İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİYLE KÜRESEL GÜMÜŞ NANO-PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elif YAZICI

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

OCAK 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK SPREY PİROLIZ TEKNIĞİYLE KÜRESEL GÜMÜŞ NANO-PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Elif YAZICI
(506071206)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN (İTÜ)
Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

OCAK 2009

ÖNSÖZ

Geleceğin teknolojisi olarak görülen, interdisipliner çalışmayı ön plana çıkaran ve günlük hayatımıza girmiş olan "Nanoteknoloji" alanında nano boyutlu metal partiküllerinin kullanımı ile geliştirilen ileri teknoloji malzemelerinin kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır. 100 nanometreden daha küçük boyuta sahip partiküller genel olarak nano-partiküller olarak adlandırılırlar. Nano boyutlu metal partikülleri, ileri teknoloji malzemelerinin vazgeçilmez hammaddeleri olup, uygulama alanları çok değişik sektörlere yayılmış durumdadır. Bilişim ve haberleşme, uzay-havacılık, otomotiv, elektrik-elektronik, kimya, çevre, enerji, biyoloji, gen mühendisliği ve savunma sanayii en önemli uygulama alanlarıdır.

Bu çalışmada, antibakteriyel özelliklerinden dolayı özellikle medikal ve kozmetik sektöründe günden güne kullanımı artan ve biyosensör uygulamalarında sıklıkla tercih edilen nanoyapılı gümüş partiküllerinin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonu incelenmiştir. Gümüş nanopartiküllerinin üretimi, gümüş tuzlarının sulu çözeltilerinden, küresel ve aglomere olmamış nano boyutlu tozların üretilmesine imkan veren ve çok yönlü bir yöntem olan Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Ocak 2009

Elif YAZICI

Malzeme Bilimi ve Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1 Nanoteknoloji Nedir? 4
2.2 Nanoteknolojinin Tarihçesi 4
2.2.1 1980-1990 uygun mikroskoplarin geliştirilmesi 4
2.2.2 1990-2000 fullerene-karbon nanotüpler-drexler 5
2.2.3 2000'den günümüze 6
2.2.4 Gelecek hedefi 6
2.3 Nanoteknoloji Yatırımları 6
2.3.1 Dünyada nanoteknoloji yatırımları 6
2.3.2 Türkiye'de nanoteknoloji yatırımları 9
2.4 Nanoteknolojinin Türkiye'de Yeri ve Önemi 10
2.5 Nanopartiküller 11
2.6 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları 11
2.6.1 Tıp sektörü 12
2.6.2 Tekstil sektörü 14
2.6.2.1 Kendi-kendini temizleyen kumaşlar 15
2.6.2.2 Antibakteriyel kumaşlar 16
2.6.2.3 Üzerinde su tutmayan kumaşlar 16
2.6.2.4 Alev almayan kumaşlar 17
2.6.3 Enerji ve elektrik üretimi 17
2.6.4 Tekstil sektörü 18
2.6.5 Güvenlik ve koruma sektörü 19
2.6.6 Gıda sektörü 20
2.7 Nanopartiküllerin İnsan ve Çevre Üzerindeki Etkileri 21
2.7.1 Nanopartiküllerin yararlı etkileri 21
2.7.1.1 İnsanlar üzerindeki yararlı etkileri 21
2.7.1.2 Çevre üzerindeki yararlı etkileri 22
2.7.2 Nanopartiküllerin zararlı etkileri 23
2.7.2.1 İnsanlar üzerindeki zararlı etkileri 23
2.7.2.2 Çevre üzerindeki zararlı etkileri 23
2.8 Gümüşün İnsan Sağlığına ve Çevreye Olan Etkileri 24
2.8.1 Yararlı etkileri 24
2.8.2 Zararlı etkileri 24
3. NANOPARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ **27**
3.1 Nanopartikül Üretim Yöntemleri 27
3.1.1 Top-down yaklaşımı 27

3.1.1.1 Mekanik aşındırma……..…….. 28
3.1.1.2 Elektro patlama…….……..…… 29
3.1.1.3 Dağlama……..…… 29
3.1.2 Bottom-up yaklaşımı……..30
3.1.2.1 Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi……..……...30
3.1.2.2 Alev sentezi…..……..…… 31
3.1.2.3 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi.....33
3.1.2.4 Sol-jel yöntemi.....33
4. NANO-GÜMÜŞ KULLANIM ALANLARI.....37
5. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ (USP).....39
5.1 USP Yönteminin Özellikleri.....39
5.2 USP Yönteminin Genel Prensibi.....40
5.3 USP Yönteminin Çalışma Prensibi.....41
5.3.1 Damlacık ve partikül boyut hesaplaması.....42
5.4 Oluşan Partiküllerin Genel Özelliklerini Etkileyen Faktörler.....43
5.4.1 Başlangıç malzemesi.....43
5.4.2 Konsantrasyon.....44
5.4.3 Sıcaklık.....44
5.4.4 Çalışma frekansı.....44
6. GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİM İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....45
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....47
7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Teçhizat.....47
7.2 Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması.....49
7.3 Deney Düzeneğinin Hazırlanması.....50
7.4 Deneylerin Yapılışı.....50
8. DENEY SONUÇLARI ve İRDELEMELER.....55
8.1 Gümüş Nitrat Tuzunun Termodinamik Davranışı.....55
8.1.1 Gümüş nitrat tuzunun termal davranışı.....55
8.1.2 Gümüş nitrat tuzunun hidrojen ve azot ile redüksiyonunun termodinamik analizi.....57
8.2 Damlacık-Partikül Dönüşüm Modeli ile Partikül Boyut Hesaplanması.....58
8.3 Çözelti Konsantrasyonunun ve Taşıyıcı/İndirgen Gazın Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi.....59
8.3.1 Azot atmosferinde üretilen partiküller.....59
8.3.2 Hidrojen atmosferinde üretilen partiküller.....61
8.4 Sıcaklığın Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi.....63
8.5 Deneysel Sonuçlar ile Teorik Hesaplamaların Karsılaştırılması.....65
8.6 Partikül Karakterizasyonu.....66
8.6.1 Kimyasal yapı analizi (EDS).....66
8.6.2 Kristal yapı analizi (XRD).....68
8.7 Gümüş Nanopartiküllerinin Sıcaklık Davranışı.....72
9. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER.....75
KAYNAKLAR.....77

KISALTMALAR

nm	**:** Nanometre
µm	**:** Mikrometre
IBM	**:** Uluslararası İş Makinaları
STM	**:** Taramalı Tünel Mikroskobu
AFM	**:** Atomik Güç Mikroskobu
CVC	**:** Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma
USP	**:** Ultrasonik Sprey Piroliz
kHz	**:** Kilohertz
MHz	**:** Megahertz
DSC-TG	**:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetre – Termal Gravimetri
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	**:** Enerji Dağılım Spektrometresi
XRD	**:** X-Isınları Difraksiyonu
YMK	**:** Yüzey Merkezli Kübik

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : 2015 yılında dünyada nanoteknoloji için ayrılan paradan pay alacak sektörler 7
Çizelge 2.2 : Dünyada nanoteknoloji yatırımları 8
Çizelge 4.1 : Nano-gümüş partiküllerinin sektörlere göre kullanım alanları 38
Çizelge 7.1 : Çalışma parametreleri 51

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Farklı skaladaki maddelerin metre ölçeği baz alınarak kıyaslanması 1
Şekil 1.2 : Nanoteknolojinin ışık tuttuğu alanlar ve bilim dalları.....2
Şekil 2.1 : Nanoteknolojinin ortaya çıkışından günümüze, günümüzden de geleceğe tarihsel gelişimi 4
Şekil 2.2 : Farklı dizaynlarda karbon nanotüp yapıları 5
Şekil 2.3 : Nanoteknolojinin kullanım alanlarına göre yüzdelik dağılımı 7
Şekil 2.4 : Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları 12
Şekil 2.5 : Nano boyutta malzemelerin ve aygıtların hastalık teşhisi, sensörler, hedeflenen bölgeye ilaç taşınımı, akıllı ilaçlar, yeni hücresel tedavi gibi tıbbi alanda kullanımı.....13
Şekil 2.6 : Geleneksel tedaviyle, nanoteknolojik tedavinin karşılaştırılması: a) geleneksel tedavi, b) nano-teknolojik tedavi 14
Şekil 2.7 : Nanoteknoloji ile tekstil yüzeylerine kazandırılabilecek özellikler 14
Şekil 2.8 : TiO_2 kaplanmış kumaşların ışık altında kendi-kendini temizleme mekanizmasını gösteren şematik.....15
Şekil 2.9 : TiO_2 ile kaplanmamış ve TiO_2 ile kaplanmış kumaşların üzerindeki lekenin durumunun belli zaman aralığında kıyaslanması.....16
Şekil 2.10 : TiO_2 kaplanmış kumaşların ışık altında kendi-kendini temizleme mekanizmasını gösteren şematik.....17
Şekil 2.11 : Yakıt hücrelerini oluşturan bölümler ve genel çalışma prensibi.....18
Şekil 2.12 : Nanopartiküller ve insan sağlığı üzerine olan yatırımları.....21
Şekil 2.13 : Nanopartiküller ve çevre üzerine olan yatırımları.....22
Şekil 2.14 : Gümüş iyonlarının antibakteriyel mekanizması.....24
Şekil 3.1 : Nano boyutta partikül üretiminde kullanılan başlıca yöntemler.....27
Şekil 3.2 : Maksimum çarpışma kuvvetinde, mikro kompakt oluşum modeli 28
Şekil 3.3 : İki bilya arasındaki toz miktarının giderek artan hacminin şematik gösterimi 28
Şekil 3.4 : Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi; (1) buharlaşma botu, (2) lazer ablasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) partiküllerin toplanması için huni, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı 30
Şekil 3.5 : Asal gaz yoğunlaştırma yönteminde partiküllerin büyümesi ile mekanizmanın şematik gösterimi.....31
Şekil 3.6 : Alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi.....32
Şekil 3.7 : Alev sentezi yöntemiyle nanopartikül üretiminin gösterimi.....32
Şekil 3.8 : CVC reaktörünün şematik gösterimi 33
Şekil 3.9 : CVC yöntemiyle nanopartikül üretmenin başlıca aşamaları 34

Şekil 3.10 : Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi 35
Şekil 3.11 : Sol-jel prosesiyle partikül üretim aşamalarının şekilsel gösterimi..... 35
Şekil 5.1 : Nano partiküllerin üretimi için kullanılan deneysel aparatın şematik gösterimi 40
Şekil 5.2 : USP tekniğinin reaksiyon modeli; damlacık oluşumundan, partikül oluşumuna kadar gerçekleşen aşamalar 41
Şekil 5.3 : USP tekniği ile aerosol oluşumunun şematik gösterimi..... 41
Şekil 5.4 : Sprey piroliz tekniği ile elde edilebilecek farklı morfolojideki ürünler... 43
Şekil 7.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan Merck kalite gümüş nitrat tuzu 47
Şekil 7.2 : Deney düzeneği oluşturan a) ultrasonik atomizör b) güç kaynağı ve c) termostat 48
Şekil 7.3 : Deneysel düzenekte kullanılan a) kuvars tüp b) diğer bağlantı ekipmanları 48
Şekil 7.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan tüp fırın 49
Şekil 7.5 : Hazırlanan çözelti ve manyetik karıştırıcı 49
Şekil 7.6 : Deney düzeneğinin genel görünümü ve başlıca kısımları: 1. Ultrasonik atomizör, 2. Akış ölçer, 3. Kuvars tüp, 4. Fırın, 5. Yıkama şişeleri, 6. Termostat, 7. Hidrojen gazı, 8. Azot gazı..... 50
Şekil 7.7 : Sistem çalıştırıldıktan sonra (1) atomizörde aerosol oluşumu (2) oluşan aerosol damlacıklarının taşıyıcı gaz yardımıyla fırına taşınması..... 52
Şekil 7.8 : Toplama şişeleri ve şişelerde toplanan gümüş partikülleri..... 52
Şekil 8.1 : Gümüş nitrat tuzunun DSC-TGA analizi 56
Şekil 8.2 : $AgNO_3$ tuzunun hidrojen ve azot ile reaksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi 57
Şekil 8.3 : Damlacık partikül dönüşüm modeline göre hesaplanan partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi..... 59
Şekil 8.4 : 800 °C redüksiyon sıcaklığında, farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M, (d) 0,4 M üretilen gümüş nanopartiküllerinin SEM görüntüleri 60
Şekil 8.5 : Azot ortamında üretilen farklı konsantrasyonlardaki partiküllerin boyut aralıkları (800 °C, 1,0 l/dak N_2 gaz akış debisi, 1,3 MHz çalışma frekansı) 61
Şekil 8.6 : 800 °C redüksiyon sıcaklığında, farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M, (d) 0,4 M üretilen gümüş nanopartiküllerinin SEM görüntüleri 62
Şekil 8.7 : Hidrojen ortamında üretilen farklı konsantrasyonlardaki partiküllerin boyut aralıkları (800 °C, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi, 1,3 MHz çalışma frekansı)..... 63
Şekil 8.8 : 0,05 M çözelti konsantrasyonunda, farklı indirgenme sıcaklıklarında (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C ve (d) 800 °C üretilen gümüş nanopartiküllerinin SEM görüntüleri 64
Şekil 8.9 : Hidrojen ortamında üretilen farklı sıcaklıklardaki partiküllerin boyut aralıkları (800 °C, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi, 1,3 MHz çalışma frekansı) 65
Şekil 8.10 : 800 °C sıcaklıkta, azot ortamında ve farklı konsantrasyonlarda üretilen gümüş nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutunun, teorik olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılması 66
Şekil 8.11 : N_2 gazı ortamında, 0,1 M çözelti konsantrasyonunda, 800 °C'de elde edilen partiküllerin EDS analizi 67

Şekil 8.12 : H_2 gazı ortamında, 0,1 M çözelti konsantrasyonunda, 800 °C'de elde edilen partiküllerin EDS analizi 67
Şekil 8.13 : Gümüş nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,05 M-0,4 M, 1,3 MHz çalışma frekansı).....69
Şekil 8.14 : Gümüş nanopartiküllerinin XRD paternleri (200 °C - 800 °C, 1,3 MHz çalışma frekansı 70
Şekil 8.15 : Farklı konsantrasyonlarda azot ortamında üretilen partiküllerin kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi.....71
Şekil 8.16 : Farklı sıcaklıklarda hidrojen ortamında üretilen partiküllerin kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi.....72
Şekil 8.17 : Azot gazı ortamında, 800 °C'de, 0,05 M çözelti konsantrasyonunda üretilen gümüş nanopartiküllerinin DSC TGA analizi 73
Şekil 8.18 : Azot gazı ortamında, 800 °C'de, 0,4 M çözelti konsantrasyonunda üretilen gümüş nanopartiküllerinin DSC TGA analizi 74

SEMBOL LİSTESİ

y	: Dalga genişliği
t	: Zaman
α	: Yüzey gerilim
k	: Dalga sayısı
f	: Ultrasonik osilatörün frekansı
h	: Sıvı yüksekliği
ρ	: Sıvının yoğunluğunu ifade eder
$\mathbf{d_p}$	: Partikül çapı
$\mathbf{r_0}$	: Üretilen malzemenin yoğunluğu
$\mathbf{M_0}$	: Üretilen malzemenin molekül ağırlığı
$\mathbf{C_p}$	: Çözeltinin konsantrasyonu
$\mathbf{M_p}$	: Çözeltinin molekül ağırlığını ifade eder

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİYLE KÜRESEL GÜMÜŞ NANO-PARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ

ÖZET

Geleceğin teknolojisi olarak görülen, interdisipliner çalışmayı ön plana çıkaran ve günlük hayatımıza girmiş olan "Nanoteknoloji" alanında nano boyutlu metal partiküllerinin kullanımı ile geliştirilen ileri teknoloji malzemelerinin kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır. 100 nanometreden daha küçük boyuta sahip partiküller genel olarak nanopartiküller olarak adlandırılırlar. Nano boyutlu metal partikülleri, ileri teknoloji malzemelerinin vazgeçilmez hammaddeleri olup, uygulama alanları çok değişik sektörlere yayılmış durumdadır. Bilişim ve haberleşme, uzay-havacılık, otomotiv, elektrik-elektronik, kimya, çevre, enerji, biyoloji, gen mühendisliği ve savunma sanayii en önemli uygulama alanlarıdır.

1990'lı yılların başından itibaren "nano boyutlu toz, nanopartikül, nanokristal ve nanoyapı" kelimeleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller çok farklı şekillerde elde edilmektedir. Bunlardan bir tanesi de USP ve hidrojen redüksiyonu tekniğidir. USP yöntemi, küresel ve aglomere olmamış nano boyutlu tozların üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir. Ayrıca metalik ve intermetalik bileşikler ile seramik malzemelerin hazırlanmasında da USP yöntemi tercih edilmektedir.

Gümüş, bakteri ve fungilerin büyümesini engellemede, onları öldürmede oldukça etkili olduğu bilinen antibakteriyel bir metaldir. Bu nedenle gümüş, tekstil, sonda, metal ve polimer gibi yüzey kaplama alanlarında antibakteriyel ajan olarak sıklıkla kullanılır. Gümüş sadece yüzey kaplama alanlarında değil fotokatalitik özelliğinden dolayı yiyecek paketleme ve kokuya dayanımlı giysi üretiminde, sterilizasyon etkisinden dolayı koruyucu araç ve medikal aletlerin yapımı gibi alanlarda da kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, gümüş nanopartikülleri, ultrasonik sprey piroliz tekniği ile 800 °C sıcaklıkta, farklı konsantrasyonlardaki (0,05-0,4 M arasında değişen) gümüş nitrat başlangıç çözeltisi kullanılarak üretilmiştir. Taşıyıcı/redükleyici gaz olarak azot ve hidrojen kullanılmıştır. Bununla beraber hidrojen gazı ortamında, farklı sıcaklıklarda (200-800 °C arasında değişen) gümüş nanopartikülü üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar gerek azotun gerekse hidrojenin, gümüş nitrat çözeltisinden gümüş nanopartikülü üretimi için uygun olduğunu ve başarılı sonuçlar elde edildiğini göstermiştir. Bununla beraber konsantrasyonun azalmasıyla, partikül boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine olan etkisine ise diğer parametreler (indirgenme zamanı, kullanılan gazın çeşidi vb.) göz önünde bulundurularak incelenmiştir.

PRODUCTION OF SPHERICAL SILVER NANO-PARTICLES BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS TECHNIQUE

SUMMARY

Nanotechnology, assumed as the future technology, entered our daily lives and it puts forward the interdisciplinary study. The use of advanced technology materials which are developed by the use of nano size metal particles in the field of nanotechnology is increasing in recent years. The particles which have sizes less than 100 nanometers are generally called as nanoparticles. Nano-size metal particles are indispensable raw materials of advanced technology and their applications are dispersed in different sectors. Informatics and communication, aerospace-aeronautic, automotive, electric-electronic, chemistry, environment, energy, biology, gene engineering and defense industry are the most important application areas of nano metal particles.

" Nano size powder, nano-particle, nano-crystalline and nano-structure" words have been used extensively since the early of the 1990's. The nano particles which are the starting point of the nanotechnology materials can be produced by different methods. One of them is USP and hydrogen reduction technique. USP technique is a versatile technique that paves the way for the production of spherical and nonagglomerated nano size powders. Furthermore, USP technique is preferred for the production of ceramic, metallic and intermetallic compounds.

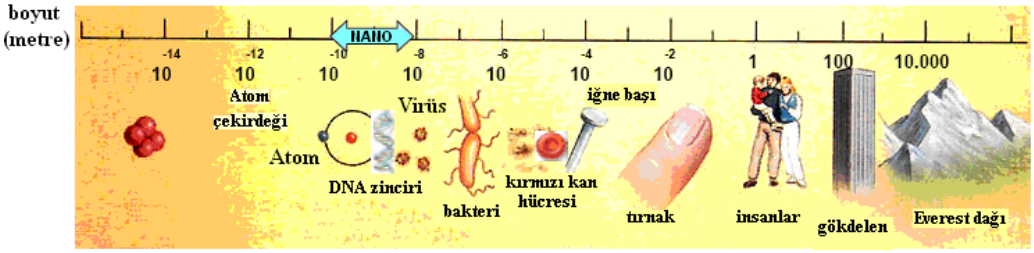
Silver is a well known antibacterial metal capable to inhibit the growth of bacteria and fungi and also kill them. So silver is widely used as antibacterial agent in many applications such as antibacterial coatings of textiles, catheders, metal and polymer surfaces. Silver is not only used in antibacterial coating applications but also used in many other applications such as food packaging and odour resistant textiles due to its photocatalytic property, and household appliances and medical devices due to its sterilization effect.

In this work, silver nanoparticles were produced by ultrasonic spray pyrolysis of a liquid solution of silver nitrate with different concentrations (between 0,05-0,4 M) at 800 °C. Hydrogen and nitrogen were used as carrier/reduction gas. Besides that, silver nanoparticles were produced at hydrogen atmosphere at different temperatures (between 200-800 °C). Experimental results showed that, both hydrogen and nitrogen gases are suitable as carrier/reduction gas for production of silver nanoparticles from silver nitrate solution and the results are extremely successful. It was observed that particle size is reduced by reduction of concentration. The temperature effect on particle size end morphology was observed by considering the other parameters (reduction time, types of gas etc.).

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Nanoteknoloji kelimesinin içindeki nano sözcüğü milyarda bir ($1x10^{-9}$) anlamına gelmektedir. Nanoteknoloji milyarda bir boyuta sahip olan çeşitli yapılarla ilgilenirken, nanoteknoloji kelimesi nispeten yeni olmasına karşın, nano boyutta fonksiyonel aletlerin ve yapıların ortaya çıkışı yeni değildir. Aslında bu tür yapıların, dünyanın ortaya çıkışıyla birlikte bulunduğu söylenebilir. Örneğin denizkulağı, yumuşakçalar ve sert yapıdaki deniz kabuklarının yanardöner iç yüzeyleri vardır. Bu yapılar kalsiyum karbonat ve sert nanoyapıdaki tuğlaların, karbonhidrat-protein karışımlı doğal tutkalla bir araya gelmesinden oluşur. Dış yüzeyde oluşan çatlakların içeriye doğru hareket etmesi nano yapıdaki tuğlalar sayesinde çok zordur. Ayrıca doğada kendiliğinden oluşan nanoyapıların, insan yapımı nanoyapılardan çok daha sert olduğu gözlemlenmiştir [1].

Nanometrenin ölçüsel olarak daha iyi anlaşılabilmesi için farklı büyüklüklerdeki yapılar Şekil 1.1'deki boyut skalasında gösterilmiştir.



Şekil 1.1 : Farklı skaladaki maddelerin metre ölçeği baz alınarak kıyaslanması [2].

Şekil 1.1'de, atom çekirdeği gibi bilinen en küçük yapıdan, Everest dağı gibi çok büyük yapılara kadar farklı skaladaki yapıların metre olarak ölçümü verilmiştir. Nano boyut ise mavi okla belirtilen bölgede kalır ve boyut olarak ifade ettiği anlam şekille daha iyi anlaşılmaktadır.

Maddelere, milimetrenin milyonda biri büyüklüğündeki yapılara inerek yeni özellikler kazandıran nanoteknolojinin, yakın gelecekte tüm dünyanın sanayi kollarına ve insan hayatının her yönüne şekil vermesi beklenmektedir. Nanoteknoloji, atom ve molekül ölçeğinde özel yöntem ve tekniklerle yapıların, materyallerin ve araçların inşa edilmesini; bu ölçekte ölçme, tahmin etme, izleme ve

yapım faaliyetlerinde bulunmayı ve bu ölçeğin bazı temel özelliklerinden yararlanma kabiliyetini ifade etmektedir [2].

Nanoteknoloji sayesinde sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir. Bu teknolojiye yatırım yapılan ülkelerde ekonomik değerler yaratılacak ve toplumların yaşam kalitesi gelişecektir [3]. Şekil 1.2'de nano teknolojinin kullanım alanları verilmektedir.



Şekil 1.2 : Nano-teknolojinin ışık tuttuğu alanlar ve bilim dalları [3].

Şekil 1.2'den de görüldüğü gibi nano-teknolojinin kullanım alanları oldukça yaygındır ve enerji sektöründen elektronik sektörüne, bilişim sektöründen biyoteknolojiye kadar birçok sektörde nano-teknolojiden faydalanılmaktadır.

Bu çalışmanın temel amacı, antibakteriyel özelliklerinden dolayı özellikle medikal ve kozmetik sektöründe ve biyosensör uygulamalarında günden güne kullanımı artan nanoyapılı gümüş partiküllerinin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonudur. Bununla birlikte partikül morfolojisinin kontrolü ile genel olarak kullanılan tozlardan daha üstün özelliklere sahip partiküllerin tasarlanması ve sentezlenmesi çalışma amaçları arasındadır.

2. TEORİK İNCELEMELER

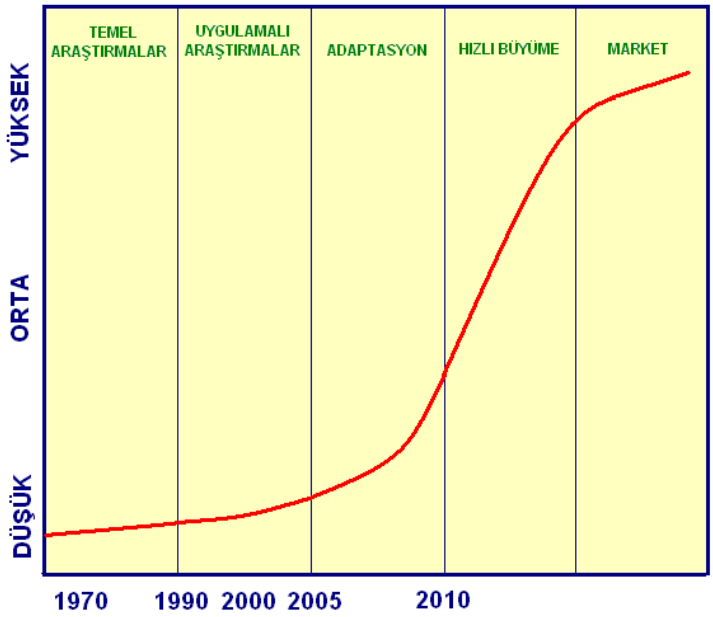
2.1 Nanoteknoloji Nedir?

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nm skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse genelde malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Bu geleneksel modelleme ve teoriler ise 100 nm'den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Kritik uzunluklar 100 nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller, ortaya çıkan özellikleri açıklamakta yetersiz kalmaktadır [4,5]. Nanoteknoloji bu noktada resme girmektedir. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürüzasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim, birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyaturizasyonun 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 kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir. Nanoteknolojinin başlıca amaçları şu şekilde sıralanabilir [4,5]:

- Nanometre ölçekli yapıların analizi,
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,
- Nanometre ölçekli yapıların imalatı,
- Yeni özelliklerde malzemeler ve ürünler üretilmesi,
- Çevre sorunlarına yeni çözümler üretilmesi,
- Geleneksel teknolojilerin geliştirilmesinin sağlanması,
- Yeni uygulama alanlarının geliştirmesi,
- Pratik uygulamalar için başlangıç koşullarının optimize edilmesi [4–6].

2.2 Nanoteknolojinin Tarihçesi

Nanoteknoloji 60'lı yıllarda başladığı yolculuğuna hızlı bir şekilde devam etmekte ve günümüze kadar sürekli gelişerek gelmektedir. Nanoteknolojinin hızlı gelişimi onu hayatımızın birçok alanına dâhil etmekte, yediğimiz besinlerden, giydiğimiz kıyafetlere, kullandığımız ilaçlar ve medikal ürünlerden, bilgisayarlarımızın gücüne, sürdüğümüz otomobillerden, yaşadığımız evlere kadar varlığını göstermektedir. Uzun vadede nanoteknolojinin etkisi tarihte buhar gücünün, elektriğin veya transistörlerin kullanımı kadar belirgin olacaktır [7]. Nanoteknolojinin tarihsel gelişimi Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Nano-teknolojinin ortaya çıkışından günümüze, günümüzden de geleceğe tarihsel gelişimi [8].

Şekil 2.1'den de görüldüğü gibi nano-teknolojinin ilk çıkış noktası 70'li yıllardan öncesine dayanmaktadır ve 2000'li yıllara kadar çok fazla gelişim gösterememiştir. 2000'li yıllarda ise gözle görülen gelişmeler göstermiş, 2010 yılından sonra ise çok hızlı bir büyümenin olacağı öngörülmüştür.

