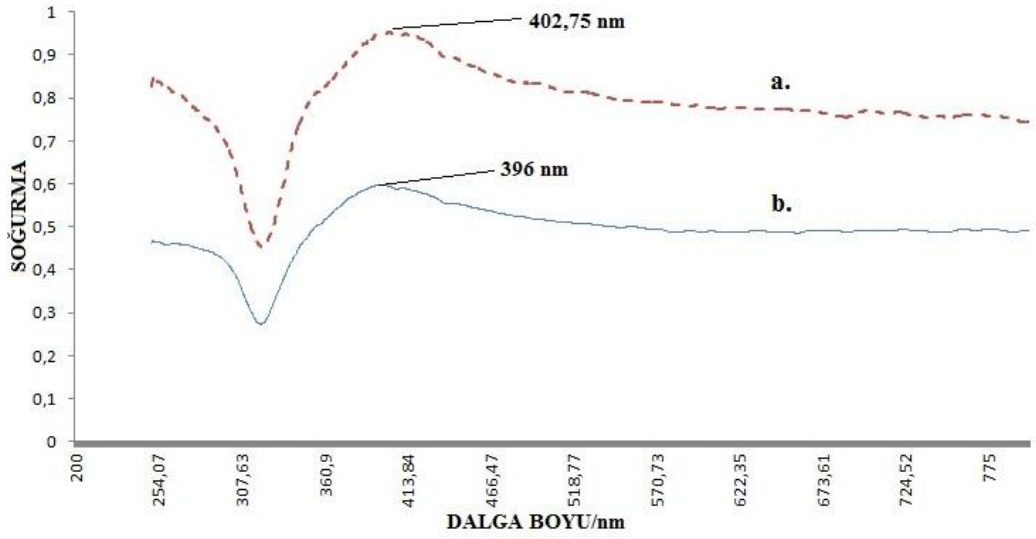
Deneysel olarak yürütülen bu çalışma, diğer yöntemlere göre daha ekonomik ve hızlı nanopartikül sentezi sağlayan, açık atmosfer koşullarında ark deşarj yöntemiyle, de-iyonize su ve sıvı azot ortamı içerisinde grafit tozu ile beraber katalizör kullanılarak ve katalizör kullanılmadan gümüş nanopartikül sentezlenmesi ve karakterizasyonu içermektedir. De-iyonize su ve sıvı azot ortamlarında ark deşarj yöntemi ile sentezlenen gümüş nanopartiküllere etkisi incelenmiştir. De-iyonize su ve sıvı azot ortamında yapılan deneyler de kendi aralarında grafit tozu ile beraber katalizörlü ve grafit tozu kullanılmadan katalizörsüz yapılan deneyler olmak üzere ikişer ayrı gruplara ayrılmışlardır. Bu şekilde katalizör kullanılmadan de-iyonize su ortamında sentezlenen ve katalizör kullanılarak de-iyonize su içerisinde sentezlenen nanopartiküller, sıvı azot ortamında katalizör kullanılmadan sentezlenen ve katalizör kullanılarak sentezlenen nanopartiküller karşılaştırılmıştır. Ark deşarj ile yapılan bu çalışmalarda akım değeri 50A olarak seçilmiştir. Bütün deneylerde akım değeri sabit tutulmuştur. Daha sonra sentezlenen nanopartiküllerin TEM, XRD, UV-VIS, FTIR ve parçacık boyutu analizlerine bakılmıştır. TEM analizleriyle sentezlenen nanopartiküllerin boyutları, geometrik formları belirlenmiştir. XRD analizleriyle sentezlenen nanopartiküllerin içerisinde hangi elementlerin olduğu belirlenmiştir. UV-VIS ve FTIR analizlerinde sentezlenen gümüş nanopartiküllerin ışığa nasıl tepki verdiği saptanmıştır. Parçacık boyutu analiziyle de sentezlenen gümüş nanopartiküllerin ortalama çapları belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Parçacık boyutu analizi sonuçları

	DE-İYONİZE SU ORTAMI		**SIVI AZOT ORTAMI**	
	GRAFİT TOZU VE KATALİZÖR KULLANILMADAN	**GRAFİT TOZU VE KATALİZÖR KULLANILARAK**	**GRAFİT TOZU VE KATALİZÖR KULLANILMADAN**	**GRAFİT TOZU VE KATALİZÖR KULLANILARAK**
ORTALAMA PARÇAÇIK BOYUTU	**140 nm**	**209,8 nm**	**269,3 nm**	**201,8 nm**

De-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen nanopartiküllerin boyutları, katalizör kullanılarak sentezlenen nanopartiküllerin boyutlarından

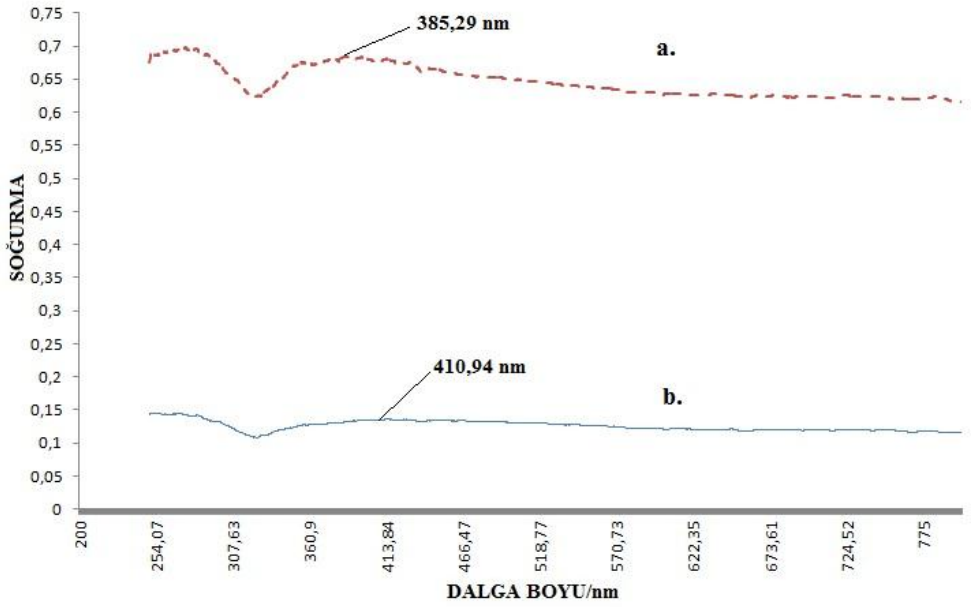
daha küçük olduğu parçacık boyutu analizinde açıkça gülmektedir (Çizelge 5.1.). De-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin geometrik formları küresel yapıda ve nano çubuk benzeri yapılarda olduğu TEM analizlerinde görülmüştür. De-iyonize su içerisinde grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin geometrik formlarının sadece küresel vb. yapıdadır. Buradan yola çıkarak de-iyonize su içerisinde yapılan sentezleme çalışmalarında grafit tozu ve katalizör kullanımının geometrik formlarda düzen getirdiği anlaşılmıştır. Sentezlenen partiküllerin geometrik yapıları dışında TEM analizlerinde görülmüştür ki, gümüş çubuk içerisine katılan grafit tozlarından oluşan karbon yapılar, sentezlenen gümüş nanopartiküllerin etrafına film şeklinde bir yapı oluşturmuştur. TEM analizlerinden anlaşılmıştır ki, gümüş çubuk içerisine katılan grafit tozu ve katalizörler yardımı ile gümüş ve grafitin oluşturduğu bir nanopartikül elde edilmiştir.



Şekil 5.1. De-iyonize su içerisinde sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS analiz sonuçları(a. grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS eğrisi, b. grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS eğrisi)

UV-VIS analizleri karşılaştırıldığında de-iyonize su içerisinde sentezlenen gümüş nanopartiküllerin grafit tozu ve katalizör kullanıldığında dalga boyu değerlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 5.1.). Grafit tozu ve katalizör kullanımının UV-VIS dalga boyu değerlerini artırmasından yola çıkarak, de-iyonize su ortamında grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin, grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerden daha küresel yapıda olduğu anlaşılmıştır. Sıvı azot içerisinde katalizörsüz olarak sentezlenen nanopartiküllerin boyutları katalizör kullanılarak sentezlenen