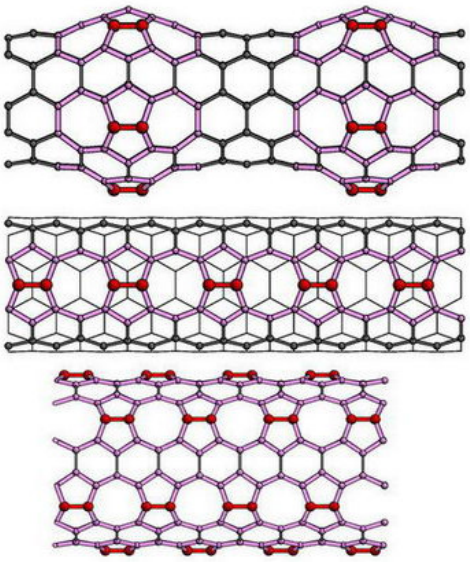
2.2.1 1980-1990 "uygun mikroskopların geliştirilmesi"

Araştırmacıların çok küçük boyutlarda çalışması çok da kolay olmamış, araştırmalar boyunca birçok zorlukla karşılaşılmıştır. Karşılaşılan bu büyük zorluklardan ilki, boyutların çok küçülmesi, bununla beraber yapılan çalışmaların izlenmesinin zorlaşmasıdır. Bu sorunlarla karşılaşılması, yeni teknolojilerin geliştirilmesini

zorunlu kılmıştır. Bu aşamada Nanoteknoloji beraberinde getirdiği zorlukların çözümlerini de kendi aramış ve bulmuştur. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü taramalı tünel mikroskobu (Scanning Tunneling Microspcope, STM) geliştirilmiş, nano boyutlu malzemelerin ölçümü ve modellemesi kolaylaşmıştır. Aynı zamanlarda STM mikroskopunun bir türevi olan atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscope, AFM) geliştirilmiş, bununla beraber gelişen bilgisayar teknolojileri ile mikroskopların beraber kullanımı araştırmacıların işlerini oldukça kolaylaştırmıştır [9].

2.2.2 1990-2000 "fullerene-karbon nanotüpler-drexler"

1990'lı yılarda yapılan çalışmalarla, 60 karbon atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki "fullerene" molekülleri geliştirilmiştir. Elde edilen bu molekül 1 nanometre boyutunda olup, plastikten daha hafif, çelikten daha güçlü, elektriği ve ısıyı geçiren bir yapıya sahiptir. 1991 yılında ise fullerene molekülleri üzerine yapılan çalışmalarla, fullerene moleküllerinin esnetilmiş biçimi olan karbon nano tüpleri (Şekil 2.2) geliştirilmiştir. Özellikleri fullerene benzeyen karbon nanotüpler, onlardan çok daha üstün özelliklere sahiptir [10].



Şekil 2.2 : Farklı dizaynlarda karbon nanotüp yapıları [10].

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi fullerene moleküllerinden geliştirilen karbon nanotüpler farklı dizaynlarda üretilebilmektedir ve kullanım alanına göre dizayn belirlenir.

2.2.3 2000'den günümüze

Amerika Birleşik Devletleri, 1999 yılında nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma ve geliştirme faaliyetlerinin hızını artırmak için, Ulusal Nanoteknoloji adımını (National Nanotechnology Initiative) başlatmıştır. Avrupa Birliği ise 2001 yılında, Çerçeve Programına nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dâhil etmiştir. Bununla beraber birçok kıtadan dünya ülkeleri benzer programlarla nanoteknoloji alanında ön safhalarda yer almak için çalışmalarına hız vermişlerdir [11].

2.2.4 Gelecek hedefi

Gelecek yıllarda, insan yaşamını ve ekonomik faaliyetleri kökten değiştirmeye aday nanoteknoloji devriminin yaratacağı teknolojik değişikliklerde etkin rol alabilecek bilimsel, teknolojik ve sanayi birikimine sahip olmak temel hedef olarak verilmektedir.

Odak Teknoloji Alanları:

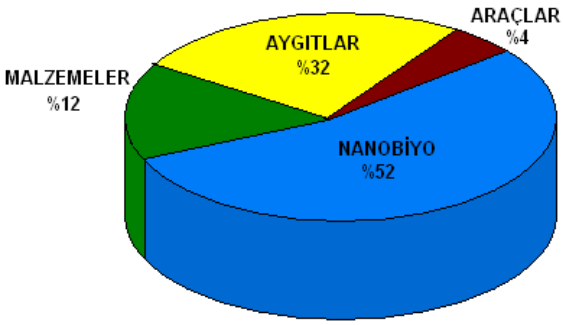
- Nano-fotonik, nano-elektronik, nano-manyetizma,
- Nano-malzeme,
- Nano-karakterizasyon,
- Nano ölçekte quantum bilgi işleme,
- Nano-biyoteknoloji [12].

2.3 Nanoteknoloji Yatırımları

Nanoteknolojinin öneminin giderek artmasıyla nanoteknoloji alanında yapılan yatırımlar da artmakta, ülkeler her yıl bütçelerinin ciddi bir kısmı bu yeni sektöre ayırmaktadır. Bu bölümde, dünya ülkelerinin ve Türkiye'nin nanoteknoloji için ne kadar yatırım yaptığı, bu yatırımların hangi sektörlere yönelik olduğu verilmektedir.

2.3.1 Dünya'da nanoteknoloji yatırımları

Nanoteknoloji, malzemeler, aygıtlar, araçlar gibi birçok alanda kendini göstermektedir ve daha birçok ticari markete dâhil olması beklenmektedir. Şekil 2.3'te nanoteknolojinin kullanım alanlarına göre yüzdelik dağılımı verilmektedir.



Şekil 2.3 : Nanoteknolojinin kullanım alanlarına göre yüzdelik dağılımı [13].

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi nano-teknolojinin en yaygın kullanım alanını %52 ile nanobiyo oluşturmaktadır. Bunu %32 ile aygıtlar, %12 ile malzemeler, %4 ile araçlar takip etmektedir.

2005 yılına kadar evrensel R&D (Araştırma ve Geliştirme) merkezi, nanoteknoloji için 9,6 milyar dolarlık bir yatırım yapmıştır. Yaklaşık 30 ülke R&D'nin aktivitelerine katılmıştır. Nanoteknolojideki hızlı büyümeden dolayı, 2015 yılına kadar yapılacak yatırımın 1 trilyon doları bulacağı tahmin edilmektedir. Bu yatırımların hangi sektöre ne kadar yapılacağı Çizelge 2.1'de gösterilmektedir. Nanoteknoloji alanında büyük yatırımlar yapan gelişmiş ülkeler gibi gelişmekte olan ülkelerde nanoteknoloji aktivitelerinin bir parçası olmaya başlamıştır [13].

Çizelge 2.1 : 2015 yılında dünyada nanoteknoloji için ayrılan paradan pay alacak sektörler [14].

SEKTÖR	**PAY(USD)**
Malzeme Bilimi	340 milyar
Elektronik	300 milyar
Eczacılık	180 milyar
Kimya&Petrol	100 milyar
Uçak Sanayi	70 milyar
Sağlık-Bakım-Kozmetik	30 milyar
Üretim Teknikleri	45 milyar
Cihaz-Aletler	20 milyar
TOPLAM	~ 1 trilyon dolar

Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi nano-teknoloji için ayrılan paradan en büyük payı 340 milyar ile malzeme bilimi almıştır. Elektronik, eczacılık ve kimya sektörü ise ciddi yatırımların yapıldığı diğer sektörlerdir.

Nanoteknolojinin başlıca öncülerinden olan ülkeler ABD, Çin, Japonya, İsrail, İngiltere, İsviçre, Almanya, Rusya, Güney Kore, Fransa, Kanada, Avusturya ve İrlanda'dır. Bu ülkelerin 2003 yılında nanoteknolojiye yaptıkları yatırımlar ve bu yatırımlardaki devlet desteği Çizelge 2.2'de gösterilmektedir. Ülkelerin nanoteknolojiyi bu kadar önemsemesinin, teşvik etmesinin ve yatırımlar yapmasının arkasındaki en büyük nedenler, nanoteknolojinin fiyatları aşağıya çekecek olması ve daha efektif ürünlerin elde edilmesini kolaylaştırmasıdır. Bunların yanında nanoteknolojinin kirlilik ve su arındırma gibi önemli sorunlara çözüm bulması, onu ülkelerin sosyal ve ekonomik alanda ilerleyişinde vazgeçilmez kılmıştır. Nanoteknoloji günümüzde şekil alma dönemindedir ve sadece başlıca nanoyapılar oluşturulmuştur. Birçok Nanoteknoloji kaynaklı çözümler ise R&D'nin çalışmaları arasındadır [13].

Çizelge 2.2 : Dünya'da nanoteknoloji yatırımları [15].

ÜLKE	2003 NANOTEKNOLOJİ DESTEKLERİ ($)	DEVLET KATKISI (%)
Japonya	1.610	50
ABD	1.524	51
Çin	480	58
Güney Kore	280	71
Almanya	218	54
Avusturya	193	48
İngiltere	160	56
Tayvan	115	35
Fransa	90	56
İsrail	50	40
Hindistan	45	44
Finlandiya	33	55
Kanada	31	52
Singapur	30	50
Diğerleri	685	50
Dünya Toplamı	5.544	52

Çizelge 2.2'de görüldüğü gibi nano-teknoloji alanında en büyük yatırımları yapan ilk üç ülke Japonya, ABD ve Çin'dir ve bu üç ülke nano-teknolojinin öncüleri sayılmaktadır.

2.3.2 Türkiye' de nanoteknoloji yatırımları

Türkiye'de nanoteknoloji yatırımları gelişmiş ülkelere kıyasla oldukça az olup birkaç firmanın tekelinde kalmıştır. Aşağıda nanoteknoloji araştırmalarına önem veren ve yatırım yapan Türk firmaları yer almaktadır.

Normtest: Nanoteknoloji araştırmalarında kullanılan cihazların ithalatında piyasada tekel konumunda.
Dyo: Solmaya, kirlenmeye dirençli, kendini temizleyen Nanoteknolojiye sahip akıllı boya üretti.
Arçelik: Eylül 2003'te koku filtreli hijyen uygulaması ile Nanoteknoloji ürünü buzdolabını üretti ve Temmuz 2004'teyine Nanoteknoloji ürünü olan tam koruma üçgenli multi hijyen buzdolabını pazara sundular.
Yeşim Tekstil: Kolay ütülenen, çabuk kuruyan ve leke tutmayan akıllı kumaşlar üretti.
Zorlu Enerji: Evlerde elektriğinizi kendinizin üretebileceği bir aletin prototipini geliştirdi [16].

Bu firmalar haricinde Türkiye'de bazı üniversiteler, nanoteknoloji ile ilgili araştırmalara oldukça ağırlık vermektedir. Türkiye'de nanoteknoloji çalışmalarına devam eden üniversiteler;

- İTÜ, İstanbul
- Bilkent Üniversitesi, Ankara
- ODTÜ, Ankara
- Anadolu Üniversitesi, Eskişehir
- Gazi Üniversitesi, Ankara
- Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kocaelidir.

Bu kuruluşların yanı sıra Türkiye'de malzeme bilimi ve nano-teknoji alanında araştırmaları desteklemek ve yürütmek amacıyla Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi UNAM kurulmuştur. UNAM nanoteknoloji geliştirme konusunda gerekli bütün araştırma olanaklarını hizmete hazır durumda bulundurmayı ve ulusal işbirliği anlayışı ile ülkemizin insan kaynaklarından azami istifadeyi amaçlayan ulusal nitelikte bir araştırma merkezidir

2.4 Nanoteknolojinin Türkiye'de Yeri ve Önemi

Nanoteknoloji stratejik olarak önemli bir araştırma ve uygulama alanı olmuş ve bir ülkenin gelişmişliğinin göstergesi olmuştur. Doğa, nano malzemeleri yıllardır kullanıyor olmasına rağmen, insanoğlu nanoteknolojiyi kendi yararları için sadece son 10–15 yıldır kullanmaya başlamıştır. Teknolojik olarak nanoteknolojinin yararları sadece kimyasal, yapısal ve mekanik özellikleriyle sınırlı değil; çok küçük boyutlarının elektrik&optik özellikleriyle birleşmesiyle ortaya çıkan ara-yüzey tabakaları ve kuantum enerjileri de onların araştırmacıların dikkatini çeken önemli özellikleri olmuştur. Nanoteknolojinin özelliklerinin çeşitliliği, onun uygulama alanlarının biyo-medikal sektöründen bilgi depolamaya, kimyasal ve optik bilgisayar uygulamalarından enerji sektörüne kadar genişlemesini sağlar. Türkiye' de nanoteknolojinin gelişimi ve uygulama alanları gelişmiş ülkelere kıyasla oldukça geride kalmıştır. Araştırmalar teorikte kalmış ve ulusal olarak değil bireysel olarak yoluna devam etmektedir. Diğer yandan Avrupa Birliği ülkeleri aldığı yeni kararlarla nanoteknolojinin yeniden yapılandırılmasına ve yeni bir perspektif kazanmasına karar vermiştir. Ancak Türkiye' de ilk nanoteknoloji konferansları bundan sadece 3 yıl önce yani 2005 yılında Bilkent Üniversitesi'nde yapılmıştır. Katılımcı sayısının oldukça fazla olduğu ve katılımcıların çok önemli ve kaliteli çalışmalarla katıldığı bu konferans, nanoteknoloji adına atılan büyük ve önemli bir adımdır [17].

Türkiye' de gelecekte nanoteknoloji adına belirlenecek nanobilim ve nanoteknoloji stratejileri Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından belirlenmektedir. TÜBİTAK tarafından yayınlanan Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri raporundaki başlıca konular şunlardır;

- Nano-fotonlar, Nano-elektronlar, Nano-manyetizma; nano yapıda tümleşik devre sistemleri konusunda ulusal üretim merkezi olma,
- Nanomalzemeler; ileri nano-kompozit malzemelerin, biyo-esaslı malzemelerin ve katalizörlerin, nano-elektronik ve nano-mekanik aletlerin self-assembling yöntemiyle üretilmesi,
- Yakıt hücreleri ve Enerji; yüksek verimde yakıt hücreleri üretme planı,
- Nano-karakterizasyon; taramalı araştırma mikroskoplarının ve atomik güç mikroskoplarının geliştirilmesi,
- Nano-üretim; nanoyapılı ve tümleşik devre sistemlerinin üretiminde yeterli olanaklara sahip olma,

- Nano boyutlu kuantum bilgi işlemi; nano-skala ünitelerinin tasarımı, simülasyonu ve üretiminde yeterli donanıma sahip olma,
- Nano-biyoteknoloji; DNA tanılarını geliştirme planı.

Bu az ama oldukça önemli örnekler, yeni gelişmeler ve stratejiler, nitelikli ve bilgili araştırmacıların sayesinde Türkiye'yi umut verici noktalara taşıyacaktır. Yakın gelecekte Türkiye'de daha nitelikli makaleler ve endüstriyel ürünlerin üretilmesi hedeflenmektedir [18].

2.5 Nanopartiküller

Nanopartiküller, sistemlerin fonksiyonelliğinde devrim yaratan yeni nesil nanoteknoloji ürünü malzemelerdir. Nanopartiküllerin boyutları çok küçük olduğundan dolayı malzemelerin hacimsel yapılarına kıyasla dikkate değer ve bazı koşulların sağlanmasıyla üstün özellikler göstermektedirler.

Nanopartiküllerin özellikleri şu şekilde sıralanabilir;

- 10^{-9} m (1-100 nm) tane boyutu,
- Oldukça büyük yüzey alanı,
- Elektrik, optik, manyetik ve mekanik özelliklerdir
- Yapısal ve yapısal olmayan uygulama alanları.
- Kimyasal olarak oldukça aktif malzemeler [6].

Nanopartiküllerin özelliklerinin bu denli üstün olmasında onların boyutlarının yanı sıra kontrol edilebilinen şekillerinin ve morfolojilerinin de etkisi vardır. Kimyasal ajanların (yüzey aktif maddeler) kullanılmasıyla yüzey ve ara yüzey özellikleri geliştirilebilir. Bu katkı ilaveleri ile partiküllerin yüzeyi şarj edilir ve partiküller arasında koagülasyon ve agregasyona karşı stabilizasyon sağlanır. Bir nanopartikülün oluşum evresi ve ömrü dikkate alınarak çok karmaşık komposizyonlar bile kolaylıkla tahmin edilebilir [19].

2.6 Nano-teknolojinin Uygulama Alanları

Günümüzde nanoteknoloji kimyadan fiziğe, malzeme biliminden biyoteknolojiye, gıda sektöründen elektroniğe kadar birçok alanda eşi benzeri olmayan özellikteki yeni malzemelerin üretiminde söz sahibi olmuştur ve hayatımızdaki önemi giderek artmaktadır. Bu malzemelerin bir kısmı günlük hayatımızda kullanım alanı olarak

yerini almışken, bir kısmı ise araştırmacılar tarafından, problemlere çözüm olabilmek amacıyla araştırma aşamasındadır. Nanoteknolojinin başlıca uygulama alanları Şekil 2.4'te gösterilmektedir [20].



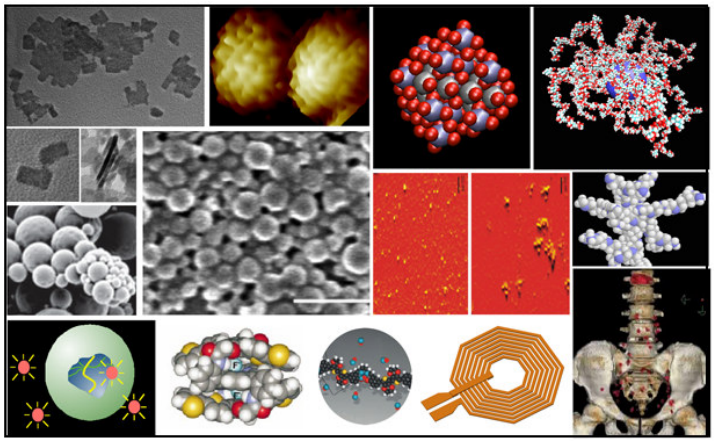
Şekil 2.4 : Nanoteknolojinin başlıca kullanım alanları [20].

Şekil 2.4'te uygulama alanları verilen nanoteknolojinin belli başlı uygulama alanlarını ayrıntılı olarak aşağıda verilmektedir**.**

2.6.1 Tıp sektörü

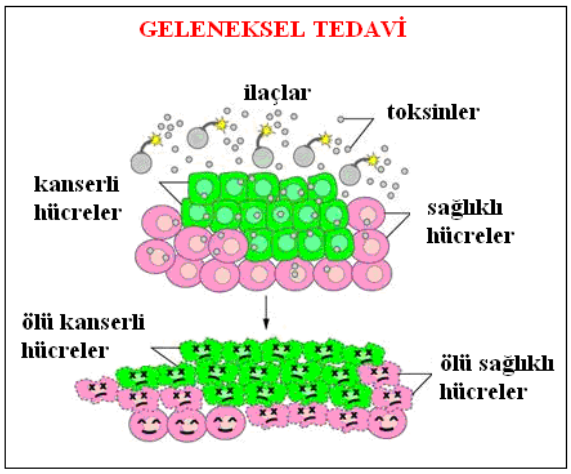
Tıp alanında teknolojinin ilerleyebilmesi vücudumuz ve yaşam sistemimiz hakkında yeterli bilgiye sahip olmamıza bağlıdır. Nanoteknolojinin önemi bu noktada ortaya çıkmaktadır. Nano boyutta malzemelerin ve cihazların geliştirilmesiyle, eski teknolojik cihazlara kıyasla vücudumuz ve yaşayan sistemlerimiz hakkında ayrıntılı analiz ve keşifler yapma imkânı doğmuştur. Üretilen bu malzemeler ve cihazlar hücrelerle ve dokularla moleküler seviyede temasa girer ve teknoloji ile biyolojik sistemler arasında bütünleşme sağlanır [21].

Otonom moleküler aletler, insan vücuduna gönderilerek, farklı organları gözlemleyip hafızasına kaydetme yetisine sahiptir. Bu aletler hem zamansal hem de bölgesel gözlem yapabilirler. Ayrıca bu aletlerlerle vücudun gerekli görülen bölgelerinden küçük parçalar alınabilir. Daha sonra bu aletler, kanla birlikte çıkartılarak, alınan bilgiler ve numunelerle analizler yapılabilir. Bu şekilde sağlıklı ve sağlıksız dokular teşhis edilebilir ve gerekli tedaviye başlanabilir. Şekil 2.5'te nano boyutta malzemelerin tıbbi alanda kullanımına dair örnekler verilmektedir [22].

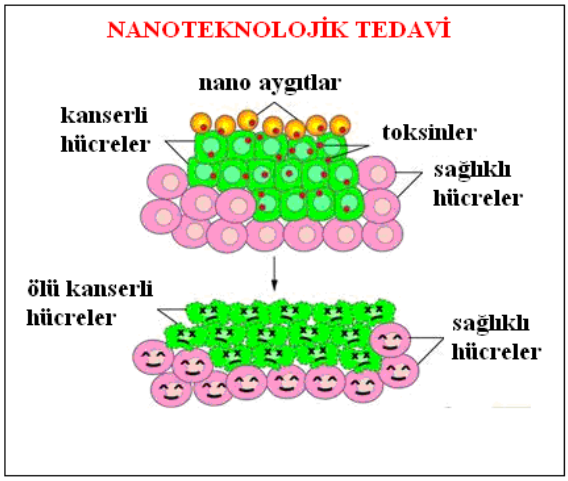


Şekil 2.5 : Nano boyutta malzemelerin ve aygıtların hastalık teşhisi, sensörler, hedeflenen bölgeye ilaç taşınımı, akıllı ilaçlar, yeni hücresel tedavi gibi tıbbi alanda kullanımı [23].

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi tıp alanında nano-teknolojiden hastalık teşhisinde, akıllı ilaçların üretiminde, yeni tedavi yöntemlerinin geliştirilmesinde faydalanılmaktadır. Nanoteknoloji ile geliştirilen ve çok küçük boyutta tasarlanan cihazlar, kanserli hücreleri öldürmeyi hedeflemektedir. Küçük bir bilgisayarı olan cihazın ayrıca, özel moleküllerin konsantrasyonlarını tespit etmede kullanılan kendine bağlı birçok kenarı vardır. Bununla beraber kanserli hücrenin tespiti durumunda seçici olarak ortaya çıkarılmak üzere cihazda zehir kaynağı bulunur. Kanserli hücrelerin tespit edilmesi durumunda cihaz tarafından zehir gönderilerek kanserli hücrelerin yok edilmesi hedeflenmektedir [22]. Şekil 2.6'da geleneksel kanser tedavisi ile nano-teknolojik kanser tedavisi karşılaştırılmaktadır.



(a)



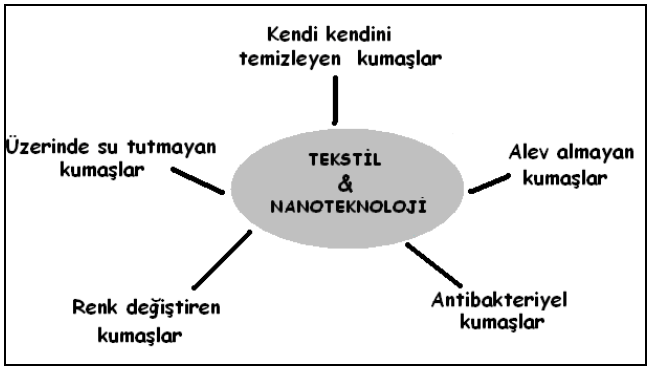
(b)

Şekil 2.6 : Geleneksel tedaviyle, nanoteknolojik tedavinin karşılaştırılması: (a) geleneksel tedavi, (b) nano-teknolojik tedavi [24].

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi geleneksel tedavi ile vücuda gönderilen toksinler kanserli hücrelerle beraber, sağlıklı hücreleri de öldürmektedir. Ancak nanoteknoloji ile geliştirilen cihazlarla kanserli hücrelerin tespit edilmesi, sağlıklı hücrelere dokunmadan, onların yok edilmesi hedeflenmektedir.

2.6.2 Tekstil sektörü

Tekstilleri nanoteknoloji malzemeleri ile muamele ederek, tekstillerin özellikleri geliştirebilir ve daha uzun ömürlü ürünler elde edilebilir. Aynı zamanda nanoteknoloji ile tekstillere birçok özellik kazandırılabilir. Tekstillere nanoteknoloji ile kazandırılabilecek bu üstün özelliklerin bir kısmı Şekil 2.7'de gösterilmektedir [25]. Bu özellikler haricinde tekstile kazandırılabilecek diğer önemli özellikler, bilgi depolama, enerji depolama, UV ışınlarını tutma, iletişim ve koruyuculuktur.

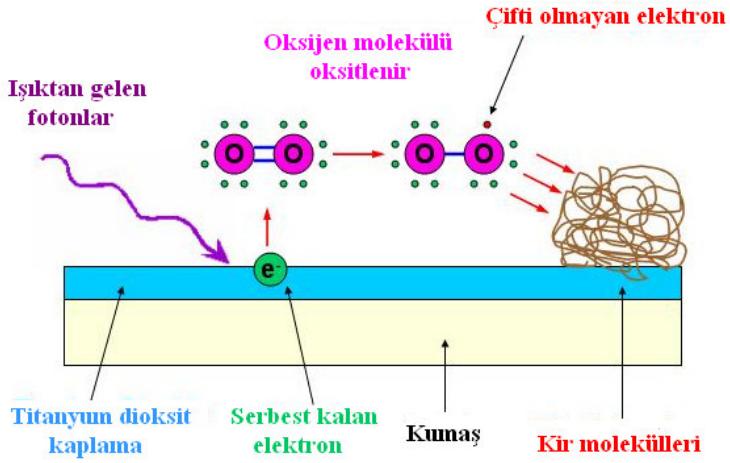


Şekil 2.7 : Nanoteknoloji ile tekstil yüzeylerine kazandırılabilecek özellikler [25].

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi tekstil sektöründe nano-teknolojiden antibakteriyel, alev almayan, kendi kendini tenizleyen, üzerinde su tutmayan ve renk değiştiren kumaşların eldesinde faydalanılır. Aşağıda nanoteknoloji malzemelerinin, tekstil ürünleriyle muamelesi ile elde edilebilecek akıllı ürünlerden ayrıntılı olarak bahsedilmektedir.

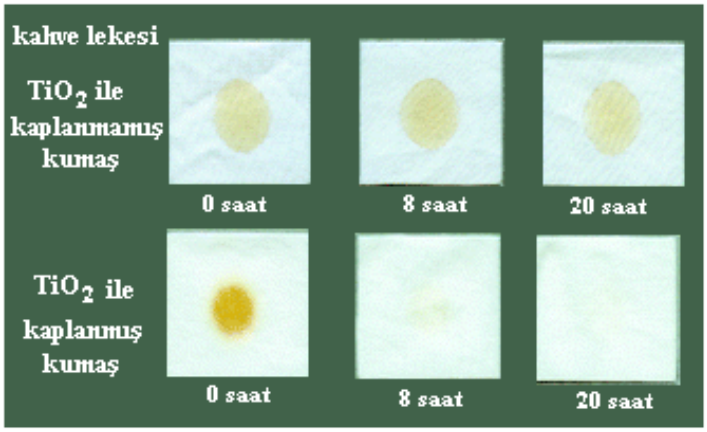
2.6.2.1 Kendi-kendini temizleyen kumaşlar

Kendi kendini temizleyen kumaşlarda titanyum gibi fotokatalitik etkiye sahip malzemeler kullanılır. Şekil 2.8'de şematik olarak verilen titanyumdioksitle kaplanan kumaşın çalışma mekanizması kısaca şu şekilde açıklanmaktadır: Güneş ya da suni ışık kaynağından gelen fotonlar, kumaşın üzerine kaplanan titanyumdioksit tabakası üzerine çarpınca, elektronlar uyarılır ve değerlik bandından iletkenlik bandına geçmek için gerekli olan eşik enerjini aşacak enerjiye ulaşıp iletkenlik bandına geçerler. Elektronlar havadaki oksijen molekülleriyle reaksiyona girerler. Oksijendeki çift bağ kırılarak tek bağ oluşur ve oksijen atomları kumaş üzerindeki kir molekülleriyle reaksiyona girerek, moleküllerin indirgenmesini sağlar. Kire rengini veren bu moleküllerin indirgenmesiyle leke kendiliğinden yok olmaktadır. Tekstil ürünlerinin kendi kendini temizlemesi ve hoş olmayan kokuların giderilmesi ile ürünlerin yıkanma sürelerinin azalması sayesinde kumaş ömrünün artması ve enerji tasarrufu sağlanmaktadır [26].



Şekil 2.8 : TiO_2 kaplanmış kumaşların ışık altında kendi-kendini temizleme mekanizması [26].

Şekil 2.8'de gösterilen kendi kendini temizleme mekanizmasının deneysel çalışması Şekil 2.9'da verilmiştir. Şekilde kahve lekesinin TiO_2 kaplanmış kumaşlar ile normal kumaşlar üzerindeki değişimi gösterilmektedir.



Şekil 2.9 : TiO_2 ile kaplanmamış ve TiO_2 ile kaplanmış kumaşların üzerindeki lekenin belli zaman aralığında kıyaslanması [27].

Şekilde görüldüğü gibi herhangi bir malzeme ile muamele edilmemiş kumaş üzerindeki kir 8'inci ve 20'inci saatlerde herhangi bir değişime uğramazken, TiO_2 ile kaplanan kumaş 20'inci saatte üzerindeki lekeyi tamamen yok etmiştir.

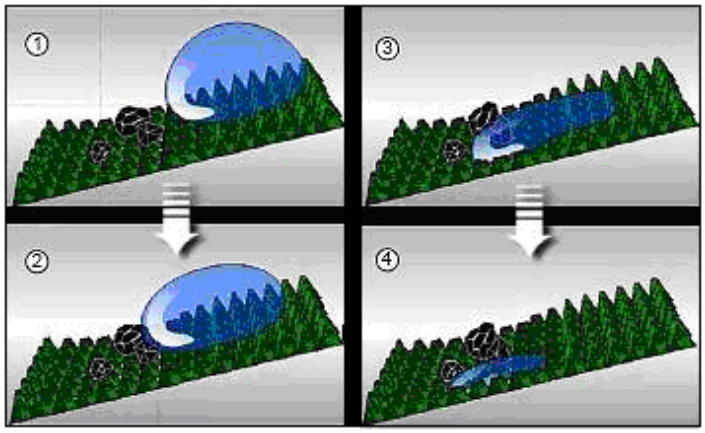
2.6.2.2 Antibakteriyel kumaşlar

Mikroplar ve bakteriler, değdiği tüm malzemelerde bozunmalara yol açabilir. Günlük olarak kullandığımız tekstil ürünleri ve özellikle sürekli vücudumuza temas eden kıyafetlerimize vücudumuzdan organizmalar temas edebilir ve bu organizmalar tekstillerin ömrünü azaltabilir. Aynı şekilde tekstiller üzerlerinde mikropların yaşamasına müsait malzemeler olduğu için vücudumuza temas ederek, vücudumuza zararlı organizmaların geçmesini neden olur. Tekstil yüzeyi gümüş gibi antibakteriyel bir malzeme ile kaplanarak mikropların yok edilmesi sağlanabilir [28].

2.6.2.3 Üzerinde su tutmayan kumaşlar

Hidrofobik yani su sevmeyen yüzeyler, bazı bitkilerin özelliğinden yola çıkarak bulunan bir nanoteknoloji buluşudur. Eğer kumaşın kritik yüzey gerilimi temas açısı sıvının yüzey geriliminden büyükse ya da eşitse, sıvı kumaşı ıslatır. Tam dersi durumda ise sıvı yüzeyden itilir. Bu nedenle kumaşın yüzey gerilimini düşürecek malzemelerle ince film halinde yüzey kaplanarak, su sevmez yüzeyler oluşturulur.

Florokarbonlar en çok tercih edilen malzemelerdir [29]. Şekil 2.10, su sevmeyen yüzeylerin çalışma mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 2.10 : Su sevmeyen tekstil yüzeylerinin çalışma mekanizması [30].

Şekilde 2.10'da görüldüğü gibi nano florokarbonlarla muamele edilen kumaşlar, üzerinde su tutmayan yüzeye sahip olmaktadır.

2.6.2.4 Alev almayan kumaşlar

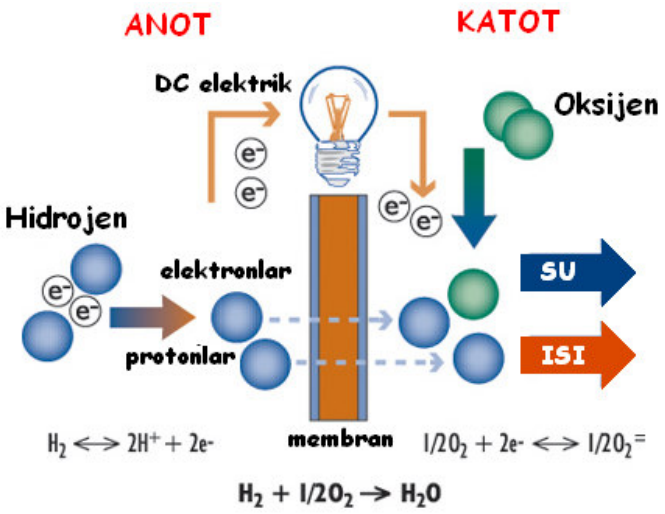
Tüm malzemeler gibi kumaşlar da ısı kaynağına maruz kalınca sıcaklık artar. Eğer kaynağın sıcaklığı yeteri kadar yüksekse ve kumaşa doğru ısı transferi büyükse kumaşın pirolitik (sıcak tesiriyle erime) dekomposizyonu söz konusu olacaktır. Açığa çıkacak olan gazların bir kısmı oksijenle reaksiyona girer ve alev alır. Ayrıca çıkan gazlar toksiktir ve doğaya büyük zarar verir. Doğada bazı malzemeler alev almama özelliğine sahiptir ve nano boyuta indirgenmiş formları kaplandıkları yüzeye de bu özelliği kazandırır. Bu malzemeler yanıcı gazlarla reaksiyona girerek onları etkisiz hale getirirler. En çok kullanılan alev geciktirici malzemeler halojenler ve antimondur [31].

2.6.3 Enerji ve elektrik üretimi

Nano-mühendislik malzemeleri enerji ve elektrik üretiminde, yüksek verimliliklerinden dolayı oldukça önemli bir yere sahiptir. Yüksek yüzey-alan oranına sahip karbon nano-tüplerinin batarya elektrotlarında kullanımı, diğer geleneksel yöntemlere kıyasla oldukça yüksek ve verimli elektrik çıktısı sağlar. Bu malzemelerin belirli oranlarda kullanımı, bataryalarda sadece enerji çıktısını

arttırmakla kalmaz, aynı zamanda onların çok daha küçük ve hafif olmasını sağlar. Böylece bu malzemelerden yapılan bataryaların kullanım alanları genişler [32].

Yakıt hücrelerinin verimlerini arttırmada yine nano mühendislik malzemelerinden faydalanılır. Yeni nesil yakıt hücrelerinin gelişmiş tasarımlarında tercih edilen membran malzemesi polimerdir. Yine aynı şekilde membran malzemesinde nanoteknolojiden faydalanılması dönüşen hidrojen hacminin ve buna bağlı olarak elde edilen enerjinin kayda değer ölçüde artmasını sağlamaktadır. Yeni nesil yakıt hücreleri aynı zamanda ev, işyeri hatta fabrika gibi daha büyük yapılarda elektrik üretimi sağlayacak kapasiteye erişmişlerdir [33]. Şekil 2.11'deyakıt hücresinin belli başlı bölümleri ve çalışma prensibi ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.11 : Yakıt hücrelerindeki bölümler ve genel çalışma prensibi [33].

Güneş enerjisi dünyanın en bol enerji kaynağıdır ve şimdi güneş enerjisi ile çalışan güneş pillerinin tasarımında ve üretiminde nanoteknoloji radikal gelişmelerin yolunu açmaktadır. Bugün güneş enerji endüstrisi sadece özel ortamlarda ekonomik enerji üretimi sağlayan yüksek fiyatlı, küçük hacimli ürünler üretmektedir. Yine güneş pilleri de elektrik üretiminde oldukça büyük önem ihtiva etmektedirler [34].

2.6.4 Kozmetik sektörü

Günümüzde nanoteknolojinin en çok kullanıldığı alanlara kozmetik endüstrisi de eklenmiştir. Medikal alanda yapılan araştırmalar nanoteknolojinin cilt dokusunu iyileştirmeye önemli katkı sağladığını göstermiştir. Kozmetik sektörünü yakından ilgilendiren bu araştırmalar, partiküllerin küçüldükçe deri tarafından daha hızlı emildiğini ve bu nedenle derideki hasarların daha kolay ve daha etkin bir şekilde

iyileştiğini göstermektedir. Nanoteknoloji ile artık saçların beyazlamasını ve saç kayıplarını engellemeye yönelik yeni buluşların geliştirileceğine inanılmaktadır. Sağlığa yönelik kozmetik ürünlerinin yanı sıra güzelliğe yönelik kozmetik ürünleri de nanoteknolojik gelişimden payını almıştır. Nanoteknoloji ile geliştirilen pudra gibi kozmetik ürünlerinin cildin gözeneklerine kadar nüfuz ederek daha iyi sonuçlar verdiği, cildin daha pürüzsüz ve doğal görünmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra yaşlanmayı geciktirici ve kırışık önleyici kremlerde nanoteknoloji ile geliştirilmiş kozmetik ürünlerinden sadece bir kısmıdır [35].

Nano boyutta silisyum tozu ve oksit tozu karışımı kuru ciltlere karşı kullanılan nemlendirici kremlerde bulunur. Çinko oksit nano tozları ise ışığı dağıtarak cildi korur. Bunların yanında, ultra-ince titanyum dioksit tozu ve %1'den az mangan tozu karışımı ise diğer güneş losyonlarının ortaya çıkardığı serbest radikalleri katalize ederek zararsız kimyasal bileşenlere dönüştürür [25].

2.6.5 Güvenlik ve koruma sektörü

Nanoteknoloji ile yapılan yeni keşifler, savunma ve güvenlik alanında yeni buluşların öncüsü olmuş, sivil-savunma sanayisinde uygulamalar bulmuştur. Savaş uçakları ve diğer savaş durumunda kurtarıcı olan teknolojilerin daha küçük boyutlarda üretilmesinde, ileri bilgi teknolojisinde ve malzemelerin özelliklerini geliştirmede nanoteknolojiden faydalanılmaktadır. Savunma sanayisini yakından ilgilendiren bu yeni buluşların daha küçük boyutta üretilmesi, onları taşınabilir ve hareketli kılmış, bireysel olarak elde edilmelerini kolaylaştırmıştır. Kıyafetlerin içine yerleştirilebilen mikroçip boyutunda sensörler, kimyasal ve biyolojik tehditleri tespit etmede kullanılmaktadır. Bilgisayar teknolojisinde minyatürleştirme ile askerlerin miğferlerinde bulunan monitörlerle kişilerin pozisyonları ve fiziksel durumu hakkında bilgi almak mümkün olacaktır. Ve tabi minyatürleştirme askerlerin yükünü hafifletecek ve onların tehlike durumlarında hayatta kalmasını kolaylaştıracaktır. Savunma ve güvenlik alanında yapılan diğer büyük gelişmelerden bazıları ise şunlardır;

1. İnsan vücudunu kurşun, şarapnel parçalarından ve patlamalardan koruyan çok hafif malzemeler(zırh, yelek vb.),
2. İtfaiyecileri alevlerden koruyan giysiler,

3. Otomatik yara iyileştiricilerde, yapay kas güçlendiricilerde ya da akıllı zırh sistemlerinde kullanılan, dinamik özellik gösteren, yani şekil ve fiziksel form değiştiren(sıvı halden katı hale geçen ya da tersi) malzemeler,
4. Ülke savunmasında ön planda olan askeri personel, polis, ajan gibi şahısları korumaya yönelik teknolojiler [36, 37].

2.6.6 Gıda sektörü

Bugünün gıda ve gıda imalatı sektöründeki rekabet ortamında firmalar liderliği korumak için yeni yollar arayışı içindedir. Bunu yanında müşteriler doğal, taze, pratik ve lezzetli gıda ürünleri talep etmektedir. Gelecekte, ürünlerin performansı arttırılarak yeni ürünler ve prosesler geliştirilecektir. Bu gelişmelerin en önemlileri gıdaların raf ömrünün, tazeliğinin ve bunlarla beraber güvenliğinin ve kalitesinin arttırılmasıdır. Nanoteknoloji gıda sektörü içinde bir devrim olarak nitelendirilmektedir. Nanoteknoloji ile nano-skalada malzemelerin, kontrollü dağıtım sistemlerinin, moleküler ve hücresel biyoloji için nano aletlerin geliştirilmesi ve en küçük kirliliklerin bile tespiti büyük ölçüde mümkün olmuştur. Nanoteknoloji, nano-skalada organik ve inorganik malzemelerin oluşturulmasını ve işlenmesini konu almaktadır [38].

Nanoteknolojinin gıda sektöründeki diğer bir uygulama alanı ise gıda sistemleri içindeki çok küçük miktardaki kimyasal kirlilikleri, virüs ve bakterileri keşfetmesidir. Nano-skala teknolojisinin ve biyolojinin kombinasyonu ile üretilen sensörlerin hassaslıkları oldukça fazla olup, çok kısa sürede potansiyel problemlerin tespit edilmesini sağlamaktadır. Araştırmacılar tarafından geliştirilen floresan ışıklı ya da manyetik malzemelerden yapılan yeni sensörler kendilerini seçici olarak hastalık yayan bakterilere yapıştırırlar. Böylece bakteriler çok rahat bir şekilde tespit edilebilirler. Bu tip sensörlerin en büyük avantajı, bir sensörün üzerine yüzlerce nanopartikülün yerleştirilebilmesi, böylece birçok zararlı ve hastalık yayan bakterilerin hızlı ve kesin bir şekilde tespit edilmesinin sağlanmasıdır. Diğer büyük avantajı ise çok küçük boyutta olmaları ve çok derin bölgelere bile girebilerek, orada saklanan bakterileri tespit edebilmeleridir. Böylelikle sağlıklı ve güvenilir gıdaların üretilebilmesi mümkün kılınmaktadır [38,39].

2.7 Nanopartiküllerin İnsan ve Çevre Üzerindeki Etkileri

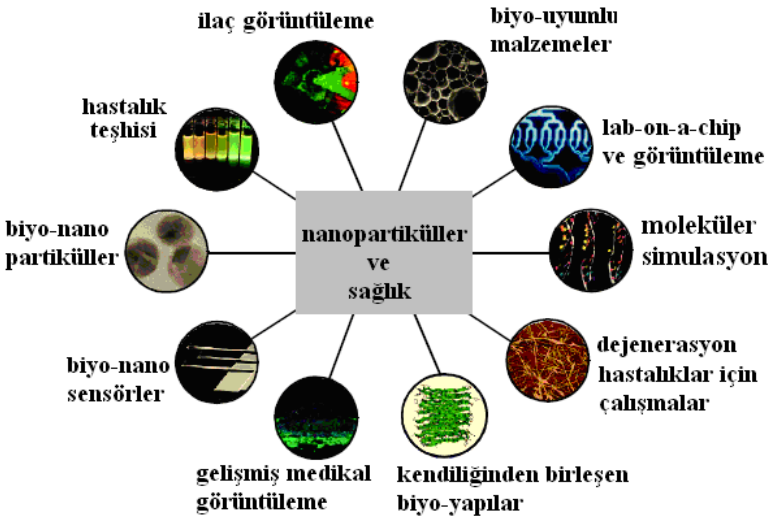
Nanopartiküllerin doğa üzerindeki pozitif ve negatif etkileri yıllardır tartışma konusu olmuştur. Nanoteknolojinin ürünü olan nanopartiküllerin ciddi çevre problemlerine önemli çözümler getirdiği bilinirken, nanopartiküllerin gerek kimyasal kompozisyonları, gerekse partiküllerin boyut ve şekillerinden dolayı doğa üzerindeki zararlı ve toksik etkileri çok az bilinmektedir.

2.7.1 Nanopartiküllerin yararlı etkileri

Nanopartiküller gerek insanlara, gerekse doğa ve canlılara oldukça yararlı çözümler sunmuş ve sunmaya da devam etmektedir. Nanopartiküllerin insanlar, doğa ve canlılar üzerindeki yararları etkileri aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

2.7.1.1 İnsanlar üzerindeki yararlı etkileri

Nanopartiküllerin insanlar için en büyük yararı medikal alanda olmuştur. Geleneksel yöntemlerle tedavisi mümkün olmayan hastalıklar, nanopartiküller ile çok kolay bir şekilde tedavi edilebilmektedir. Hastalar yeni terapilere, modern teşhis ve tedavi yöntemlerine ihtiyaç duymakta, bu ihtiyaçlara ise ancak nanoteknolojik araştırmalarla bulunan yeni medikal ürünler, aletler ve biyomalzemeler cevap verebilmektedir. Hayat kalitesinin, yaşam standartlarının ve insan ömrünün artması, hastalıkların erken teşhisi ve tedavisi ile mümkündür ve tüm bunlara ulaşabilmek için nanopartiküller vazgeçilmez olmuştur [40]. Şekil 2.12'de nanopartiküller ile insan sağlığı üzerine yapılan önemli yatırımlar ve araştırmalar gösterilmektedir.



Şekil 2.12 : Nanopartiküller ve insan sağlığı üzerine olan yatırımları [41].

Şekil 2.12'de nano-partiküllerin insan sağlığı ile ilgili olan hastalık teşhisi, ilaç görüntüleme, biyo-nano sensörler gibi uygulama alanları gösterilmektedir.

2.7.1.2 Çevre üzerindeki yararlı etkileri

Nanopartiküllerin gelişmesiyle birlikte hava ve suyun kalitesinin ölçmek için daha hassas aletler geliştirilmiştir. Endüstriyel kirliliğin önüne geçmek için metal oksit nano-katalizörleri geliştirilmiş, titanyum dioksit gibi fotokatalitik etkiye sahip nanopartiküller ile kendi kendini temizleyen yüzeyler elde edilerek kirlilik en aza indirgenmiştir. Nanoteknoloji ile karbon nanotüp gibi çok hafif ve yüksek mukavemete sahip malzemeler üretilerek hidrojen depolanabilmektedir. Diğer enerji uygulamalarına örnek olarak lityum iyon bataryalarının performansını arttırmak için kullanılan nanoyapılı elektrot malzemeleri ve ileri fotovoltaik pillerde kullanılan nanoporlu yapıdaki silikon ve titanyum dioksit örnek gösterilebilir. Nanopartikül uygulamalarında malzemelerin yeniden kullanılması için gerekli stratejilerin ve metotların geliştirilmesi gerekmektedir. Ancak bu şekilde nanopartiküllerin yararları zararlarının üstesinden gelebilir. Nanopartiküller ile çevreye yönelik yapılan büyük değişimler Şekil 2.13' te gösterilmektedir [40-42].



Şekil 2.13 : Nanopartiküller ve çevre üzerine olan yatırımları [41].

Şekil 2.13'te nanopartiküllerin çevre ile ilgili yakıt hücreleri, eko işlemler, güneş pilleri gibi uygulama alanları gösterilmektedir.

2.7.2 Zararlı etkileri

Nanopartiküllerin yararlarının yanında ekolojiye ve insanoğluna ciddi zararları olduğu söylenebilir. Üstelik bu zararlar hiç de göz ardı edilecek boyutta değildir.

2.7.2.1 İnsanlar üzerindeki zararlı etkileri

Hayatımızın birçok alanına giren nanopartiküller, çok küçük boyutlarda olmalarından dolayı havaya çok çabuk karışarak insanlar tarafından solunabilir, solunum organlarından akciğerlere geçerek onlara yapışabilir, düzeltilemez hasarlara neden olabilirler. Havanın yanı sıra direk deriyle temas eden nanopartiküller, deriden vücuda, oradan da iç organlara çok rahat ulaşarak ağır tahribata yol açabilecek serbest radikaller üretirler. Ayrıca nano boyuta indirilen malzemelerin bir kısmı insan vücudunda çeşitli hasarlara yol açan, toksin malzemelerden ve ağır metallerden oluşur. Bu maddeler her boyutta insan vücuduna zararlı iken nano boyutta olmaları, onların risklerini ikiye katlar. Kaldı ki her türlü maddeye toleranslı olan insan vücudunun ağır metallere ve toksin maddelere karşı bağışıklığı yoktur**.** Ayrıca büyük devrim olarak nitelendirilen, insan DNA'sını tamir eden, kanserli hücreyi yok eden ve hastalıkları teşhis eden nano-robotlar, insan vücuduna hasar da verebilir [43,44].

2.7.2.2 Çevre üzerindeki zararlı etkileri

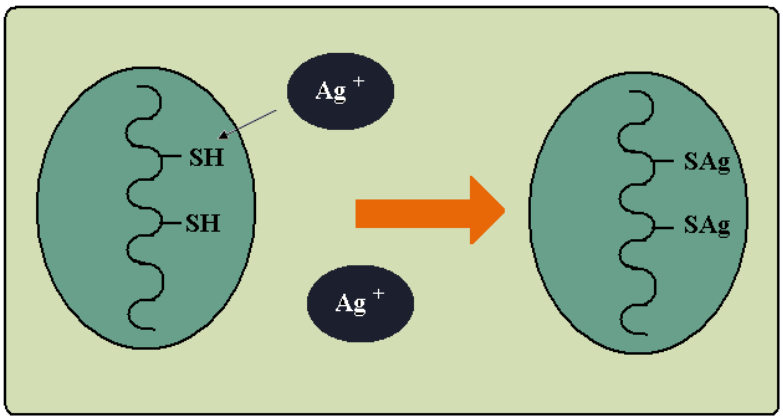
Nanopartiküller çevreyi ve suyu zararlı bileşenlerden ve organizmalardan arındırmak amacıyla bazı sistemlere emilmek üzere bırakılmaktadır. Ancak zararlı organizmaları başarıyla yok eden nanopartiküller, yararlı organizmaları da zararlılarla beraber yok etmektedirler. Küçük organizmalar dışında, nanopartiküller, suda yaşayan balıklar ve diğer canlıların beyinlerinde ve diğer yaşamsal organlarında ağır tahribatlara yol açar. Nanopartiküllerin çok küçük boyutta olmaları, onların canlıların vücuduna girmesini ve oradan hücrelerle diğer organlara taşınmasını oldukça kolaylaştırır [43,44]. Tüm bunların ötesinde nanoteknoloji ile yakın gelecekte, savunma adına, kimyasal ve biyolojik silahlar üretimi hedeflenmektedir. Zaten dünya için büyük tehdit olan bu tür silahların nanoteknoloji kullanılarak yapılması kim bilir nasıl sonuçlar doğuracaktır. Hatta insanoğlunu daha ileriye gidip, kendi kendini klonlayan nano-robotlar üretip, bu robotların durmaksızın kendini kopyalayıp hayatımızı ele geçirmeyeceklerini kim garanti edebilir [42].

2.8 Gümüşün İnsan Sağlığına ve Çevreye Olan Etkileri

2.8.1 Yararlı etkileri

İçinde yaşadığımız ekolojik sistem hızlı bir şekilde kirlenmeye başlamıştır. Formaldehit ve dioksin gibi zararlı kimyasallar birçok yerde mevcut olup, insan sağlığını ve doğayı tehdit etmektedir. Özellikle ılıman ve sıcak iklim kuşağının olduğu bölgelerde, havada ve insanların yaşam alanlarında birçok zararlı organizma yaşamaktadır. İnsan nüfusunu ilgilendiren ve havada bulunan virüsler kızamık, suçiçeği, grip gibi bulaşıcı hastalıklara yol açmaktadır. Tüm bu kirlilikler başta bebekler, çocuklar ve yaşlılar olmak üzere insanları tehdit etmekte, ciddi sağlık problemlerine yol açmaktadır [45].

Nano boyutta gümüş/gümüş oksit partiküllerinin, tıbbi olarak, 650 civarında, insan vücudunda çeşitli bulaşıcı hastalıklara yol açan ve çevreye zararlı etkileri olan organizmaları öldürdüğü tespit edilmiştir [46]. Gümüşün antibakteriyel özelliğinin şematik gösterimi şekil 2.14'te verilmektedir.



Şekil 2.14 : Gümüş iyonlarının antibakteriyel mekanizması [47].

Şekilde görüldüğü gibi gümüş iyonları bakterinin içine doğru difuze olur ve burada bakterinin enzimiyle reaksiyona girerek enzime bağlanır. Bu şekilde bakterilerin büyümesi ve çoğalması engellenmiş olur [47].

2.8.2 Zararlı etkileri

Gümüşün nanoteknoloji alanında birçok uygulaması vardır ve uygulama alanları giderek artmaktadır. Özellikle antibakteriyel alanda kullanılan nano gümüşün yararları yanında doğaya ve insan sağlığına bazı zararlı etkileri vardır [48]. Gümüşün doğaya ve canlılara olan zararları şu şekildedir;

- Bazı bitkilere zarar verir,
- Balıklara, alglere ve kabuklu deniz hayvanlarına zarar verir,
- Yararlı fungi ve bakterilere zarar verir.
- Memeli hayvanların kök, karaciğer ve beyin hücrelerinde büyük hasarlara yol açar [49,50].

Gümüşün yok ettiği yararlı bakteriler toprağa, bitkilere ve hayvanlara büyük yarar sağlarlar. Yararlı bakteriler;

- Organik maddeleri parçalarlar,
- Azot dengesini sağlarlar,
- Denitrifikasyon bakterileri, nitratları sudan ayrıştırarak suyu temizlerler,
- Beraber yaşadıkları ev sahibi canlıların besinlerinin sindirilmesine yardım ederler,
- Antibiyotik üreten bakteriler, eşek arılarını mikrobik mantar istilasından korur,
- Işık üreten bakteriler, mürekkep balıklarının kendilerini düşmanlara karşı kamufle etmesini sağlar.

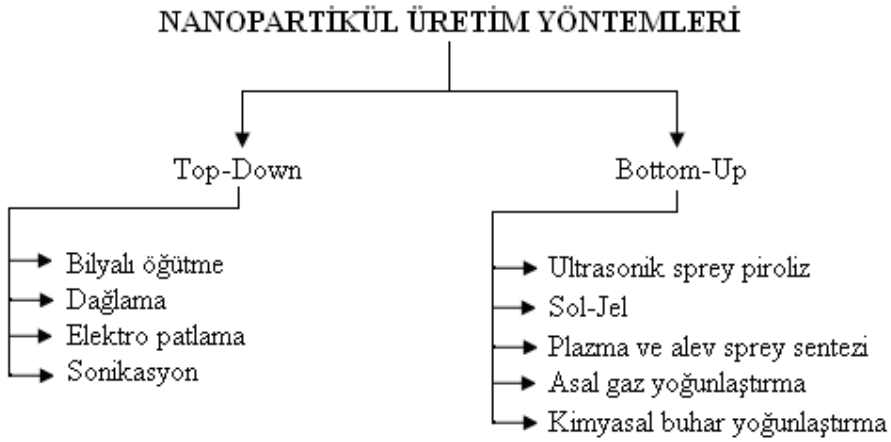
Doğaya bu derece faydası olan bakteriler, zararlı bakterilerle birlikte gümüş iyonları tarafından yok edilir. Bunun yanında gümüşün insanlar üzerinde de oldukça çok zararlı etkileri vardır [51]. Gümüş insanlarda;

- Argyria adı verilen, derinin mavi-gri renge dönüşmesi şeklinde kendini gösteren hastalığa,
- Nörolojik rahatsızlıklara,
- Böbreklerde hasara,
- Şiddetli baş ağrılarına, yorgunluğa,
- Midenin bozulmasına,
- Kanser öncesi lezyonlara sebep olmaktadır [51,52].

3. NANOPARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 Nanopartikül Üretim Yöntemleri

Nanopartiküllerin üretilmesinde iki yaklaşım kullanılmaktadır. İlk yaklaşımda bütün halindeki malzeme ile işleme başlanır ve malzeme küçük parçalara ayrılır(top-down). Diğer yaklaşımda ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyümesi sonucu sentezlenerek elde edilir(bottom-up) [53]. Şekil 3.1'de partikül üretim yöntemleri gösterilmektedir.



Şekil 3.1 : Nano boyutta partikül üretiminde kullanılan başlıca yöntemler.

Şekil 3.1'de yer alan top-down ve bottom-up yöntemleri aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

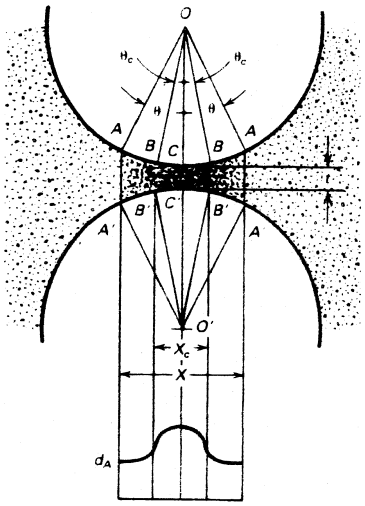
3.1.1 Top-down yaklaşımı

Hacimsel malzemelerden nanopartikül üretiminde birçok yöntemden faydalanılır. Bu yöntemlerden başlıca olanları: yüksek enerjili bilyalı öğütme, meka-kimyasal işlemler, dağlama, elektro patlatma, sonikasyon, püskürtme ve lazer ablasyonu yöntemleridir. Bu işlemler genelde inert atmosferde ya da vakum ortamında gerçekleştirilir. Nanopartiküller işlemlerden hemen sonra reaksiyona girip aglomera olabilirler. Eğer ortamda herhangi bir reaktif gaz bulunursa ek reaksiyonlar da

oluşabilir. Top-down yaklaşımına dayalı yöntemlerden bazıları aşağıda daha ayrıntılı olarak verilmektedir [54].

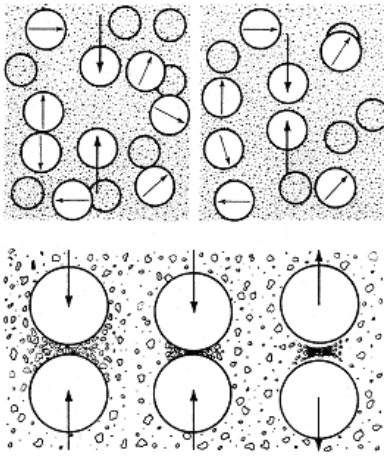
3.1.1.1 Mekanik aşındırma

Mekanik öğütücülerle boyut küçültme işleminin temelinde numuneye, öğütücü ortam ve numune arasındaki çarpışmalar sonucu enerji uygulamasına dayanır. Şekil 3.2'de öğütücü içindeki çarpışma modeli gösterilmektedir [55].



Şekil 3.2 : Maksimum çarpışma kuvvetinde, mikro kompakt oluşum modeli [56].

Şekil 3.2'deki model çarpışma modelini göstermektedir ve görüldüğü gibi partiküller iki çarpışan bilya arasında kalmaktadır. Öğütücü ortamda yoğun toz bulutu, bilyalar ve toz partikülleri bulunmaktadır. Şekil 3.3'te bilyalı öğütücüde bulunan iki bilya arasında giderek artan toz hacmi gösterilmektedir.



Şekil 3.3 : İki bilya arasındaki toz miktarının giderek artan hacminin şematik gösterimi [56].

Şekilde de görüldüğü gibi tozların bilyalar arasında sıkışmasında ilk aşama yeniden düzenlenme ve yığın oluşturmadır. Partiküllerin birinden diğerine doğru minimum deformasyon ve kırılma ile kaymasıyla, ince ve düzensiz partiküller oluşur. Sıkışmanın ikinci aşamasında ise partiküllerin elastik ve plastik deformasyona uğraması söz konusudur. Bu aşamada metalik sistemlerde soğuk kaynama görülebilir. Üçüncü aşamada ise partiküllerin daha fazla deformasyona uğraması ya da parçalara ayrılmasıyla kırılmalar gözlenir [55].

Mekanik aşındırma yönteminde farklı bilyalı öğütücülerden faydalanılır. Bunlar aşağıda gösterilmektedir;

- Aşındırmalı Öğütücüler,
- Gezegen Öğütücüler,
- Titreşimli Öğütücüler,
- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler.

3.1.1.2 Elektro patlama

Bu yöntemin temel prensibi, inert ya da reaktif gaz ortamında, çok yüksek sıcaklıkta ve çok kısa zamanda, ince metal tel içinde çok yüksek akım oluşturmaya dayanır. Bu şekilde tel plazma haline geçer ve çok yüksek alanların oluşumuyla sıkışır. Çok yüksek akımların oluşmasıyla tel 20.000–30.000 °C dereceye ısınır ve bu sıcaklıklarda telin direnci neredeyse sonsuz olur ve akım akışını sonlandırır. Bu noktada elektromanyetik alan kaybolur ve aşırı ısınmış metal plazma, süpersonik hızla genleşerek, etrafındaki iyonize olmuş gaz ortamında şok dalgası oluşturur. 10^6–10^8 °C derece/saniye olan bu hızlı soğuma, farklı yarı kararlı yapıların stabilizasyonu için ideal koşulları sağlar. Bu yöntemle, metal tellerden 100 nm boyutunda metalik tozlar elde edilebilir. Elde edilen tozlarsa diğer yöntemlerle elde edilen tozlara kıyasla daha büyük kimyasal ve metalürjik reaktiviteye sahiptir. Bunlara ek olarak iç gerilimleri ve yüzey enerjileri daha fazladır ve böylece mikron altı küresel yapılara dönüşebilirler. Pelet yapılara dönüştüklerinde ve geçiş sıcaklığına ısıtıldıklarında, ısı vererek kendi kendilerine sinterlenebilirler [57,58].

3.1.1.3 Dağlama

Bu yöntem özellikle mikro-elektromekanik sistemlerde kullanılan başlıca yöntemlerden biridir. Düz yüzeyler üzerinde dağlama yöntemiyle düzenli, nanometre

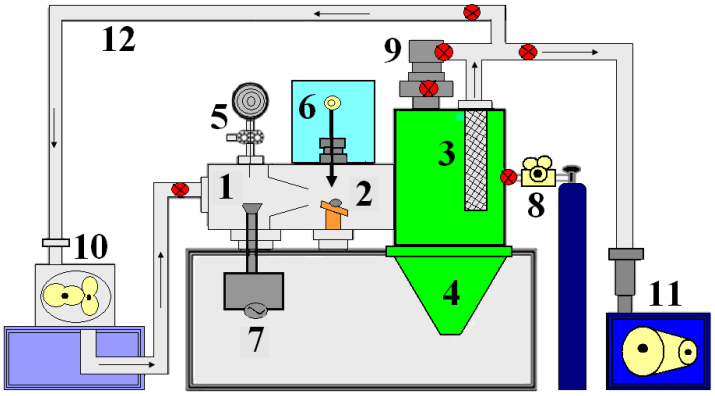
boyutunda yapılar oluşturulabilir. Maske kullanılmadan elektrokimyasal ve foto-elektrokimyasal dağlama yöntemiyle, istenen nano boyutta yapılar elde edilebilir. Dağlamada kuvvetli asitlerden faydalanılır. Örnek olarak, hidroflorik asit gibi asitler elektrolit olarak kullanılarak, kristalin silikon levha üzerinde dağlama ile gözenekli yapıda silikon tabakalar oluşturulabilir [58,59].

3.1.2 Bottom-up yaklaşımı

Nanopartiküllerin atomlardan oluşması kimyasal bir işlemdir ve başlangıç malzemesi olarak çözeltilerden faydalanılır. Sol-jel, kimyasal buhar depolama, plazma ya da alev sentezi, lazer piroliz, atomik ya da moleküler yoğunlaşma başlıca bottom-up yaklaşımında kullanılan yöntemlerdir [57]. Aşağıda bu yöntemler hakkında ayrıntılı bilgi verilmektedir.

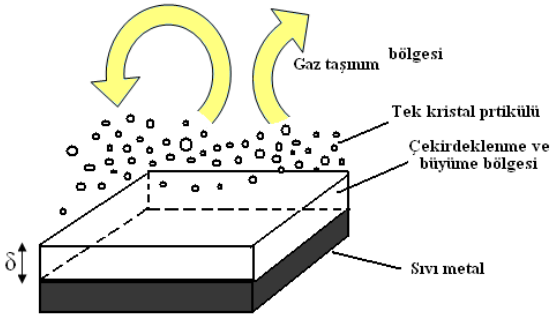
3.1.2.1 Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi esnekliği ve kontrollü bir şekilde malzeme üretimi sağlayabildiği için oldukça popüler bir nanopartikül üretim yöntemidir. Yöntemin çalışma prensibi, başlangıç malzemesinin temiz helyum atmosferinde buharlaştırılıp ve helyum atmosferinde oluşan buharın soğutulmasına dayanır. Bu işlemi atomların yoğunlaşıp nanopartiküllere dönüşmesi izler ve oluşan nanopartiküller konveksiyonel olarak taşınarak toplayıcıda toplanırlar. Sistem şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Sistemi ve ürünün karakteristik özelliklerini etkileyen başlıca parametreler gaz basıncı, asal gazın tipi, sıcaklık ve gaz akış hızıdır [60].



Şekil 3.4 : Asal gaz yönteminin şematik olarak gösterimi; (1) buharlaşma kayıkçığı, (2) lazer ablasyon hedefi, (3) paslanmaz çelik filtre, (4) partiküllerin toplanması için huni, (5) tel besleme ünitesi, (6) lazer kaynağı, (7) güç kaynağı, (8) asal gaz silindiri, (9) turbo pompa, (10) havalandırma kaynağı, (11) mekanik pompa ve (12) gaz dolaşım hattı [61].

Şekil 3.4'te görülen sistemin çalışması şu şekildedir; öncelikle gereken buharlaşma sıcaklığı kaynaktan karşılanır, tel formundaki malzeme dirençle ısıtılan ısıtma kayıkçığına doğru beslenir. Kayıkçığa değen tel ergir ve buharlaşır. Buharlaşan metal havalandırma kaynağından sisteme gönderilen taşıyıcı gaz yardımıyla kaynaktan uzaklaştırılır. Genelde taşıyıcı gaz olarak diğer asal gazlara oranla daha yüksek termal iletkenliğe sahip olduğundan dolayı helyum tercih edilir. Bu teknikte tane büyüme süreci üç aşamadan meydana gelir; çekirdeklenme, koagülasyon ve aglomerasyon. Bu aşamalar kaynaktan filtrelere kadar olan sistemin farklı bölgelerinde görülür [60]. Buharlaşmanın gerçekleşmesiyle birlikte sıcak evaporatör üzerinde çekirdekleşme ve büyüme başlar. Daha sonra partiküllerin çarpışması ve birleşmeleri sonucunda da iri taneler oluşur [62]. Tane büyüme mekanizması Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5 : Asal gaz yoğunlaştırma yönteminde partiküllerin büyüme mekanizması [62].

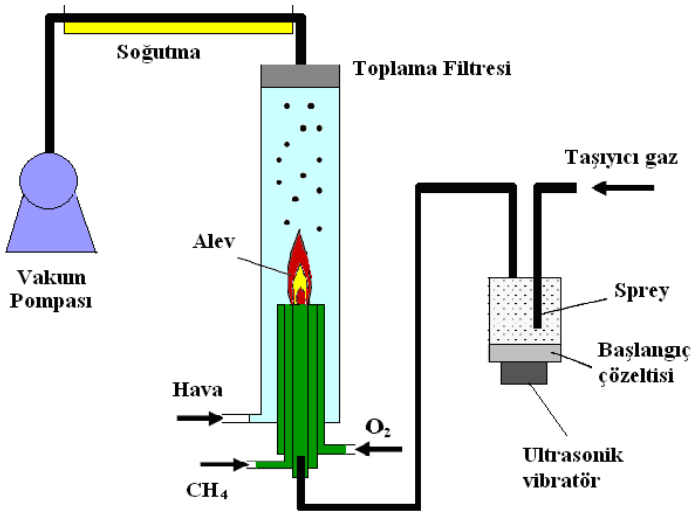
Şekil 3.5'te asal gaz yoğunlaştırma yönteminin çalışma prensibi ayrıntılı olarak verilmekte, gaz taşınım bölgesi, çekirdeklenme ve büyüme bölgesi şematik olarak gösterilmektedir.

3.1.2.2 Alev sentezi

Alev sentezi yöntemi diğer nanopartikül üretim yöntemlerine kıyasla oldukça az enerjiye ihtiyaç duyar ve üretim maliyeti oldukça düşüktür. Kullanılan yakıtın bir kısmı ısıtıcı kaynağı olarak kullanılırken, artan kısmı reaktant olarak kullanılır. Aynı zamanda alev sentezinde kullanılan reaktör diğer reaktör ve fırınlara göre geometrik olarak çok yönlüdür. Sistem oldukça karışık bir kimyasal reaksiyon akışı göstermektedir ve birçok parametrenin kontrol edilmesi gerekir. Bu parametrelerin başlıcaları; sıcaklık, kimyasal ortam ve zamandır [63]. Bu parametrelerin kontrolünü sağlamak için yakıtın cinsi ve oksidanın akış hızı değiştirilmelidir. Partikül boyutu

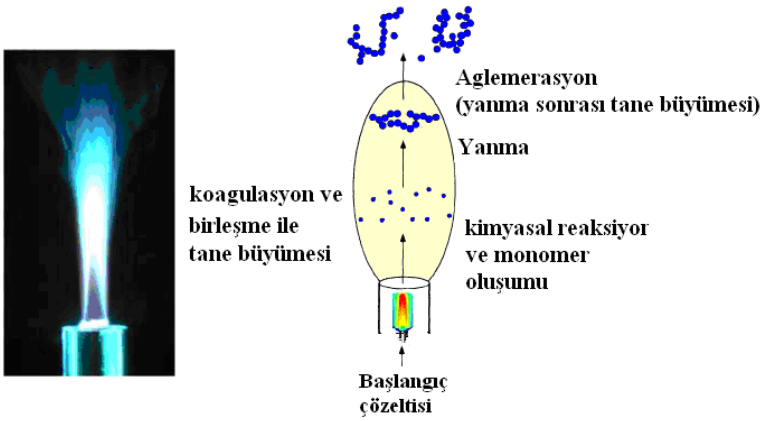
ise büyük oranda prekursör çözeltisinin konsantrasyonuna bağlıdır. Çoklu bileşen sistemleri üretilmek isteniyorsa çözeltiye farklı tuzlar eklenebilir [64].

Alev sentezinde kullanılan sistem; sprey üretici, brülör, kuvars reaktör, partikül toplama filtreleri ve vakum pompası içerir. Sistemin şematik gösterimi Şekil 3.6'da ayrıntılı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : Alev sentezinde kullanılan sistemin şematik gösterimi [64].

Şekil 3.6'da şematiği verilen alev sentezi yöntemi ile partikül üretilirken sıvı prekursör ile işleme başlanır. Sıvı prekursör pompa ile sisteme beslenir ve oksijen ile atomize olarak ince sprey yapıyı oluşturur. Spreyin nozülün merkezinde buharlaşması ve tutuşması küçük alev halka ile sağlanır. Yanma işlemi ile sıvı buharlaşır ve peşine gaz fazı reaksiyonu oluşur. Buharın yoğunlaşması ile nano-boyutlu partiküller odacık içinde toplanır [65]. Bu yöntemle partikül üretimi şematik olarak Şekil 3.7'de gösterilmektedir.

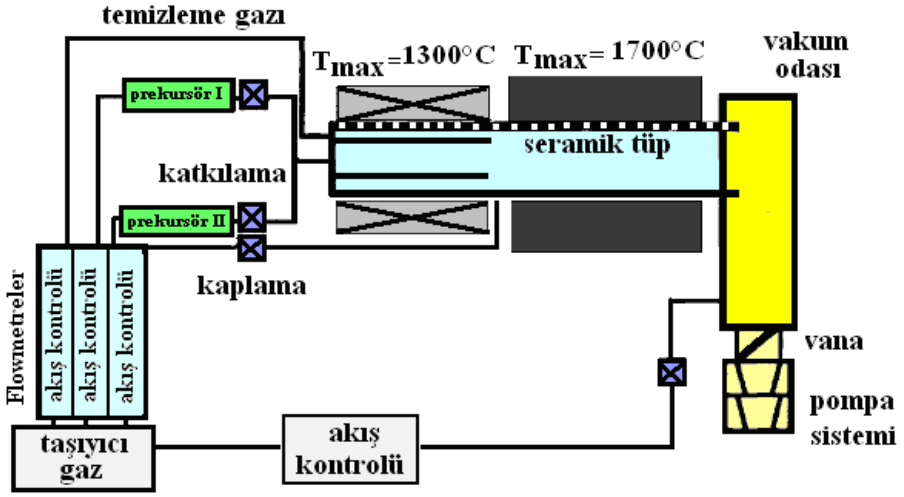


Şekil 3.7 : Alev sentezi yöntemiyle nanopartikül üretiminin gösterimi [66].

Şekil 3.7'de yöntemde kullanılan aygıt ve partikül üretiminin şematik gösterimi verilmektedir. Alev senteziyle nanopartikül üretimi tek adımla gerçekleşir.

3.1.2.3 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Nanopartiküllerin üretilmesinde kimyasal sentezleme yöntemi giderek artan bir önem kazanmaktadır. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin en büyük avantajı hemen hemen her tür malzemeye uygulanabilir olmasıdır. Başlangıç malzemesi olarak pahalı olmayan ve kolay ulaşılabilir malzemeler kullanılabilmekte ve aglomera olmamış partiküller üretilebilmektedir. Elde edilen partiküllerin boyutu ve şekli gibi önemli karakteristik özellikleri taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin dekompozisyon sıcaklığı gibi parametreler başta olmak üzere bazı parametrelerden etkilenir [67]. CVC yöntemiyle nanopartikül üretimi haricinde, katkılanmış ve kaplanmış yüzeyler de üretilebilir. CVC reaktörü Şekil 3.8'de şematik olarak görülmektedir [68].



Şekil 3.8 : CVC reaktörünün şematik gösterimi [68].

Şekil 3.8'de görülen CVC reaktörü başlıca üç kısımdan oluşmaktadı; prekursör buharlaştırıcı aygıtı, reaktör ve partikül toplama haznesi. Sistemde partiküllerin taşınmasını sağlamak amacıyla sisteme taşıyıcı gaz verilir ve başlangıç malzemesinden ürün eldesine kadar sürekli bir işlem söz konusudur [69]. CVC yöntemiyle başlangıç malzemesinden nanopartikül elde edilmesi dört aşamadan meydana gelmektedir. Bu aşamalar Şekil 3.9'da görülebileceği gibi buharlaşma, piroliz/homojen çekirdeklenme, kristallenme ve toplama olarak tanımlanmaktadır. [68].



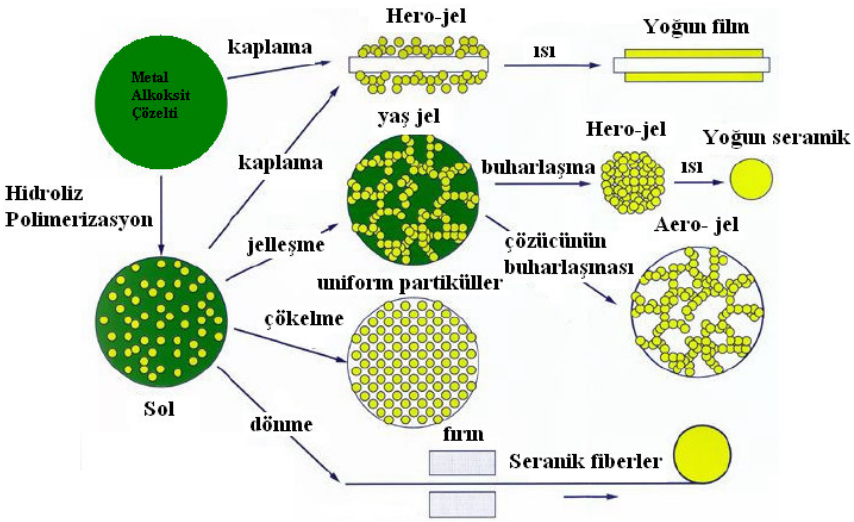
Şekil 3.9 : CVC yöntemiyle nanopartikül üretmenin başlıca aşamaları [68].

Şekil 3.9'da görüldüğü gibi CVC yöntemiyle başlangıç malzemesinden ürüne kadar süren nanopartikül üretiminin aşamaları buharlaşma, çekirdeklenme, tavlama&kristallenme ve toplamadır.

3.1.2.4 Sol-Jel yöntemi

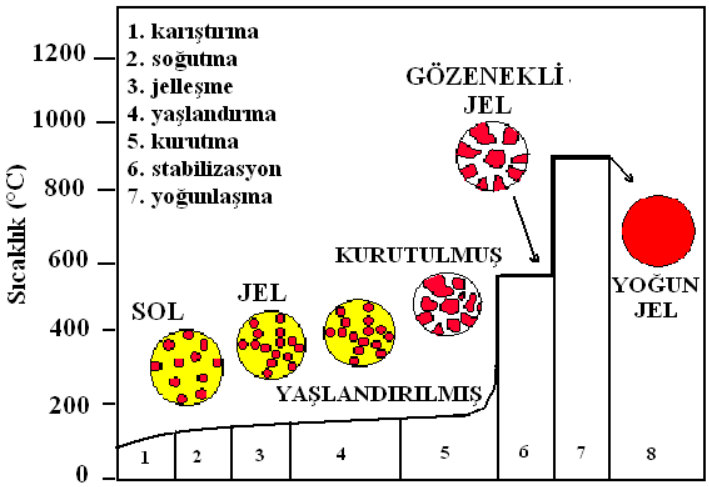
Sol-Jel yöntemi metal alkoksit ve inorganik tuz gibi prekursörlerin hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarına dayanan bir yöntemdir [69]. Sol-jel yönteminin oldukça pahalı ve zahmetli olmasına karşın nanopartikül üretiminde tercih edilmesinde, bu yöntemin üstün avantajları büyük rol oynamaktadır. Bu avantajlar minerallerden ve kimyasallardan, arzu edilen boyutta ve şekilde malzemelerin kontrollü bir şekilde, moleküler skalada homojen olarak, geliştirilmiş proses adımlarıyla üretilebilmesi şeklinde sıralanabilir. Ancak sistemin pahalı ve zahmetli olmasının dışında en büyük dezavantajı, elde edilen ürün miktarının giren ürüne göre çok küçük olması yani verimin çok az olmasıdır [70].

Sol-Jel yöntemiyle nanopartikül üretimi dışında dışında yoğun malzemelerin, fiberlerin üretiminde ve ince film yüzey kaplamalarında da tercih edilmektedir. Sol-jel yöntemiyle bu malzemelerin üretiminin şematik gösterimi Şekil 3.10' da gösterilmektedir.



Şekil 3.10 : Sol-jel teknolojisi ve bu teknolojiyle üretilebilecek malzemelerin gösterimi [71].

Şekilde görülen sol, sıvı faz içinde askıda duran birkaç yüz nanometre çapındaki katı partiküllerden oluşur. Daha sonra bu katı partiküller, katı makro moleküllerin içine daldırıldığı sıvı fazda (çözücü) yeni faz (gel) olarak yoğunlaşır. Oluşan jelin düşük sıcaklık (20-100 °C) işlemine tabi tutularak kurutulması ile porlu katı matris (hero-jel) yapıları oluşur [72]. Sol-jel yöntemi kullanılarak partikül üretim aşamaları Şekil 3.11'de gösterilmektedir.



Şekil 3.11 : Sol-jel prosesiyle partikül üretim aşamalarının şekilsel gösterimi [73].

Şekil 3.11'de sol yapısından yoğun jele kadar süren sol-jel üretim metodunun başlıca aşamaları gösterilmektedir. Bu aşamalar kurutma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve son olarak yoğunlaşmadır.

4. NANO-GÜMÜŞ KULLANIM ALANLARI

Gümüşün hem metalik formda hem de bileşik formlarında çok güçlü bir antibakteriyel malzeme olduğu uzun zamandan beri bilinmekte olup, bakteriler üzerindeki inhibitör etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalarda gümüşün, mikroorganizmaların DNA moleküllerine etki ederek onların çoğalma yeteneklerini kaybetmelerini ve bakteri proteinlerindeki –SH gruplarıyla etkileşerek onların inaktive olmalarını sağladığı görülmüştür. Güçlü antibakteriyel etkisinden ve toksik olmamasından dolayı gümüş ve gümüş bileşikleri, günlük hayatta kullanılan ve zararlı mikroorganizmaların yoğun bir şekilde bulunduğu birçok malzeme yüzeyinin (tekstil, metal, seramik, plastik, cam, fayans, kâğıt boya vb.) üretimi esnasında veya üretimden sonra yüzeylere kaplanarak kullanılmaktadır. Gümüş katkılı materyaller kimyasal olarak dayanıklı olup, gümüş iyonlarını uzun bir zaman sürecinde yüzeylerinde tutmaktadırlar [74,75].

Gümüş nanopartikülleri antibakteriyel uygulamalarının yanı sıra, biyosensör uygulamalarında da sıklıkla tercih edilir. Biyosensörler ya da diğer bir adıyla biyoalgılayıcılar, bünyesinde biyolojik bir duyargacı bulunan ve bir fizikokimyasal çevirici ile birleştirilmiş analitik cihazlardır [76]. Biyosensörlerin biyoteknoloji alanında, süreç ve ilaç kontrollerinde önemli uygulamaları vardır. Nano gümüş partikülleri ise biyosensörlerin hassasiyetini arttırmada önemli rol oynamaktadırlar. Yüksek iletkenliğe sahip gümüş nanopartiküllerinin biyosensörlerin içindeki elektron transferini hızlandırarak biyosensörlerin hassasiyetini arttırdığı tespit edilmiştir [77]. Gümüşün bütün kullanım alanları aşağıda verilmektedir. Bunlar;

* Koruyucu antimikrobik
* Biyoteknoloji,
* Kaplama malzemeleri,
* Kozmetik ürünler,
* Sağlık kuruluşları,
* Tarımsal ve hayvancılık mekânları,

* Elektronik&İletişim endüstrisi,

* Tekstil&Giysi endüstrisi,

* Boya endüstrisi,

* Meşrubat endüstrisi,

* Ayakkabı endüstrisi,

* Uzay endüstrisi,

* Otomotiv endüstrisi

* Askeri ve idari teşkilatları [78, 79].

Şekil 4.1'de nanoyapılı gümüşün kullanıldığı sektörler ve bu sektörlerde hangi uygulamalarda kullanıldığı gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 : Nano-gümüş partiküllerinin sektörlere göre kullanım alanları [79].

Sektör	**Uygulama Alanı**
Tıbbi Cihazlar	İmplantlar, sondalar, yara bantları, hüjyenik polimer malzemeler vb.
Tekstil Sektörü	Kıyafetler (iç çamaşırı, çorap, gömlek, çalışma elbiseleri, anti-alerjik elbiseler), maskeler, eldivenler, mendiller, halılar vb.
Günlük Kullanımlar	PC klavyeleri, cep telefonları, araba endüstrisi (direksiyon, torpido), koku önleyici, antibakteriyel yaşama alanları
Ev Elektrik Aletleri	Hava temizleyiciler, hava nemlendiriciler, klima filtreleri, soğuma fanları, hava temizleyiciler, çamaşır makineleri, elektrik süpürgesi, bulaşık makinesı, buzdolabı, fırın
Spor Ürünleri	Spor kıyafetleri, kasketler, spor aletleri, eldivenler, spor ayakkabıları
Kozmetik	Sabun, losyonlar, akne ürünleri, antiseptik merhemler, spreyler vb.
Oyuncak Endüstrisi	Oyuncak bloklar ve bebekler, doldurulmuş hayvanlar, pazılar vb.
Yer&Duvar Kaplama	Antibakteriyel polimerik ve tekstil yer kaplamaları, duvar kağıtları

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi nano gümüş partiküllerinin birçok sektörde oldukça yaygın kullanım alanmı vardır. Bu kullanım alanları genelde gümüşün antibakteriyel ve dezenfektan özelliğinden faydalanmaktadır.

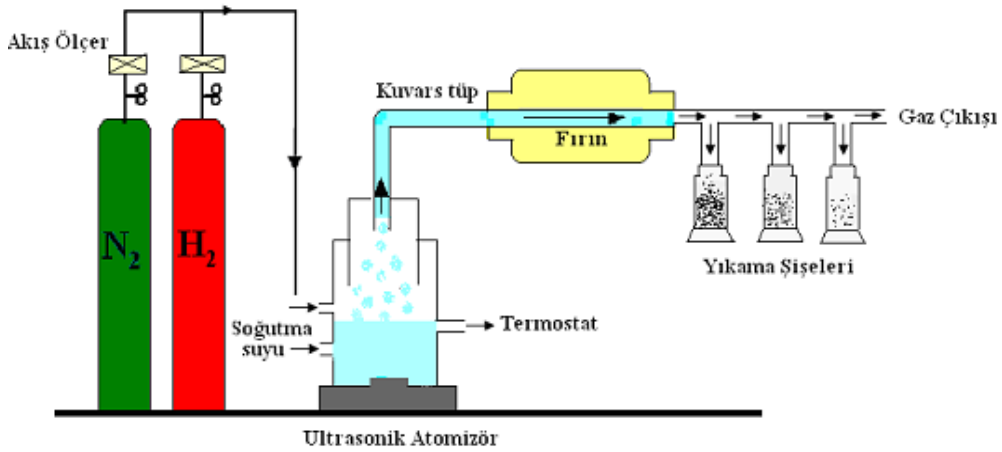
5. ULTRASONiK SPREY PiROLiZ YÖNTEMİ (USP)

5.1 USP Yönteminin Özellikleri

Yukarıda bahsi geçen yöntemlerin arasında USP tekniği saflık, homojenlik, birçok malzemeye (metal, seramik ve alaşımlara) uygulanabilirlik, kontrollü, kısa süreli ve düşük maliyetlerde üretim gibi önemli avantajlara sahiptir. Tekniğin başlıca avantajlarını şu şekilde açabiliriz;

- Prosesin kontrollü bir şekilde gerçekleşmesi,
- Küresel ve aglomere olmamış partiküllerin sentezlenebilmesi,
- Çok geniş aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin eldesi,
- Partikül üretim işleminin kısa sürelerde tamamlanması ve zaman kaybının olmaması,
- USP cihazının ve gerekli teçhizatın ucuz olması,
- Yöntemin kolay olması ve tek adımda partikül üretiminin gerçekleşmesidir [80-82].

Şekil 5.1'de USP tekniğinde kullanılan düzenek ve çeşitli kısımları şematik olarak gösterilmektedir.



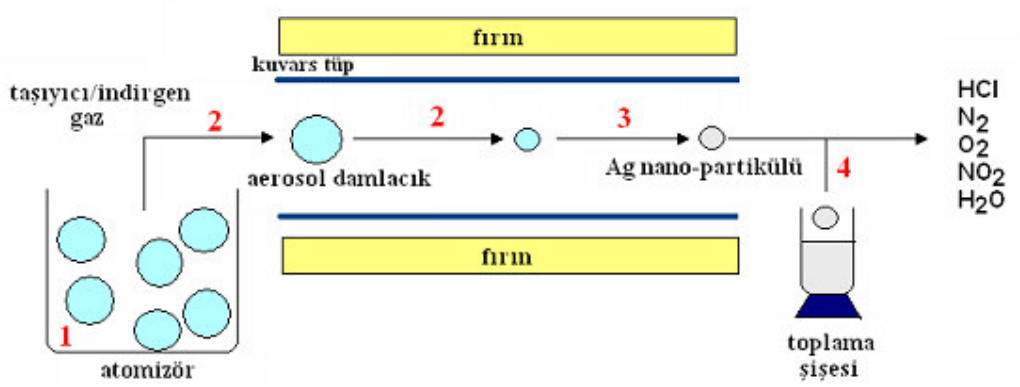
Şekil 5.1 : Nano partiküllerin üretimi için kullanılan deneysel aparatın şematik gösterimi.

Şekil 5.1'de deneylerde kullanılan aparatın başlıca kısımları şematik olarak gösterilmektedir.

5.2 USP Yönteminin Genel Prensibi

Aerosol sentezi olarak da bilinen USP tekniğinin genel prensibi aerosol oluşumuna ve bu aerosol tanelerinin arzu edilen boyutta partiküllere dönüşmesine dayanır. USP tekniği ile toz sentezi dört aşamadan medyana gelir. Bu aşamalar;

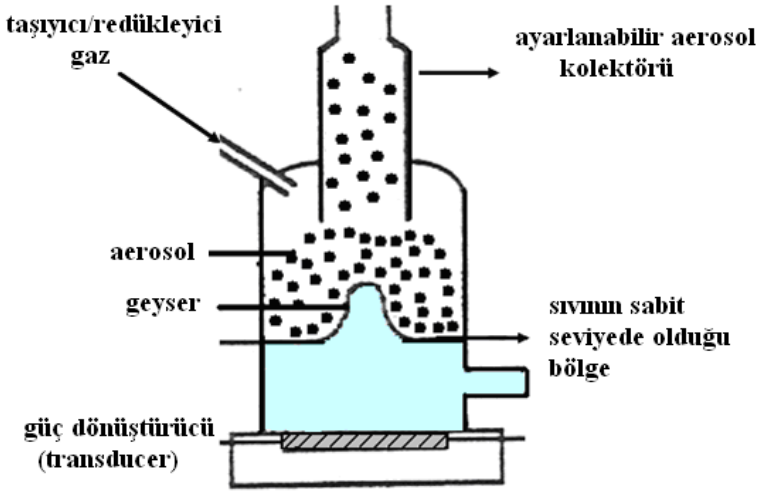
1. Ultrasonik atomizörle başlangıç çözeltisinden aerosol oluşumu,
2. Aerosolların taşıyıcı gaz yardımıyla atomizörden fırına taşınması ve fırındaki sıcaklığın etkisiyle buharlaşmanin gerçekleşmesi ve aerosolların çekilmesi,
3. İndirgen gazın yardımıyla redüklenmenin gerçekleşmesi,
4. Katı partiküllerin oluşmaya başlaması ve nihai ürünün elde edilmesi şeklindedir ve bu aşamaların şematik olarak gösterimi ayrıntılı olarak Şekil 5.2'de gösterilmiştir [83,84].



Şekil 5.2 : USP tekniğinin reaksiyon modeli; damlacık oluşumundan, partikül oluşumuna kadar gerçekleşen aşamalar.

5.3 USP Yönteminin Çalışma Prensibi

USP yönteminin çalışma prensibi, içi sıvı dolu atomizer içinde bulunan piezoelektrik dönüştürücünün (transducer) üzerine elektrik akımı uygulanması sonucu dönüştürücünün sürekli salınım yaparak ses ötesi dalgalar oluşturmasına dayanır. Öncelikle enine (ultrasonik osilatör yönüne dikey) ve boyuna (ultrasonik osilatör yönüne paralel) hareketlenmeler oluşur. Bu hareketlenmelerin üst üste binmesiyle kompleks 3 boyutlu dalgalar oluşur. Dalgaların çakışmasını etkileyen dört parametre vardır; yüzey gerilimi, sıvının viskozitesi, dalgaların oluştuğu kabın şekli ve ultrasonik osilatörün frekansı. Bu dalgalarla ilk olarak sıvı yüzeyinde geyser oluşumu, yeterli frekansa ulaşılmasıyla da sıvı içinde aerosol oluşumları gözlenir. Sistemin çalışma prensibi Şekil 5.3'te gösterilmektedir [85,86].



Şekil 5.3 : USP tekniği ile aerosol oluşumunun şematik gösterimi.

5.3.1 Damlacık ve partikül boyut hesaplaması

USP yöntemiyle nanoyapılı toz üretiminde, elde edilen nanopartiküllerin atomizör içinde oluşan damlacıkların dönüşümü ile meydana geldiği kabul edilmektedir. Bundan dolayı partiküllerin boyutu hesaplanırken, atomizörde oluşan damlacıkların boyutundan faydalanılır. Damlacık boyutu hesaplanırken; Bernuolli denklemi ve Laplace kuralının kullanıldığı ve sınır koşulları göz önüne alındığında sıvı hızının kenarlarda sabit olduğunun farz edildiği, 5.1 eşitliği kullanılabilir;

$$d^2y/dt^2 + [\alpha/\rho\, k^3 th(kh) + kgth(kh)]y = 0 \quad \textbf{(5.1)}$$

Denklemde;

y : dalga genişliği

t : zaman

γ : yüzey gerilimi

k : dalga sayısı

f : ultrasonik osilatörün frekansı

h : sıvı yüksekliği

ρ : sıvının yoğunluğunu ifade eder.

Bu denklemi $k=2\pi/d$ (d: damlacık boyutu) için çözerek;

$$d= 0{,}34(8\pi\gamma/\rho f^2)^{1/3} \quad \textbf{(5.2)}$$

5.2 eşitliğini elde ederiz ve oluşan damlacık boyutunu bu denklemle hesaplarız. Damlacık boyutu hesabından da elde edilen verilerle nihai ürünün boyutunu hesaplamak için 5.3 eşitliği kullanılır;

$$d_p=d(C_pM_0/\rho_0M_P)^{1/3} \quad \textbf{(5.3)}$$

Denklemde;

d_p : partikül çapı,

r_0 : üretilen malzemenin yoğunluğu,

M_0 : üretilen malzemenin molekül ağırlığı,

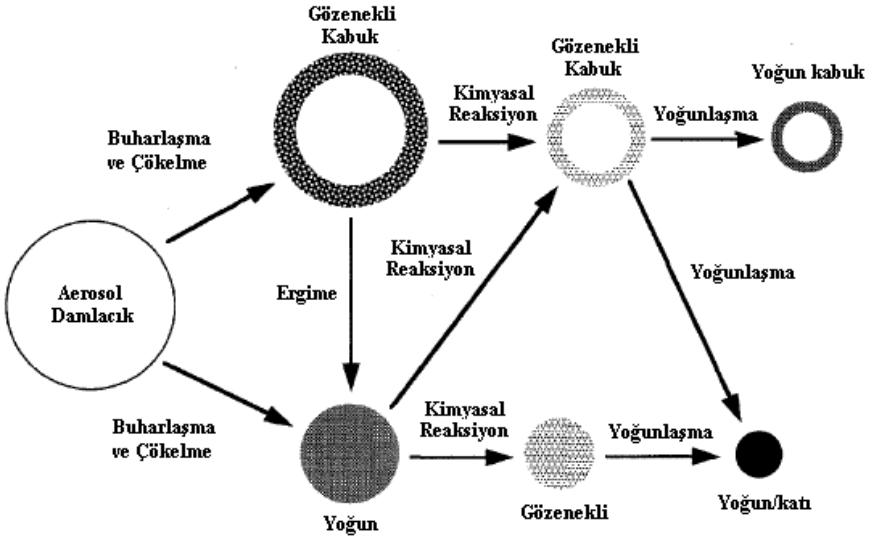
C_p : çözeltinin konsantrasyonu,

M_p : çözeltinin molekül ağırlığını ifade eder.

Denklemde büyük damlacıkların parçalanması gibi kompleks aerosol hareketlenmelerinin olmadığı kabul edilmiştir. Konsantrasyon ve sıcaklık gibi birçok parametre partikül boyutunu etkilerken, partikül boyutu büyük oranda damlacık boyutuna bağlıdır [86,87].

5.4 Oluşan Partiküllerin Özelliklerini Etkileyen Faktörler

USP tekniğinde oluşan ürünün boyutunu, morfolojisini ve yüzey özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametrelerin başlıca olanlar; başlangıç malzemesi ve konsantrasyonu, sıcaklık-zaman, ultrasonik atomizörün çalışma frekansıdır [88]. Bu parametreler değiştirilerek farklı özellikte ürünler elde etmek mümkündür. USP tekniği ile elde edilebilecek farklı morfolojideki ürünler Şekil 5.4'te gösterilmektedir.



Şekil 5.4 : Sprey piroliz tekniği ile elde edilebilecek farklı morfolojideki ürünler [89].

Aşağıda USP tekniği ile elde edilen ürünün boyutuna ve morfolojisine etki eden parametelerden ve nihai ürüne hangi yönde etki ettiklerinden kısaca bahsedilmektedir.

5.4.1 Başlangıç çözeltisi

Başlangıç malzemesi gerek fiziksel gerekse kimyasal yapısı itibariyle oluşan partikül boyutunu etkiler. Malzemenin fiziksel özelliği temel alındığında, malzemenin çözünebilirliğinin ve uçuculuğunun, ürünün özelliklerini belirlemede rol oynadığı söylenebilir. Çözünebilen başlangıç malzemeleri için, çözünürlük ve kristal davranışı tozun morfolojisini belirlemede kullanılan önemli parametrelerdir. Ancak bu parametreler ürünün morfolojisini tek başına etkilemezler [89,90].

5.4.2 Konsantrasyon

Konsantrasyonun partikül boyut ve morfolojisine etkisi incelenirken iki çeşit mekanizmadan bahsedilmektedir. İlki yüzeysel çökelme mekanizmasıdır ve konsantrasyonun düşük olması durumunda gözlenir. Konsantrasyonun düşük olması ile beraber damlacık-partikül dönüşümü sırasında damlacıkların merkezindeki çözelti konsantrasyonunun, damlacık sıcaklığındaki çözeltinin denge halindeki doyumundan düşük olması beklenir. Bu durumda çökelmeler sadece damlacıkların yüzeyinde olacak ve çekirdeklenme sadece yüzeyde gerçekleşecektir. Diğer mekanizma ise hacimsel çökelmedir ve konsantrasyonun yüksek olması durumunda görülür. Bu defa yüksek konsantrasyon, damlacık-partikül dönüşümü sırasında damlacıkların merkezindeki çözelti konsantrasyonunun, damlacık sıcaklığındaki çözeltinin denge halindeki doyumundan yüksek veya eşit olmasına yol açacaktır. Bu sayede damlacıkların her bölgesinin eşit olarak ve hızlı bir şekilde çökelmesi sağlanacak ve hacimsel bir çökelme gerçekleşecektir [89, 91].

5.4.3 Sıcaklık

Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla beraber, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımının azaldığı gözlenir. Bunun başlıca nedeni sıcaklığın artmasıyla beraber ortaya çıkan hızlı genleşme ile partiküllerin çok küçük parçalara bölünebilmesidir. Ancak sıcaklığın artmasıyla beraber bu çok ince birincil partiküllerin birbirlerine temas ederek bağlanmaları ve sert aglomereler oluşturmaları söz konusu olacaktır. Bu da spesifik yüzey alanının azalması anlamına gelmektedir. Bunun yanında düşük sıcaklıklarda partiküllerin birleşmesi oldukça yavaş olup, oluşan aglomereler yumuşak, spesifik yüzey alanı ise yüksek olacaktır [91, 92].

5.4.4 Çalışma frekansı

Çalışma frekansı ile damlacık boyutu ters orantılıdır. Frekans arttıkça daha küçük damlacıkların oluşumu gözlenecektir. Damlacık boyutuyla doğru orantılı olan partikül boyutu da damlacık boyutunun azalması ile azalacaktır [91].

6. GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİNİN ÜRETİMİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Gümüş nanopartikülleri antibakteriyel ve dezenfektan özelliğinden ve biyosensör uygulamalarındaki üstün performansından dolayı üzerinde ciddi çalışmaların yapıldığı malzemeler olup günümüze kadar çeşitli toz sentezleme yöntemleriyle üretilmeye çalışılmıştır. Son on yılda yapılan akademik çalışmalara bakıldığında nano-gümüş partikülleri elektron ışın buharlaştırma yöntemi, lazer sentezleme yöntemi, asal gaz yoğunlaştırma yöntemi, kimyasal sentezleme ve yaş sentezleme gibi farklı yöntemlerle üretilmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Aşağıda nanoyapılı gümüş üretimi ile ilgili farklı yöntemler kullanılarak yapılan çalışmalara ve USP yöntemi kullanılarak gümüş nanopartikülleri üretimine yönelik çalışmalara yer verilmiştir.

2002 yılında Mehmet Türker [62] gümüş nanopartiküllerini asal gaz yoğunlaştırma yöntemiyle, He atmosferinde, 1500 °C'de ve düşük basınçta üretmiştir. Üretilen tozların ortalama boyutu 15-180 nm olup küresel ve gözenekli yapıya sahip oldukları tespit edilmiştir. Gözenekli yapıya sahip tozların elektriksel özellikleri incelenmiş ve elektrik iletkenliğinin sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiştir.

2004 yılında Korchagin ve ark. [93] nano gümüş partiküllerini elektron ışını buharlaştırma yöntemiyle Ar, N_2 ve He atmosferlerinde ve çok yüksek sıcaklıklarda üretmiştir. Bu çalışmayla elde edilen gümüş nanopartiküllerinin ortalama boyutu 70-80 nm olup küresel yapıdadır. Elde edilen gümüş nanopartiküllerinin katalizör olarak kullanılacak olmasından dolayı katalitik özellikleri incelenmiştir.

Maribel ve ark. [94], 2008 yılında yaptıkları çalışmada, kimyasal indirgeme yöntemiyle gümüş nitrat başlangıç malzemesi kullanarak, antibakteriyel kaplamalarda kullanılmak üzere nano yapılı gümüş elde etmişlerdir. Elde edilen gümüş nanopartiküllerinin EDX analizi onların yüksek saflıkta olduğunu, TEM analizleri ise partiküllerin ortalama 40-60 nm boyutunda, dar partikül dağılım

aralığına sahip olduğunu göstermiştir. Yine 2008 yılında Sharma ve ark. [95] yaş sentezleme yöntemini kullanarak, antibakteriyel kaplamada kullanılmak üzere gümüş nanopartikülleri üretmiştir. Yöntem üç aşamadan meydana gelmektedir; çözelti ortamının belirlenmesi, çevreye duyarlı indirgenme ajanının belirlenmesi ve elde edilen nanopartiküllerin kararlılığını sağlamak için çevreye duyarlı toksik olmayan malzemelerin seçimi. Çalışmada başlangıç malzemesi olarak gümüş nitrat çözeltisi tercih edilmiş, ayrıca çözeltide çevreye duyarlı çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. Elde edilen gümüş nanopartikülleri farklı morfolojiye sahiptir ve ortalama 20-50 nm'dir.

Gümüş nanopartiküllerinin üretiminde ultrasonik sprey proliz tekniği üstün özelliklerinden dolayı oldukça tercih edilen bir yöntemdir ve bu konuda birçok çalışma yapılmıştır. 2005 yılında Kalyana ve ark. [88] 20 nm altındaki gümüş nanopartiküllerini gümüş nitrat çözeltisi kullanarak, 650 °C–900 °C sıcaklıkları arasında üretmiştir. Konsantrasyona bağlı olarak elde edilen gümüş nanopartiküllerinin boyutununda değiştiği gözlemlenmiştir. 2008 yılında yapılan bir çalışmada, Shi ve ark. [96] USP tekniğinde farklı bir yöntem kullanmış ve gümüş nanopartiküllerini MgO partiküllerinin (templet) üzerinde üretmiştir. Sıcaklığın, konsantrasyonun, Ag/MgO mol oranının ve gaz akış hızının partikül boyut ve morfolojisine olan etkisini incelemişleridir. Çalışmaların sonunda, düşük konsantrasyon ve Ag/MgO mol oranında, düşük sıcaklıkta ve yüksek gaz akış hızında ortalama 48 nm boyutunda ve dar partikül boyut dağılımına sahip ürün elde edildiği tespit edilmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

1980'lerden günümüze kadar USP tekniği kullanılarak nanopartikül üretimi ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve bunların sadece küçük bir bölümü nano-gümüş üretimine yönelik olmuştur. Bu çalışmada USP tekniği ile nano-gümüş üretimine yönelik yeni yaklaşımlar geliştirilmiş ve çeşitli incelemeler yapılmıştır. Deneysel çalışmalar kısmında gerekli teçhizat, donanım ve malzemeler tanıtılmış, yapılan çalışmalar aktarılmıştır.

7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat

Deneysel çalışmalarda gümüş üretimi için başlangıç malzemesi olarak Merck firması tarafından üretilen %99 safiyette gümüşnitrat($AgNO_3$) tuzundan(Şekil 7.1) faydalanılmıştır. Gümüş nitrat çözeltisi saf su kullanılarak farklı konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında IKA marka Yellow line serisinden olan manyetik karıştırıcıdan faydalanılmıştır. Üretilen tozların toplanıp saklanması için, toplama şişelerinde Merck firmasının %99,9 safiyette ürettiği etanol(C_2H_5OH) kullanılmıştır. Çalışmalarda taşıyıcı ve redükleyici gaz olarak kullanılan yüksek saflıkta azot ve hidrojen gazları BOS firmasından temin edilmiştir.



Şekil 7.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan Merck kalite gümüş nitrat tuzu.

Deney düzeneğinin en önemli kısmını oluşturan ve aerosol oluşumu sağlayan 1,3 MHz frekanslı ultrasonik atomizör Ramine Baghai Enstrümantasyon firmasından

temin edilmiştir ve Şekil 7.2.a'da gösterilmektedir. Atomizörün çalışması için kullanılan güç kaynağı Şekil 7.2.b'de verilmektedir. Atomizör çalışırken çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla Polyscience 9006 model su soğutmalı termostat kullanılmıştır (7.2.c).



(a) (b) (c)

Şekil 7.2 : Deney düzeneği oluşturan a) ultrasonik atomizör b) güç kaynağı ve c) termostat.

Sisteme verilen gazların akış debisini ölçmek ve sabit kalmasını sağlamak amacıyla Aalbrog ve Agilant marka akış ölçerlerden faydalanılmıştır. Oluşan aerosol damlacıklarının atomizörden fırına, fırından da toplama şişelerine taşınması için 700 mm uzunlukta ve 20 mm çapında kuvars tüp ve çeşitli bağlantı ekipmanlarından faydalanılmıştır. Kuvars tüp ve bağlantı ekipmanları Şekil 7.3'te gösterilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 7.3 : Deneysel düzenekte kullanılan a)kuvars tüp b)diğer bağlantı ekipmanları.

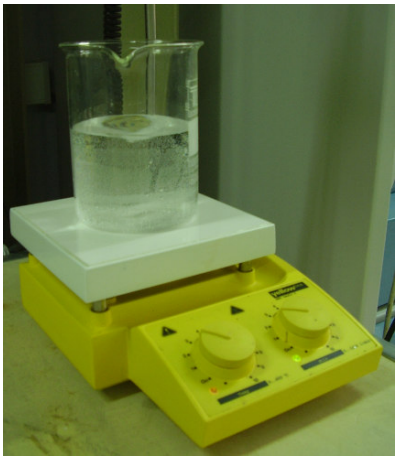
Deney düzeneğinin diğer bir önemli kısmını oluşturan ve aerosol damlacıklarının indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi amacıyla Şekil 7.4'te görülen Nabertherm marka R50/250/12 model tüp fırın kullanlmıştır. Elde edilen nihai ürün ise bağlantı ekipmanları ile fırından Borucam marka, 250 ml. hacme sahip toplama şişelerinde toplanmıştır.



Şekil 7.4 : Deneysel çalışmalarda kullanılan tüp fırın.

7.2 Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması

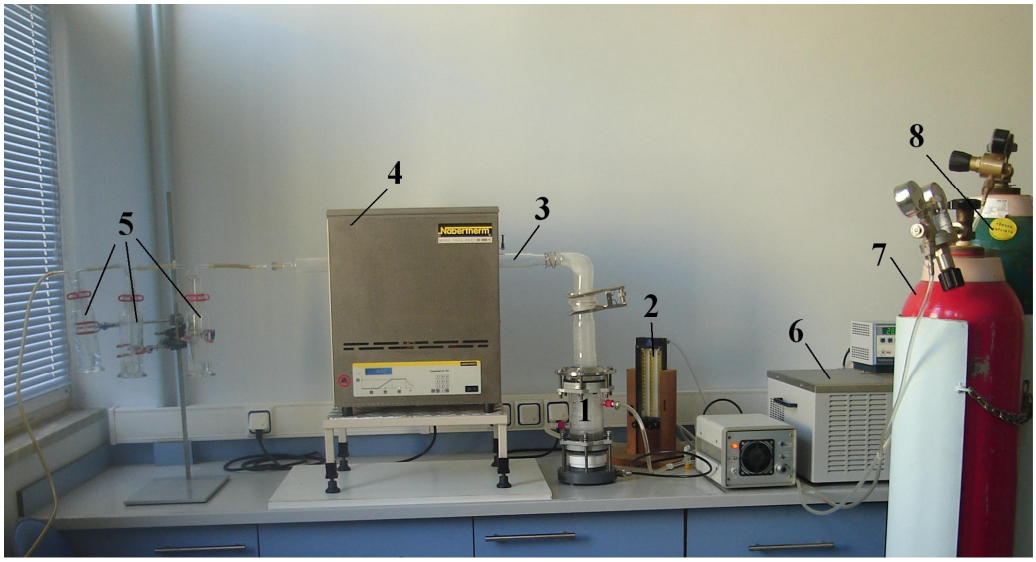
Tüm başlangıç çözeltilerinde gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat hammaddesi kullanılmıştır. Çalışılmak istenen konsantrasyon belirlendikten sonra, gümüş nitrat tuzu ve destile su oranları belirlenmiş ve manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımıyla homojen bir çözelti hazırlanmıştır. Elde edilen çözelti ve ısıtıcı Şekil 7.5'te gösterilmektedir.



Şekil 7.5 : Hazırlanan çözelti ve manyetik karıştırıcı.

7.3 Deney Düzeneğin Hazırlanması

Çözeltiler hazırlandıktan sonra Şekil 7.6'da, 1 sayısı ile numaralandırılan ultrasonik atomizöre yerleştirilir. Daha sonra 3 numarada görülen kuvars tüp 4 numarada gösterilen fırına yerleştirilir ve bağlantı ekipmanlarıyla atomizöre ve 5 numarada gösterilen toplama şişelerine bağlanır. 6 numarada gösterilen termostat ile hidrojen gazı (7) veya azot gazı (8) atomizöre bağlanarak sistem çalıştırılır.



Şekil. 7.6 : Deney düzeneğinin genel görünümü ve başlıca kısımları: 1. Ultrasonik atomizör, 2. Akış ölçer, 3. Kuvars tüp, 4. Fırın, 5. Yıkama şişeleri, 6. Termostat, 7. Hidrojen gazı, 8. Azot gazı.

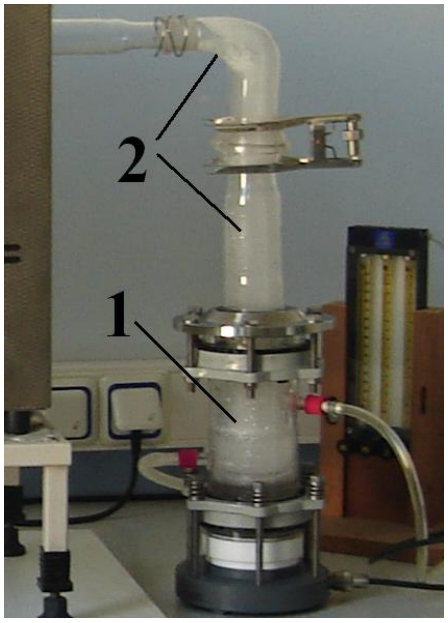
7.4 Deneylerin Yapılışı

USP tekniğiyle gümüş nanopartikülleri üretimi için gerekli olan deneysel parametreler Çizelge 7.1'de verilmiştir. 800 °C redüksiyon sıcaklığıve 0,05-0,4 M konsantrasyon aralığında Hidrojen ve Azot gazı ile ayrı ayrı çalışılarak nihai ürünün özelliklerine konsantrasyonun etkisi araştırılmıştır. Ayrıca en düşük çözelti konsantrasyonunda hidrojen gazı ile 200 °C, 400 °C ve 600 °C sıcaklıklarında da deneyler yapılarak nihai ürüne sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

Çizelge 7.1 : Çalışma parametreleri.

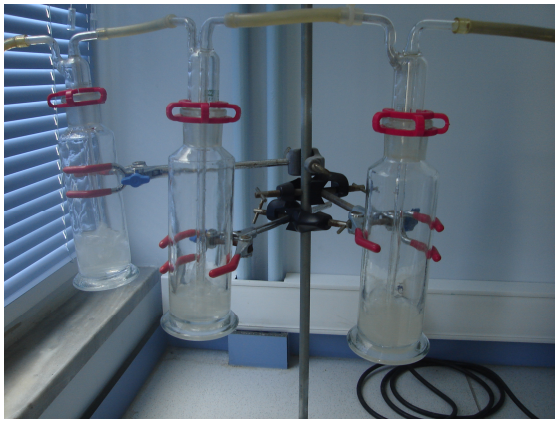
Deney No	Çözelti Molaritesi (mol/l)	Sıcaklık (°C)	Taşıyıcı/redükleyici gaz	Debi (l/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)
1	0,05	800	H_2	1	1,3
2	0,05	800	N_2	1	1,3
3	0,1	800	H_2	1	1,3
4	0,1	800	N_2	1	1,3
5	0,2	800	H_2	1	1,3
6	0,2	800	N_2	1	1,3
7	0,4	800	H_2	1	1,3
8	0,4	800	N_2	1	1,3
9	0,05	600	H_2	1	1,3
10	0,05	400	H_2	1	1,3
11	0,05	200	H_2	1	1,3

Koşullar belirlendikten sonra çalışılacak konsantrasyonda çözelti hazırlanarak ultrasonik atomizöre beslenmiştir. Fırın belli bir zaman aralığında istenilen sıcaklığa getirildikten sonra, atomizör 1,3 MHz çalışma frekansında çalıştırılmıştır. Sonra sisteme hidrojen ya da azot gazı 1,0 l/dak. akış debisi ile verilmiştir. Şekil 7.7'de sistem çalıştırıldıktan sonra atomizörde aerosol oluşumu(1) ve oluşan aerosolların taşıyıcı gaz yardımıyla bağlantı ekipmanları ve kuvars tüpten fırına taşınımı(2) gösterilmektedir.



Şekil 7.7 : Sistem çalıştırıldıktan sonra; (1) atomizörde aerosol oluşumu (2) oluşan aerosol damlacıklarının taşıyıcı gaz yardımıyla fırına taşınması.

Azot ya da hidrojen taşıyıcı/redükleyici gazlar yardımıyla fırına taşınan gümüş nitrat aerosol damlacıkları, yüksek sıcaklıktaki fırında ısıl parçalanma/redüksiyon sonucu gümüşe indirgenmektedir. Fırındaki reaksiyonun gerçekleşmesinden sonra oluşan gümüş nanopartikülleri, yine taşıyıcı gaz yardımıyla kuvars tüpten geçerek, içinde etanol bulunan toplama şişelerinde toplanmaktadır. Toplama şişeleri ve etanolde toplanan gümüş nanopartikülleri Şekil 7.8'de görülmektedir.



Şekil 7.8 : Toplama şişeleri ve şişelerde toplanan gümüş partikülleri.

Daha sonraki aşamada ise toplama şişelerinde biriktirilen nanopartiküllerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak yüzey özelliklerinin belirlenmesi için bakır altlıkların üzerine damlatılan numuneler, etanolün uzaklaştırılmasından sonra, paladyum ile kaplanarak taramalı elektron mikroskobu'nda (Jeol FEG – SEM)

incelenmiştir. Partiküllerin kristal yapısının ve boyutunun belirlenmesi içinse, cam altlıkların üzerine damlatılan numuneler, etanol uzaklaştırıldıktan sonra X-ışınları difraktometresi (Philips -1700) ile incelenmiştir. Gümüş nitrat tuzunun ve üretilen nanopartiküllerin sıcaklık davranışı ise SDT Q600 marka DSC-TG cihazı kullanılarak incelenmiştir.

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

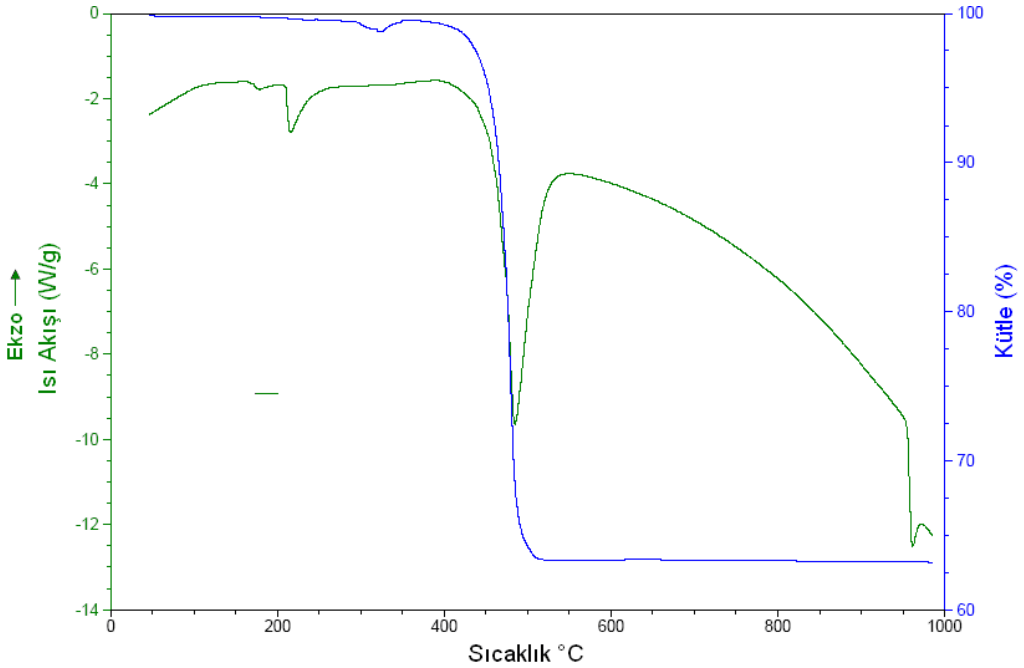
Sonuçlar ve irdelemeler kısmında Ag nanopartiküllerin karakterizasyon çalışmalarından elde edilen veriler, konsantrasyon, sıcaklık ve diğer parametreler göz önünde bulundurarak değerlendirmeye alınmıştır. Bu değişkenlerin nihai ürünün yüzey özelliklerine, morfolojisine ve kristallenmesine olan etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir.

8.1 Gümüşnitrat Tuzunun Termodinamik Davranışı

Reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için, gümüş nitrat tuzunun parçalanması termodinamik olarak incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak gümüş nitrat çözeltisinin termal davranışı incelenmiş, daha sonra gümüş nitrat tuzunun azot ve hidrojen atmosferinde ısıl parçalanma/redüksiyon reaksiyonlarının serbest enerji değişimleri HSC programı kullanılarak incelenmiştir. Aşağıda bununla ilgili yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar verilmektedir.

8.1.1 Gümüş nitrat tuzunun termal davranışı

Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak kullanılan gümüş nitrat tuzunun termal davranışı SDT Q600 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termal Gravimetri (DSC-TG) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1000 °C sıcaklığa 20 °C/dak. ısıtma hızıyla çıkılmış ve atmosfer olarak argon gazı kullanılmıştır. Şekil 8.1'de elde partiküllerin DSC-TG analizi ile elde edilen sıcaklık artışıyla kütle değişimi ve ısı akışı eğrileri verilmiştir.

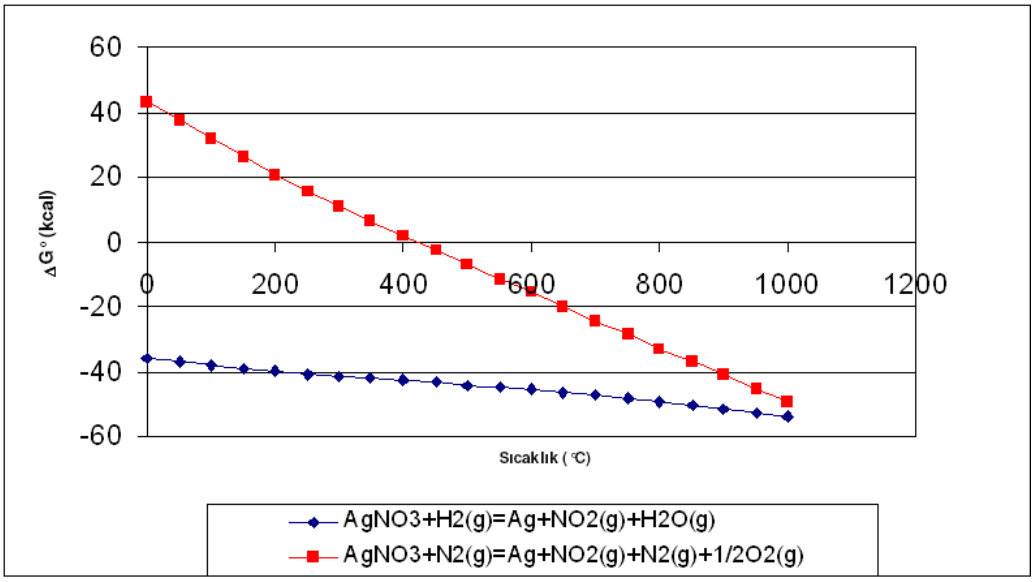


Şekil 8.1 : Gümüş nitrat tuzunun DSC-TGA analizi.

Şekil 8.1'de görülen DSC eğrisi yaklaşık 200 °C sıcaklığında endotermik reaksiyon olduğunu gösteren bir pik verirken, TG eğrisi yaklaşık bu sıcaklıkta bir miktar kütle kaybına işaret etmektedir. Bu kütle kaybının nedeni gümüş nitrat tuzu içerisinde az miktarda mevcut olan kristal su kaybıdır. Yine DSC eğrisi yaklaşık 400 °C civarında yapıda ciddi bir kütle kaybı olduğuna (yaklaşık % 40 oranında) işaret etmektedir ve bu kütle kaybı 500 °C sıcaklığına kadar devam etmektedir. 500 °C'den sonra ise yapıda herhangi bir kütle kaybının olmadığı ve yapının kararlılığını devam ettirdiği yine grafikten görülmektedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda ve aynı sıcaklıkta TG eğrisinin göstermiş olduğu endotermik reaksiyon piki dikkate alındığında, bu kütle kaybının gümüş nitrat tuzunun ısıl parçalanmaya uğramasıyla NO_2 gazının yapıdan uzaklaşması olduğu söylenebilir. Bu ısıl parçalanma sonucu(500 °C'den sonra) oluşan kararlı yapı gümüştür ve yaklaşık 950 °C'de oluşan endotermik pik gümüşün ergime noktasına işaret etmektedir.

8.1.2 Gümüş nitrat tuzunun hidrojen ve azot ile redüksiyonunun termodinamik analizi

USP yöntemiyle partikül üretiminde, metal tuzunun redükleyici gaz ile indirgenme sıcaklığı büyük önem taşımaktadır ve çalışma sıcaklığını belirlemede bu sıcaklıktan faydalanılır. Bu amaçla, deneylerimizde başlangıç tozu olarak kullandığımız $AgNO_3$ tuzunun hidrojen ve azot gazları ile ısıl parçalanma/redüksiyon termodinamiğine HSC programı kullanılarak bakılmıştır. Şekil 8.2'de elde edilen sıcaklık-serbest enerji değişimi grafiği verilmektedir.



Şekil 8.2 : $AgNO_3$ tuzunun hidrojen ve azot ile reaksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Gümüş nitratın hidrojen ve azotla indirgenme reaksiyonu sırasıyla Eşitlik 8.1 ve 8.2'de verilmektedir;

$$AgNO_3 + H_{2(g)} = Ag + NO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \quad \textbf{(8.1)}$$

$$AgNO_3 + N_{2(g)} = Ag + NO_{2(g)} + N_{2(g)} + 1/2O_{2(g)} \quad \textbf{(8.2)}$$

Grafikten görüldüğü gibi gümüş nitrat tuzunun hidrojen ile redüksiyonu, Gibbs serbest enerjisinin negatif olduğu 0 °C'de bile termodinamik olarak mümkün olup sıcaklığın artması ile serbest enerji değişiminde düşüş gözlemlenmektedir. Gümüş nitratın azot atmosferinde ısıl parçalanması için yapılan analizde, reaksiyonun Gibbs serbest enerji değişiminin düşük sıcaklıklarda pozitif bölgede kaldığı ve sıcaklığın artması ile birlikte azaldığı görülmektedir. Ayrıca gümüş nitratın azot atmosferinde ısıl parçalanma reaksiyonun termodinamik olarak Gibbs serbest enerji değişiminin

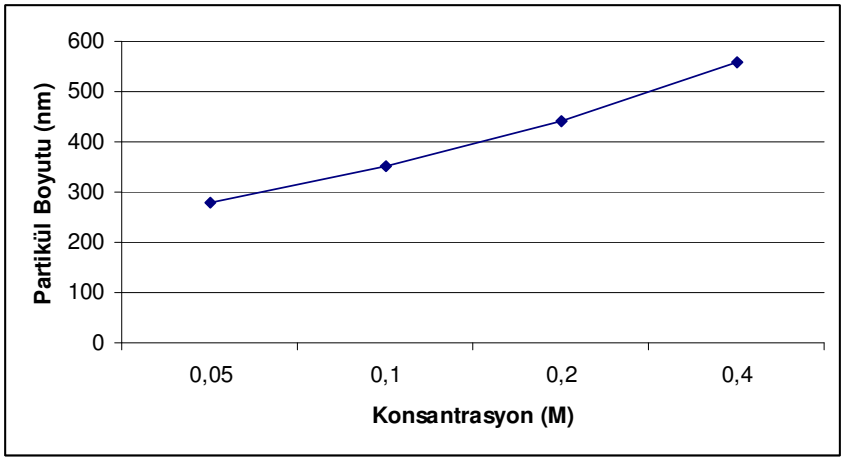
negatif bölgeye geçtiği 420 °C'de gerçekleşmeye başlayacağı Şekil 8.2'de görülmektedir.

8.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli ile Partikül Boyut Hesaplanması

Bölüm 5.3.1'de USP yöntemi ile elde edilen partiküllerin boyutunun, atomizörde oluşan damlacıklarla bağlantılı olduğunu, 5.2 eşitliği ile damlacık boyutunu hesaplandıktan sonra elde edilen sonucu denklem 5.3'te yerine koyarak partikül boyutunu hesapladığımızdan bahsetmiştik.

Eşitlik 5.2'ye bakıldığında partikül boyutunu etkileyen faktörlerin; çözeltinin yoğunluğu, yüzey gerilimi ve çalışma frekansı olduğu görülmektedir. Tüm çalışmalarda $AgNO_3$ tuzunun düşük konsantrasyonlu sulu çözeltisi kullanıldığı için ($\rho_{çözelti} \approx \rho_{su} = 1 g/cm^3$) ve çözeltinin yüzey geriliminin çok fazla değişmediği kabul edilmektedir. Tüm deneyler 1,3 MHz çalışma frekansında gerçekleştiğinden, 5.2 eşitliğinde değerler yerine konulduğunda, oluşan damlacık boyutu (D) 3,48 µm olarak hesaplanır.

Eşitlik 5.3'e bakıldığında, damlacık boyutu haricinde partikül boyutunu etkileyen diğer faktörlerin çözelti konsantrasyonunun, başlangıç malzemesinin molekül ağırlığının, elde edilen partikülün molekül ağırlığı ve yoğunluğunun olduğu görülmektedir. Tüm deneyler için damlacık boyutunun aynı olmasından dolayı, teorik olarak partikül boyutu konsantrasyona göre değişecektir. Eşitlik 5.3 ile teorik olarak partikül boyutu hesaplanırken damlacıkların birbirinden ayrık olduğu ve partikül dönüşümünün bütünüyle gerçekleştiği kabul edilmiştir. Elde edilen verilerin grafiği Şekil 8.3'te verilmektedir.



Şekil 8.3 : Damlacık partikül dönüşüm modeline göre hesaplanan partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi.

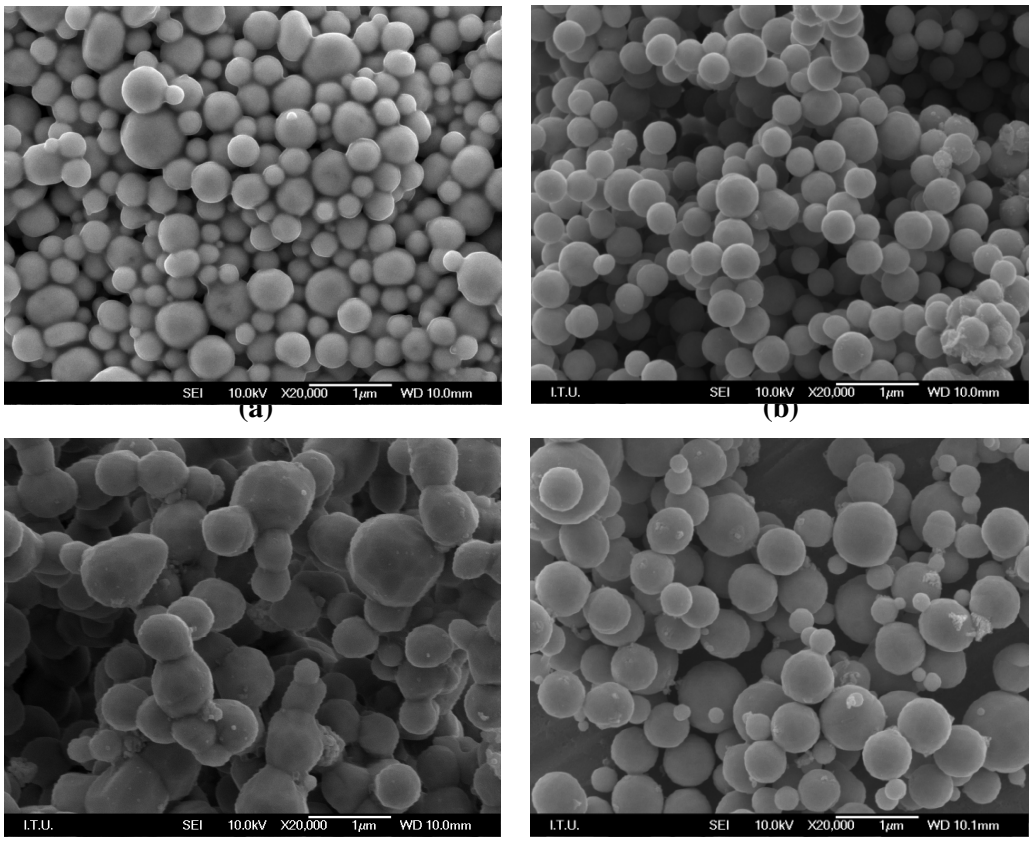
Şekil 8.3'te görüldüğü gibi, konsantrasyonun artmasıyla birlikte partikül boyutu da giderek artmaktadır. Hesaplanan partikül boyutları sırasıyla; 0,05 M için 278 nm, 0,1 M için 351 nm, 0,2 M için 442 nm ve 0,4 M için 557 nm'dir.

8.3 Çözelti Konsantrasyonunun ve Taşıyıcı/İndirgen Gazın Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi

Konsantrasyonun ve çalışılan taşıyıcı/redükleyici gazın USP tekniği ile üretilen nihai ürüne olan etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlara sahip gümüş nitrat çözeltilerinin aynı sıcaklıkta hidrojen gazı ve azot gazı ile gerçekleştirilen deneyleri irdelenmiştir.

8.3.1 Azot atmosferinde üretilen partiküller

USP tekniği ile 0,05 M ile 0,4 M arasında değişen konsantrasyonlara sahip gümüş nitrat çözeltilerinden 800 °C reaksiyon sıcaklığı, 1,0 l/dak azot gaz akış debisi ve 2 saat redüksiyon süresi koşulları altında üretilen partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 8.4'te verilmektedir.

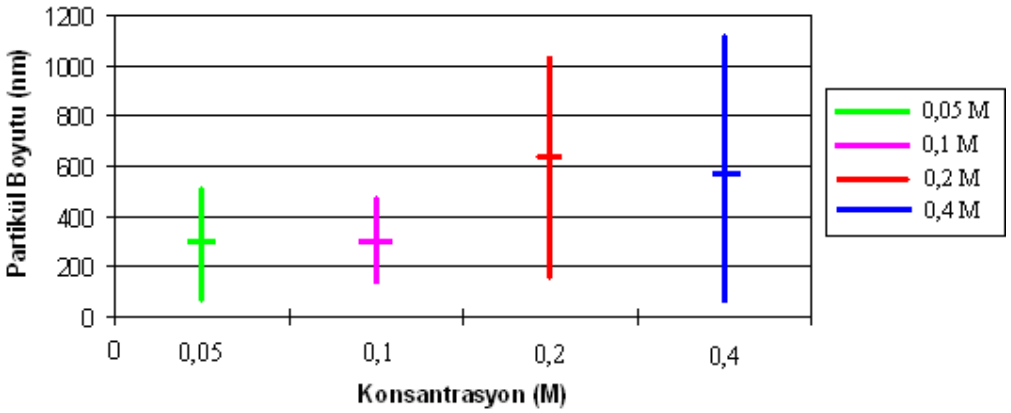


(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 8.4 : 800 °C redüksiyon sıcaklığında, farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M, (d) 0,4 M üretilen gümüş nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Şekil 8.4'te görüldüğü gibi tüm çözelti konsantrasyonlarında, 800 °C'de ve azot atmosferi koşullarında elde edilen gümüş partikülleri küresel şekil ve düzgün yüzey morfolojisine sahiptirler. Çözelti konsantrasyonun azalması ile birlikte daha ince partikül boyutuna ve genel olarak daha dar tane boyut dağılımına sahip partiküllerin üretildiği görülmektedir. 0,1 M ve 0,4 M konsantrasyonlu çözeltilerden üretilen numunelerde kaba partiküller ile birlikte çok ince tanelerin bir arada bulunduğu gözlenmiştir. Azot gazı ortamında üretilen partiküllerin boyut aralıklarını gösteren Şekil 8.5'te bu durum daha iyi görülmektedir.

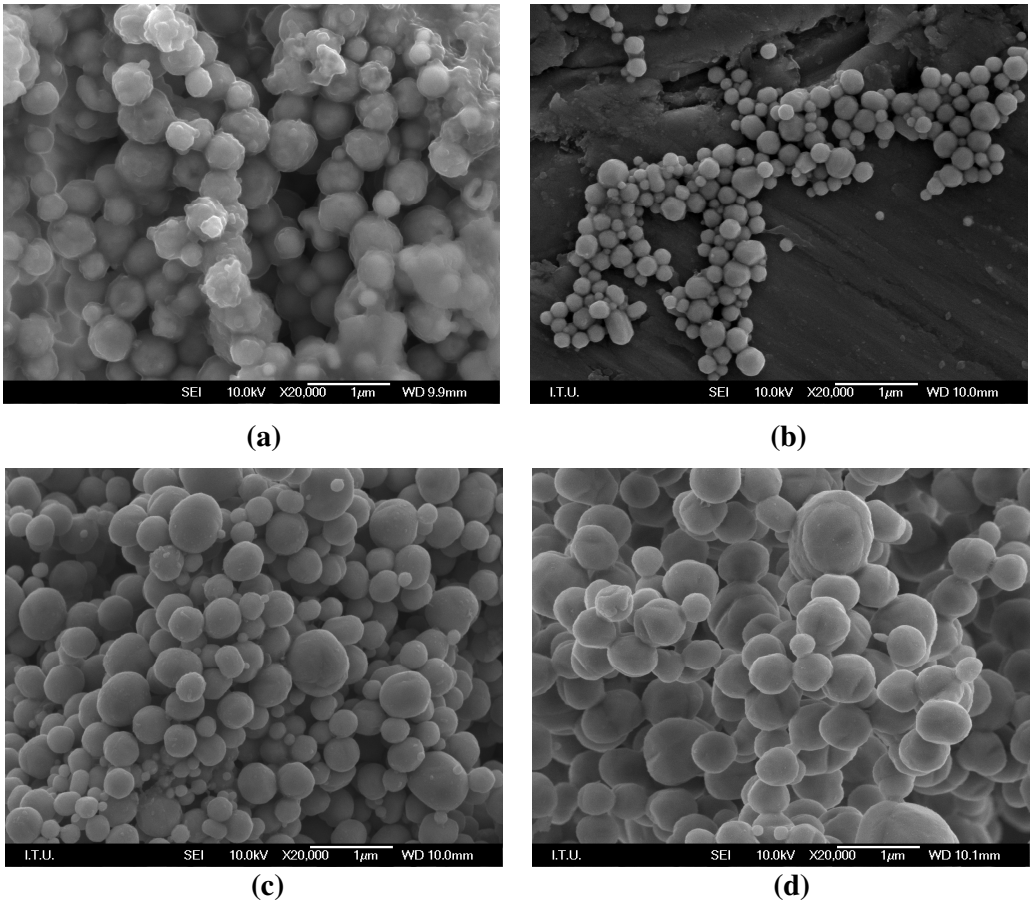


Şekil 8.5 : Azot ortamında üretilen farklı konsantrasyonlardaki partiküllerin boyut aralıkları (800 °C, 1,0 l/dak N_2 gaz akış debisi, 1,3 MHz çalışma frekansı).

Şekil 8.5'te görüldüğü gibi en büyük boyut aralığı 0,4 M içindir ve onu 0,2 M olan numune izlemektedir. Ancak burada beklenenin aksine 0,1 M için boyut aralığı, 0,05 M olan numuneden daha küçüktür. Ayrıca 0,1 M için ortalama boyut da daha küçüktür. Bu durumda azotla gümüş nanopartikülleri üretiminde konsantrasyon için optimum koşul 0,1 M için sağlanmaktadır.

8.3.2 Hidrojen atmosferinde üretilen partiküller

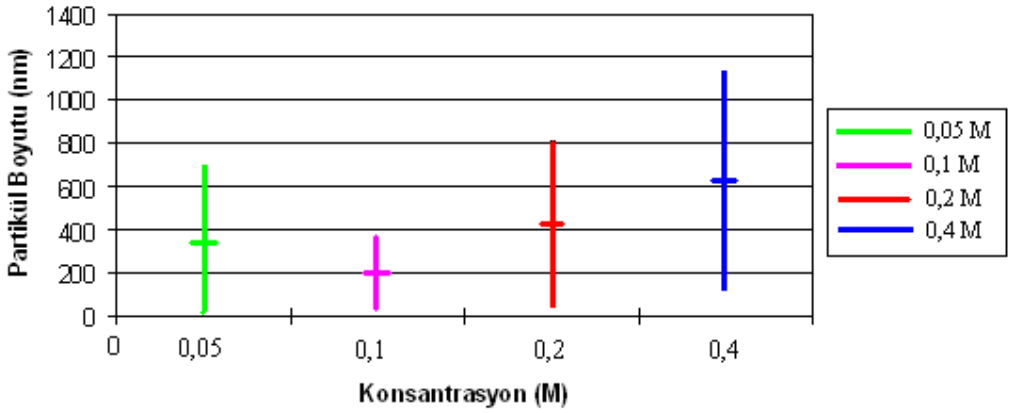
USP tekniği ile 0,05 M ile 0,4 M arasında değişen konsantrasyonlara sahip gümüş nitrat çözeltilerinden 800 °C reaksiyon sıcaklığı, 1,0 l/dak hidrojen gaz akış debisi ve 2 saat redüksiyon süresi koşulları altında üretilen partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 8.6'da verilmektedir.



Şekil 8.6 : 800 °C redüksiyon sıcaklığında, farklı çözelti konsantrasyonlarında (a) 0,05 M, (b) 0,1 M, (c) 0,2 M, (d) 0,4 M üretilen gümüş nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Hidrojen ile gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen partiküller de küresel yapıya sahip olup yine konsantrasyonun artmasıyla birlikte tane boyutu ve tane boyut dağılımı artmıştır. Ancak partiküllerin yüzey özellikleri azot gazıyla elde edilen partiküllerin yüzey özelliklerine kıyasla oldukça kötüdür. Bu sonucun birçok nedeni olabilir ancak başlıca neden olarak, H_2 atmosferinde Gibbs serbest enerjisinin daha negatif olması buna bağlı olarak Ag oluşumunun daha hızlı olması ve katı partikülün sinterlenmesi için daha fazla zaman kalması olarak gösterilebilir. Şekil 8.7'de hidrojen ortamında üretilen gümüş partiküllerinin boyut aralığı gösterilmektedir. Grafikten görüldüğü gibi en büyük boyut aralığına sahip numune 0,4 M konsantrasyona sahip olan numune iken, en küçük boyut aralığı 0,1 M konsantrasyondaki numune içindir. SEM analizlerinde de görüldüğü gibi 0,05 M gümüş nitrat konsantrasyonuna sahip numunede 20 nm kadar küçük partiküllerle

birlikte bunların bir araya gelmesinden oluşan ve yoğunlaşamamış çok büyük partiküller de vardır. Bu nedenle boyut aralığı geniş çıkmıştır.

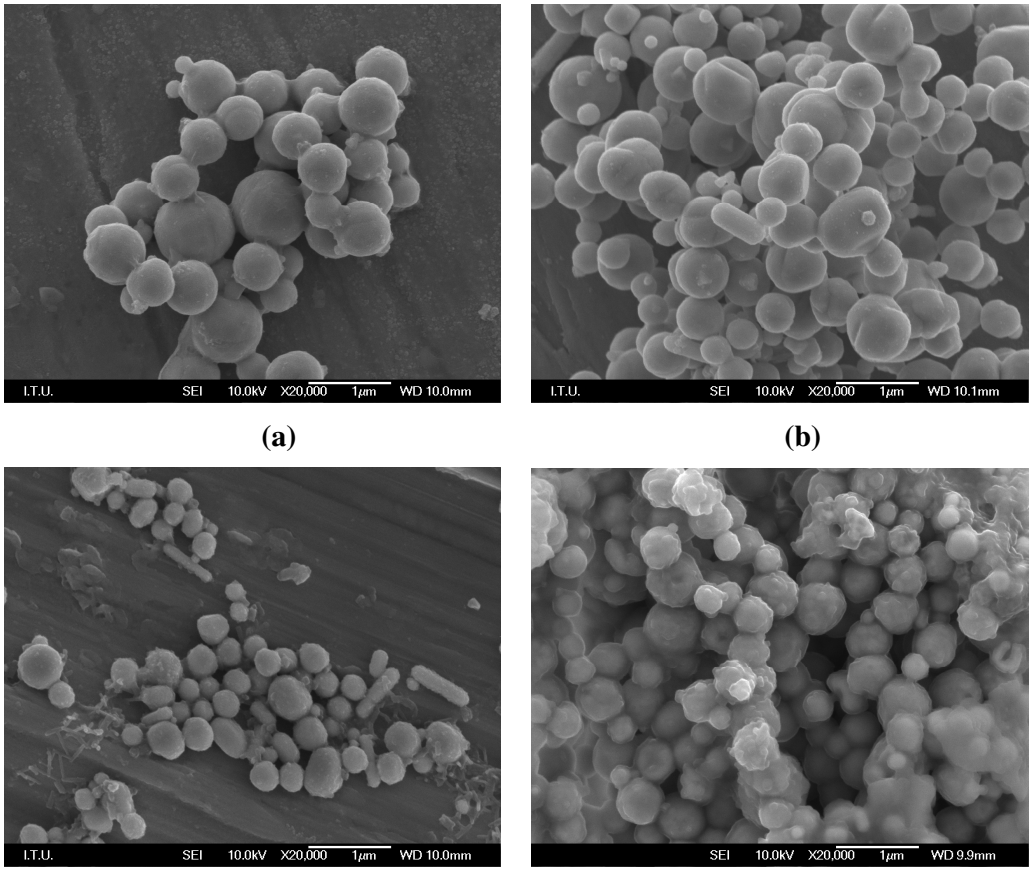


Şekil 8.7 : Hidrojen ortamında üretilen farklı konsantrasyonlardaki partiküllerin boyut aralıkları (800 °C, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi, 1,3 MHz çalışma frekansı).

Grafikten ve SEM analizlerinden çıkarılacak bir başka sonuç ise azot gazıyla olduğu gibi hidrojen gazı ile yapılan çalışmalarda da en iyi sonuç 0,1 M çözelti konsantrasyonuna sahip numuneden alınmıştır.

8.4 Sıcaklığın Partikül Boyutuna ve Morfolojisine Etkisi

USP tekniğinde partikül boyut ve morfolojisini etkileyen diğer bir önemli faktör ise redüksiyon sıcaklığıdır. İndirgenme sıcaklığının damlacık-partikül dönüşüm mekanizmasına göre partikül boyutuna net bir etkisi olmamasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda daha yoğun ve sinterleme sonucu daha büyük partiküllerin elde edildiği söylenebilir. Ancak sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisi araştırılırken, indirgenme süresi de hesaba katılmalıdır. Partiküllerin fırın ortamında kalış süresi 3,7 saniyedir. Ebin B., USP yöntemiyle demir nanopartikülleri üretimi ile ilgili çalışmasında bu konuya değinmiş ve indirgenme süresinin hesaba katılmasının nedeni olarak yüksek sıcaklıklarda ve zamanlarda taşıyıcı gazın genleşecek olmasına ve düşük sıcaklıklara oranla gaz akış hızının artacak olmasına işaret etmiştir [91]. Şekil 8.8'de hidrojen gazı ile 0,05 M konsantrasyonunda ve 200 °C ile 800 °C arasında değişen sıcaklıklarda elde edilen partiküllerin SEM analizlerinden elde edilen görüntüler gösterilmektedir.

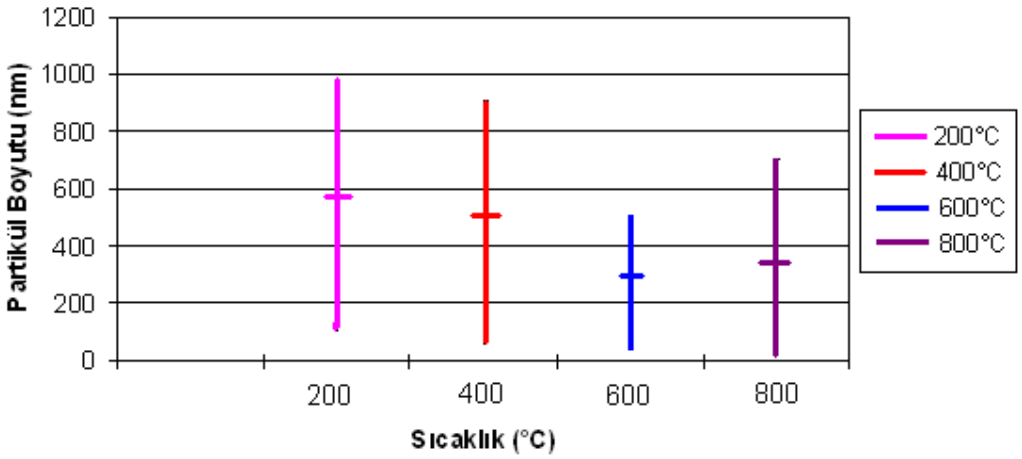


(a) **(b)**

(c) **(d)**

Şekil 8.8 : 0,05 M çözelti konsantrasyonunda, farklı indirgenme sıcaklıklarında (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C ve (d) 800 °C üretilen gümüş nanopartiküllerinin SEM görüntüleri.

Şekil 8.8'de görüldüğü gibi 200 °C ve 400 °C 'da ise partiküller sinterlenmeye başlamış ancak tam olarak yoğunlaşamamış ve kaba taneli partiküller elde edilmiştir. Ayrıca tane boyut dağılımı çok geniştir ve yapıda çok küçük tanelerde, çok büyük tanelerde mevcut bulunmaktadır. 600 °C ise artık taneler yoğunlaşmaya başlamış ve tane boyutu ve tane boyut dağılımı giderek azalmıştır. 800 °C'de elde edilen partiküllere bakıldığında ise partiküllerin aşırı sinterlenme sonucu birbirine yapışması söz konusudur ve yapıda aglomerasyon gibi giderek uzaklaşmıştır. Şekil 8.9'da farklı sıcaklıklarda üretilen partiküllerin boyut aralıkları verilmiştir.

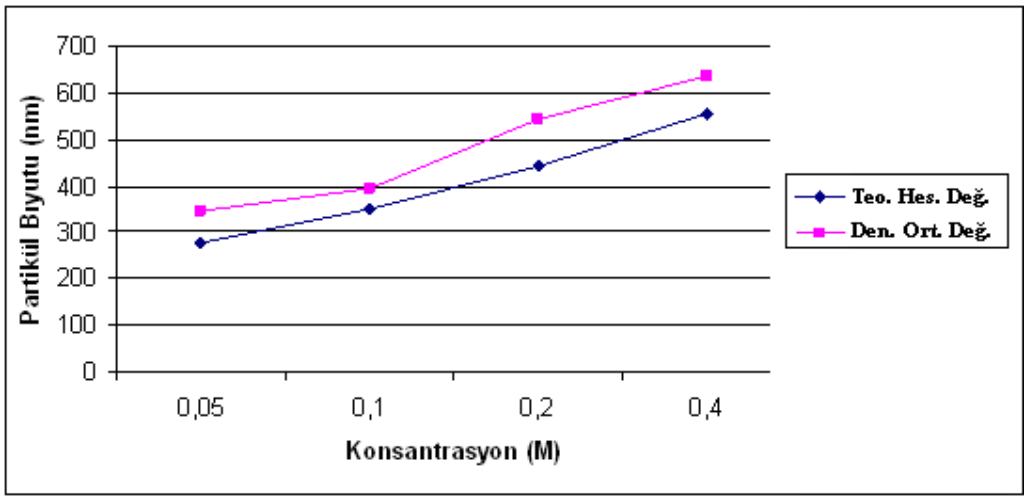


Şekil 8.9 : Hidrojen ortamında üretilen farklı sıcaklıklardaki partiküllerin boyut aralıkları (800 °C, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi, 1,3 MHz çalışma frekansı).

Şekil 8.9'da de görüldüğü gibi 200 °C ve 400 °C' de üretilen partiküllerin boyut aralığı oldukça fazladır ve en dar boyut aralığı 600 °C'de üretilen partiküllere aittir. 800 °C'de ise boyut aralığı tekrar artmaya başlamıştır. Bu durum, hidrojen gazı ile farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda optimum sıcaklığın 600 °C olduğunu göstermektedir.

8.5 Deneysel Sonuçlar ile Teorik Hesaplamaların Karsılaştırılması

Bölüm 8.2'de, USP yönteminde damlacık-partikül dönüşüm modeline göre elde edilecek partiküllerin boyutunun, konsantrasyon değişimine göre teorik olarak hesaplaması yapılmış, konsantrasyon-partikül boyutu grafiği çizilmiştir. Bu hesaplama yapılırken partiküllerde yoğunlaşmanın %100 olduğu varsayımı yapılmıştır. 800 °C sıcaklıkta, azot ortamında ve farklı konsantrasyonlarda üretilen gümüş nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutu değerleri ile teorik olarak hesaplanan değerler Şekil 8.10'da gösterilen grafikte karşılaştırılmıştır. Elde edilen değerler arasında çok fazla fark olmamakla birlikte, oluşan farklılığın teorik hesaplama yapılırken sıcaklık ve zaman gibi parametrelerin göz ardı edilmesinden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 8.10 : 800 °C sıcaklıkta, azot ortamında ve farklı konsantrasyonlarda üretilen gümüş nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutunun, teorik olarak hesaplanan değerlerle karşılaştırılması.

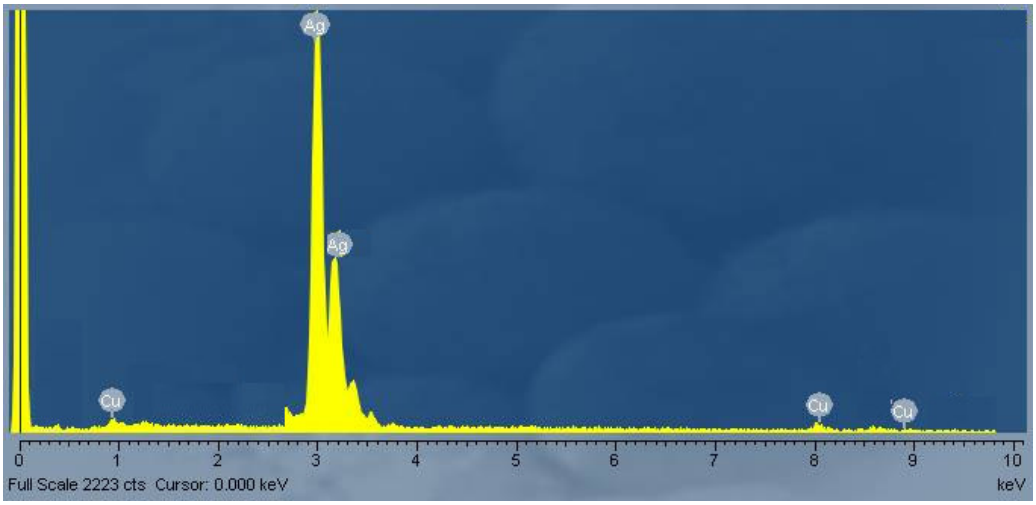
Teorik ve deneysel hesaplamalardaki farklılığın bir başka nedeni de damlacık-partikül dönüşüm mekanizmasındaki %100 yoğunlaşma varsayımının gerçeği tam olarak yansıtmamasıdır. Deneysel çalışmalarda partikül yoğunlaşmasının ve buna bağlı olarak partikül boyutunda küçülmenin tam olarak gerçekleşemediği söylenebilir.

8.6 Partikül Karakterizasyonu

Elde edilen partiküllerin karakterizasyon çalışması doğrultusunda EDS ve X-ışınları analizine başvurulmuştur. Aşağıda bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

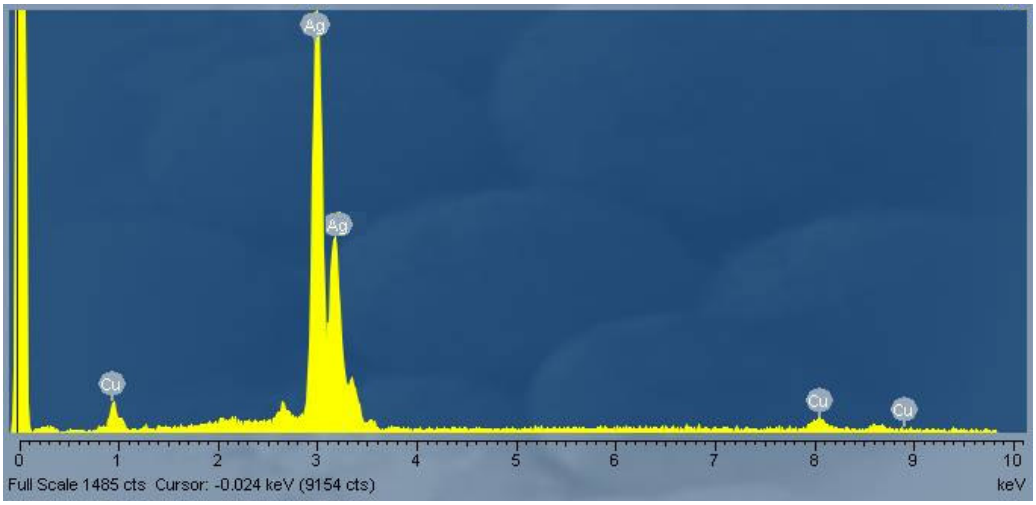
8.6.1 Kimyasal yapı analizi(EDS)

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen partiküllerin elementel analizini yapabilmek ve yapıdaki herhangi bir safsızlığı tespit edebilmek için EDS analizine başvurulmuştur. Şekil 8.11'de azot taşıyıcı/indirgen gazı ile, 0,1 M çözelti konsantrasyonunda ve 800 °C sıcaklığında elde edilen partiküllerin EDS analizi verilmiştir.



Şekil 8.11 : N_2 gazı ortamında**,** 0,1 M çözelti konsantrasyonunda, 800 °C'de elde edilen partiküllerin EDS analizi.

Şekil 8.11'de de görüldüğü gibi analiz sonucunda yapıda büyük miktarda gümüş olduğu ve kütle oranının %94 olduğu tespit edilmiştir. Geri kalan kısmı oluşturan %6 oranındaki bakır ise ölçümlerde kullanılan bakır altlıktan gelmiştir ve üretilen partiküllerin içinde mevcut değildir. Bu durumda üretilen gümüş nanopartiküllerinin yüksek saflıkta olduğunu ve yapıda herhangi bir safsızlık olmadığı yorumu yapılabilir. Ayrıca yapıda azot olmaması, çözeltideki tüm gümüş nitrat tozunun gümüşe indirgendiğini göstermektedir. Şekil 8.12'de ise hidrojen gazı ortamında üretilen gümüş nanopartiküllerinin EDS analizi verilmektedir.



Şekil 8.12 : H_2 gazı ortamında**,** 0,1 M çözelti konsantrasyonunda, 800 °C'de elde edilen partiküllerin EDS analizi.

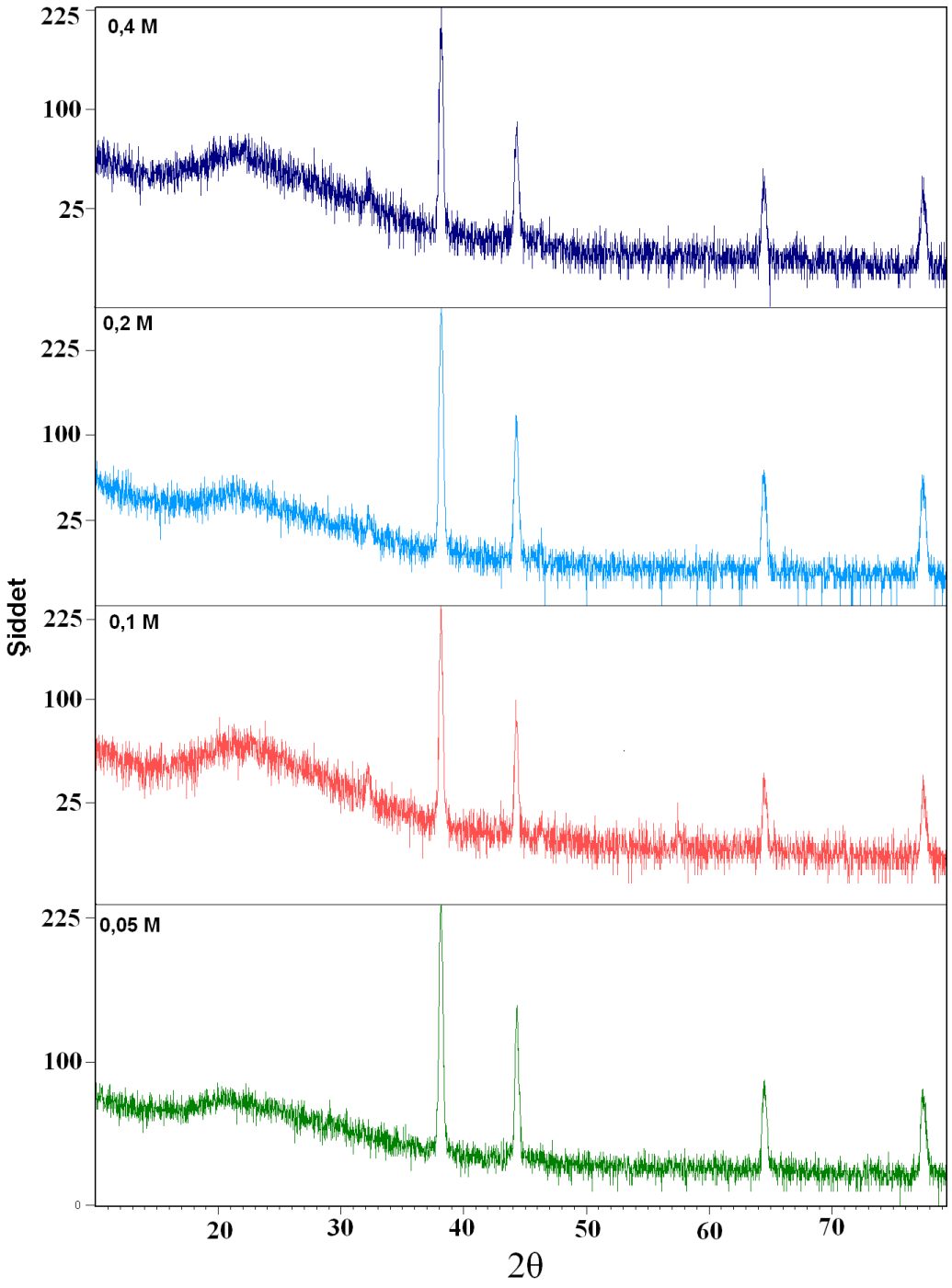
Hidrojen ile yapılan çalışmalarla üretilen partiküllerin EDS analizi, gümüşün yapıdaki kütlesel oranının %93, bakırın %7 olduğunu göstermektedir ancak yine

buradaki bakır elementi kullanılan altlıktan gelmiştir ve üretilen partiküllerin içinde safsızlık olarak mevcut değildir. Yapılan EDS analizi elde edilen gümüş nanopartiküllerinin yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir.

Her iki görüntüde, USP yöntemiyle gümüş nanopartikülleri üretiminde elde edilen ürünün yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir ve gerek hidrojen gerekse azot gazı, taşıyıcı/indirgen gaz olarak başarıyla kullanılmaktadır.

8.6.2 Kristal yapı analizi(XRD)

Partiküllerin X-ışınları analizi Philiphs marka 1700 temelli X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizi ile partiküllerin kristal yapısı ve kristalizasyon davranışının konsantrasyon ve sıcaklıkla değişimi incelenebilmektedir. Bu amaçla ilk olarak azot ortamında, farklı konsantrasyonlarda üretilen gümüş nanopartiküllerinin X-ışınları analizi yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 8.13'te verilmiştir.

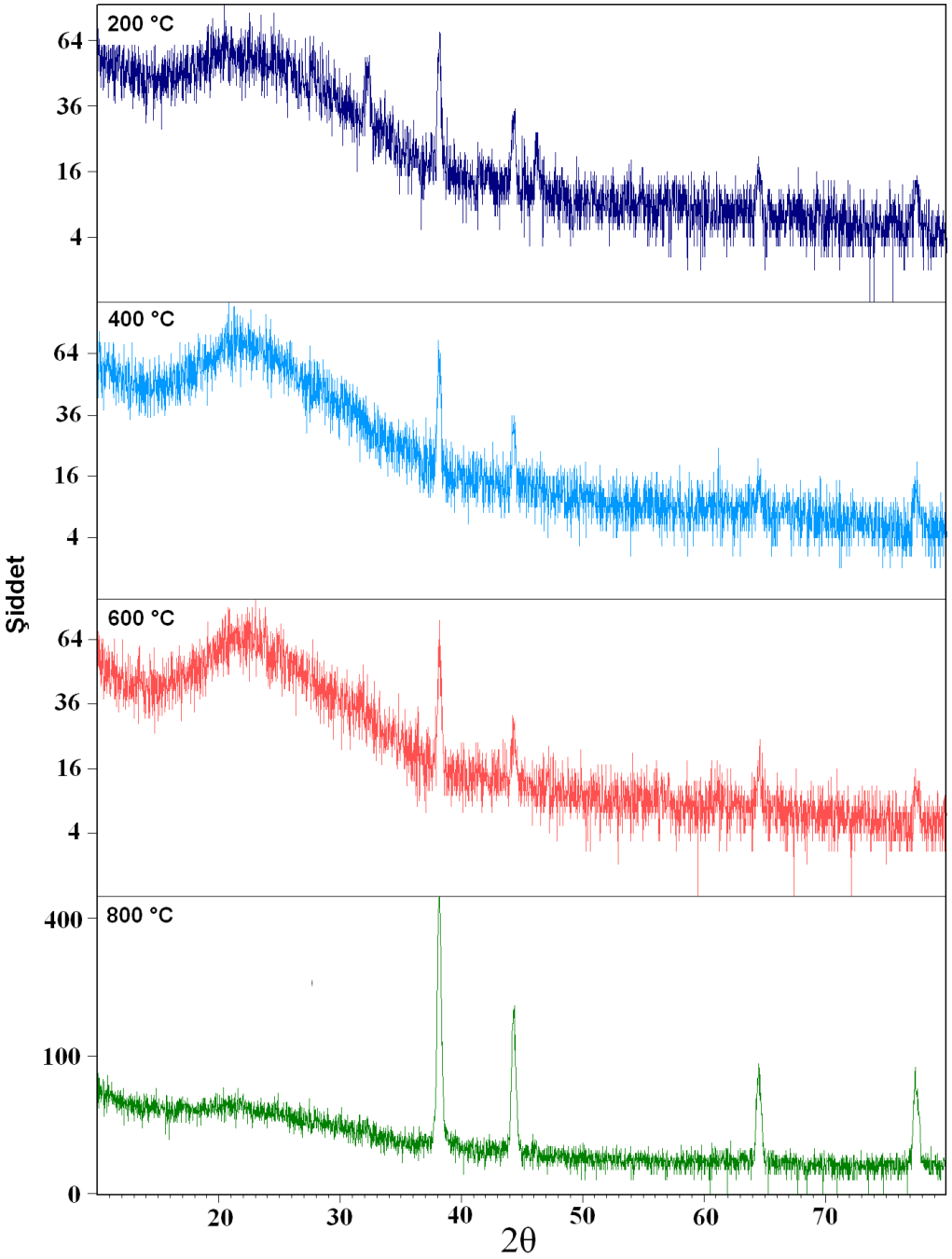


Şekil 8.13 : Gümüş nanopartiküllerinin XRD paternleri (0,05 M- 0,4 M, 1,3 MHz çalışma frekansı).

Şekil 8.13' te görülen pikler sırasıyla (111), (200), (220) ve (311) pikleridir. 2θ değerlerine göre (111) piki 38°'de, (200) piki 44°'de, (220) piki 64°'de, (311) piki 77°'de oluşmaktadır. Elde edilen pikler, nano gümüş partiküllerinin kristal yapısının yüzey merkezli kübik (YMK) olduğunu göstermektedir.

Ayrıca XRD sonuçları üretilen partiküllerin saf gümüş olduğuna işaret etmektedir.

Sıcaklığın kristal boyutuna olan etkisine bakmak için hidrojen gazı ortamında, farklı sıcaklıklarda (200 °C – 800 °C) yapılan deneylerle elde edilen partiküllerin XRD analizleri yapılmış, sonuçlar Şekil 8.14'te verilmiştir.



Şekil 8.14 : Gümüş nanopartiküllerinin XRD paternleri (200 °C – 800 °C, 1,3 MHz çalışma frekansı).

Yapılan XRD analizleri yine aynı kristalin piklerinin aynı derecede oluştuğunu göstermiştir. Pikler yapının yüzey mekezli kübik yapı olduğunu işaret etmektedir.

Bununla beraber X-ışınları analizinde elde edilen difraksiyon paternlerinin yardımıyla, Scherrer eşitliği (8.3) kullanılarak kristal boyutları hesaplanabilir.

$$t = K.\lambda / B.\cos\theta \qquad \textbf{(8.3)}$$

Bu eşitlikte;

K : 0,85 ile 0,9 arasında değişen sabit değer

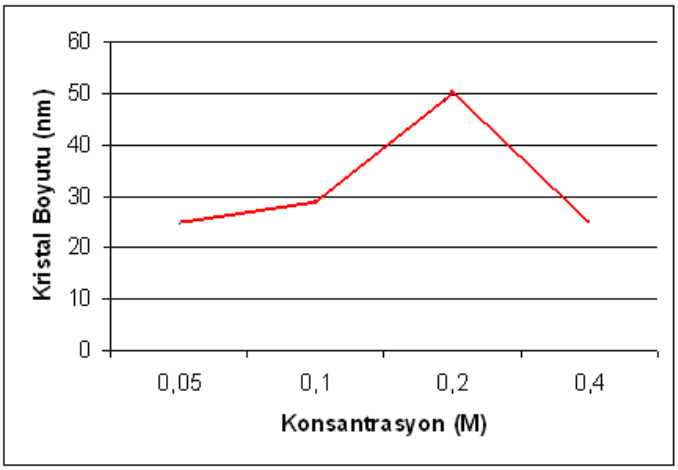
λ : Kullanılan X-ısınlarının dalga boyu (Cu $K\alpha_1$ = 1,541874 Å)

B : Pikin radyan cinsinden genişliği

θ : Bragg açısı

t : Kristal boyutunu ifade etmektedir.

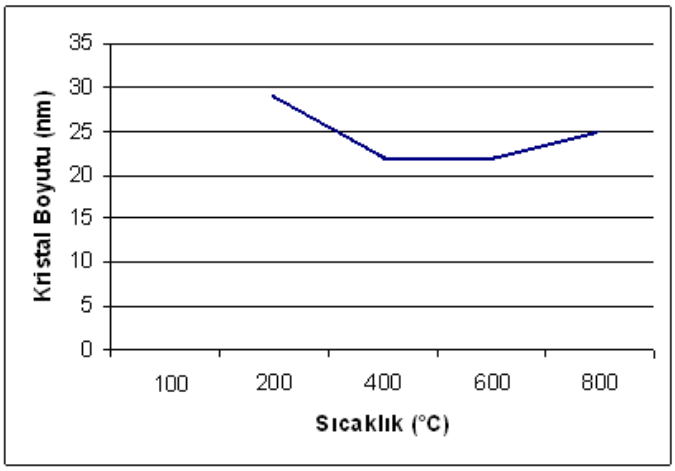
Konsantrasyonun 0,05 M ile 0,4 M arasında değişen, azot ortamında ve 800 °C'de elde edilen partiküllerin Xısınları difraksiyon paternlerinden elde edilen veriler ile hesaplanan kristal boyutları Şekil 8.15'te verilmiştir.



Şekil 8.15 : Farklı konsantrasyonlarda azot ortamında üretilen partiküllerin kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi.

Grafikte görüldüğü gibi 0,05 M ve 0,4 M çözelti konsantrasyonlarında elde edilen partiküllerin kristalin boyutları aynıdır ve Scherrer eşitliğiyle 25 nm olarak hesaplanmıştır. 0,1 M için kristal boyutu 29 nm, 0,2 M içinse 50 nm olarak hesaplanmıştır.

Sıcaklıkları 200 °C ile 800 °C arasında değişen, hidrojen ortamında ve 0,05 M çözelti konsantrasyonunda elde edilen partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternlerinden elde edilen veriler ile hesaplanan kristal boyutları Şekil 8.16'da verilmektedir.

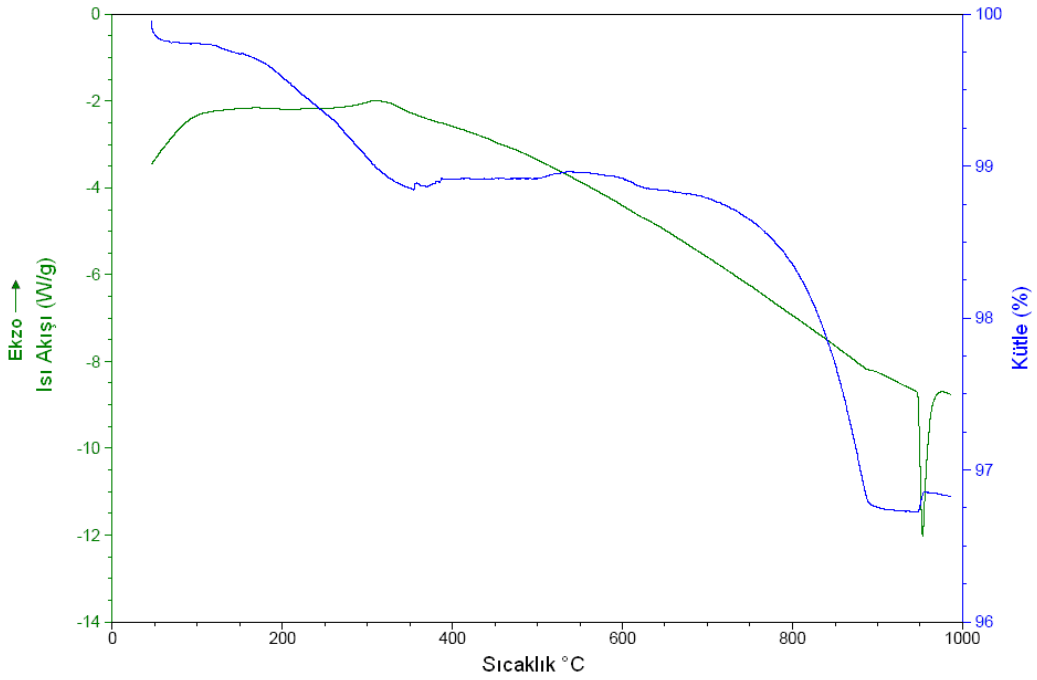


Şekil 8.16 : Farklı sıcaklıklarda hidrojen ortamında üretilen partiküllerin kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi.

Grafikte görüldüğü üzere 200 °C sıcaklıkta üretilen partiküllerin kristalin boyutu 29 nm, 400 °C ve 600 °C için 22 nm, 800 °C içinse 25 nm olarak hesaplanmıştır.

8.7 Gümüş Nanopartiküllerinin Sıcaklık Davranışı

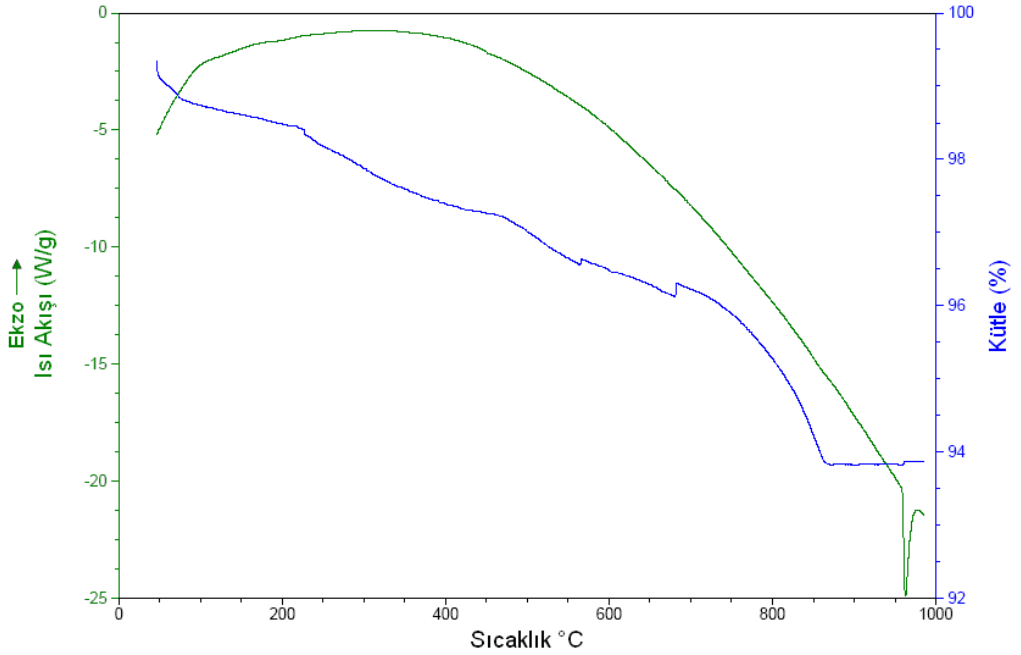
Deneysel çalışmalarla elde edilen gümüş nanopartiküllerinin sıcaklık davranışını incelemek amacıyla DSC-TGA analizi yapılmıştır. Bu amaçla Azot gazı ortamında, 800 °C sıcaklıkta, 0,05 M ve 0,4 M çözelti konsantrasyonuyla üretilen gümüş nanopartikülleri DSC-TGA cihazıyla analiz edilmiştir. Her iki numune içinde 1000 °C sıcaklığa 20 °C/dak. ısıtma hızıyla çıkılmış ve atmosfer olarak Argon gazı kullanılmıştır. Şekil 8.17'de 0,05 M çözelti konsantrasyonunda üretilen partiküllerin DSC-TG analizi gösterilmektedir.



Şekil 8.17 : Azot gazı ortamında, 800 °C'de, 0,05 M çözelti konsantrasyonunda üretilen gümüş nanopartiküllerinin DSC-TGA analizi.

Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık 50 °C civarında başlayan ve 300 °C'a kadar devam eden %1'lik bir kütle kaybı olmuştur. Bu durum, yapının az miktarda oksitlenmiş olduğunun ve bu kütle kaybının oksijenin sistemden uzaklaşmasından kaynakladığının işaretidir. 800 °C civarında meydana gelen yaklaşık % 3'lük kütle kaybı ise yapıda kalmış olabilecek bir miktar gümüş nitratın parçalanması ile NO_2 gazının sistemden uzaklaşması olarak düşünülebilir. 948 °C'de oluşan endotermik pik ise gümüşün ergime noktasına işaret etmektedir. Ergime noktası 961°C olan gümüşün, ergime noktasının 13 °C düşmesinin nedeni olarak tozların boyutunun azalmasıyla ergime noktasının düşmesi gösterilebilir. Nanopartiküllerin ergime noktası, mikro ve daha büyük boyuttaki partiküllerin ergime noktasına kıyasla daha düşüktür.

Şekil 8.18'de 0,4 M çözelti konsantrasyonunda üretilen partiküllerin DSC-TG analizi gösterilmektedir.



Şekil 8.18 : Azot gazı ortamında, 800 °C'de, 0,4 M çözelti konsantrasyonunda üretilen gümüş nanopartiküllerinin DSC-TGA analizi.

Şekil de görüldüğü gibi yaklaşık 50 °C civarında başlayan ve 850 °C'a kadar devam eden % 6'lık bir kütle kaybı olmuştur. Düşük sıcaklıkta meydana gelen kütle kaybının nedeni olarak oksitlenmiş olabilecek partiküllerin oksijeni dışarı atması, daha yüksek sıcaklıklardaki kütle kaybının nedeni olarak da sistemde mevcut olabilecek olan gümüş nitratın ısıl parçalanma ile NO_2 gazını dışarı atması gösterilebilir. Yine 958 °C'de oluşan endotermik pik gümüşün ergime noktasına işaret etmektedir. Bu defa gümüş nanopartiüllerinin ergime noktası 4°C düşmüştür.

İki grafik kıyaslandığında 0,05 M çözelti konsantrasyonunda elde edilen gümüş partiküllerinin ergime noktasının, 0,4 M çözelti konsantrasyonunda üretilen partiküllere kıyasla yaklaşık 11°C daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni konsantrasyonun azalmasıyla partikül boyutunun azalması, daha ince yapıdaki partiküllerin ergime noktasının daha kaba tanelere kıyasla daha düşük olması olarak açıklanabilir.

9. GENEL SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRMELER

1. Antibakteriyel kaplamalarda ve biyosensör uygulamalarında yaygın olarak kullanılan gümüş nanopartikülleri, USP yöntemiyle, küresel ve düzgün morfolojiye sahip olarak üretilmiştir.

2. Gümüş nanopartikülleri üretiminde taşıyıcı/redükleyici gaz olarak hidrojen ve azot gazları kullanılmış ve her ikisiyle de istenilen boyut ve morfolojideki partiküller başarıyla üretilmiştir.

3. Konsantrasyonun 0,4 M'dan 0,05 M'a düşürülmesiyle, partiküllerin ortalama boyutları 550 nm'den 250 nm'ye kadar inmiştir.

4. Deneysel çalışmalarda üretilen partiküllerin boyut aralığı konsantrasyonun 0,05 M olduğu çözelti için 30 nm-500 nm, 0,1 M için 100 nm-450 nm, 0,2 M için 180 nm-1100 nm ve 0,4 M için 50 nm-1050 nm olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar konsantrasyonun artmasıyla tane boyut dağılımının da arttığını göstermektedir.

5. Hidrojen taşıyıcı/redükleyici gazı ile farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış düşük sıcaklıklarda yoğun olmayan küçük nanopartiküller, daha yüksek sıcaklıklarda ise daha büyük ve yoğun partiküllerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

6. EDS analizinde elde edilen partiküllerin tamamen gümüş olduğunu, yapıda herhangi bir safsızlığın mevcut olmadığı görülmüştür.

7. X-ışınları analizinde gümüş partiküllerinin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu görülmüştür.

8. Azot ve hidrojen gazı ile elde edilen gümüş partiküllerinin SEM analizleri, her iki gaz içinde optimum çözelti konsantrasyonun 0,1 M olduğunu göstermektedir.

9. Hidrojen gazı ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin SEM analizlerinin sonuçları, hidrojen gazı ile gümüş üretiminde optimum sıcaklığın 600 °C olduğunu göstermektedir.

10. DSC-TG analizleri gümüş nanopartiküllerinin bir miktar oksitlendiğini göstermiştir. Ancak sistemden oksijenin uzaklaşması için çok düşük sıcaklıklara çıkmanın yeterli olduğu görülmektedir. Ayrıca konsantrasyonun azalmasıyla

partikül boyutunun azaldığı, buna bağlı olarak ergime noktasının bir miktar düştüğü yine DSC-TG eğrilerinde görülmektedir.

11. İkincil gümüş kaynaklarının liç çözeltilerinin değerlendirilmesinde USP tekniği alternatif bir yöntem olarak görülebilir.

KAYNAKLAR

[1] **Charles, P. P. and Frank, J. O.**, 2003: Introduction to nanotechnology (Hardcover).

[2] **E-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, 2007. Surface Science Society of Japan.

[3] **Hullmann, A.,** 2006: The economic development of nanotechnology - An indicators based analysis European Commission, DG Research, Unit "Nano S&T - Convergent Science and Technologies" Version.

[4] **Kulinowski, K.,** 2003: A Sencer Backgrounder Draft For Dıscussıon At SSI, Rice University.

[5] **Url-1** <http://fatofuchi.blogcu.com/2054787/>, alındığı tarih 20 Şubat 2007.

[6] **Lines M.G.**, 2008: Nanomaterials for practical functional uses, Journal *of Alloys and Compounds*, **449**, 242-245.

[7] **Australian Government**, Nanotechnology, 2005. Enabling technologies for Australian innovative industries.

[8] **Url-2** <http://bekbars.bloggum.com/resim/nanoteknolojinin-gelisimi.html>, alındığı tarih 2 Haziran 2008.

[9] **Teresko J**., <www.industryweek.com/ReadArticle.aspx?ArticleId=10524>, alındığı tarih 21 Ekim 2006.

[10] **Merkle, R**., <http://www.kheper.net/topics/nanotech/nanotech-history.htm>, alındığı tarih 07 Kasım 1998.

[11] **Url-3** <http://www.foresight.org/nano/history.html>, alındığı tarih 12 Ekim 2007.

[12] **Tübitak-Vizyon 2023**, <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr>, alındığı tarih 21 Temmuz 2008.

[13] **Url-4** <http://www.nanoinfo.jp/whitepaper/WP143.pdf>, alındığı tarih 08 Ağustos 2006.

[14] **Url-5** <http://www.Anadolu. edu.tr/itab/pdf/Nylp.Pdf>, alındığı tarih 20 Ağustos 2006.

[15] **Url-6** <http://www.nano.org.tr/docs/Nanoteknoloji _yatirimlari.pdf>, alındığı tarih 13 Ekim 2007.

[16] **Küçükyıldırım, B.O.**, <http://kucukyil.110mb.com/dersnotu/nano/Nano.pdf>, alındığı tarih 21 Haziran 2005.

[17] **Dumanli, A. G. and Yürüm, Y**., <http://digital.sabanciuniv.edu/elitfulltext/3011800000123.pdf>, alındığı tarih 09 Şubat 2006.

[18] **Nanotecnology Research Center**, **Bilkent.** <www.nanotr.bilkent.edu.tr>. Vol.2005.

[19] **Scenıhr**, 2006: The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies*, Committee Opinion*, 58-59.

[20] **Url-7** <http://www.foresight.org/nano/applications.html>, alındığı tarih 04 Haziran 2006.

[21] **Ralph, C. M.**, 1996: Nanotechnology and Medicine. *Advances in Anti-Aging Medicine*, 277-286.

[22] **Gabriel, A. S.**, 2004: Introduction to Nanotechnology and Its Applications to Medicine, *Surg Neurol Silva*, 216–220.

[23] **Url-8** <www.ripi.ir/en/nanotechnology.asp>, alındığı tarih 08 Nisan 2008.

[24] **Url-9** <http://health..com/gold-nanotech1.htm>, alındığı tarih 12 Eylül 2008.

[25] **Van Heeren, H.**, 2005: Nanotechnology Aerospace Applications, *Nanotechnology and Lifestyle*, 4-1 – 4-4.

[26] **Url-10** <http://nanopedia.case.edu/NWPage.php?page=how.self.clean.fabric.works>, alındığı tarih 23 Aralık 2006.

[27] **Kaihong, Q., Walid, A. D., John, H. X., Mak C. L., Tang, W. and Cheung, W. P.**, 2006: Self-cleaning cotton, J. Mater. Chem., **16**, 4567 – 4574.

[28] **Bahadur, L. and Marg S.,** <http://www.btraindia.com/micro-website.pdf>, alındığı tarih 08 Şubat 2007.

[29] **Zabicky, J.,** <http://portal.jce.ac.il/courses/nano/Nanomaterials%20Projects/Self-cleaning%20textiles.pdf >, alındığı tarih 18 Mayıs 2006.

[30] **Chemie, R.** <http://www.bionic-finish.com/en/mode_of_action/lotus-effect.htm>, alındığı tarih 10 Haziran 2008.

[31] **Seıbersdorf, F.,** <http://www.verbraucherrat.atdownload/flamehealth.pdf>, alındığı tarih 24 Kasım 1998.

[32] **Url-11** <http://www.mtpc.org/institute/research/nano_report_04/sensors.pdf>, alındığı tarih 16 Aralık 2004.

[33] **Gottesfeld, S., Keller, C. F., Holst, S. M. And Redondo, A.,** <http://www.eventurestudio.com/eventureSites//166/img/pdf_files/fuelcells.pdf>, alındığı tarih 23 Eylül 1999.

[34] **Kulkarni, R. P.**, 2008: Tracing The Rise Of Nanotechnology And Nanobiotechnology As Big Science, *Nano-Bio-Genesis*, doi: 10.1186/1747-5333-2-3.

[35] **Url-12** <http://www.carefair.com/Skincare/Nanotechnology_in_Cosmetic_1420.html>, alındığı tarih 20 Mart 2008.

[36] **Url-13** <http://www.masstech.org/institute/research/nano2004_3_1.pdf>, alındığı tarih 01 Mart 2004.

[37] **Url-14** <http://blog.case.edu/case-news/2007/02/27/nano>, alındığı tarih 27 Şubat 2008.

[38] **Url-15** <http://www.foodtechinternational.com/papers/application-nano.htm>, alındığı tarih 12 Mart 2007.

[39] **Url-16** <http://www.iufost.org/reports_resources/bulletins/documents/IUF.SIB.Nanotechnology.pdf>, alındığı tarih 02 Ocak 2008.

[40] **Horton, M., Khan, A. and Madison, S.**, 2006: Delivering nanotechnology to the healthcare, IT and environmental sectors-a perspective from the London Centre for Nanotechnology, *BT Technology Journal*, **24**, 3.

[41] **Schuler, E.,** 2004: Perception of Risks and Nanotechnology, Discovering the Nanoscale, Amsterdam: IOS Pres, pp. 279-284.

[42] **Rickerby, D.G., Morrison, M.**, 2007: Nanotechnology and the Environment: a European Perspective, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, 19–24.

[43] **Reynolds, G. H.**, <http://www.foresight.org/impact /31.10681.pdf>, alındığı tarih: 15 Mayıs 2001.

[44] **D'Silva, J.,** 2007: Nanotechnology: Development, Risk and Regulation, 2007 Annual Conference, Hertfordshire.

[45] **Url-17** <http://nano4usa.com/nanofresh.pdf>, alındığı tarih 16 Eylül 2006.

[46] **Member, R., , Rajendrakumar, K. and Rajendran, R.**, 2004: Antimicrobial Textiles an Overview, *84*, 42-47.

[47] **Url-18** <http://www.marubeni-sunnyvale.com/antibacterial.html>, alındığı tarih 03 Ocak 2006.

[48] **Senjen, R.**, 2007. Nanosilver, A threat to soil, water and human health?, *Friends of The Earth.*

[49] **Url-19** <http://technocrat.net/d/2008/4/11/ 39301>, alındığı tarih 11 Mart 2007.

[50] **Url-20** <http://www.sciencedaily.com/releases/2008/04/080429135502.htm>, **alındığı tarih 30 Nisan 2008.**

[51] **Pa,n J., Sun, Y., Wang, Z., Wan, P., Liu, X. and Maohong, F.,** 2008: Nano silver oxide (AgO) as a super high charge/discharge rate cathode material for rechargeable alkaline batteries, *J. Mater. Chem.,* **17**, 4820 – 4825.

[52] **Url-21** <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/ag-en.htm>, alındığı tarih 27 Şubat 2007.

[53] **Jon, J. K.,** 2006: Functional Fillers and Nanoscale Minerals, ISBN 0873352475, 9780873352475, 33.

[54] **Koch, C. C.,** 200:. Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods, *Rev.Adv.Mater.Sci,* **5**, 91-99.

[55] **Claudio, L. D. C., Brian, S. M.**, 2002: Nanoparticles from Mechanical Attrition, Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles, M.I. Barton, editor, American Scientific Publishers.

[56] **Kuhn, E.**, 1984: Powder Metallurgy, ASM Handbook, , ASM, international: Materials Park, **7**, 56–70.

[57] **Vandana, S. P.,** 2005: Nanometre scale surface modification in a needle–plate exploding system, *J. Phys.: Condens. Matter,* **17** 5327-5334.

[58] **Luther, W.**, <http://www.nanosafe.org/node/277> alındığı tarih 17 Mayıs 2006.

[59] **Raskin, J. P., Iker F., Andr´e N., Olbrechts B., Pardoen T., Flandre D.**, 2007: Bulk and surface micromachined MEMS in thin film SOI technology, *Electrochimica Acta*, **52**, 2850–2861.

[60] **Ward, M. B., Brydson, R. and Cochrane R. F.**, 2006: Mn nanoparticles produced by inert gas condensation, *Journal of Physics: Conference Series*, **26**, 296–299.

[61] **Ceylan, A., Abdul K. R., Ismat Shah S.,** 2007: Inert gas condensation of evaporated Ni and laser ablated CoO, *Journal Of Applıed Physıcs*, **101**, 294-302.

[62] **Türker, M.**, 2002: Asal Gaz Yoğunlaştırma Metodu ile Nano boyutlu Ag Tozlarının ¨Üretimi ve Özelliklerinin Değerlendirilmesi, Turkish J. Eng. Env. Sci., **26**, 147- 154.

[63] **Randy, V. W. and Gordon, M. B.,** 2003: Flame Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers, NASA/CP-212376/REV1.

[64] **Qin X. and Ju Y.,** 2005: Flame Synthesis of Y2O3:Eu Nanophosphors using Ethanol as Precursor Solvents, *Journal of Materials Research*, **20**, 2960-2968.

[65] **Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Su, L.T. and Ng, S.H.**, 2001: Flame Synthesis of Nanoparticles, *Chemical Engineering Research & Design*, **82**, 1444-1452.

[66] **Stark1, W.J., Wegner, K., Pratsinis1, S. E. and Baiker, A., 2002:** Flame Synthesis of Vanadia/ Titania Nano-particles for NO Removal, *Particle & Particle Systems Characterization,* **19**, 306 - 311

[67] **Wang, Z.H., Choi, C.J., Kim, J.C., Kim, B.K. and Zhang Z.D.**, 2003: Characterization of Fe–Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Materials Letters*, **57**, 3560–3564.

[68] **Hahn H.**, 1997: Gas Phase Synthesıs Of Nanocrystallıne Materıals, *Nanostructured Materials*, **9**, 3-12.

[69] **Lee J.-S., Soon S., Lee C.-W., Yu J.-H., Choa Y.-H. and Oh S.-T.**, 2004: Hollow nanoparticles of b-iron oxide synthesized by chemical vapor condensation, *Journal of Nanoparticle Research*, **6**, 627–631.

[70] **Sadeghzadeh-Attar, A., Sasani Ghamsari, Hajiesmaeilbaigi, M. F., Mirdamadi, S.,** 2007: Template-based growth of TiO2 nanorods by sol-gel process, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics,* **10**, 36-39.

[71] **Chen, Q., Soutar, A. M.**, 2009: Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process, *Key Engineering Materials*, **391**, 79-95.

[72] **Url-22** <www.chemat.com/html/solgel.html>, alındığı tarih 08 Şubat 2008.

[73] **Brinker, C. J. and Scherer, G. W.**, 1990: Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Pres.

[74] **Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo,T., Kozuka, H., Yamamoto, K.,** 2000: Biomaterials, **21**, 393-398.

[75] **Toshikazu, T.,** 1999: *Inorganic Mater*, **6**,505-511.

[76] **Ripp, S., Sayler G. S.,** 2007: Bıosensors,Advanced Bıoreporter Technologıes For Targeted Sensıng Of Chemıcal And Bıologıcal Agents, Center For Envıronmental Bıotechnology, *Sensors and Actuators B: Chemical,* **123**, 922-928.

[77] **Ren, X., Mena X., Chen D., Tang F., Jiao J.,** 2005: Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, **21**, 433–437.

[78] **Tessier, I. R., Filteau**, **M.,** 2006: Antımıcrobıal, nano-sızed sılver salt crystals encapsulated in a polymer coatıng, TNT, Grenoble, France.

[79] **Url-23** <http://www.nanobiosilver.com>, alındığı tarih 02 Haziran 2007

[80] **Gürmen, S.**, 2005: Recovery of Nano-Sized Cobalt Powder from Cemented Carbide Scrap, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **29**, 343-350.

[81] **Konarova, M. S., Taniguchi, I.,** 2008: Preparation of $LiFePO_4$/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties, *Materials Research Bulletin*, **43**, 3305-3317

[82] **Liu, M., Zhou, M.L., Zhai, L.H., Liu, D.M., Gao, X., Liu**, **W.,** 2003: A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes, *Physica C,* **386**, 366–369.

[83] **Tsaı, S. C., Song, Y. L., Tsaı, C. S., Yang, C. C., Chıu, W. Y. and Lın**, **H. M.,** 2004: Ultrasonic Spray Pyrolysis For Nanoparticles Synthesis, *Journal Of Materıals Scıence*, **39**, 3647 – 3657.

[84] **Gürmen S., Stopić S., Friedrich B.,** 2006: Preparation and characterization of cobalt (Co) and silver (Ag) nanoparticles synthesized by ultrasonic spray pyrolysis (USP), *Materials research bulletin* **41**, 1882-1890.

[85] **Davies, A., Hudson, N. and Pirie**, **L.,** 1995: A novel ultrasonic aerosol generator, *Medical Engineering & Physics*, **17**, 387-389.

[86] **Janackovid, D., Jokanovic, V., Kostic-Gvozdenovi' L. and Uskokovic**, **D.,** 1998: Synthesis Of Mullite Nanostructured Spherical Powder By Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Nano Struchued Materials*, **10**, 341-348.

[87] **Jin H. Y., Hyun, K. C., Jong, I. M. and Wook, D. S.**, 2007: Fabrication of yttria stabilized zirconia films as the electrolyte of micro fuel cells by aerosol flame deposition, *Journal of Ceramic Processing Research*, **8**, 213-218.

[88] **Pingali, K. C., Rockstraw, D. A., and Deng, S.**, 2005: Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 1010–1014.

[89] **Jain, S., Skamser, D. J., and Kodas**, **T. T.,** 1997: Morphology of Single-Component Particles Produced by Spray Pyrolysis, *Aerosol Science and Technology*, 575-590.

[90] **Chen, C.Y., Tseng, T.K., Tsai, S.C., Lin, C.K., Lin, H.M.**, 2006: Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis, *Ceramics International*, **34**, 409-416

[91] **Ebin B.**, 2008: Demir Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz Ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi İle Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[92] **Kim, K. D., Choi K. Y., Ji Won Yang**, 2005: Formation of spherical hollow silica particles from sodium silicate solution by ultrasonic spray pyrolysis method, *Colloids and Surfaces A: Physicochem*, **254**,193–198.

[93] **Korchagin, A.I., Kuksanov, N.K., Lavrukhin, A.V., Fadeev, S.N., Salimov, R.A., Bardakhanov, S.P., Goncharov, V.B., Suknev, A.P., Paukshtis, E.A., Larina, T.V., Zaikovskii, V.I., Bogdanov, S.V., Bal'zhinimaev, B.S.**, 2004: Production of silver nano-powders by electron beam evaporation, *Vacuum ISSN 0042-207X,* **77**, 485–491.

[94] **Maribel, G. G., Dille J. and Godet, S.**, 2008. Synthesis Of Silver Nanoparticles By Chemical Reduction Method and Their Antibacterial Activity, *Engıneerıng And Technology*, **33**, 2070-3740.

[95] **Virender, K. S., Ria A. and Yngard, Y.**, 2008: Lin Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities, *Advances in Colloid and Interface Science*, **145,** 83–96.

[96] **Shi, X., Wang, S., Duan X. and Zhang, Q.**, 2008: Synthesis of nano Ag powder by template and spray pyrolysis technology, *Materials Chemistry and Physics,* **112**, 1110-1113.

ÖZGEÇMİŞ

Elif YAZICI 25.11.1983 yılında İzmit'de dünyaya geldi. Lise öğrenimini İzmit İnkilap Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinde bitirdi. 2002-2003 yılları arasında Anadolu Üniversitesi'nde 1 yıl İngilizce hazırlık öğreniminden sonra, 2003-2007 yılları arasında Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesinde, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünü tamamladı. Bölümü tamamladıktan sonra 2007 yılında, İ.T.Ü'de, Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. 9-13 Haziran 2008 tarihleri arasında İstanbul'da düzenlenen NanoTR-IV, Nanobilim & Nanoteknoloji Konferansında Elif YAZICI, Burçak EBİN ve Sebahattin GÜRMEN tarafından hazırlanan "Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate Solution" başlıklı poster sunumu yaptı.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımda bana büyük destek sağlayan ve yardımlarını hiç esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarımda bana her zaman yol gösteren ve deneyimleriyle acemilik sürecimi başarıyla atlatmamı sağlayan Araş. Gör. Burçak EBİN'e teşekkürlerimi arz ederim. Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve S-301 laboratuarında çalışmamıza imkan sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN'a teşekkür ederim. Yine benden desteğini esirgemeyen saygı değer hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN, Doç. Dr. Gültekin GÖLLER ve Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a minnetlerimi sunarım. Bununla beraber SEM analizlerimde sabırla bana yardım eden Sayın Hüseyin SEZER'e, Talat Tamer ALPAK'a ve tezimin hazırlanması sırasında benden desteğini esirgemeyen tüm değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma, 105M063 numaralı TÜBİTAK araştırma projesinin desteğiyle kurulan deney düzeneğiyle gerçekleştirilmiş olup, TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubuna sağladıkları destekten dolayı teşekkür ederim. Bununla beraber TÜBİTAK 107M505 projesi kapsamında bana maddi destek sağlayan TÜBİTAK MAG'na minnetimi sunarım.

Yüksek Lisans Eğitimim boyunca değerli bilgilerinden faydalandığım İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarına teşekkürü bir borç bilirim.

Benden ilkokul sıralarından bugünlere gelene kadar maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, attığım her adımın arkasında durarak bana cesaret veren sevgili aileme sonsuz minnetimi sunarım. Ayrıca her zaman yanımda olan ve benden desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.