nanopartiküllerin boyutlarından daha büyük olduğu parçacık boyutu analizinde açıkça görülmektedir. Sıvı azot ortamında grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS dalga boyu değerleri ile sıvı azot ortamında grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS dalga boyu değerleri karşılaştırıldığında, grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin dalga boyu değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 5.2.). Bu sonuçtan yola çıkarak sıvı azot ortamında grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin, grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenene gümüş nanopartiküllerden daha fazla küresel yapıda olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuç de-iyonize su ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS sonuçlarıyla tam tersi bir durum vermiştir. UV-VIS sonuçları gümüş nanopartiküllerin sentezlendiği ortama göre karşılaştırıldığında, grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS değerlerinde, sıvı azot ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllerin pik gösterdiği dalga boyu değerinin, de-iyonize su ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllerin pik gösterdiği dalga boyu değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçtan yola çıkarak, grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin sıvı azot ortamında daha fazla küresel yapı oluştukları anlaşılmıştır. Grafit tozu ve katalizör kullanılan gümüş nanopartiküllerin UV-VIS değerlerine bakıldığında, de-iyonize su ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllerin, sıvı azot ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllere göre daha yüksek dalga boyu değerinde en yüksek pik gösterdiği görülmüştür. Buradan da grafit tozu ve katalizör kullanılan deneylerde de-iyonize su ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllerin, sıvı azot ortamında sentezlenen gümüş nanopartiküllere göre daha fazla küresel yapı olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.2. Sıvı azot içerisinde sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS analiz sonuçları(a. grafit tozu ve katalizör kullanılarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS eğrisi, b. grafit tozu ve katalizör kullanılmadan sentezlenen gümüş nanopartiküllerin UV-VIS eğrisi)

FTIR analizlerinde alınan sonuçlar doğrultusunda yapılan literatür araştırmasında herhangi bir veriye ulaşılmamıştır. FTIR sonuçlarında alınan piklerle ilgili bir veri elde edilemediğinden dolayı bu analizde yalnızca elde edilen sonuçlar verilmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmanın sonucunda sentezlenen gümüş nanopartiküllerde yapılan analizler göstermiştir ki; ortam koşulları ve grafit toz ile beraber katalizör kullanımı ile gümüş nanopartiküllerin UV-VIS, FTIR ve parçacık boyutu gibi özelliklerinde belirli bir miktar değişiklikler yapabilmek mümkündür. Bu şekilde gümüş nanopartiküllerin kullanım yerine ve işlevine göre sentezlenebileceği gösterilmiştir. Gümüş çubuklar içerisine grafit toz koyularak sentezlenen karbon kaplı gümüş nanopartiküllerin elde edilmesi göstermiştir ki bu yöntem ile gümüş ve karbon ortak yapıda nanopartikül oluşturabilmektedir. Bu çalışmadan yola çıkarak farklı katalizörler ile farklı oranlarda karıştırılarak daha değişik yapılarda karbon kaplı gümüş nanopartiküllerin sentezlenebileceği beklenmektedir. Farklı analiz yöntemleri kullanılarak ark deşarj yöntemiyle sentezlenen gümüş nanopartiküllerin analizi daha da derinleştirilerek, ark deşarj ile gümüş nanopartikül sentezinde ortam koşulları ve katalizör etkisi daha detaylı bir şekilde görülebilir.

KAYNAKLAR

Anazawa, Kazunori, Shimotani, Kei, Manabe, Chikara, Watanabe, Hiroyuki, and Shimizu, Masaaki(2002); Applied Physics Letters, 81, (4)

Anonim, 2011, Enstrümental Kimya Infrared Spektroskopisi [Online], Kimyaevi, http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D05746C3B612A7B3F4B [Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2011].

Anonim, 2011, Gümüş Özellikleri [Online], Wikipedia, http://tr.wikipedia.org/wiki/Gümüş [Ziyaret tarihi: 18 Haziran 2011].

Anonim, 2011, Gümüş Özellikleri [Online], Chemistry.about, http://chemistry.about.com/od/elementfacts/a/silver.htm [Ziyaret tarihi: 7 Mayıs 2011].

Anonim, 2011, Gümüş Anti bakteriyel Özellikleri [Online], Belgeler, http://www.belgeler.com/blg/2g3p/antibakteriyel-gumus [Ziyaret tarihi: 12 Haziran 2011].

Anonim, 2011, Gümüş Anti Bakteriyel Özellikleri [Online], Turkeyforum, http://www.turkeyforum.com/satforum/archive/index.php/t-584304.html [Ziyaret tarihi: 13 Haziran 2011].

Bhattacharjee B., Bera SK., Ganguli D., Chaudhuri S.(2003); PAL AK., Studies on CdS nanoparticles dispersed in silica matrix prepared by sol-gel technique. Eur. Phys. J. B ; 31(1):3-9.

Bolshakov, A. P., Uglov, S. A., Saveliev, A. V., Konov, V. I., Gorbunov, A. A., Pompe, W., and Graff A.(2002); Diamond and Related Materials, 11, (3-6)

Brundle CR., Evans CA., Wilson S.(1992); Encyclopedıa of materials characterızatıon. Butterworth-Heinemann, U.S.A.

Chow, G. M., Kurihara, L. K., Kemner, K. M., Schoen, P. E., Elam, W. T., Ervin, A., Keller, S., Zhang, Y. D., Budnick, J., and Ambrose, T.(1995); Structural, Morphological, and Magnetic Study of Nanocrystalline Cobalt-Copper Powders Synthesized by The Polyol Process. J. Mater. Res.; 10:1546-1554.

Çıracı S. 2005; Bilim ve Teknik Yeni Ufuklar 6-10

D.C. Tien, C.Y. Liao, J.C. Huang, K.H. Tseng, J.K. Lung, T.T. Tsung, W.S. Kao, T.H. Tsai, T.W. Cheng, B.-S. Yu, H.-M. Lin and L. Stobinski(2008); Novel technique forpreparing a nano-silver water suspension by the arc-discharge method.

Daniel Werner, Shuichi Hashimoto, Takuro Tomita, Shigeki Matsuo, and Yoji Makita(2007); Examination of Silver Nanoparticle Fabrication by Pulsed-Laser Ablation of Flakes in Primary Alcohols

David D. Evanoff Jr. and George Chumanov(2005), Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays.

Ebbesen, T. W. and Ajayan, P. M.(1992); Nature, 358, 220-222

Eklund, P. C., Pradhan, B. K., Kim, U. J., Xiong, Q., Fischer, J. E., Friedman, A. D., Holloway, B. C., Jordan, K., and Smith, M. W.(2002); Nano Letters, 2, (6)

Emrah B.(2007); Gümüş Nanopartiküllerin Polifenollerle Sentezi Ve Karakterizasyonu

Farhat, S., La Chapelle, M. L., Loiseau, A., Scott, C. D., Lefrant, S., Journet, C., and Bernier, P.,Journal (2001);of Chemical Physics, 115, (14), 6752-6759

Gallagher D., Klein L. (1986); Silica membranes by the sol-gel process. J. Colloid Interface Sci.; 109(1):40-45

Guo, T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., and Smalley, R. E.(1995); Chemical Physics Letters, 243, (1,2).

Harizanov O., Harizanova A.(2000); Development and investigation of sol-gel solutions for the formation of TiO2 coatings. Solar Energy Mater. Solar Cells; 63(2):185-195.

Huang, H. J., Marie, J., Kajiura, H., and Ata, M., Nano Letters(2002), 2, (10), 1117-1119

Jia S., Xing G., Xu Q., Shi Z. (2006); Influence of Magnetic Field on Carbon Nanometarials Produced in Liquid Arc Conferance on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems January 18-21,2006, Zhuhai, China.

Journet, C. and Bernier, P., Applied Physics A-Materials Science & Processing(1998); 67, (1), 1-9

Keun Su Kim, Ala Moradian, Javad Mostaghimi, Yasaman Alinejad, Ali Shahverdi, Benoit Simard and Gervais Soucy(2009); Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Induktion Thermal Plasma

Klinowski, J.(1998); Recent advances in solid-state NMR of zeolites. Ann. Rev. Mater. Sci.; 18:189–218.

Knauth P., Schoonman J.(2002); Nanostructured materials, selected synthesis methods, properties and applications. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts.

Kozuka, H., Kuroki, H., Sakka, S.(1988); Flow characteristics and spinnability of sols prepared from silicon alkoxide solution. J. Non-Cryst. Solids ; 100(1-3):226-230.

Lee, Seung Jong, Baik, Hong Koo, Yoo, Jae eun, and Han, Jong hoon(2002); Diamond and Related Materials,11, (3-6)

Lijima S. (1991); “Helical microtubules of graphitic carbon”. Nature 354: 56-58

Livage J., Ganguli D.(2001); Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2001; 68(3-4):365-381.

Lucian Baia and Simion Simon(2007); UV-VIS and TEM assessment of morphological features of silver nanoparticles from phosphate glass matrices

M. Daenen, R.D. De Fouw, B. Hamers, P.G.A. Janssen, K. Schouteden, M.A.J. Veld(2003); The Wondrous World of Carbon Nanotubes,9-17

Marial G. Guzman, Jean Dille, Stephan Godet(2009); Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity

Maser, W. K., Munoz, E., Benito, A. M., Martinez, M. T., de la Fuente, G. F., Maniette, Y., Anglaret, E., and SauvSajol, J. L.(1998); Chemical Physics Letters, 292, (4,5,6)

Montoro, Renata C.Z. Lofrano, Jose´ Maurı´cio Rosolen (2004); Synthesis of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes By Arc-Water Method

Muller A., Cheetham A.(2004); The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications, Vol. 1, Wiley, Weinheim.

Nabok A. (2005), Organic and inorganic nanostructures. Artech House, Narwood.

Natsume Y., Sakata H.(2000); Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. Thin Solid Films; 372(1-2):30-36.

Nicolais L., Carotenuto G.(2005); Metal-polymer nanocomposites. Wiley Interscience, U.S.A.

Ren, Z. F., Huang, Z. P., Xu, J. W., Wang, J. H., Bush, P., Siegel, M. P., and Provencio, P. N.(1998); Science (Washington, D.C.), 282, (5391)

Ren, Z. F., Huang, Z. P., Wang, D. Z., Wen, J. G., Xu, J. W., Wang, J. H., Calvet, L. E., Chen, J., Klemic, J. F., and Reed, M. A.(1999); Applied Physics Letters, 75, (8)

Revathi Janardhanan, Murugan Karuppaiah, Neha Hebalkar, Tata Narsinga Rao, Synthesis and Surface Chemistry Of Nano Silver Particles

Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., and Smalley, R. E.(2001); Applied Physics A: Materials Science & Processing, 72, (5)

Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A.(1998); Principles of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, part IV. Orlando, Florida.

Şişman İ.(2006); CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi ile Karakterizasyonu.

Takikawa, H., Ikeda, M., Hirahara, K., Hibi, Y., Tao, Y., Ruiz, P. A., Sakakibara, T., Itoh, S., and Iijima, S., Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands)(2002); 323, (1-4),

Takikawa, Hirofumi, Tao, Yoshitaka, Hibi, Yoshihiko, Miyano, Ryuichi, Sakakibara, Tateki, Ando,Yoshinori, Ito, Shigeo, Hirahara, Kaori, and Iijima, Sumio(2001); AIP Conference roceedings, 590,(Nanonetwork Materials)

Tamura S., Takeuchi K., Mao G., Csencsits R., Fan L., Otomo T., Saboungi ML.(2003); Colloidalsilver iodide: Synthesis by a reverse micelle method and investigation by a small-angle neutron scattering study. J. Electroanalyt. Chem.; 559:103-109.

Tsuji, M., Nishizawa Y., Matsumoto K., Kubokawa M., Miyamae N., Tsuji T.(2006); Effects of chain length of polyvinylpyrrolidone for the synthesis of silver nanostructures by a microwave-polyol method. Mater. Let.; 60:834-838.

Y.L.N. Murthy, T. Kondala Rao, I.V. Kasi viswanath, Rajendra Singh(2010); Synthesis and characterization of nano silver ferrite composite.

Yudasaka, Masako, Kikuchi, Rie, Matsui, Takeo, Ohki, Yoshimasa, Yoshimura, Susumu, and Ota, Etsuro(1995); Applied Physics Letters, 67, (17)

Yudasaka, Masako, Kikuchi, Rie, Ohki, Yoshimasa, Ota, Etsuro, and Yoshimura, Susumu (1997); Applied Physics Letters, 70, (14)

Yudasaka, M., Yamada, R., Sensui, N., Wilkins, T., Ichihashi, T., and Iijima, S.(1999); Journal of Physical Chemistry B, 103, (30)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa YER
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir, 17.07.1987
Telefon :
Faks :
e-mail : mustafayer@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Süleyman Çakır Lisesi ESKİŞEHİR**	**2004**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, KONYA**	**2009**
Yüksek Lisans	:		
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010-2011	**Norm Mekanik San. Tic. Ltd. Şti.**	**Makine Mühendisi**

UZMANLIK ALANI
Makina Mühendisliği

YABANCI DİLLER
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR