

TÜRKİYE CUMHURİYETİ
AVRUPA BİRLİĞİ BAKANLIĞI



REPUBLIC OF TURKEY
MINISTRY FOR EU AFFAIRS



Co-funded by the
Erasmus+ Programme
of the European Union



NANOTEKNOLOJİ 1

NANOTEKNOLOJİNİN TEMELLERİ

UNINANO

Evrensel Nanoteknoloji Becerileri Geliştirme ve
Motivasyon Kazandırma

Proje no: 2016-1-TR01-KA2030034520

EDİTÖRLER

Prof Dr. Mustafa ERSÖZ

Dr. Arzum İŞİTAN

Meltem BALABAN



Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz.

NANOTEKNOLOJİ 1

EDİTÖRLER

Prof Dr. Mustafa ERSÖZ
Dr. Arzum İŞİTAN
Meltem BALABAN

Denizli 2018

~ 1 ~

NANOTEKNOLOJİ 1

EDİTÖRLER

Prof Dr. Mustafa ERSÖZ
Dr. Arzum İŞİTAN
Meltem BALABAN

(0258. 296 41 37 aisitana@pau.edu.tr)

ISBN 978-975-6992-80-7
1.Baskı – Eylül 2018

Baskı



Tel: 0258. 264 49 22 DENİZLİ
e-posta: bilal.ofset@hotmail.com
Sertifika Numarası: 26008

Her hakkı saklıdır

Bu kitap, Türkiye Ulusal Ajans Başkanlığı tarafından, Erasmus + Ana Eylem 2 Yükseköğretim Alanı Stratejik Ortaklıklar (KA203) kapsamında desteklenmiş olan, 2016-1-TR01-KA203-034520 numaralı ve "Evrensel Nanoteknoloji Becerileri Geliştirme ve Motivasyon Kazandırma (Universal Nanotechnology Skills Creation and Motivation Development) / UNINANO" isimli projenin çıktısıdır.

"Erasmus + Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz."

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----------|
| ÖNSÖZ | 7 |
| BÖLÜM 1 NANOTEKNOLOJİYE GİRİŞ | 9 |
| 1.1 MAKRO, MİKRO, NANO | 11 |
| 1.1.1 Teknoloji Gelişiminde Üretim Yöntemleri ve Malzemenin Önemi | 11 |
| 1.1.2 Malzeme Karakterizasyonunda Boyutun Önemi | 13 |
| 1.1.3 Makro Yapılar | 14 |
| 1.1.4 Mikro Yapılar | 15 |
| 1.1.5 Nano Yapılar | 17 |
| 1.2 NANOTEKNOLOJİNİN TARİHİ | 19 |
| 1.2.1 Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi | 19 |
| 1.3 NANOTEKNOLOJİNİN GELİŞİMİ | 31 |
| 1.3.1 Malzeme ve İmalatta Nanoteknoloji | 31 |
| 1.3.2 Elektronik ve Bilişim Teknolojilerinde Nanoteknoloji | 33 |
| 1.3.3 Nanoteknolojinin Tıpta uygulamaları | 35 |
| 1.3.4 Enerji, Çevre ve Nanoteknoloji | 37 |
| 1.3.5 Tekstil ve Nanoteknoloji | 39 |
| 1.3.6 Gıda Sanayi ve Nanoteknoloji | 42 |
| 1.4 NANOMETROLOJİ | 47 |
| 1.4.1 NANOMETRE (nm) | 48 |
| 1.4.2 NANOGRAM (ng) | 49 |
| 1.4.3 GÜNCEL NANO ÖLÇEKTE ÖLÇÜM ÇALIŞMALARI | 51 |
| İNCE FİLMERDE ÖLÇÜMLER | 51 |
| YAPISAL YÜZEYDE ÖLÇÜMLER | 51 |
| GELİŞTİRİLMİŞ/TASARLANMIŞ NANOPARÇACIKLARDA ÖLÇÜMLER | 52 |
| NANOBİYOTEKNOLOJİDE ÖLÇÜMLER | 53 |
| BAZI ULUSAL METROLOJİ KURUM/KURULUŞLARI | 53 |
| 1.4.4 NANOMETROLOJİDE KARŞILAŞILAN ZORLUKLAR | 56 |
| 1.4.5 NANOMETROLOJİDE GELİŞİME AÇIK ALANLAR | 56 |
| 1.5 NANOTEKNOLOJİNİN ETKİSİ | 59 |
| 1.5.1 Nanoteknolojinin Etkisi | 59 |
| 1.5.2 Nanoteknolojiler Gelecekte Hayatlarımızı Nasıl Değiştirebilir? | 63 |
| 1.5.3 Nanoteknolojinin ekonomik ve sosyal etkisi | 64 |
| 1.5.4 Nanoteknoloji, Gelecek Bugün | 65 |
| 1.5.6 Bugünün Nano Etkisi | 67 |
| BÖLÜM 2 ÜRETİM | 73 |
| 2.1 EMÜLSİYON | 75 |
| 2.1.1 Mikroemülsiyon | 75 |
| 2.1.2 Mikroemülsiyon Çeşitleri | 78 |
| 2.2 ÇÖKTÜRME | 83 |
| 2.2.1 Kimyasal Çöktürme | 83 |
| 2.3 SONİKASYON | 88 |
| 2.3.1 Sonikasyon | 88 |
| 2.3.2 Kabarcık Oluşum Mekanizması | 90 |
| 2.3.3 Nanoparçacıkların Sentezlenme Mekanizması | 92 |

| | |
|--|------------|
| 2.4 ÇEVRE DOSTU SENTEZ | 95 |
| 2.4.1 Tarihsel Bakış | 95 |
| 2.4.2 “Çevre Dostu” Sentezin Prensipleri | 96 |
| 2.4.3 Metotlar | 97 |
| 2.4.4 Uygulama Örnekleri | 97 |
| 2.5 SOL – JEL ÜRETİMİ | 102 |
| 2.5.1 SOL- JEL YÖNTEMİ ÜRETİM AŞAMALARI | 103 |
| 2.5.2 SOL- JEL MALZEME BİLEŞENLERİ | 104 |
| Ön Başlatıcılar | 105 |
| Çözücüler | 106 |
| Katalizörler | 106 |
| 2.5.3 SOL- JEL YÖNTEMİNDE OLUŞAN YAPILAR | 106 |
| 2.5.4 SOL – JEL YÖNTEMİ İLE KAPLAMA | 107 |
| 2.5.4 SOL-JEL YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI | 108 |
| 2.5.5 SOL-JEL YÖNTEMİNİN DEZAVANTAJLARI | 108 |
| 2.6 FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ | 111 |
| 2.6.1 Sputter Tekniği | 112 |
| 2.7 KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ | 116 |
| 2.8 LİTOGRAFİ | 120 |
| 2.8.1 Tarihsel Gelişim | 120 |
| 2.8.2 Fotorezistler | 122 |
| 2.8.3 Nanolitografi | 124 |
| BÖLÜM 3 NANOMALZEMELER | 129 |
| 3.1 DOĞAL NANOPARÇACIKLAR | 131 |
| 3.1.1 Doğal Nanoparçacıklar | 131 |
| 3.1.2 Atmosferdeki Doğal Nanoparçacıklar | 133 |
| 1) Volkanik Patlamalar | 133 |
| 2) Çöller | 135 |
| 3) Kozmik Tozlar | 137 |
| 3.1.3 Hidrosferdeki Doğal Nanoparçacıklar | 139 |
| 3.1.4 Doğal Nanoparçacıkların (DNP'ın) Oluşmasına Yönelik Mekanizmalar | 142 |
| 3.2 METAL VE ALAŞIM NANOPARTİKÜLLER | 154 |
| 3.2.1 Teknoloji Gelişiminde Üretim Yöntemleri ve Malzemenin Önemi | 154 |
| 3.2.2 Metal NPLerin Biyosentezi | 156 |
| 3.2.3 NP sentezinde Kullanılan Metaller | 157 |
| 3.2.4 Metal NPLerin Kullanım Alanları | 157 |
| 3.2.5 Alaşım NPLer | 158 |
| 3.2.6 Alaşım NPLerde Metal Atomlarının Düzenlenmesi | 159 |
| 3.2.7 Alaşım NPLerin Kullanım Alanları | 159 |
| 3.3 DOĞAL POLİMERİK NANOPARÇACIKLAR | 165 |
| 3.3.1 Doğal Polimerler | 166 |
| 3.3.2 Polisakkaritler | 166 |
| 3.3.3 Kitosan | 166 |
| 3.3.4 Dekstran | 168 |
| 3.3.5 Aljinat | 169 |
| 3.3.6 Proteinler | 170 |
| 3.3.7 Kollajen | 171 |
| 3.3.8 Jelatin | 173 |

| | |
|---|-----|
| 3.3.9 Albümin | 173 |
| 3.3.10 Sentetik Polimerler | 174 |
| 3.3.11 Laktid ve Glikolid Kopolimerleri | 174 |
| 3.3.12 Poli(ϵ -Kapolakton) | 175 |
| 3.3.13 Polianhidritler | 176 |
| 3.3.14 Dendrimerler | 177 |
| 3.4 SERAMİK NANOPARTİKÜLLER | 181 |
| 3.4.1 Geleneksel Sinterleme Yöntemi | 183 |
| 3.4.2 İleri Sinterleme Yöntemi | 184 |
| 3.4.3 Nanoboyutlu Seramik Malzemelerin Kullanım Alanları | 184 |
| 3.5 MANYETİK NANOMALZEMELER | 187 |
| 3.6 İLETKEN ve YARIİLETKEN NANOMALZEMELER | 193 |
| 3.6.1 İletkenler | 194 |
| 3.6.2 Yarıiletkenler | 194 |
| 3.6.3 Yalıtkanlar | 195 |
| 3.6.4 İletken ve Yarı İletken Nanoyapılar | 197 |
| 3.7 KUANTUM NOKTALAR | 203 |
| 3.7.1 Kuantum Nokta Yapılarının Sentezi | 204 |
| 3.7.2 Kuantum Nokta Yapılarının Uygulama Alanları | 205 |
| 3.8 ÇEKİRDEK KABUK | 211 |
| 3.8.1. Çekirdek Kabuk Yapının Hazırlanması ve Önemi | 211 |
| 3.9 KARBON YAPILI NANOPARÇACIKLAR | 219 |
| 3.9.1 Karbon Nanotoplar | 221 |
| 3.9.2 Karbon Nanotüpler | 222 |
| 3.9.3 Karbon Nanoçubuklar | 224 |
| 3.9.4 Karbon Nanohalkalar | 224 |
| 3.10 Grafen | 227 |
| Grafenin Özellikleri: | 230 |
| Mekanik Özellikleri: | 230 |
| Termal Özellikler: | 230 |
| Optik Özelliği: | 230 |
| Elektriksel Özelliği: | 231 |
| Üretim Yöntemleri: | 232 |
| 3.11 İNCE FİLMLER | 235 |
| 1.2 İnce Filmler | 235 |
| 1.3 İnce Film Üretim Teknikleri | 236 |
| 1.4 3.12 NANOPARÇACIK ŞEKİLLERİ | 239 |
| 1.5 3.12.1 Nanoparçacıkların Şekil Kontrolünü Etkileyen Faktörler | 241 |
| Aşırı Doygunluk | 241 |
| Başlatıcı Monomer ve Katkı Maddelerinin Konsantrasyonu | 242 |
| pH Etkisi | 242 |
| Çözücü | 243 |
| 3.13 NANOMALZEMELERİN YÜZEY MODİFİKASYONU | 248 |
| 3.13.1 Nanoparçacıkların Yüzey Modifikasyonu | 248 |
| 3.13.2 Nanoparçacıkların Yüzey Modifikasyon Mekanizması | 249 |
| SORULAR | 255 |

ÖNSÖZ

21. yüzyılın endüstriyel devriminin temel teknolojisi olan nanoteknoloji, maddeyi atomik ve moleküler seviyelerde kontrol edebilme bilimidir. En basit anlamıyla ve bilimsel belirleme ve tecrübelerle dayanarak, çevre, enerji, malzeme dayanıklılığı ve uygun tüketime olan katkısının bir sonucu olarak, nanoteknolojinin dünyanın yaşanabilirliğini korumadaki payı çok açıktır.

Bugün, yüksek katma değerli teknoloji, askeriye, tıp, otomotiv, tekstil uygulamaları gibi yoğun rekabet gerektiren iş hatları için önemlidir. Son yıllarda, nanoteknolojik keşifler, özellikle malzeme bilimi ve hayatımızda yer alan birçok yeni ürün veya işlemlerde önemli bir ilerleme sağlamıştır.

Genel olarak, nanoteknoloji eğitimi lisans-üstü seviyede yürütülmekte ve birçok üniversitede çok sayıda nanoteknoloji eğitim programı yüksek lisans ve doktora programlarında giderek artmaktadır. Bununla birlikte, nanoteknoloji eğitimi lisans eğitim düzeyinde birçok doğal bilim ve mühendislik alanlarında oldukça sınırlıdır.

Lisans öğrencileri ve genç öğrenciler için doğal bilimler ve mühendisliğe yönelik kitaplar nanoteknoloji ve uygulamaları açısından konuyla ilgili tüm hususları bir derleme olarak sunmaktadır. Ayrıca kitaplar lisans seviyesinde bu konunun alanıyla ilgili bir farkındalık yaratarak pratik-temelli bilgi sunmakta ve nanoteknoloji materyalleriyle ilgili görsel ve e-öğrenme şemalarını desteklemektedir.

Kitap 1 nanoteknolojinin temel prensipleri ve esas özelliklerinin bir teorik tanımını sunmak üzere hazırlanmıştır.

Kitap 2 ise karakterizasyon teknikleri, mikroskop, spektroskopi ve çevre, sağlık ve güvenlik konularında nanoteknolojinin uygulamalarını içermeye yönelik hazırlanmıştır.

Her iki kitabın bölümlerine katkıda bulunan tüm araştırmacılara ve yazarlara teşekkür etmek isteriz. Erasmus+ Programına “Universal Nanotechnology Skills Creation and Motivation Development KA203- Strategic Partnerships (2016-1-TR01-KA203-034520)” Projesini ve bu kitapların yayınlanmasını desteklediği için şükranlarımızı sunarız.

Prof. Dr. Mustafa Ersöz, Editör

UNINANO PROJESİ

Türkiye Ulusal Ajans Başkanlığı tarafından, Erasmus+ Ana Eylem 2 Yükseköğretim Alanı Stratejik Ortaklıklar (KA203) kapsamında desteklenmiş olan, 2016-1-TR01-KA203-034520 numaralı ve “Evrensel Nanoteknoloji Becerileri Geliştirme ve Motivasyon Kazandırma (Universal Nanotechnology Skills Creation and Motivation Development) / UNINANO” isimli projemizin temel ürünlerinden birisi olan Nanoteknoloji 1 kitabını okumaktasınız.

UNINANO Projesinde, Pamukkale Üniversitesi yürütücülüğünde Selçuk Üniversitesi ve Afyon Kocatepe Üniversitesi'nden nanoteknoloji konusunda uzman Öğretim Üyelerinin yanı sıra İtalya'dan Bruno Kessler Vakfı ve Cosvitec, Romanya'dan Cluj-Napoca Üniversitesi ve Yunanistan'dan CCS kuruluşları yer almıştır.

Türkiye'nin 2023 stratejik hedeflerinden birisi olan nanoteknoloji konusunda farkındalığı artırmak UNINANO'nun temel hedefini oluşturmuştur. Bu hedef doğrultusunda, yazılı ve görsel eğitim-öğretim materyalleri hazırlanmış olup, öğrenci ve öğretim elemanlarının kendilerini nanoteknoloji konusunda ilerletmesine katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda 2 tane ders kitabı basılı ve elektronik versiyonlar halinde hem Türkçe hem de İngilizce olarak hazırlanmıştır:

- Nanoteknoloji 1: Nanoteknolojinin Temelleri
- Nanoteknoloji 2: Karakterizasyon ve Uygulamalar

Kitapların elektronik versiyonlarına www.pau.edu.tr/uninano proje web sayfasından ulaşılabilmektedir. Ayrıca, kitabın sonunda bulunan soruların cevaplarına, yine web sayfasında yer alan uzaktan öğrenme materyallerinden ulaşılabilir.

Projemizi tamamlamanın mutluluğu ile birlikte;

Projemizi destekleyen Türkiye Ulusal Ajans Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

2 yıl süren projemiz boyunca bizlerden desteğini esirgemeyen Pamukkale Üniversitesi Rektörü ve Proje Yürütücüsü Sayın Prof. Dr. Hüseyin Bağ'a çok teşekkür ederiz.

Tüm ortaklarımıza projemizde göstermiş oldukları özverili çalışma ve gayret için teşekkür ederiz.

Kitabımızın Bilimsel Editörlüğünü yapan Prof. Dr. Mustafa Ersöz'e, kitap bölümlerinin organizasyonunda ve kitap bölümü yazarlığında görev alan Meltem Balaban'a ve ayrıca kitap bölümleri yazımında görev alan Pamukkale Üniversitesi proje ekibinin diğer üyeleri Dr. Zeha Yakar, Dr. Cumhuriyet Gökhan Ünlü ve Dr. Volkan Onar'a çok teşekkür ederiz.

Kitap bölümlerinin hazırlanmasında görev alan Afyon Kocatepe Üniversitesi'nden Dr. Arzu Yakar'a; Cluj-Napoca Üniversitesi'nden Dr. Gratiela Dana Boca'ya; Selçuk Üniversitesi'nden Dr. Mustafa Ersöz, Dr. Gülşin Arslan, Dr. Yasemin Öztekin, Dr. Serpil Edebali, Dr. İmren Hatay Patır, Dr. Canan Başlak, Dr. Emre Aslan ve Dr. İdris Sargin'a çok teşekkür ederiz.

UNINANO logosunu hazırlayan Ali Gökçe, kitabın kapak tasarımını hazırlayan Aydın Uçar, kitabın dizgisinde yardımcı olan Can Kaya ile birlikte proje faaliyetlerine ve toplantılarına katkıda bulunan Pamukkale Üniversitesi Teknoloji Fakültesi öğrencilerine çok teşekkür ederiz.

Dr. Arzum Işıtan
Proje Koordinatörü

www.pau.edu.tr/uninano

<https://www.facebook.com/UninanoPAU/>

https://instagram.com/uninano_pau

https://twitter.com/Uninano_PAU

BÖLÜM 1

NANOTEKNOLOJİYE GİRİŞ

1.6 MAKRO, MİKRO, NANO

Dr. Arzum İŞİTAN

aisitan@pau.edu.tr

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Teknoloji olgusu en geniş anlamda “bir sanayi dalıyla ilgili yapım yöntemlerini, kullanılan araç, gereç ve aletleri, bunların kullanım biçimlerini kapsayan uygulama bilgisi” olarak tanımlanmaktadır [1]. İnsanoğlunun yaşamı kolaylaştırmak, üretimi hızlandırmak, mevcut yapıları değiştirmek ve araştırma yapmak amacıyla geliştirdiği tüm gereçler ve bu gereçlere ait tüm bilgilerin bütünü olarak da tanımlanabilir teknoloji.

Bu tanım, bir metrenin milyarda biri olarak tanımlanan boyuta uygulanırsa bu teknolojiye nanoteknoloji demektedir. Peki, metreden milimetreye, milimetreden mikrometreye, mikrometreden nanometreye insanoğlunun macerası nasıl başladı?

$$1 \text{ m} \longleftrightarrow 10^3 \text{ mm} \longleftrightarrow 10^6 \text{ } \mu\text{m} \longleftrightarrow 10^9 \text{ nm}$$

Anahtar Kelimeler: Makro, Mikro, Nano

Kısaltmalar: Metre (m), Milimetre (mm), Nanometre (nm)

1.1.1 Teknoloji Gelişiminde Üretim Yöntemleri ve Malzemenin Önemi

Macera tabii ki ateşin bulunmasıyla başladı. Ateşin bulunmasıyla birlikte, temel ihtiyaçlar dışında maden ergitme, dökme ve şekillendirme için de en temel gereksinim elde edilmiş oldu. Ahşap, taş ve metal işleme gittikçe daha kolay hale geldi. Bazı döküm yöntemleri yaklaşık 6000 yıldır hiç değişmezken; günümüzde bilim adamları ve mühendisler daha hızlı ve daha ekonomik üretim için sürekli yeni bir üretim tekniği veya yeni malzemeler üzerinde çalışmaktadırlar.

Geçmişten bugüne, hem bir sanatçı zarafeti hem de mühendislik hünerlerinin kombinasyonu olarak kullanıldı teknoloji. Tüm zarafetiyle kraliçelerin boynunu süsleyen işlemeli kolyeler ve kraliyet taçları gibi. Ancak şunu ifade etmek gerekir ki, dünyada ki teknoloji gelişiminde savaşların ve savaşlar için geliştirilen silahların payı büyüktür. Hafif ve keskin kılıçlar, hafif zırhlar ve dökülen büyük toplar hem milletlerin hem de teknolojinin kaderini değiştirdi.



Nüfus arttıkça artan ihtiyaçlar, su gücüyle çalışan değirmenlerden un fabrikalarına, tek katlı taş evlerden gökdelenlere, çıkıklardan tekstil fabrikalarına, at arabasından otomobillere, kayıklardan transatlantiklere, taş köprülerden kıtaları birbirine bağlayan asma köprülere geçişi sağlayan teknolojiyi daha da geliştirdi. Çünkü sadece bu yapılar değil, bu yapıları ortaya çıkarabilmek için gerekli makine ve gereçler de geliştirildi. Farklı malzemelerin bir araya getirilmesiyle yeni ve özellikleri kendini oluşturan malzemelerden tamamen farklı kompozit malzemeler üretildi. Veya mevcut malzemelerin yeni üretim ve ısıl tekniklerle özellikleri iyileştirildi. Malzemelere makro, mikro ve nano düzeyde işlemler yapıldı. Ve tüm bu gelişmelerin sonucunda yüzyılın başında telgraf etkili bir iletişim aracıyken, telefon ve cep telefonları iletişimde çığır açtı. Radyodan televizyona, bilgisayardan tabletlere, hava-kara-deniz-raylı sistem araçlarından gezegenler arası seyahat eden uzay araçlarına geçiş, daha da hızlı bir hal aldı.



İnsanoğlu ilk önceleri taş, seramik ve ahşap gibi doğal malzemelerle ihtiyaçlarını karşılayıp, yapılarını oluştururken; cevherden bir çağa adını veren bronz üretimini keşfetmesiyle birlikte kendisine yeni ve hızlı bir yol çizmeye başladı.

Çeliğin ve işlevselliğinin keşfi ise sanayi devriminin temelini oluşturdu. Günümüzde kullanılan alüminyum ve titanyum gibi hafif metallerle tanışılması ise diğerlerinin yanında çok yeni olup, henüz iki yüzyıllık bir süreçtir. Bu metalleri

insanoğluyla tanışması bakımından polimerler takip eder. Kompozitler ise çok eski zamanlardan beri yapı elemanı olarak kullanılmasına rağmen, teknolojik bir malzeme olarak son 50-60 yıldır gözde bir malzeme grubu olmuştur.

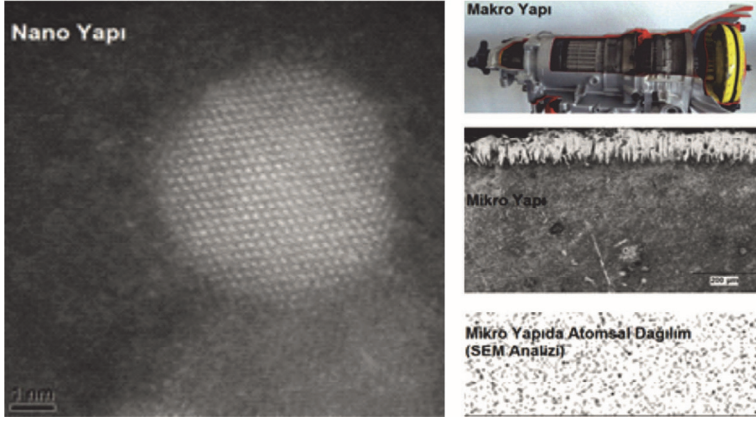
Farklı üretim yöntemleriyle aynı malzeme için farklı özellikler elde edilebildiği gibi, üretimden sonra uygulanan ısıl işlemler ile de malzemelerin özellikleri değiştirilebilir. Özellikler makro anlamda renk ve parlaklık olarak nitelendirilirken, mikro anlamda tüm mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen taneleri, nano anlamda ise atomsal boyutları ifade etmektedir.

Fizik, kimya ve biyoloji temel bilimleri ile birlikte mühendislik teknolojilerinin ortak çalışmaları sonucunda organik ve inorganik maddelerin özellikleri daha kapsamlı analiz edilmeye, daha iyi anlaşılmaya ve daha hızlı bir şekilde geliştirmeye başlanmıştır. Üretim ve analiz teknolojilerinin gelişmesi, medikal uygulamalardan mobilya sektörüne kadar çok büyük ilerlemelere yol açmıştır.

1.1.2 Malzeme Karakterizasyonunda Boyutun Önemi

Nano malzeme/nano obje, bir veya daha fazla dış ölçüsü nano boyutta olan malzemedir [2,3]. Nano ölçeği, maddenin atomdan önceki son basamağıdır. Eğer malzemenin her üç boyutu da 100 nm'den küçükse, bu tür malzemeler nanopartikül, quantum dots, nanoshell, nanoring ve mikro kapsül; sadece iki boyutu 100 nm'den küçükse nanotüp, nanotel ve fiber; sadece bir boyutu 100 nm'den küçükse ince film, katman ve kaplama olarak isimlendirilir [4].

Aynı malzemenin makro/mikro ve nano boyutta sahip olduğu optik, mekanik, elektriksel ve renk gibi özellikleri farklılık, hatta tam tersi bir özellik gösterebilir [4]. Makro boyutta oluşmayan bazı özellikler, nano boyutta ortaya çıkabilir. Bunun başlıca nedeni, makro dünyada ölçülerin sürekli olup nano dünyada ise sürekli olmaması ve malzemenin boyutunun küçülmesiyle yüzey alanlarının hacimlerine oranlarının artmasıdır [5,6,7]. Yüzey alanı/hacim oranı arttıkça, düşük moleküler ağırlığa sahip maddeler oluşturulabilir [6,7].



- Saç teli: 10^{-4} m, Alyuvar: 10^{-6} m, DNA: 10^{-8} m, Karbon nanotüp: $3 \cdot 10^{-9}$ m, Si atomu: 10^{-10} m
- İnsan tırnağı 1 saniyede 1 mm büyümektedir.

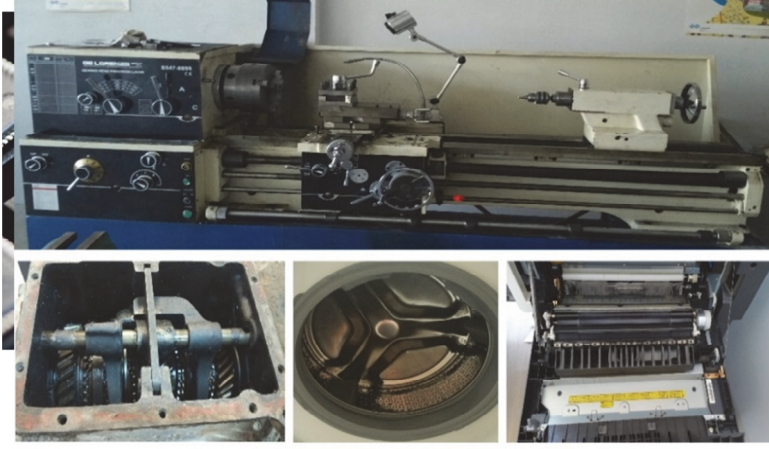
1.1.3 Makro Yapılar

Makro yapılar, gözle görülebilir ve rahat ölçülebilir sistemleri ifade eder. Makro boyuta sahip parçalar veya ekipmanların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için standartlar geliştirilmiştir. Malzemelerin yapısal yani yük taşıyacak bir eleman olması halinde gerekli olan ve malzemenin yük altındaki davranışlarını tanımlayan mekanik özellikleri önem kazanmaktadır. Malzeme seçiminde ve karakterizasyonunda kullanılacağı yere göre öncelikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- a) Mukavemet
- b) Aşınma direnci
- c) Korozyon direnci
- d) Yüksek/düşük sıcaklık dayanımı
- e) Şekillendirilebilirlik
- f) Birleştirme tekniklerine uygunluk
- g) Görünüm/parlaklık
- h) Biyouyumluluk

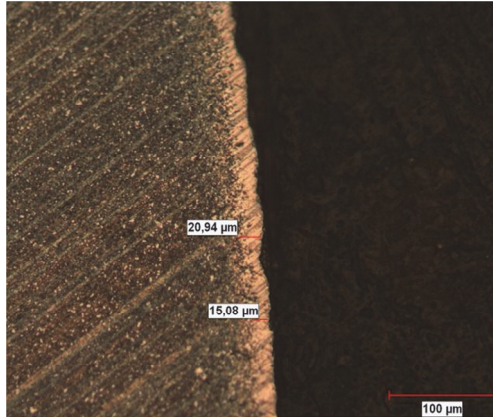
Bir takım tezgahını oluşturan parçaların her birinden beklenen özellikler, bir fotokopi makinesinin parçalarından ve bir çamaşır makinesi tamburunda olması istenen özelliklerden farklılık gösterir. Pencereerde kullanılan camın özellikleri, bir balık fanusu camından farklılık gösterir. Evlerimizde kullandığımız porselen tabakalar ile bir çiçek saksısından beklenen özellikler, her ikisi de seramik olduğu halde birbirinden farklıdır ve tüm bu özellikler makro anlamda ifade edilir.

Protez malzemesi olarak ilk başlarda kullanılan paslanmaz çelik yerine, biyouyumluluğu daha yüksek olan platin ve titanyumun kullanılma nedeni, biyouyumluluklarının daha yüksek olmasıdır.



1.1.4 Mikro Yapılar

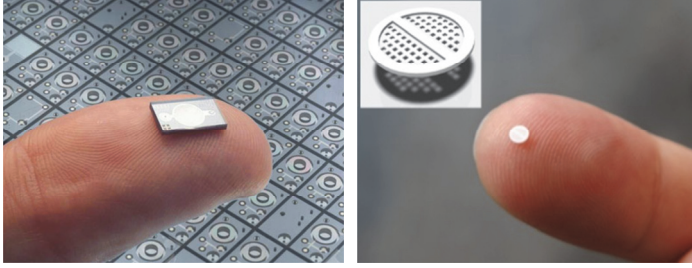
Mikro yapılar gözle görülemeyen, sadece mikroskop ile karakterize edilebilen sistemleri ifade eder. Metalik malzemeleri mikro boyutta oluşturan tanelerin büyüklüğü ve şekli ile malzeme üzerine yapılan kaplamaların cinsi ve kalınlığı, mekanik özellikler üzerinde çok etkilidir. Ancak, aynı tür malzemelerin makro ve mikro özellikleri temelde aynıdır.



Malzeme teknolojisinde mikro boyutların getirdiği avantajlarla birlikte kullanımının yanı sıra, makro boyutlarda istenilen görevler ve verim için, minyatür boyutlarda sistemler geliştirilmektedir. Bu sistemlere mikroeletromekanik sistemler (MEMS)/ mikro sistemler teknolojisi (MST) / micromachines olarak ad-

landırılmaktadır [8,9]. Bunlar, bir veya daha fazla mikro makine parçasını veya yapısını içeren minyatür gömülü sistemlerdir.

Mikro bileşenler sistemi daha küçük, daha hızlı, daha güvenilir, daha ucuz ve daha karmaşık fonksiyonları bir araya getirebilir hale getirir. En genel anlamda, MEMS Mikroyapılar, mikrosensörler, mikroaktüatörler ve mikroelektronik bileşenlerinin bir silisyum çipe entegre edilmesidir [9]. Mikrosensörler, mekanik, termal, manyetik, kimyasal veya elektromanyetik bilgi veya olguları ölçerek sistem ortamındaki değişiklikleri tespit eder [9].



<https://www.hysitron.com/applications/semiconductor-electronics/mems>

<http://internetofthingsagenda.techtarget.com/definition/micro-electromechanical-systems-MEMS>

Google görsellerinden 17/05/2017 tarihinde alınmıştır

Sensör, çevreden gelen bilgileri ölçen ve ölçtüğü parametreye yanıt olarak bir elektrik çıkış sinyali sağlayan cihazdır. Mekanik, termal, kimyasal, manyetik ve elektriksel ölçüm yapabilirler. Dönüştürücü (transducer), bir sinyal veya enerjiyi başka bir forma dönüştüren bir cihazdır. Aktüatör, aldığı elektrik sinyalini bir işleme dönüştüren bir cihazdır.

MEMS teknolojisinin en belirgin özelliği minyatür boyutlarda olmasıdır. MEMS teknolojisi minyatür boyutlarda olmasına rağmen makroskopik boyutlarda istenilen görevleri ve hedeflenen verimleri minyatür boyutlarda da almamızı sağlar [8]. MEMS veya mikro teknoloji, hızla gelişen bir teknolojidir ve gelecekte yaşam standartlarını yeniden şekillendirmek için büyük bir potansiyele sahiptir. Bu teknolojiyi kullanarak [8,9],

- aynı entegre üzerinde mikro elektronik devreler veya mekanik yapıları entegre edip mikro sistem boyutunu azaltılır,
- tek parçada entegrasyon ve maliyeti oldukça düşük cihazların üretilmesi sağlanır.

MEMS'ler için en popüler malzeme, fiziksel ve ticari özelliklerinden dolayı silisyumdur. Mikroişleme özellikle, minyatür sensör ve aktüatör gibi temel mikroelektromekanik cihazların imalatı için geliştirilmiştir. Silisyumun mikro işlenmesi, mikro işleme teknolojilerinin en olgunlaşmış halidir ve milimetre altı

aralıkta boyutlara sahip MEMS imalatına izin verir [10]. Silisyum mikro işleme, bir mikroskopik mekanik parçanın bir silisyum altlıktan veya bir silisyum alt tabakaya biçimlendirilmesinden ibarettir.

MEMS teknolojisinin kullanım alanları [8]

- biyomedikal sensörler, minyatür biyokimyasal analitik araçlar, kalp pilleri, kateterler, ilaç verme sistemleri,
- motor ve tahrik kontrolü, otomotiv emniyet/ fren/ süspansiyon sistemleri,
- fiber optik bileşenleri,
- düşük güç ve yüksek yoğunluklu kütle veri depolama sistemleri,
- kablosuz elektronik, aerodinamik ve hidrodinamik sistemlerin kontrolü,
- minyatür itici ve yanma kontrolü için entegre akışkanlar sistemleri,
- biyolojik ve kimyasal tehditlerin erken tespit sistemleri,
- uçakların dağıtılmış aerodinamik kontrolü,
- küçük ve alçak gerilim dalgaları için elektromekanik sinyal işleme.
- gece görüntüleme sistemleri

olarak sıralanabilir.

Mikro-optoelektromekanik sistemler (MOEMS) de MST'nin bir alt kümesidir ve MEMS ile birlikte minyatür optik, elektronik ve mekanik kombinasyonlarını kullanarak uzmanlaşmış teknoloji alanlarını oluşturur [8].

1.1.5 Nano Yapılar

Nano yapılar, atomsal ve nano boyuttaki sistemleri ifade eder ve mekanik, fiziksel, kimyasal ve termal süreçlerin biri veya birden fazlası bir arada kullanılarak elde edilirler. Örneğin damla boyutu 0,1-1,0 μm olan, birbiri içerisinde tamamen dağılabilen, termodinamik açıdan kararsız ve zamanla yerçekimi etkisiyle birbirinden ayrılan iki sıvı emülsiyonu oluştururken; damla büyüklüğü 100nm'nin altında olan, özellikleri zamandan bağımsız, karıştırma gibi işlemlerden etkilenmeyen, termodinamik olarak kararlı ve şeffaf görünümlü mikroemülsiyonlar suya yağ birleşmesini sağlayabilmektedir. Bu yöntem nanoparçacık sentezi yanında, boya, tekstil kaplamalarında, kozmetik ve eczacılık alanlarında kullanılmaktadır.

Birbirinden çok farklı üretim yöntemleriyle elde edilen nano yapılar ilaç salınımı, kendi kendini temizleyen kumaş, esnek ve dayanımı yüksek malzemeler ve nano boyutta makine imalatı gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır.

Kaynakça

- [1] www.tdk.gov.tr
- [2] Bruus, H. "Introduction to Nanotechnology", Lecture Notes, Technical University of Denmark, spring 2004.
- [3] Ramsden, J. "Essentials of Nanotechnology", Ventus Publishing ApS, 2009.
- [4] Filippini, L. and Sutherland, D. "Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hand-on Activities", Edited: by the European Commission NMP Programme, 2012, European Union, Luxemburg.
- [5] Nouailhat, A. "An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology", John Willy and Sons Inc, Hoboken, USA, 2007.
- [6] "Springer Handbook of Nanotechnology", Editor: Brahat Brushan, Springer, 2006.
- [7] Hornyak, GL, Moore, JJ, Tibbals, HF, Dutta, J. "Fundamentals of Nanotechnology", CRC Press, 2008.
- [8] "An Introduction to MEMS", PROME Faraday Partnership, Loughborough University, 2002.
- [9] Maluf, N, Williams, K. "An Introduction to Microelectromechanical System Engineering", ARTECH HOUSE INC., Norwood, 2004.
- [10] Varadan, VK, Vinoy, KJ, Jose, KA. "RF MEMS and Their Applications", John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.

1.2 NANOTEKNOLOJİNİN TARİHİ

Dr. Zeha YAKAR

zyakar@pau.edu.tr

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Leke tutmayan kumaşlar, çizilmeyen yüzeyler, renk değiştiren boyalar, yaşlanma karşıtı kozmetik ürünler ve daha niceleri nanoteknoloji ürün olarak verilebilir. Son yıllarda reklam panolarında, sosyal medya ve televizyonlarda sıklıkla nanoteknolojik ürünler dikkatimizi çekmekte, kısaca 1-100 nanometre boyutlardaki maddelerin anlaşılması, kontrol edilmesi ve atomsal seviyede değiştirilip işlevsel hale getirilmesi olarak tanımlanan nanoteknoloji, günümüzde yeni bir teknoloji devrimi olarak algılanmaktadır. Bu bölümde günümüzde yaşantımıza hızla dahil olan nanoteknolojinin tarihsel gelişimi ele alınacaktır.

1.2.1 Nanoteknolojinin Tarihsel Gelişimi

Aslında beklenilenden çok daha eski bir geçmişi olan nanoteknolojik ürünlerin kullanımı antik döneme dayanmaktadır. Bu konuda tarihsel gelişimi biraz incelediğimizde karşımıza 4. yüzyılda Romalılar tarafından kullanılmış antik dönemin cam endüstrisinin en büyük başarı örneklerinden biri olarak kabul edilen Lycurgus Kupası gelir. Halen British Museum’da sergilenen 1600 yaşındaki bu kupanın en önemli özelliği renk değiştirmesidir. Önden aydınlatıldığında yeşil, arkadan aydınlatıldığında ise kırmızı rengini alan kupanın sırrı ancak 1990 yılında çözülebilmiştir.



İngiliz Müzesi'ndeki Lycurgus Kupası, önden aydınlatılmış (soldaki) ve arkadan aydınlatılmış (sağdaki) (British Museum’da sergilenmektedir.)

(<https://twitter.com/britishmuseum/status/829336475548471296> Google görsellereinden alınmıştır.)

Yapılan araştırmalar, kupanın soda-kireç camı (soda-lime glass) içerdiğini ve bu camın içinde %1 oranında altın ve gümüş, ayrıca %0,5 oranında da manganez bulunduğunu göstermiştir (Tolochko, 2009). Ardından araştırmacılar camın alışılmadık renk değiştirme ve yayma etkisinin kolloidal altın tarafından sağlandığını belirtmişlerdir. Daha sonraki yıllarda araştırma tekniklerindeki ilerlemelerle bilim insanları, elektronik mikroskop ve radyograf (roentgenograms) kullanarak kupanın camında, kaseinin olağandışı renklenmesinden sorumlu olan 50 ila 100 nanometre boyutlarında yani sa telinden 1000 kat daha ince, sofra tuzunun binde biri büyüklüğünde olan altın ve gümüş parçacıkları bulunduğunu keşfetmişlerdir (Tolochko, 2009). H.A. Atwater, 2007 yılında "Scientific American" dergisinde yayınlanan makalesinde plasmonlar üzerine yaptığı çalışmasında ise bu renk değişimlerini metal nanoparçacıklarının plasmon uyarımı ile açıklamıştır. Antik Roma döneminde cam ustalarının nanoparçacıkları kullanarak yaptıkları bu renk değiştiren kupa, nanoteknolojinin ilk örneklerinden biridir.



Notre Dame Katedralinin kuzeyindeki gül penceresi

(Guillaume Piolle tarafından 7 şubat 2009 tarihinde çekilmiş bu fotoğraf Wikimedia açık erişiminden alınmıştır.)

Tarihte bilinen nanoteknolojiye ait örneklerden bir diğer i ise 6. ve 15. yüzyıllar arasında özellikle Avrupa katedrallerinde sıklıkla kullanılan ve günümüze kadar gelen vitray pencerelerdir. Bu pencereler altın klorür ve diğer metal oksitlerin ve klorürlerin nanoparçacıkları sayesinde göz kamaştıran renklere sahiptirler. 9. ve 17. yüzyıllar arasında İslam dünyasında ve sonrasında Avrupa'da kullanılan canlı, ışıltılı ve parlak seramik sırlar, gümüş veya bakır veya diğer metalik nanoparçacıkları içerdiği belirlenmiştir (Tolochko, 2009).

13. ve 18. yüzyıllarda keskinliği, esnekliği ve dayanıklılığıyla meşhur olan Dışışki kılıçlarının yapımında da karbon nanotüpleri ve imentoit nanotelleri (ce-

mentite nanowires) kullanılmıştır (Reibold, Paufler, Levin, Kochmann, Pätzke ve Meyer, 2006; Tolochko, 2009).



Keskinliği, esnekliği ve dayanıklılığıyla bilinen Dımışkı Kılıcı

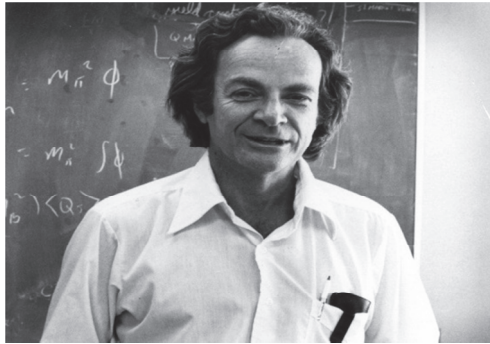
(Firearms Arşiv Koleksiyonunda bulunan bu fotoğraf Google görsellerinden 17/05/2017 tarihinde alınmıştır.)

Bilim tarihi incelendiğinde eski çağlardan beri cam renklendirmede kullanılan Nanoteknolojinin özünü oluşturan 1 ila 100nm arasında boyutlara sahip nanoparçacıkların kullanımı çok eskiye dayanmakla birlikte, kolloidlerin ancak 19. yüzyılın ortalarından beri araştırma konusu olduğu görülmektedir. Aslında metal kolloidlerin özellikleri üzerine, özellikle de altın kolloidler üzerine yaptığı sistematik çalışmalarla nanoteknolojinin gelişmesinde en büyük adımı Michael Faraday (1857) atmıştır. Faraday, 100nm'den daha küçük altın nanotaneçikler içeren sulu kolloidal karışımlar hazırlamayı başarmış ve bu karışımların olağanüstü optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğunu belirlemiştir. Faraday, altın-sulu kolloidal karışımların optik ve elektrik özelliklerini çok ince altın yaprakların özellikleri ile karşılaştırmış ve farklı özelliklere sahip olduklarını bulmuştur. Bu farklılığın kolloidal altının tanecikli yapısı ile ilişkili olduğu sonucuna ulaşmıştır (Baalousha, How, Valsami-Jones ve Lead, 2014). Bu olağanüstü buluşun yapıldığı on dokuzuncu yüzyılda altın taneciklerin boyut dağılımının belirlenmesi ve kontrol edilmesi mümkün değildi. Altın kolloidleri gibi nanoparçacıkların boyutlarını ilk defa 1925 yılında kimya alanında Nobel ödülü alan Richard Zsigmondy ölçmüş ve nanometre kavramını ilk defa kullanmıştır (Baalousha ve ark., 2014; Hulla, Sahu ve Hayes, 2015).



Richard A. Zsigmondy, nanometre kavramını ilk kullanan kişi
(Stamp Community sayfasında yayınlanan bu fotoğraf ve resim Google görsellerinden alınmıştır.)

Modern nanoteknolojinin fikir babası olarak Richard Feynman kabul edilmektedir. Fizik alanında 1965 yılı Nobel ödülüne sahip Richard Feynman, 29 Aralık 1959 yılında Caltech'te Amerikan Fizik Cemiyetinin toplantısında "Aşağıda Daha Çok Yer Var" adlı konuşmasında nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesiyle atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabileceğinin mümkün olabileceğini ve bu sayede birçok yeni keşiflerin olabileceğini nanoteknoloji kelimesini kullanmaksızın fikir olarak dile getirmiştir. Feynman bu konuşmasında küçük boyutlarda, yerçekimi gibi kanunların öneminin azalacağını, Van der Waals gibi mikro düzeydeki zayıf kuvvetlerin daha önemli hale geleceğini söylemiştir.



Richard Feynman, Nanoteknolojinin fikir babası
(Atomic Heritage Foundation sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Özellikle gençleri rekabete sokmanın bilimsel gelişmelerde itici bir güç olacağına inanan Feynman, bu önemli konuşmasında araştırmacılara iki problem duyurmuş; çözene de 1000\$ ödül vermeyi vaat etmiştir. Problemlerden ilki bir

nanomotor yapımıydı. Problem kenar uzunluğu 1/64 inch (0.3mm) olan küp şeklindeki bir motor yapımıyla 1960'da hemen çözülmüştür. İkinci problem ise bütün Encyclopedia Britannica'yı bir çivinin tepesine yazacak şekilde harflerin küçültülmesiydi. Bu problem ise 1985'de Standford Üniversitesi mezunu Tom Newman tarafından çözülmüştür. Çivinin tepesine elektron demeti ile Charles Dickens'in "İki Şehrin Hikayesi" adlı eserinin ilk sayfasını yazdı ve ikinci 1000\$'lık ödülü almıştır. Günümüzde de Foresight Institute tarafından Feynman anısına, nanoteknoloji adına gelişme yapmış bilim insanlarına "Feynman Ödülü" verilmektedir (Keiper, 2003).

Feynman'ın konuşmasından yaklaşık 15 yıl sonra, nanoteknoloji terimi ilk defa Norio Taniguchi tarafından 1974 yılında kullanıldı. Odaklanmış iyon demeti tekniği (the focused ion beam technique), atomik katman birikimi ve diğer yöntemleri kullanan Taniguchi, nanometrik hassasiyete sahip yarı iletken yapılar oluşturma süreçlerini tanımlamak için nanoteknoloji (nano-teknoloji) terimini kullanmıştır. Nanoteknolojinin başlıca bir atom veya bir molekül tarafından malzemelerin işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve deformasyon süreçlerinden oluştuğunu ifade etmiştir (Keiper, 2003; Hulla, Sahu ve Hayes, 2015).

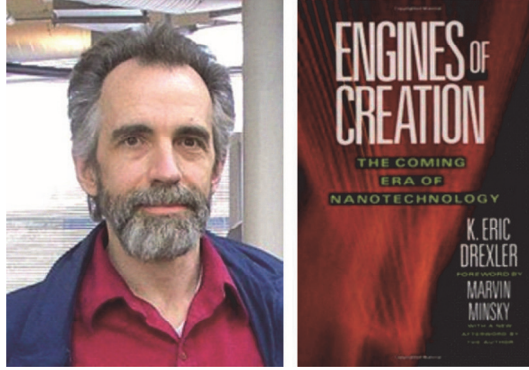


Norio Taniguchi, Nanoteknoloji terimini ilk defa kullandı.

(<http://www.nanotechnologyresearchfoundation.org/nanohistory.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerin-den alınmıştır.)

Nanoteknolojinin tarihinde bir diğer önemli isim Massachusetts Institute of Technology'den (MIT) moleküler nanoteknoloji alanında ilk doktora derecesini almış olan Eric Drexler'dir. 1986'da yayınladığı "Keşif Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" ve "Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve

Hesaplama" isimli kitaplarında nanoteknoloji kelimesinin tanınmasını ve popüler olmasını sağlamıştır.

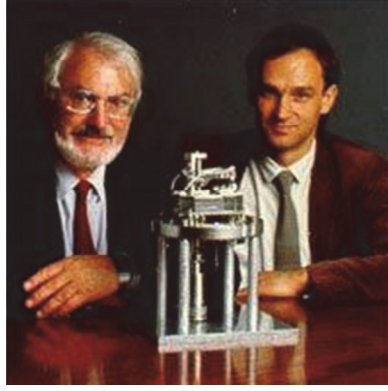


Eric Drexler, dünyada moleküler nanoteknolojide doktora derecesi almış ilk kişi (<http://www.thenanoage.com> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf ve kitap Google görsellerinden alınmıştır.)

Drexler, bu kitaplarında biyolojik sistemlerden yararlanılarak moleküler seviyede cihazlar yapılabileceğini yani nanorobotların varolabileceğini belirtti ve bu teknolojinin etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Bunun yanında toplumu hem nanoteknolojinin potansiyel yararları hem de riskleri konusunda eğitmeye  alışan California merkezli kar amacı gütmeyen bir kuruluş olan Foresight Enstitüsünü kurmuştur. Ayrıca "Keşif Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır (Keiper, 2003).

Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan önemli bir buluş ise 1981 yılında IBM'in Zürih araştırma laboratuvarında  alışan Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından icat edilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu'dur (scanning tunneling microscope- STM).

STM, geleneksel mikroskoplarla veya g cl  elektron mikroskoplarıyla görüntülenemeyecek kadar küçük nesnelerin yüzeyinin  c boyutlu yapısını gösteren yüksek  oz n rl k gücüne sahip, radyasyona, özel merceklere, özel ışığa veya elektron kaynağına ihtiyaç duymayan g cl  bir mikroskoptur. Atomik  l ekli metal yüzey görüntüleri elde etmek için hem endüstriyel hem de temel araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Binnig ve Rohrer, bu buluş için 1986'da Nobel Fizik  d l ne layık görüldü (Filippino ve Sutherland, 2013). Bu büyük buluştan sonra 1986 yılında Gerd Binnig, Calvin Quate ve Christoph Gerber ilk atomik kuvvet mikroskobunu (atomic force microscope- AFM) geliştirmişlerdir.



Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer, Taramalı Tünelleme Mikroskopunu icat ettiler. (<http://www.nobelprize.org> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Go-ogle görsellerinden alınmıştır.)

İlk ticari AFM 1989'da piyasaya sürülmüştür. Günümüzde de AFM, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda en gelişmiş araçlardan biridir ve telekomünikasyon, biyolojik, kimyasal, otomotiv, havacılık ve enerji endüstrilerini etkileyen çok çeşitli teknolojilerdeki işleme ve malzeme problemlerini çözmek için kullanılmaktadır. AFM sadece atomik çözünürlükte yüzeyi görüntülemekle kalmaz aynı zamanda nano-newton ölçeğinde sonsuz küçük kuvvetleri ölçmektedir (Flippino ve Sutherland, 2013).

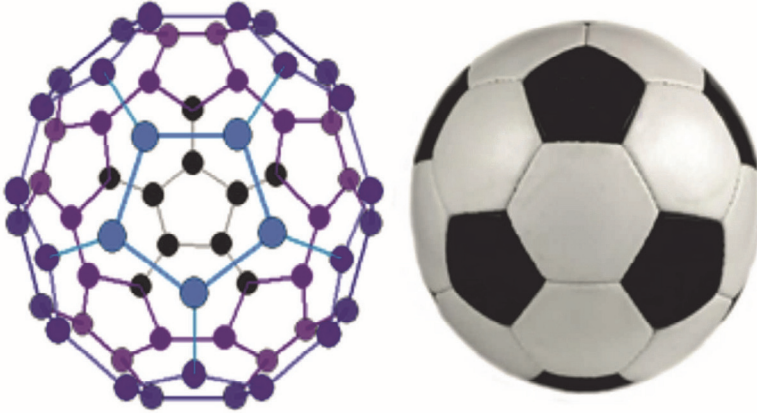


Gerd Binnig, Calvin Quate ve Christoph Gerber, Atomik Kuvvet Mikroskopunu icat ettiler.

(<http://www.kavliprize.org> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

1985 yılında Richard E. Smalley, Harold W. Kroto ve Robert F. Curl, elmas ve grafitin sonra en sert karbon elementinin, 60 karbon atomundan (C_{60}) oluşan yeni bir formunu keşfettiler. Aslında C_{60} üzerine ilk makale, 1970 yılında Toyohashi Üniversitesi'nden Eiji Osawa tarafından yayınlanmıştır. Osawa makalesin-

de karbonun top şeklinde kafes bir yapısı olabileceğini öne sürmüştür. Fakat yayın Japonca olduğu için dünya çapında tanınmamıştır. Diğer yandan Smalley, Kroto ve Curl'ün 1985 yılında Nature dergisinde yayınlanan çalışmaları, bilim dünyasında büyük ilgi gördü ve bu çalışmayla 1996 Nobel Kimya Ödülü'nü kazandı (Erkoç, 2012).

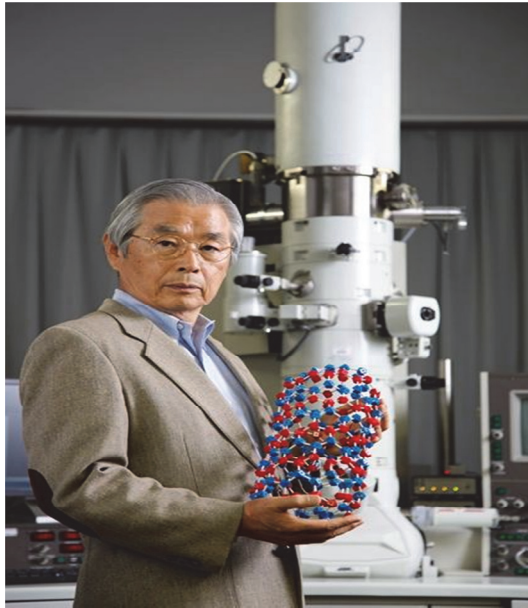


C₆₀ molekülünün futbol topu ve Jeodezik Kubbe ile benzerliği

(a-<http://www.gcsescience.com/a38-buckminsterfullerene.htm> sayfasında, b- Wikipedia açık erişiminde yayınlanan bu fotoğraflar Google görsellerin-den alınmıştır.)

Ünlü bir mimar olan Buckminster Fuller'ın Jeodezik kubbe tasarımına çok benzerliği nedeniyle Karbon elementinin bu yeni formu olan altmış karbon atomundan oluşan karbon molekülleri "Buckminsterfullerene" ismiyle anıldı. Futbol topuna benzeyen "Buckyballs" olarak da bilinen bu yapılar 1 nanometre büyüklüğünde, çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahip olup özellikle ilaç salımında ve nanoteknoloji uygulamalarında

kullanılmaktadır (Flippino ve Sutherland, 2013). Bu keşfin ardından 1991 yılında Japon NEC firması, araştırmacılarından Sumio Iijimanın karbon nanotüplerini bulunduğunu duyurdu. Karbon nanotüpler, C_{60} molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahipti ve çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6 da 1 i kadardı (Baalousha, How, Valsami-Jones ve Lead, 2014). Karbon nanotüpleri, benzersiz elektriksel özellikleri ve nanometre ölçeğinde olağanüstü ince yapıları nedeniyle, transistör ve yakıt hücrelerinde, büyük TV ekranlarında, ultra-duyarlı sensörlerde sıklıkla kullanılmaktadır (Erkoç, 2012).



Sumio Iijima, karbon nanotüplerini ilk bulan kişi

([http:// www.meijo-u.ac.jp/english/news/detail.html?id=xhFEUY](http://www.meijo-u.ac.jp/english/news/detail.html?id=xhFEUY) sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

21. yüzyılın başlamasıyla tıp, biyoteknoloji, bilgisayar teknolojisi, havacılık, enerji kullanımı, uzay çalışmaları, malzeme ve imalat sektörü gibi alanlarda nanoteknolojinin kullanımında çok önemli ilerlemeler kaydedildi. Amerika Birleşik Devletlerinde 1999 yılında nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programı olan Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (National Nanotechnology Initiative) başlatılmıştır. 2001 yılında Avrupa Birliği Çerçeve Programına, Nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dahil etti. Asya ülkeleri içinde nanoteknolojiye yatırım yapan ülkelerin başında Japonya gelmektedir.

Japonya dünyada ABD'den sonra nanoteknoloji alanında en fazla Ar-Ge çalışmalarını destekleyen ikinci ülke konumundadır. Asya ülkeleri içinde Japonya'yı takip eden ülkeler arasında Çin ve Kore öne çıkmaktadır. Çin'de yürütülen çalışmaların birçoğu yarı iletken üretme teknikleri ve nano teknoloji tabanlı elektronik cihazlar üzerine yoğunlaşırken; Kore, mikro elektronik uygulamalar ve mikro elektromekanik sistemler (MEMS) üzerine araştırmalar yürütmektedir (Roco, 2011). Özellikle boya-kaplama, teknik tekstil, kimyevi maddeler, otomotiv, inşaat sektörü, malzeme ve polimer kompozit gibi sektörlerdeki çalışmalara destek vererek 20. yüzyılın ortalarında başlayan nanoteknoloji devriminde yer almak isteyen Türkiye'de bu alanda yapılan araştırmalara yatırımını artırmıştır (Körözlü, 2016). Gelecekte nanoteknoloji, yeni bileşenlerin keşfedilmesinde ve mevcut teknolojilerin geliştirilmesinde büyük rol oynayacağı gibi, bu teknolojinin bilimdeki vazgeçilmez yerini çok uzun yıllar muhafaza edeceği de kaçınılmaz bir gerçek olarak kabul edilebilir.

Özet

Tarihte geçmişi çok eskiye dayanan nanoteknoloji ürünlerine günümüzde sıklıkla rastlanmakla birlikte, bu ürünlerin temel taşı olan nanoparçacıklar ancak 19. yüzyılın ortalarında araştırılmaya başlanmıştır. Nanoteknolojinin gelişmesinde en büyük adımı, Michael Faraday 1857 yılında küçük altın nanotanecekler içeren sulu kolloidal karışımlar hazırlayarak ve bu karışımların optik ve elektriksel özelliklerini inceleyerek atmıştır. Nanoparçacıkların boyutlarını ise ilk defa 1925 yılında Richard Zsigmondy ölçmüş ve nanometre kavramını ilk defa kullanmıştır. Nano ölçekte özel ölçme ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesiyle atom ve molekül büyüklüklerinde imalat yapılabileceğinin mümkün olabileceğini ve bu sayede birçok yeni keşiflerin olabileceğini söyleyen Richard Feynman (1959) nanoteknolojinin babası kabul edilir. Nanoteknoloji terimini ilk kullanan bilim insanı Norio Taniguchi'dir (1974). Taniguchi, nanoteknolojinin başlıca bir atom veya bir molekül tarafından malzemelerin işlenme, ayrılma, birleştirilme ve deformasyon süreçlerinden oluştuğunu ifade etmiştir. Nanoteknoloji kelimesinin popüler olmasını sağlayan bir diğer önemli isim ise Eric Drexler'dir. Drexler yaptığı yayınlarla toplumu hem nanoteknolojinin potansiyel yararları hem de riskleri konusunda eğitmeye çalışmıştır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan önemli buluşlardan biri Gerd Binnig and Heinrich Rohrer (1981) tarafından icat edilen Taramalı Tünelleme Mikroskobu; bir diğeri ise Gerd Binnig, Calvin Quate ve Christoph Gerber (1986) tarafından geliştirilen atomik kuvvet mikroskobudur. Çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya

sahip 1 nanometre büyüklüğünde 60 karbon atomundan (C₆₀) oluşan karbon atomunun yeni formu Richard E. Smalley, Harold W. Kroto ve Robert F. Curl tarafından 1985 yılında keşfedilmiştir. C₆₀ özellikle ilaç salımında ve nanoteknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. C₆₀ molekülünün esnetilmiş bir şekli olan benzer şekilde önemli özelliklere sahip karbon nanotüpleri ise Sumio Iijima tarafından 1991 yılında keşfedilmiştir. Karbon nanotüpleri, elektriksel özellikleri ve ince yapıları nedeniyle, transistor ve yakıt hücrelerinde, büyük TV ekranlarında, ultra-duyarlı sensörlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Nanoteknolojide kaydedilen bu hızlı gelişmeler, gelecekte düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanıklılık güçleri ile daha hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacak; bu hafif maddelerle üretilen malzemeler ise hali hazırdaki birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikler getirecektir.

Kaynakça

Atwater, H.A. (2007). The Promise of Plasmonics. Scientific American, 296(4), 56-63.

Baalousha, M., How, W., Valsami-Jones, E. ve Lead, J.R. (2014). Overview of Environmental Nanoscience. In Lead, J.R., Valsami-Jones, E. (Eds.), Nanoscience and the Environment. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

Erkoç, Ş. (2012) Nanobilim ve Nanoteknoloji, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş., Çankaya-Ankara.

Filipponi, L. ve Sutherland, D. (2012). Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities. European Union, Luxemburg, 2012. doi:10.2777/76945.

Erişim: https://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/nano-hands-on-activities_en.pdf

Hulla, J.E., Sahu, S.C. ve Hayes, A.W. (2015). Nanotechnology: History and Future. Human Experimental Toxicology, 34(12), 1318-1321.

Keiper, A. (2003). The Nanotechnology Revolution. A Journal of Technology and Society, 1(2), 17-34.

Körözlü, N. (2016). Bilim ve teknolojinin geleceği nanoteknoloji. Ayrıntı Dergisi, 4(39), 27-30.

Reibold, M., Paufler, P., Levin, A. A., Kochmann, W., Pätzke, N. ve Meyer, D. C. (2006). Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. Nature, 444,(7117), p. 286. doi:10.1038/444286a

Roco, M.C. (2011). The Long View of Nanotechnology Development: The National Nanotechnology Initiative at 10 Years. Journal of Nanoparticle Research, 13, 427-445.

Taniguchi, N. (1974) On the Basic Concept of Nanotechnology. Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, 18-23.

Tolochko, N.K. (2009). History of Nanotechnology. In: Kharkin, V., Bai, C., Awadelkarim, O.O, Kapitsa, S. (Eds.), Nanoscience and Nanotechnology. UNESCO, Oxford, UK, EOLSS, Encyclopedia for Life Support Systems.

1.3 NANOTEKNOLOJİNİN GELİŞİMİ

Dr. Zeha Yakar
zyakar@pau.edu.tr
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

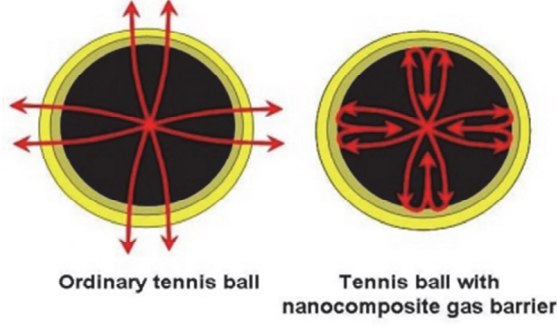
Giriş

21. yüzyılın kilit teknolojisi olan Nanoteknoloji, hastalıkları tespit etme ve tedavi etmede, çevreyi izleme ve korumada, enerjiyi üretme ve depolamada, mahsul üretimini iyileştirme ve gıda kalitesini artırmada ve kompleks yapılar inşa etmede devrim yaratan en yeni uygulamaları sunmaktadır. Bu bölümde hayatımızın içinde kendine önemli bir yer edinen nanoteknolojinin uygulama alanlarının günümüzde gelmiş olduğu son noktalardan bahsedilecektir.

1.3.1 Malzeme ve İmalatta Nanoteknoloji

Günümüzde nanoteknolojiyle daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif ve daha küçük cihazlar geliştirilebilmektedir. Geliştirilen bu ürünler daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak üretimde kendini göstermektedir (Ramsden, 2011; Lines, 2008).

Metal, seramik, polimer ya da kompozit sistemlerin fonksiyonelliğinde büyük bir gelişim sağlayan boyutları 1-100 nm arasındaki nanoparçacıklar, nano boyutlu malzemelerin olduğu kadar nanoteknolojinin de temelini oluşturmaktadır. Nanomalzemeler, günlük yaşamda yer alan birçok ürünün geliştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Su geçirmez nanofiberlerden yapılan kayak malzemeleri ve kil polimer nanokompozitler kullanılarak yapılan tenis topları bu ürünlere verilebilecek güzel örneklerden bazılarıdır. Nanoteknoloji ile geliştirilen bu ürünler klasik ürünlere nispeten daha sağlam, daha uzun ömürlü ve daha hafif olmaktadır.



Nanoteknoloji ile üretilen tenis toplarının yapısı.

(<http://nano--tech.blogspot.com.tr/p/leisure.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Artırılmış yüzey alanı ve kuantum etkileri, nanoparçacık takviyeli malzemeleri diğer malzemelerden ayıran en önemli iki özelliktir. 30 nm boyutundaki parçacık için yüzeyindeki atom oranı % 5 iken, 10 nm için bu oran % 20'ye çıkmaktadır. Bu nedenle nanoparçacıklar, büyük parçacıklara göre daha yüksek yüzey/hacim oranına sahiptirler. Bu durum nanoparçacıkların, büyük parçalara nazaran reaktiflik, direnç, sertlik ve elektriksel özellik bakımından daha duyarlı olmasını sağlamaktadır. Ayrıca nanoölçekte maddelerin boyutları azaldıkça kuantum etkileri, maddenin optik, elektrik ve manyetik özelliklerini etkileyerek değiştirebilmektedir.

Nanoparçacıkların bu özelliklerinin ortaya çıkarılmasıyla son zamanlarda imalat ve malzeme alanında nanoparçacıkların kullanılması ile ilgili çok büyük gelişmeler yaşanmıştır. Nanoparçacıklar özellikle kaplama, yüzeyler ve fonksiyonel özellikli yapılar için çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Kendi kendini temizleyen yüzeyler ve camlar bunun en iyi örnekleridir. Yüksek aktivasyona sahip titanyum dioksit ile kaplanmış bu malzemeler, su tutmayan ve anti bakteriyel özelliklere sahiptirler. Dokunmaya duyarlı, oda sıcaklığında hızlı ve tekrar tekrar kendini iyileştirebilen nikel nanoparçacık takviyeli polimer kompozitlerle imal edilmiş ilk sentetik materyalde bir diğer örnektir. Bu sentetik materyal, kesildikten sonra kesik parçaların hafifçe birleştirilmesiyle yaklaşık 30 dakika içerisinde eski haline dönebilmektedir. Bu ilerleme sayesinde kendilerini onaran akıllı protezlerin üretiminin gerçekleştirilmesi beklenmektedir (Servick, 2012).



Nanoteknoloji ile üretilmiş kendini onarabilen sentetik materyal.

(<http://news.stanford.edu/news/2012/november/healing-plastic-skin-111112.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

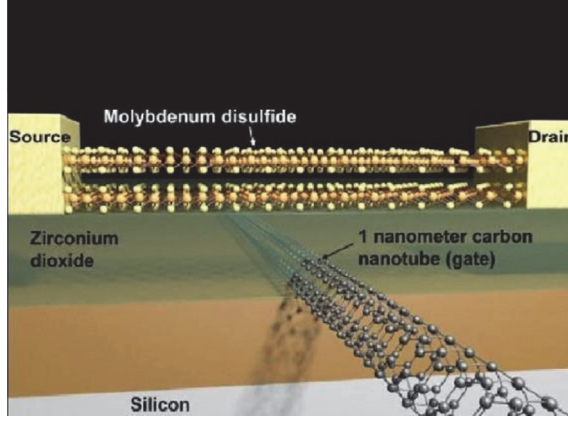
Nanoparçacıklar kullanarak kumaşların üzerine uygulanan kaplamalarla, su geçirmez, kendi kendini temizleyen, güneş ışınlarını engelleyen veya antistatik özelliklere sahip kıyafetler üretilebilmektedir. Ayrıca nanoparçacıkların havalandırma filtreleri veya çamaşır makinelerinde kullanımı ile çamaşırların bakterilerden korunumu da sağlanmaktadır.

1.3.2 Elektronik ve Bilişim Teknolojilerinde Nanoteknoloji

Hedefi ekonomik ve yüksek performansa sahip malzemeler ve cihazlar üretmek olan Nanoteknoloji uygulamaları, bilişim teknolojileri ve elektronik alanlarında kaydedilen büyük ilerlemelere önemli katkı sağlamıştır ve sağlamaya devam etmektedir. Nanoteknoloji sayesinde daha büyük ve daha fazla miktarda bilgiyi yönetebilen ve depolayabilen daha hızlı, daha küçük ve daha taşınabilir sistemler geliştirilmiştir. Buna en güzel örnek bilgisayar teknolojisinin gelişiminde önemli bir role sahip olan tüm modern bilgisayarları etkinleştiren temel anahtarlar yani transistörlerdir. Transistörler bir gerilim ya da akım kaynağı ile başka bir gerilim ya da akım kaynağını kontrol etmeye yarayan elektronik devre elemanıdır. Transistörler bilgisayarlar, akıllı telefonlar ve televizyonlar gibi her gün kullandığımız bütün elektronik cihazların temelini oluşturmaktadır.

Yüzyılın başında tipik transistör boyutu 130 ile 250 nanometre arasında iken, 2016 yılında Lawrence Berkeley Ulusal Laboratuvarı'ndaki bir çalışma ekibi "karbon nanotüpler" ve "molybdenum disulfide (MoS₂)" kullanarak 1 nanometre

boyutunda bir transistör yapmayı başarmıştır. Bu transistör şimdiye kadar yapılmış en küçük transistördür (Desai vd., 2016).



Silisyumun alternatifleri olan karbon nanotüpleri ve molibden disülfid (MoS_2) kullanılarak dünyanın en küçük transistörü yapıldı.

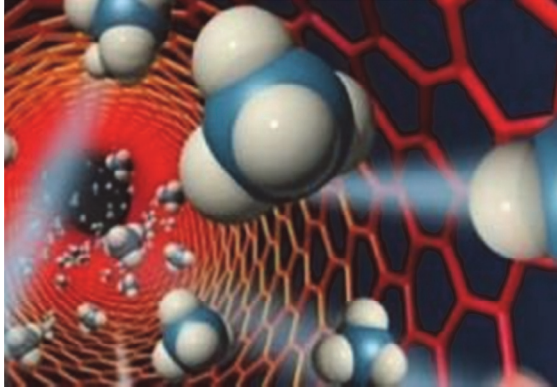
(<http://www.techtimes.com/articles/181282/20161007/worlds-smallest-transistor-built-using-carbon-nanotubes-and-engine-lubricant.htm> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Son dönemde bilim ve Teknoloji alanında adından sıkça söz ettiren Karbondan yapılmış milimetrenin milyonda biri kalınlığında olan karbon nanotüplerinin elektriksel özellikleri, silisyum gibi yarıiletkenlere göre çok farklı ve yerine göre avantajlı olabilmektedir. Dünyanın en büyük bilişim teknolojisi şirketi olan IBM de bu materyalin potansiyelinin farkında olup karbon nanotüpleri “silisyum ötesi geleceğin temeli” olarak tanımlamıştır. Nano boyuttaki transistörlerde, milyonlarca elektron yerine tek bir elektronun hareketi ile bilgi işleme gerçekleştirilebilir. Bunun sonucunda da enerjiden büyük oranda tasarruf etmek mümkündür. Buna ek olarak küçük olduğu için milyarlarca transistör bir santimetre kareye sığdırılabilir. Böylece bilgisayarlar daha hızlı çalıştırılabilir ve verimi daha fazla artırılabilir. Kısaca daha küçük, daha hızlı ve daha iyi transistörler, bilgisayarların tüm belleğinin tek bir minik çipte (yonga) saklanabileceği anlamına gelmektedir. Nanoölçekte elektronik devre elemanlarının üretilmesiyle nanoteknoloji ürünü bilgisayarların günümüz teknolojisi ile üretilen bilgisayarlara nazaran boyut olarak daha küçük ancak hız ve kapasite olarak daha büyük olması ve daha az enerji harcaması beklenmektedir.

1.3.3 Nanoteknolojinin Tıpta uygulamaları

Nanoteknolojinin tıptaki uygulamaları olarak bilinen nanotıp alanında, hastalıkları teşhis etmek, izlemek, tedavi etmek ve önlemek gibi çeşitli amaçlar için nano ölçekli materyaller ve nano elektronik biyosensörler kullanılmaktadır. Günümüzde diyabet, kanser, Parkinson ve Alzheimer gibi birçok hastalık insan sağlığı için tehlike oluştururken, doğru tedavinin yapılabilmesi için öncelikle doğru tanının konması büyük önem arz etmektedir. Tanının doğru konması ve tedavinin zamanında yapılabilmesinde ise nanoteknolojiyle üretilmiş nanoölçek seviyesindeki nanosensörlerin ve nanoparçacıkların rolü büyüktür.

Nanoteknolojinin tıp alanında en önemli uygulamalarından biri ilaç salınımidir ve bu uygulamalar üzerine günümüzde pek çok araştırma yapılmaktadır. Nanoparçacıklara yüklenmiş ilaçların hastanın vücuduna enjekte edilmesiyle, bu nanoparçacıklar sayesinde kanser hücreleri gibi hastalıklı hücrelerin belirlenmesi mümkün hale gelmektedir. Nanoparçacıklar taşıdıkları ilaçları hasta hücrelere ulaştırırlar ve sağlam hücrelere zarar vermeden bu hasta hücrelerin vücutta yok olmasını sağlarlar. Bu uygulamaya günümüzde verilebilecek en güzel örnek Kanser tedavisinde kullanılan nanoparçacıklara yüklenmiş Kemoterapi ilaçlarıdır.



İlaç salımı nanoteknolojinin tıp alanında en önemli uygulamalarından biridir. (<http://www.inovatifkimyadergisi.com/tag/nano-ilaclar> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Nanoteknolojinin tıptaki önemli uygulamalarından bir diğeri insan vücudunda bulunan tümörlerin teşhisinde ve tedavisinde Kuantum noktalardan (quantum

dots) faydalanılmasıdır. Bu teknik henüz gelişme aşamasında olmakla birlikte kanser tedavisinde umut verici bir yaklaşımdır.

Günümüzde manyetik özelliklere sahip demir oksit nanoparçacıkları ile tümörlü dokuların yeri tespit edilerek kanser teşhisi yapılabilmektedir. İlk olarak vücutta aranan tümöre karşı geliştirilen ve demir oksit nanoparçacıklarla işaretlenen özel antikolar vücuda verilir. Eğer aranan tümör vücutta bulunuyorsa, işaretlenmiş antikolar tümör yüzeyinde bulunan antijenlere yapışır. Tümörlü dokuda toplanan antikolarda bulunan demir oksit parçacıklarının gönderdiği manyetik sinyaller sayesinde bu tümörler MRI cihazı tarafından algılanır. Bu sayede vücuttaki çok küçük bir tümör dokusu bile tespit edilebilir (Nikalje, 2015).

Ayrıca son zamanlarda yeni nanoteknoloji araçlarının ortaya çıkması ve polimerik ilaç verilmesi konusunda daha fazla bilgi kazanılmasıyla nano aşı alanı da hızla gelişmektedir. Bir grup bilim insanı tarafından geliştirilen nano aşular, bağışıklık sisteminin tanıyabildiği tümör proteinlerini içeren sentetik polimer nanoparçacıklardan oluşmaktadır ve kişinin kanserle kendi kendine mücadele etmesine yardım etmektedir (Luo vd., 2017).



Gelecekte birçok hastalığın tedavisinde kullanılacak nanoparçacık aşular
(<https://id-ea.org/researchers-explore-new-class-of-synthetic-vaccines/> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Bir diğer uygulama ise nanomadde olan Buckyballs fullereni, alerjik reaksiyonlar sırasında meydana gelen iltihaplanmayı azaltmada ve bu reaksiyonlar sırasında meydana gelen serbest radikallerin tutulumunda kullanılmaktadır. Ayrıca kızıl ötesi ışınlarla ısınan kanser hücrelerinin vücutta sağlam hücrelere zarar vermeden yok edilmesinde nanokabuklar (nanoshells) kullanılmaktadır. Travma hastalarında suyu emme özelliğine sahip alüminyumsilikat nanoparçacıklarının

kullanımı çok faydalıdır. Çünkü bu özellikleri sayesinde alüminyum silikat nanoparçacıklar, kanın daha çabuk pıhtılaşmasına neden olurlar ve kanamayı azaltırlar. Nanoteknoloji ayrıca mikropları öldürmek amacıyla da kullanılabilir. Gümüş nanoparçacıklar sayesinde yaralar mikroplardan temizlenir. Bazı nanoparçacıklar enfeksiyonları iyileştirmek amacıyla kullanılır. Bunlara, içinde nitrik oksit gazı yerleştirilmiş nanoparçacıklar bulunan yara kremleri örnek olarak verilebilir. Bu kremler yara üzerine uygulandığında bu nanoparçacıklar bünyelerindeki nitrik oksit gazını serbest bırakarak bakterilerin ölmesini sağlarlar (Adnan, 2010).

1.3.4 Enerji, Çevre ve Nanoteknoloji

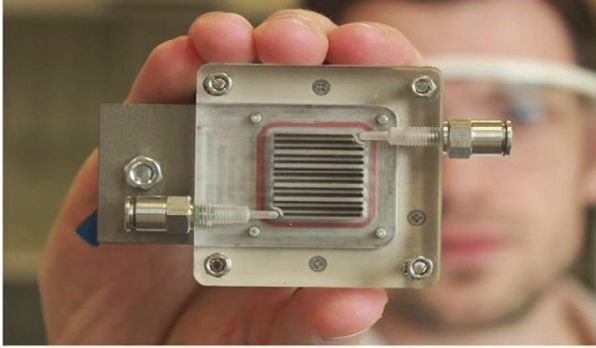
Nanoteknolojinin, enerjinin verimli kullanılmasında, depolanmasında ve üretilmesinde uygulama alanları olduğu gibi çevresel kirleticilerin tespit edilmesinde ve temizlenmesinde de uygulamaları vardır. Temiz içme suyu sağlamak, havanın kalitesini artırmak, yeni enerji kaynakları geliştirmek ve aynı zamanda tehlikeli ve toksik maddeleri yaşadığımız çevreden uzaklaştırmak gibi uygulamaları bulunan nanoteknolojinin sürdürülebilir bir çevre yaratılmasına yardımcı olacağı aşikardır.



Nanoteknoloji uygulamaları sürdürülebilir bir çevre yaratılmasında etkili olacaktır. (<http://nanoday.com/single/1013/benefits-of-nanotechnology-applications-in-different-fields> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Günümüzde günden güne artan enerji-yakıt tüketimi sonucu mevcut doğal kaynaklar hızla tükenmektedir. Bunun sonucu olarak da son yıllarda alternatif enerji kaynakları arayışı artmış ve gelişmiş ülkelerde özellikle alternatif enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmalar için önemli maddi destek ayrılmıştır. Bu çalış-

malar içerisinde en önemlisi, Hidrojen enerjisi üzerine yapılan çalışmalardır. Bu çalışmalardan biri bilim insanları tarafından yapılan havayı temizlerken, hidrojen yakıtı üreten ve gücünü ışıktan alan jeneratördür. Cihazın katalizöründe bulunan nanoparçacıklar sayesinde kirli hava temizlenirken hidrojen gazı üretilmektedir (Verbruggen vd., 2017).



Havayı temizlerken, hidrojen yakıtı üreten ve gücünü ışıktan alan jeneratör.

<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=ar-poluido-usado-produzir-combustivel-limpo&id=010115170515#.WbEYzNSLQsY> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Üretilen bu hidrojen gazının depolanarak yakıt olarak kullanılması mümkün olup, hidrojenli otobüsler buna en güzel örnektir. Bununla birlikte bu enerjinin kullanımının yaygınlaşması için öncelikle hidrojenin yüksek yoğunlukta ve güvenli bir şekilde depolanması gerekmektedir. Fakat hidrojenin yüksek yoğunlukta depolanabilmesi birçok açıdan zor ve yüksek maliyetli bir iştir. Günümüzde bilim insanları geçiş elementleri (Pt, Pd, Ti, V, vb ile işlevsel hale getirilen karbon nanotüplere ve moleküllere çok yüksek kapasitede hidrojen depolanabileceğini göstermişlerdir (Bayındır, 2007). Bu buluş sayesinde hidrojen enerjisiyle çalışan otomobillerin kullanımının yaygınlaşması mümkün olabilecek ve bunun sonucunda da çevre dostu yakıt tüketimi gerçekleşecektir. Böylece temiz hava ve alternatif enerji ihtiyacına çözüm bulunması mümkün olacaktır.

Enerji alanında bir diğer önemli gelişme de pillerin ömürleri üzerine yapılan çalışmalarda yaşanmıştır. Bilim insanları pillerin ömürlerini artırmak amacıyla pillerin yapısında insan saçından binlerce kat daha ince ve çok iletken olan nanoteller kullanmışlardır. Bu teller büyük bir yüzey alanı yaratarak daha fazla depolama alanı sağlamakta ve bu sayede daha fazla elektron transferi gerçekleşmektedir. Fakat yapılan çalışmalar sonucunda bu tellerin çok kırılğan olduğu defa-

larca şarj edilemediği ortaya çıkarılmıştır. Bir grup araştırmacı bu problemi ortadan kaldırmak için nanotelleri, mangandioksit ve pleksiglas-jel elektrot birleşimi içinde kaplamışlardır. Bu karışımın güvenilir ve hasara karşı dayanıklı olduğu 200.000'den fazla döngüde test edilerek ortaya çıkarılmıştır. Yapılan testler sonucunda üretilen pilde kapasite kaybı ve kullanılan nanotellerde kırılma gerçekleşmemiştir (Thai, Chandran, Dutta, Li ve Penner, 2016). Böylece bu önemli çalışma sayesinde ticari pillerin ömürleri büyük ölçüde artması beklenilmektedir. Yapılacak gelişmeler ile akıllı telefonların, bilgisayarların, arabaların ve pille çalışan diğer araçların pillerini değiştirmeye ileride gerek kalmayabilir.



Nanoteknoloji uygulamalarıyla içme suyunun kalitesini artırmak mümkün.

(<https://www.cnbc.com/2015/11/12/light-work-getting-clean-water-with-nanotech.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Nanoteknolojinin bir diğer önemli uygulaması da su arıtma proseslerindeki uygulamalarıdır. Su arıtımı uygulamasında nano membranlar, karbon nanotüpleri, nano killer ve alumina fiberler gibi nano malzemelerden faydalanılmaktadır. Bu malzemeler ucuz, taşınabilir ve kolayca temizlenen sistemlerdir. Nanofiltreler sudaki çökeltileri, kimyasal atıkları, yüklü parçacıkları, bakterileri ve virüs gibi diğer patojenleri temizleyebilir. Ayrıca arsenik gibi zehirli eser elementleri ve yağ gibi viskoz sıvı kirliliklerini de temizleyebilir (OECD, 2004).

1.3.5 Tekstil ve Nanoteknoloji

Günümüzde tekstil sanayinde kullanılan malzemelere nanometre boyutlarında farklı özellikler kazandırılması çok önemli gelişmelere yol açmaktadır ve açmaya da devam edeceği beklenilmektedir. Nanoteknolojinin en yaygın uygulaması leke ve kırışıklık önleyici ürünler ile sıvı dökülmelerine karşı dayanıklı ürünlerdir. Bilim insanları, kiri ve diğer organik malzemeleri yok etmek için güneş ışınları ile tepkimeye giren titanyum dioksit nanotabaka parçacıklarını geliştirmişler

ve bu tabakayı pamuk üzerine kaplayarak kumaşın temiz kalmasını sağlamışlardır. Tekstil ürünlerinin mekanik dirençlerini artırmak, iletkenlik ve antistatik davranışlar gibi fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla kil, metal oksit karbon siyahı gibi nanoparçacıklar, grafit nanofiberler ve karbon nanotüpler kullanılmaktadır. Nanoölçekli dolgu malzemeleri içerisinde en çok kullanılan malzemeler yüksek kimyasal dirence ve elektrik iletkenliğine sahip karbon nanofiberler ve karbon siyahı nanoparçacıklardır. Karbon nanofiberler kompozit fiberlerin gerilme direncini, karbon siyahı nanoparçacıkları ise aşınma direnci ve dayanıklılığı artırmaktadır. Diğer yandan elektrik, ısı, kimyasal direnç ve morötesi ışınları engelleme özelliklerine sahip kil nanoparçacıkları ile güçlendirilmiş kompozit fiberler ise alev geciktirici, anti-morötesi ve aşınmaya karşı direnç özellikleri göstermektedir (OECD, 2004).

Son yıllarda tekstil sektöründeki önemli gelişmelerden biri kendi kendini ışıkla temizleyen kumaşlardır. Bir grup bilim insanı bakır ve gümüş bazlı nanoparçacıklarla kapladıkları tekstil ürününün, güneş ışığı ya da herhangi bir ışığa bir müddet maruz kalması sonucu kendi kendini temizlediğini tespit etmişlerdir (Anderson vd., 2016).



Güneşten elektrik elde ederek depolayabilecek ve tekstil olarak dokunabilecek ince, esnek ve hafif filamentler geliştirildi.

(<http://www.nanowerk.com/nanotechnology-news/newsid=45064.php> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Tekstil alanında bir diğer önemli gelişme ise bilim adamları tarafından geliştirilen güneşten elektrik elde ederek depolayabilecek ve tekstil olarak dokunabilecek bakır şeritlerden ince, esnek ve hafif filamentlerdir. Nanoteknolojiyle geliştirilen bu filamentlerin bir tarafında güneş pili diğer tarafında ise enerji depolayan tabakalar bulunmaktadır. Gelecekte bu iplikçiklerle dokunan kumaşlardan yapı-

lan elbiseler sayesinde cep telefonlarımız şarj edilebilecektir. Belki de üzerimizdeki elbiseler sayesinde kalp atışlarımızı, vücut ısıımızı ve kan şekerimizi düzenli olarak kontrol etme şansımız olacaktır (Li vd., 2016).



Nanoteknolojiyle üretilen üniformalar askere kolaylık sağlayacaktır.

(<http://www.fibre2fashion.com/industry-article/3046/military-uniform?page=6> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Tekstil sektöründeki bu gelişmelerin savunma sanayine de olumlu yansımaları olmaktadır ve olmaya devam edecektir. Özellikle nanoteknolojiyle geliştirilen ve geliştirilmeye devam eden akıllı üniformalar ve akıllı malzemelerin üstün koruma kabiliyetlerinin yanında geleneksel malzemelere göre çok daha sağlam, uzun ömürlü, hafif ve dayanıklı olması askeri alanda kullanımı artıracaktır. Gelecekte üniformalar, kumaşların içine entegre edilen esnek ve yıkanabilen nanosensörler sayesinde enerji üretebilme, vücut sıcaklığını algılayıp askere uyarı vererek gerektiğinde gerekli müdahalenin yapılmasına olanak sağlama, kimyasal ve biyolojik ajanları tespit edebilme gibi yeni boyutlar kazanacaktır. Ayrıca her mevsimde giyilebilen, dayanıklı, hafif ve uzun ömürlü kıyafet, bot vb. teçhizat kullanımının yaygınlaşması mali anlamda da ülke ekonomilerine katkı sağlayacaktır (Bayındır, 2007).

1.3.6 Gıda Sanayi ve Nanoteknoloji

Nanoteknolojinin gıda sektöründeki uygulamaları oldukça yenidir. Nanoteknolojiyi kullanma yeteneği, gıda şirketlerine daha ucuz, daha güvenli, daha dayanıklı ve besin değeri daha yüksek ürünler tasarlamalarına ve bu ürünleri üretmelerine imkan tanıyacağı yakın zamanda beklenilmektedir. Ayrıca gıda şirketleri bu gıdaların hazırlanışı ve üretiminde daha az su ve kimyasal madde kullanacağı öngörülmektedir. Bir gıda şirketi tüketiciyi uyaran nanosensörleri gıda ambalajının içine yerleştirmiştir. Ambalajın içindeki gıda kontamine olduğunda ya da bozulmaya başladığında nanosensörde renk değişikliği meydana gelmektedir ve bu durum tüketiciyi uarmaktadır. Ayrıca bilim insanları gıdada bulunan patojen ve toksinleri tespit eden taşınabilir bir nanosensör geliştirmiştir. Bu sayede çiftlik, mezbaha, ulaşım, işlem ya da paketleme sürecinde gıdanın kontrolünü sağlamak yani kısaca gıda güvenliğini artırmak mümkün olabilecektir.



Nanoteknoloji ile üretilen ambalajlar gıda israfını azaltacaktır.

(http://m.meatpoultry.com/articles/news_home/Business/2017/06/Nanotechnology_offers_benefits.aspx?ID={4D25222A-B878-4896-8BD4-79828A445D81} sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Bazı gıda şirketleri tarafından kil nanoparçacıkları içeren plastikler üretilmiştir. Plastiklerin içinde bulunan bu nanoparçacıklar oksijen, karbondioksit ve nem geçişini önleyerek gıdaların ve etlerin bozulmadan taze olarak kalmasını sağlamaktadır (Mongillo, 2007). Bunun yanında bilim insanları çürümeyi ve bakteri oluşumunu engelleyerek besinlerin daha iyi korunmasını sağlayacak kil nanotüpleri geliştirmiştir. Normalde ambalajlardaki geçirgenlik nedeniyle, su buharı ve oksijen dolaşıma girerek besinin etrafında etilen birikimine neden olabilmekte ve

bu nedenle gıdaların bozulması ve çürümesini hızlandırmaktadır. Bilim insanları tarafından geliştirilen içinde boş kil nanotüpler bulunan polietilen filmler en yaygın plastik bileşiklerdir. Bu polietilen filmlerin içinde bulunan nanotüplerin su buharı ve oksijen girişini engelleyerek besinin çevresinde etilen gazının oluşmasını önledikleri belirlenmiştir ve gıdaların daha uzun süre korunduğu tespit edilmiştir (Lavars, 2017).



Vücut ihtiyaçlarına yanıt verebilecek işlevsel gıdalar üzerine nanoteknolojinin uygulamaları mevcuttur.

(<https://www.linkedin.com/pulse/nanotechnology-food-satisha-naraharimurthy> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Bu uygulamalara ek olarak nanoteknolojinin, vücut ihtiyaçlarına yanıt verebilecek ve besleyici maddeleri vücuda etkili bir şekilde ulaştırabilecek işlevsel gıdaların gelişimi üzerinde de etkili uygulamaları mevcuttur. Bilim insanları günümüzde vücut içinde hareketsiz kalıp ihtiyaç duyulması halinde harekete geçen, içine nanokapsüller yerleştirilen isteğe bağlı gıdaları üretmeye çalışmaktadırlar. Gıda işleme sürecindeki diğer bir gelişme de besleyici maddelerin emilim oranını arttıran nanoparçacıklardır (Mongillo, 2007). Gıda alanında nanoteknolojinin bu uygulamalarına her geçen gün bir yenisi eklenmektedir.

Özet

21. yüzyılın en önemli teknolojik gelişimi olan nanoteknolojinin uygulamaları kimya, fizik, biyoloji gibi bilim alanlarından başlayıp sağlık, mühendislik, gıda ve elektronik uygulamalarına kadar pek çok farklı alanda karşımıza çıkmaktadır. Nanoteknoloji geliştirmekte olan bir teknoloji olup uygulamaları günden güne artmaktadır. Nanoölçekteki malzemeler daha hafif, daha sağlam, programlanabilir malzemelerdir ve imalatta daha az malzeme kullanımı, üretim safhasında daha az enerji gereksinimi gerektirmektedir. Bu uygulamalara verilebilecek en güzel örneklerden biri nano ölçekte elektronik devre elemanlarının üretilmesidir. Nano ölçekteki devre elemanları daha az enerji ile üretilirler ve bu devre elemanlarının kullanıldığı bilgisayarlar daha küçük, hız ve kapasite bakımından daha büyük olacaklardır. Nanoteknoloji uygulamaları sürdürülebilir çevreye de katkı sağlayacaktır. Hidrojen enerjisiyle çalışan otomobiller daha az yakıt harcayacağı için çevreyi daha az kirletecek ve böylece çevre dostu yakıt tüketimi gerçekleşecektir. Ayrıca sudaki çökeltileri, kimyasal atıkları, yüklü parçacıkları, bakterileri ve virüs gibi diğer patojenleri temizleyebilen nano filtreler sayesinde temiz su eldesi de mümkün olabilecektir. Nanoteknolojiyle üretilen ambalajlar sayesinde gıda israfının önlenmesi de mümkün olabilecektir. Nanoteknolojinin önemli uygulamalarından bir diğeri ise leke tutmayan, buruşmayan, sıvı dökülmelerine karşı dayanıklı ve kendi kendini ışıkla temizleyen kumaşlardır. Günümüzde nanoteknolojinin tıp alanındaki uygulamalarıyla da sıklıkla karşılaşılmaktadır. Hastalıkları teşhis etmek, izlemek, tedavi etmek ve önlemek gibi çeşitli amaçlar için nano ölçekli malzemeler ve nano elektronik biyosensörler kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin hayatımızı kolaylaştıran bütün bu uygulamalarına her gün bir yenisi daha eklenmektedir ve eklenmeye de devam edecektir.

Kaynakça

- Adnan, A. (2010). Application of Nanotechnology in Medicine. Biotech Articles, <https://www.biotecharticles.com/Nanotechnology-Article/Application-of-Nanotechnology-in-Medicine-216.html>
- Anderson, S.R., Mohammadtaheri, M., Kumar, D., O'Mullane, A.P., Field, M.F., Ramanathan, R. ve Bansal, V. (2016). Robust Nanostructured Silver and Copper Fabrics with Localized Surface Plasmon Resonance Property for Effective Visible Light Induced Reductive Catalysis. *Advanced Materials Interfaces*, 3(6), 1-39. DOI: 10.1002/admi.201500632
- Bayındır, M. (2007). Nanoteknoloji Hayatımızda. *Bilim ve Ütopya*, 152, 12-18.
- Li, C., Islam, Md.M., Moore, J., Sleppy, J., Morrison, C., Konstantinov, K., Dou, S.X., Renduchintala, C. ve Thomas, J. (2016). Wearable energy-smart ribbons for synchronous energy harvest and storage. *Nature Communications*, 7: 13319. DOI: 10.1038/ncomms13319
- Desai, S.B., Madhvapathy, S.R., Sachid, A.B., Llinas, J.P., Wang, Q., Ahn, G.H., Pitner, G., Kim, M.J., Bokor, J., Hu, C., Wong, H.S.P ve Javey, A. (2016). MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths. *Science*, 354 (6308), 99-102 DOI:10.1126/science.aah4698
- Lavars, N. (2017, August 22). Clay-nanotube film keeps foods fresher for longer. <http://newatlas.com/clay-nanotube-film-food/51003/>
- Lines M.G. (2008). Nanomaterials for Practical Functional Uses, *Journal of Alloys and Compounds*, 449, 242-245.
- Luo, M., Wang, H., Wang, Z., Cai, H., Lu, Z., Li, Y., Du, M., Huang, G., Wang, C., Chen, X., Porembka, M.R., Lea, J., Frankel, A.E., Fu, Y.X., Chen, Z.J. ve Gao, J. (2017). A STING-Activating Nanovaccine for Cancer Immunotherapy, *Nature Nanotechnology*, 12, 648–654 (2017) DOI:10.1038/nnano.2017.52
- Mongillo, J. F. *Nanotechnology 101*. Westport: Greenwood Publishing Group; 2007.
- Thai, M.L, Chandran, G.T., Dutta, R.K., Li, X. Penner. R.M. (2016). 100k Cycles and Beyond: Extraordinary Cycle Stability for MnO₂Nanowires Imparted by a Gel Electrolyte. *ACS Energy Letters*, 1(1), 57-63 DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00029

Nikalje, A.P. (2015). Nanotechnology and its Applications in Medicine, Medicinal Chemistry, 5(2), 81-89. DOI: 10.4172/2161-0444.1000247

OECD, (2004). Nanotechnology: Emerging safety issues? ENV/JM (2004)32, quoted in Small Sizes That Matter: Opportunities and Risks of Nanotechnologies. Allianz Report in co-operation with the OECD International Futures Programme. <http://www.oecd.org/dataoecd/32/1/44108334.pdf>

Ramsden J. (2011). Nanotechnology: An introduction, (ISBN: 978-0-08-096447-8) Elsevier, 2011.

Verbruggen, S.W., Van Hal, M., Bosserez, T., Rongé, J., Hauchecorne, B., Martens, J.A. ve Lenaerts, S. (2017). Inside Back Cover: Harvesting Hydrogen Gas from Air Pollutants with an Unbiased Gas Phase Photoelectrochemical Cell (ChemSusChem 7/2017). ChemSusChem, 10 (7): 1640.DOI: 1002/cssc.201700485

Servick, K. (2012, November 11). Stanford's touch-sensitive plastic skin heals itself. <http://news.stanford.edu/news/2012/november/healing-plastic-skin-111112.html>

1.4 NANOMETROLOJİ

Meltem BALABAN
mltm.blbn@gmail.com
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Metroloji, yani ölçüm bilim, Uluslararası Ağırlıklar ve Ölçüler Bürosu (Bureau International des Poids et Mesures-BIPM) tarafından “bilimin ve teknolojinin herhangi bir alanında, herhangi bir belirsizlik seviyesinde hem deneysel hem de teorik belirlemeleri içeren ölçüm bilimidir” olarak tanımlanmaktadır.¹

Nanometroloji ise metroloji biliminin bir parçasıdır ve nano ölçekteki ölçümlerle ilgilidir. Uluslararası Standartlaştırma Organizasyonunun (ISO nano ölçek² tanımını şöyledir:

“Yaklaşık 1 nm ile 100 nm” arasında değişen büyüklük” ve nanometre(nm), nano ölçekteki birim uzunluktur.

Nano ölçek, nanoteknolojinin faaliyet gösterdiği büyüklük ölçeğidir. Nano ölçekte büyüklük sadece teknoloji sınırlarının sade bir tanımlaması için değildir. Malzemelerin nano ölçekteki özelliklerini değiştirmek için de önemlidir. Örneğin nano ölçekte fizik kuralları değişir; metaller daha sert hale gelir, seramikler daha yumuşak olur, kimyasal direnç artar, ağırlık azalır, yeni elektriksel özellikler ve özgün biyolojik özellikler ortaya çıkar.

Nanometroloji, yukarıdaki metroloji tanımını dikkate alındığında aslında nano ölçek seviyesindeki ölçüm “bilimdir”. Nano ölçek alanındaki ölçüm de hem deneysel hem de teorik çalışmalara dayanır. Metrenin milyarda biri (nanometre) ya da daha küçük yapılar olan atom ve molekül seviyesinde madde çalışmaları yürütmek nanometroloji gerektirmektedir.

Tablo 1.4.1’de Uluslararası Birimler Sistemi-International System of Units (SI) temelli nicelikler ve bunlara karşılık gelen ölçüm birimleri verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metroloji, Nanometroloji, Nano Ölçek, BIPM (Bureau International des Poids et Mesures), SI (International System of Units).

Tablo 1.4.1 SI temelli nicelikler ve bunlara karşılık gelen ölçüm birimleri

| Temel Nicelik | SI Ölçüm Biriminin İsmi ve Sembolü |
|-----------------------|------------------------------------|
| Uzunluk | Metre (m) |
| Kütle | Kilogram (kg) |
| Zaman, Süre | Saniye (s) |
| Elektrik akımı | Amper (A) |
| Termodinamik Sıcaklık | Kelvin (K) |
| Madde miktarı | Mol (mol) |
| Aydınlatma Şiddeti | Candela (cd) |

10'un üstleri olan SI ön ekleri Tablo 1.4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 1.4.2 10'un üstleri olan SI ön ekleri

| Faktör | İsim | Sembol | Faktör | İsim | Sembol |
|------------------|-------|--------|-------------------|-------|--------|
| 10 ¹ | deka | da | 10 ⁻¹ | desi | d |
| 10 ² | hekto | h | 10 ⁻² | santi | c |
| 10 ³ | kilo | k | 10 ⁻³ | mili | m |
| 10 ⁶ | mega | M | 10 ⁻⁶ | mikro | μ |
| 10 ⁹ | giga | G | 10 ⁻⁹ | nano | n |
| 10 ¹² | tera | T | 10 ⁻¹² | piko | p |
| 10 ¹⁵ | peta | P | 10 ⁻¹⁵ | femto | f |
| 10 ¹⁸ | ekza | E | 10 ⁻¹⁸ | atto | a |
| 10 ²¹ | zetta | Z | 10 ⁻²¹ | zepto | z |
| 10 ²⁴ | yotta | Y | 10 ⁻²⁴ | yokto | y |

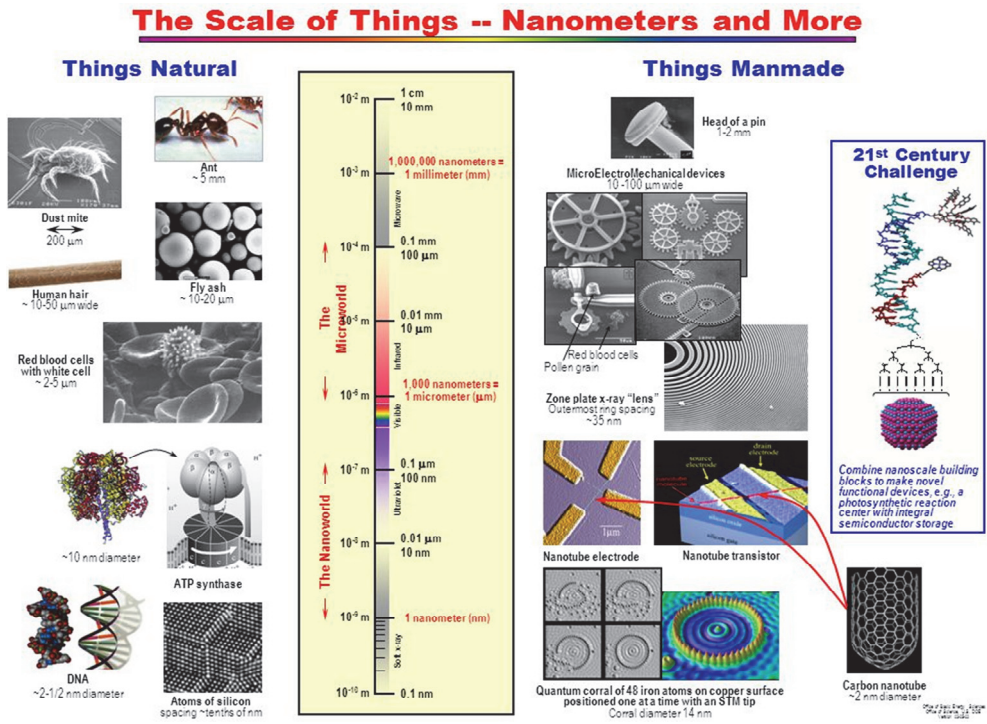
1.4.1 NANOMETRE (nm)

Nano ön eki, Yunanca'da cüce anlamına gelen nanos sözcüğünden gelir. Bu kitabın diğer bölümlerinde de ifade edildiği üzere, nano ölçekteki birim uzunluk olan nanometre (nm), 10⁻⁹ metreye (m) denktir. "Nano" ön eki Uluslararası Birimler Sisteminde milyarda bir veya 10⁻⁹ demektir (SI, Fransızca: Le Système International d'Unités ifadesinden kısaltılmıştır). "Nano" ön eki milyarda bir anlamına geldiği için bir nanometre de bir metrenin milyarda biridir.

1 nanometre = 10⁻⁹ metre(m)

Yan yana dizilmiş 3 atomun uzunluğu yaklaşık 1 nm'dir. Bir insanın saç teli yaklaşık 80.000 nm genişliğindedir, bir kırmızı kan hücresi yaklaşık olarak 7.000 nm genişliğinde, bir DNA molekülü 2-2,5 nm ve bir su molekülü de 0,24 nm büyüklüğündedir. Bir atomun çapı 0,1-0,5 nm'dir. Görünür ışığın dalga boyu 400-700 nm'dir. Grafenin tek katmanlık (bir atom) kalınlığı 0,345 nm'dir. Hidrojen atomu yaklaşık 0,1 nm büyüklüğündedir. Bir virüs 100 nm büyüklüğünde olabilir.

Şekil 1.4.1'de bazı doğal ve insan yapımı şeylerin nanometre cinsinden büyük- lük ölçümleri ile mikro ve nano büyüklükteki maddelere göre bağlı büyüklükleri gösterilmiştir.



Şekil 1.4.1 Nesnelerin Ölçüleri – Nanometre ve Ötesi

(Kaynak: Bilim Departmanı, ABD Enerji Bakanlığı)

1.4.2 NANOGRAM (ng)

Nanogram, nano ölçekteki kütle birimidir. 10^{-9} gram'a (g) denktir.

$$1 \text{ nanogram (ng)} = 10^{-9} \text{ gram(g)}$$

1 ng element içerisindeki atom sayısı şöyle hesaplanabilir.

$$\left(\frac{6,022 \times 10^{23}}{\text{Molar Kütle}} \right) \times 10^{-9}$$

Yukarıdaki formülde yer alan $6,022 \times 10^{23}$ Avogadro sayısıdır. Tablo 1.4.3'te bazı elementlerin 1 ng'ındaki atom sayısı gösterilmiştir.

Tablo 1.4.3 Bazı elementlerin 1 ng'ındaki atom sayısı

| Element | Molar Kütle (g/mol) | 1 ng'daki Atom Sayısı |
|----------|------------------------|------------------------|
| Hidrojen | 1,0079 | 597.479.908.721.103,00 |
| Helyum | 4,0026 | 150.452.206.066.057,00 |
| Karbon | 12,0107 | 50.138.626.391.467,60 |
| Oksijen | 15,9994 | 37.638.911.459.179,70 |
| Kalsiyum | 40,0780 | 15.025.699.885.223,80 |
| Demir | 55,8500 | 10.782.452.999.104,70 |
| Bakır | 63,5460 | 9.476.599.628.615,49 |
| Gümüş | 107,8700 | 5.582.645.777.324,56 |
| Altın | 196,9700 | 3.057.318.373.356,35 |
| Kurşun | 207,1900 | 2.906.510.931.994,79 |
| Cıva | 200,5900 | 3.002.143.676.155,34 |

Tablodan da görülebileceği üzere 1 ng element kadar son derece küçük bir miktarın içerisinde bile trilyonlarca atom bulunmaktadır.

Nano ölçekteki ölçümlerde kullanılan bazı görüntüleme cihazları aşağıda listelenmiştir.

- Tarayıcı Elektron Mikroskopları (SEM),
- Geçirimli Elektron Mikroskopları (TEM),
- Alan İyon Mikroskopları (FIM),
- Tarama Tünelleme Mikroskopları (STM),
- Atomik Kuvvet Mikroskopları (AFM).

Bu cihazların hepsi nano ölçekte görüntüleme için kullanılmaktadır; bu sayede nanometrik ölçümler alınabilmektedir.

1.4.3 GÜNCEL NANO ÖLÇEKTE ÖLÇÜM ÇALIŞMALARI

İNCE FİMLERDE ÖLÇÜMLER

Bir ince film, kalınlık olarak nanometrenin kesirlerinden (mono katman) birkaç mikrometreye kadar değişen materyal katmanıdır. Materyallerin ince film olarak kontrollü sentezi (birikme olarak ifade edilen bir işlem) pek çok uygulamanın temel adımlarındadır. Bu film ve kaplamaların nitelendirilmesi, nanometrolojinin çok çeşitli ölçüm sorunu ve görevi içeren önemli bir dalıdır. İnce filmlerle yapılan örnek uygulamalar:

- yarı iletkenler ve yalıtkanlar,
- optik bileşenler,
- aşınmaya dayanıklı kaplamalar
- güneş pilleridir.

Bu alandaki tipik nano ölçekte ölçüm gereklilikleri aşağıda listelenmiştir:

- İnce filmin kalınlığı ve yoğunluğu
- İnce filmin dış yüzeyinin morfolojisi
- Çok katmanlı filmler için her bir alt katmanın kalınlığı, pürüzlülüğü ve yoğunluğu
- Her bir katmanın kimyasal bileşimleri
- Her katmanın tek biçimliliği
- Substratın yüzey kalitesi ve malzemesi
- Filmin işlevsel özellikleri (ör, adhezyon kuvveti, sertlik, sürtünme katsayısı, aşınma dayanımı).

Nano ölçekteki kalınlık ölçümleri için evrensel bir teknik bulunmamaktadır. Her ölçüm görevi, soruna göre ayarlanmış en uygun ölçüm yöntemini bulmak ve seçmek için özel bir analiz gerektirir.

YAPISAL YÜZEYDE ÖLÇÜMLER

Yapısal yüzey özelliklerine sahip örnekler, en küçük özellik ölçüsü, kritik büyüklüğü 100 nm'den az ise nanometroloji alanı dahilinde sınıflandırılırlar. Bugünlerde bu tip yapılar, aşağıda verildiği gibi pek çok endüstriyel cihazın ve uygulamanın parçasıdır:

- Yarı iletkenler ve entegre devreler
- Mikro elektromekanik sistemler
- Biyomedikal cihazlar
- Optik cihazlar

Bu alanda ölçülen tipik parametreler yükseklik, genişlik, aralık (periyodik yapılarda) ve çaptır (örn. parçacıkların).

Bu bölümde ilgilenilen ölçüm nicelikleri boyutsaldır. Yapıların ya da özelliklerinin büyüklükleri, yapılar belirli bir limitten daha küçük olduğunda değişse dahi, tüm sistemin fiziksel davranışını belirler.

GELİŞTİRİLMİŞ/TASARLANMIŞ NANOPARÇACIKLARDA ÖLÇÜMLER

Nanoparçacıklar, 100 nm veya daha küçük bir boyutu bulunan çok küçük parçacıklardır. Pek çok geleneksel malzeme, nano parçacıklardan üretildiğinde değişir. Bu genellikle daha büyük parçacıklarla karşılaştırıldığında nano parçacıkların ağırlık başına daha büyük yüzey alanına sahip olmaları ve bu yüzden de bazı diğer moleküllere karşı daha reaktif olmalarından kaynaklanır.

Nanoparçacıklar; katalizör davranışı, kuvvet artırımı, gelişmiş termal ve elektriksel iletkenlik ve konak moleküllerin kontrollü salımı gibi özel işlevleri uygulamak için şekil, büyüklük ve yüzey özellikleri açısından tasarlanıp geliştirilirler. Bu gelişmeler biyotıp, nanoenerjili malzemeler ve fonksiyonel nanobileşenlerde yepyeni uygulama alanları açmıştır.

Nanoparçacıkların ölçülmesi, nanometrolojinin çok önemli bir çalışma alanıdır. Parçacıkların ne kadar büyük olduğunu ölçebilmek gereklidir. Eşdeğer çap, parçacığı gerçekten ölçerken alınan yanıtla aynı yanıtı (saçılan ışık yoğunluğundaki dalgalanma, sedimentasyon zamanı) verecek mükemmel bir küresel parçacığın çapıdır ancak gerçek parçacıklar küresel değilse ölçülen eşdeğer çap son derece yanıltıcı olabilir. Belirli bir substratın içindeki parçacık sayısını saymak ve eşdeğer çap kullanmak, geliştirilen nano parçacıklar için ortalama büyüklük değerlerini bulmak anlamında tipik bir ölçüm yaklaşımıdır.

NANOBİYOTEKNOLOJİDE ÖLÇÜMLER

Nano ölçek, proteinlerin işlevlerini kazanmak için belirli şekiller edindiği ölçektir; ayrıca DNA molekülleri ile virüslerin genişliğini ve hücre duvarlarını oluşturan membranın kalınlığını ölçen ölçektir. Sonuç olarak nanoteknoloji ve biyoteknoloji alanları son derece ilişkilidir. Nanobiyoteknolojideki bazı uygulamalar

- kanser hücrelerini öldürmekte kullanılan manyetik nanoparçacıklar,
- implantlar gibi malzemelerde biyolojik yanıt geliştirmek için nano ölçekte yapılan yüzey değişiklikleri ve kaplamalar,
- nano ölçekli yapının ve kimyasal bileşimin, ilacın hedefine verimli şekilde ulaştırılması için geliştirildiği farmasötikler,
- taze gıdaların raf ömrünü uzatan daha iyi gıda ambalajları ve depolama malzemeleridir.

Metroloji alanı fiziksel ölçümlere (örn. kütle, zaman, uzunluk) odaklanmıştır. Dikkate değer sorunlardan biri de madde miktarı ile ilgilenen biyoloji ve tıp alanlarındaki ölçümlerdir. In-vitro tanılama için manyetik biyosensörlere bağlanan nano parçacıkların miktarı buna örnek gösterilebilir. Başka bir örnek ise tıbbi implanlatın tribolojik unsurları (sürtünme, yağlama ve aşınma) konusunda önemli bir rol oynayan nanometre ölçeğindeki yüzey pürüzlülüğüdür. Manyetik biyosensörler nanobiyoteknolojisi; kaplamalar, ince filmler, yapısal yüzeyler ve parçacıklar ile ilgilenir, dolayısıyla da önceki bölümlerde boyutsal analiz yöntemlerine ilişkin verilen örnekler, nanobiyoteknoloji için de geçerlidir.

BAZI ULUSAL METROLOJİ KURUM/KURULUŞLARI

Avrupa Metroloji Enstitüleri Birliği (European Association of Metrology Institutes-EURAMET) üyesi kuruluşlar aşağıdaki Tablo 1.4.4'de listelenmiştir.

Tablo 1.4.4 EURAMET üyesi metroloji kurum/kuruluşları

| Ülke: | Organizasyon |
|-----------------------------|---|
| Almanya | Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) |
| Amerika Birleşik Devletleri | National Institute of Standards and Technology (NIST) |
| Arnavutluk | General Directorate of Metrology (DPM) |
| Avustralya | National Measurement Institute(NMIA) |
| Avusturya | Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen (BEV) |
| Belçika | Quality and Safety Department, Ministry of Economic Affairs (SMD) |
| Bona Hersek | Institute of Metrology of Bosnia and Herzegovina (IMBIH) |
| Bulgaristan | Bulgarian Institute for Metrology (BIM) |
| Hırvatistan | Croatian Metrology Institute (HMI) |
| Çekoslovakya | Czech Metrology Institute/Ceský metrologický institut (CMI) |
| Çin | National Institute of Metrology of the People's Republic of China (NIM) |
| Danimarka | Danish Fundamental Metrology Ltd (DFM) |
| Estonya | Central Office of Metrology (AS METROSERT) |
| Finlandiya | Mittateknikan Keskus, Centre for Metrology and Accreditation (MIKES) |
| Fransa | Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) |
| Hindistan | Indian Institute of Legal Metrology |
| Hollanda | VSL Dutch Metrology Institute (VSL) |
| İngiltere(Birleşik Krallık) | National Physical Laboratory (NPL) |
| İspanya | Centro Español de Metrología (CEM) |
| İsveç | RISE Research Institutes of Sweden AB (RISE) |
| İsviçre | Federal Institute of Metrology (METAS) |
| İrlanda | NSAI National Metrology Laboratory (NSAI NML) |
| İtalya | National Institute of Metrological Research (INRIM) |

| | |
|------------|--|
| Japonya | National Metrology Institute of Japan(NMIJ) |
| Karadağ | Bureau of Metrology (BMM) |
| Letonya | Latvian Metrology Bureau (LATMB) |
| Litvanya | Centre for Physical Sciences and Technology: Metrology Department (FTMC) |
| Lüksemburg | Bureau luxembourgeois de métrologie (ILNAS) |
| Macaristan | Government Office of the Capital City Budapest (BKFH) |
| Malta | Malta Competition and Consumer Affairs Authority - Standards and Metrology Institute (MCCAA-SMI) |
| Makedonya | Bureau of Metrology, Ministry of Economy (BOM) |
| Mısır | National Institute of Standards (NIS) of Egypt |
| Norveç | Norwegian Metrology Service, Justervesenet (JV) |
| Polonya | Central Office of Measures (GUM) |
| Portekiz | Instituto Português da Qualidade (IPQ) |
| Romanya | National Institute of Metrology (INM) |
| Sırbistan | Directorate of Measures and Precious Metals (DMDM) |
| Slovakya | Slovak Institute of Metrology/Slovenský Metrologický Ústav (SMU) |
| Slovenya | Metrology Institute of the Republic of Slovenia (MIRS) |
| Tayvan | National Measurement Laboratory(NMI) |
| Türkiye | National Metrology Institute/TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü (UME) |
| Yunanistan | Hellenic Institute of Metrology (EIM) |

1.4.4 NANOMETROLOJİDE KARŞILAŞILAN ZORLUKLAR

Nano ölçekli boyutsal metrolojinin ölçüm hata payı 1nm'nin altında olmalıdır. Günümüzde nano seviyede ölçümlerde en sık rastlanan zorluklar:

- Çözünürlüğü 1 nm'nin altındaki sensörlerin kalibrasyonu (örn. ışın ve elektron demeti ölçümlerinde),
- Karakterizasyon/niteliklendirme laboratuvarlarında rastlanan kontaminasyon/kirlenme sorunu,
- Büyük miktarlardaki karbon nanotüpler gibi nanomalzemelerin ölçülmesi,
- Nano ölçekte görüntüleme cihazları için numune hazırlama (yüksek vakumlu ortamın sağlanması gerekmektedir.).

1.4.5 NANOMETROLOJİDE GELİŞİME AÇIK ALANLAR

Günümüzde nanometroloji alanındaki bazı gelişime açık alanlar aşağıdaki paragraflarda açıklanmıştır. Belirtilen alanlardaki zorlukların üstesinden, nano ölçekte gerçekleşen olayları iyi anlayıp bunlar üzerine deneme çalışmaları yürüterek gelinebilir:

- Nano ölçekte ölçüm için yeni yöntemlerin geliştirilmesi/iyileştirilmesi
- Nano ölçekte ölçüm için yeni cihazların geliştirilmesi/iyileştirilmesi
- Nanomalzemelerde ve nano ürünlerde güvenilir nano ölçekte ölçüm sonuçlarını garanti eden bir altyapının kurulması/sürdürülmesi (Bu alan, çok büyük ölçüde yukarıdaki ilk iki alanın uygun teorik, deneysel ve uygulanabilir şekilde yerleştirilmesine bağlıdır. Bu zorluğun üstesinden gelebilmek için global işbirliği ile yapılan nanoteknoloji araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) çalışmaları desteklenmeli, takip edilmeli ve sürdürülebilir şekilde desteklenmelidir.)
- Yeni referans malzemelerin ve standartların yerleştirilmesi
- Yeni benzersiz nano ölçekteki özelliklerin belirlenmesi/ölçülmesi

- Mikro ölçekli teknolojilerin nano ölçeğe taşınması/aktarılması ile ilgili çalışmalar
- Nano ölçekli boyutsal metrolojideki belirsizlikler ile ilişkili çalışmalar

Özet

Nanometroloji, metroloji biliminin nano ölçekteki ölçümlerle ilgilenen parçasıdır. Nanometre (nm) nano ölçekteki birim uzunluktur ve nanometroloji 1 nm ile 100 nm arasında değişen büyüklükteki ölçümlerle ilgilidir. Nano ölçekte malzemelerin özellikleri değişir. Örneğin, metaller daha sert hale gelir, seramikler daha yumuşak olur, kimyasal direnç artar, ağırlık azalır, yeni elektriksel özellikler ve özgün biyolojik özellikler ortaya çıkar. Metrenin milyarda biri(10^{-9}) ya da daha küçük yapılar olan atom ve molekül seviyesinde madde çalışmaları yürütmek için nanometroloji gerekir. Nano ölçeklendirme çalışmaları yaklaşık 20 yıl önce başlamıştır. Nano üretimde süreç denetiminin sağlıklı yapılabilmesi için nano ölçümlerin doğru, hassas ve güvenilir olması gerekir.

Nanometroloji tıbbi ürün ve ilaçlar, elektronik, otomotiv ve ormancılık sektörlerinde çok büyük öneme sahiptir. Daha fazla sektör nano ölçekte çalışmalar yapmaya başladıkça nanometroloji de beklenmedik alanlarda önem kazanacaktır.

Unutmayalım:

“Ölçülemeyen bir nesneyi üretmek mümkün değildir.”

Kaynakça

1. Bureau International des Poids et Mesures(BIPM)-International Bureau of Weights and Measures web bağlantısı, <https://www.bipm.org>
2. National Institute of Standards and Technology (NIST) web bağlantısı, <https://www.nist.gov/>
3. ISO/TS 27687:2008, Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects –nanoparticle, nanofibre and nanoplate, 2008.
4. IEEE Nanotechnology Council (NTC) web bağlantısı, <http://sites.ieee.org/nanotech/>
5. Fritz Allhoff, Patrick Lin, and Daniel Moore, What is Nanotechnology and Why Does it Matter:From Science to Ethics (Malden, MA:Wiley-Blackwell, 2010), pp. 153-169.
6. Bhat, J. S. A. (2003).Heralding a new future-nanotechnology?Current Science, 85(2), 147-154
7. Introductory Guide to Nanometrology, Co-Nanomet, Coordination of Nanometrology in Europe, Edited by Poul-Erik Hansen, Gert Roebben
8. European Nanometrology 2020, Co-Nanomet, Coordination of Nanometrology in Europe
9. Vassilios Constantoudis, Kostas Poullos, Manolis Chatzigeorgiou, George Papavieros, Computational nanometrology of nanostructures: the challenge of spatial complexity, Conference Paper, 18th International Congress of Metrology, January 2017
10. <http://www.sme.org> web bağlantısı

1.5 NANOTEKNOLOJİNİN ETKİSİ

Dr. Gratiela Dana BOCA

bocagratiela@yahoo.com

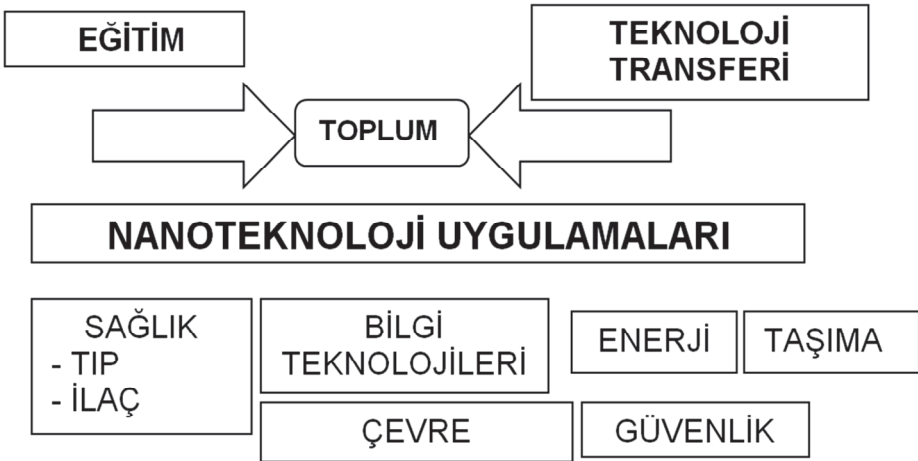
UNIVERSITATEA TEHNICA DIN CLUJ-NAPOCA

Giriş

Nanoteknoloji, çok küçük ölçekteki mühendislik uygulamalarıdır. Sağlık ve tıp, bilgi ve iletişim teknolojileri, enerji ve çevre gibi pek çok alanda kullanılabilir. Nanoteknolojiler, pek çok uygulama alanında devrim yaratabilecek “gelişmekte olan teknolojiler” olarak değerlendirilmektedir. Nanoteknolojilerin, gerçekleştirilecek uygulamalar veya araçlar anlamında toplumumuz üzerinde devrim niteliğinde etkileri olabilir. Nanoteknoloji iş sektörlerine de etki etmektedir; yeni ve gelişmiş ürün ve süreçler sağlayacak, şirketler için inovasyonun önünü açarak yeni bir küresel pazara yeni nesil ürünlerle girmelerine imkan tanıyacaktır.

1.5.1 Nanoteknolojinin Etkisi

Nanoteknolojinin etkisine özet niteliğinde bir giriş yapmak için aşağıdaki şemada (Şekil 1.5.1) nanoteknolojinin ve uygulama alanlarının kompleksliği sunulmuştur.



Şekil 1.5.1. Nanoteknoloji etkisi

Nano Etki, insan sistemlerindeki ve çevresel sistemlerdeki nanomalzemelere ilişkin bilgilerin yayılmasında önemli bir rol oynama amacı taşır. Dört ana alana odaklanır:

1. İnsan nanotoksikolojisi - hücresel seviyede organizma seviyesinde nanomalzemeler ve biyolojik sistemler arasındaki etkileşimler (nano-biyo etkileşimler), hastalıkların gelişim mekanizmaları, in vitro ve in vivo toksisite tarama stratejileri
2. Nano-eko toksikoloji - nano-biyo etkileşimler ve organizma ile ekosistem sağlığı üzerindeki etkileri
3. Maruz kalma - ürünlerin ve uygulamaların yaşam döngüsü boyunca nanomalzemelerin salınımı, nanomalzemelerin çeşitli ortamlardaki akıbeti ve davranışı, çevresel ve biyolojik ortamdaki nanomalzemelerin miktar tayini ve karakterizasyonuna yönelik analitik yöntemlerin geliştirilmesi ve uygulanması
4. Risk ve yaşam döngüsü değerlendirmesi - insani ve çevresel risk değerlendirmesi, yaşam döngüsü değerlendirme yöntemlerinin geliştirilmesi, yaşam döngüsü perspektiflerinin kullanılması.

Ayrıntılı verilerin eksikliği, henüz çok yeni bir alan olması ve nanomalzemelerin olası yeni davranışları sebebiyle nanomalzemelerin teşkil ettiği riskler tam olarak anlaşılmaş değildir. Ancak bunlar gelişmekte olan önemli kontaminant maddelerdir; dolayısıyla sağlığı korumak ve teknolojinin uzun vadeli sürdürülebilirliğini sağlamak için bu risklerin anlaşılması, ölçülmesi ve azaltılması gereklidir.

Nanoteknoloji, gelecekte hayatlarımıza her gün olumlu etkiler sağlayabilir. Nanoteknolojinin etkisi, kendi yaşamlarımızdan ekonomik sektörlere kadar farklı alanlarla tanımlanabilir. Faydalar ve uygulamalar Tablo 1.5.1'de verilmiştir.

Tablo 1.5.1. Nanoteknoloji Uygulamaları

| | Uygulamalar ve Kullanım Alanları | Faydalar |
|-----------------------|---|--|
| Gelişmiş Üretim | daha hızlı elektronik ürünler, yeni malzeme geliştirme | kontrollü üretim süreçleri, düşük maliyetli ve ekonomik yüksek üretim çıkışı. |
| Atmosfer ve Uzay | veri işleme için nanokompozitler, gelişmiş sensörler ve daha hızlı elektronik ürünler | CO ₂ salınımının azaltılması, daha hafif malzemeler, daha düşük yakıt tüketimine geçiş, maliyet tasarrufu, malzemelerde gelişmiş işlevsellik, risklerin minimize edilmesi, esneklik ve yeni sistemler |
| Tarım | kontaminasyonu gidermek için nanoparçacıkları, nem sensörleri, patojenlerin saptanması | daha yüksek mahsul verimi, böcek ilacı kullanımının azaltılması ve gelişmiş su yönetimi |
| Otomotiv | yağlayıcı / hidrolik katkı maddeleri, katalitik konvertörlerde nanoparçacık kullanımı, yakıt hücreleri, hidrojen depolama | CO ₂ salınımının azaltılması, hafif malzemeler, daha düşük yakıt tüketimine geçiş |
| Kimyasal Endüstrileri | yakıt hücreleri, katalizör olarak nanoparçacıkların kullanılması | atıkların ve CO ₂ salınımının azaltılması |
| İnşaat | termal yalıtım, enerji depolama cihazları | daha az enerji ihtiyacı, CO ₂ salınımının azaltılması |
| Kozmetik | temiz güneş kremleri, güzellik bakım ürünleri, farmasötik kozmetik ürünleri, farmasötik besin maddeleri | UV koruması, ilaçlı cilt ürünlerinde gelişmiş ilaç salımı |

| | | |
|----------------------------|--|---|
| Yaratıcı Endüstriler | değişim etkileri, gelişmiş ekran sistemleri | biyolojik tabanlı ürün geliştirme |
| Elektronik | iletken nanomalzemelerle gelişmiş ekran teknolojileri, kuantum bilgisayarlar, veri depolama, basılabilir ve esnek elektronikler, veri depolama için manyetik nanoparçacıklar | daha hızlı, daha küçük ve gelişmiş avuç içi cihazlar |
| Çevre | Hava ve su filtrasyonu, atık ve su arıtma, tehlikeli malzemelerin bertarafı, bina içi çevresel sistemler, iyileştirme | CO2 salınımının azaltılması ve temizlik |
| Gıda ve içecek ambalajları | gelişmiş bariyer özellikleri ve ısı dayanımı, anti-mikrobiyal ve mantar önleyici ambalajlama, akıllı algılama, biyobozunur ambalajlama | takip, kalite izleme ve taklit koruma, ürün hakkında gelişmiş bilgi ve çevreye duyarlı üretim |
| Sağlık hizmetleri | nanoparçacıklarla ilaç salımı, nanogümüş yara kaplamaları, floresan biyolojik etiketler | daha iyi hasta bakımı ve biyolojik süreçlerin anlaşılması |
| Düşük Karbon Teknolojileri | enerji depolama cihazları | CO ₂ üretimini azaltacak çevreye duyarlı ürünler |
| Malzemeler | kirlilik önleyici kaplamalar, nanotüp polimerler, baskı elektronikler | daha güçlü ve hafif malzemeler, fonksiyon kazandırılmış malzemeler |
| Güvenlik | Kişisel koruyucu ekipmanlar, daha güçlü malzemeler | çalışan izleme, gelişmiş görüntüleme daha iyi test süreçleri, yeni karakterizasyon yöntemleri |

| | | |
|---------|---|---|
| Tekstil | kirlenmeye karşı dayanıklı kumaşlar, kendi kendini temizleyebilen ve anti-bakteriyel kaplamalar, koruma ve algılama, sağlık hizmetleri, güneş pilleri, sensörler ve kendi kendini temizleme özelliklerine sahip yeni giyilebilir tekstil ürünleri | hastane giysileri, acil durum kıyafetleri ve kişisel koruyucu ekipmanlar, isteğe bağlı moda |
|---------|---|---|

Kaynak: <http://workshop-nano.wikispaces.com/Nano> adresinden uyarlanmıştır

1.5.2 Nanoteknolojiler Gelecekte Hayatlarımızı Nasıl Değiştirebilir?

Nanoteknolojiler daha küçük, daha verimli ve çok işlevli cihazlar üretilmesinde büyük bir rol oynamıştır.

Aşağıdaki gibi pek çok teknolojik inovasyon, gelecekte hayatlarımızı değiştirebilir:

- dolaşım sistemine verilen ve insan vücudunun dışından kontrol edilip etkinleştirilen yeni ilaçların geliştirilmesi;
- Bu ilaçlar veri toplayıp bunları hekime göndererek tedaviyi düzenlemesine imkan tanıyabilir (teranostik);
- İlaçları taşımak ve kanser hücrelerini hedef almak için nano boyutlu cihazlar;
- Vücuttaki tuz seviyesini ve diğer metabolik maddeleri izleyerek sporcuları veya diyabet hastalarını uyararak dövmeler;
- Antrenman sırasında veri toplayan sensörlü ayakkabılar veya kıyafetler;
- Elektronik cihazları şarj etmek için güneş enerjisini veya mekanik enerjisi toplayan entegre enerji toplama sistemleri (kumaş, ayakkabı vs.);
- Pencereye veya seramik döşemelerine entegre edilmiş yüksek verimli güneş enerjisi dönüşümüne sahip esnek ve şeffaf güneş panelleri;
- Şehir atmosferinden nitrojen oksitleri ve diğer kirli hava gazlarını gideren yüzeyler ve tekstil ürünleri.
- Ürünün nasıl taşındığını algılayan, kontaminasyonu tespit eden sensörlü akıllı gıda ambalajları:
 - izleme sistemi ile donatılmış;
 - uyarı için iletişim sistemine sahip;
 - imalatçı veya ticaret.

1.5.3 Nanoteknolojinin ekonomik ve sosyal etkisi

Nanoteknolojinin çok sayıda farklı sektörde çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Nanoteknoloji, potansiyel olarak kaynakların daha verimli ve daha sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasını sağlayabilir ve dünya genelindeki pek çok insan üzerinde faydalı bir etki yaratabilir.

Ancak var olan tüm teknolojiler gibi aşağıdaki konularda topluma olumsuz da etki edebilir:

1. gizlilik;
2. toplumsal bölünme;
3. iletişim riskleri.

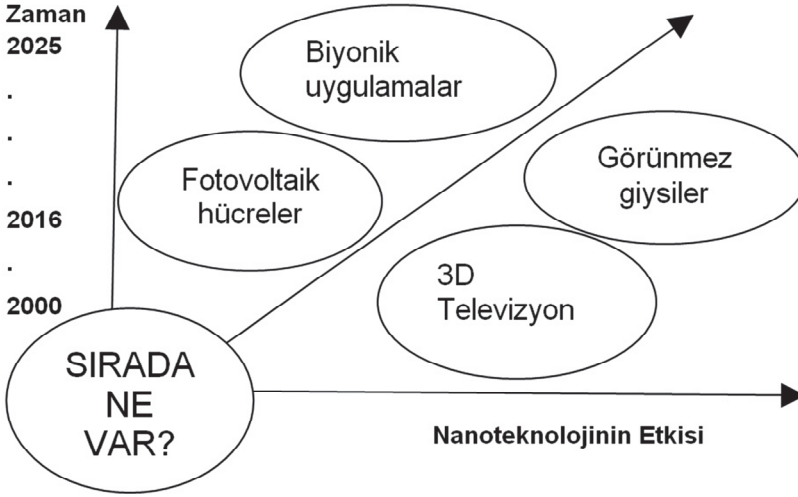
Gizlilik: Nanoteknolojinin kötüye kullanılma ihtimali vardır; bu teknoloji ile toplanacak ve taşınacak bilgilerin türleri hukuk sistemleri aracılığıyla toplum tarafından net bir şekilde tanımlanmalı ve sınırlandırılmalıdır.

Toplumsal bölünme: Bilişim gibi önceki teknolojilere benzer şekilde nanoteknoloji de zengin ve fakir arasındaki uçurumu daha da genişletebilir; gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasındaki farkı artırabilir. Yeni nanomalzemelerin yerini alacağı, dolayısıyla da yenilenemeyen kaynaklara olan bağlılığın azalacağı, pek çok değerli metal ve mineral, gelişmekte olan ülkelere toplanmaktadır. Yerine ikame stratejisi olmaksızın bu gelirlerin ortadan kalkması, söz konusu ülkelerin ekonomisi ve gelişimi üzerinde olumsuz etki yaratacaktır. Bu olası etkilere karşılık vermek için ülkelerin ihtiyaçlarına bağlı olarak farklı ülkelerde nanoteknolojiye farklı yaklaşımlar benimsenmelidir.

İletişim: Nanoteknolojideki yeni gelişmeleri ve büyük ölçekteki etkilerini kabul etmek yalnızca bilim insanları, endüstriler, devletler ve toplumun geneli arasında doğru bir iletişim ve diyalog oturtarak mümkün olabilir. Bu durum sıklıkla göz ardı edilir ve yeni gelişmelerle ilgili risk ve faydalar konusunda yanlış bilgilendirmelere ve yanlış anlaşılmalara sebep olur. Bu konuda doğru iletişimin gerekliliği devletler, araştırma enstitüleri ve endüstri fon kurumları tarafından kabul edilmiştir ve bu kurumlar artık bilim insanları ile ilgili vatandaşlar arasında diyalog oluşturmak için etkin olarak hareket etmektedir.

1.5.4 Nanoteknoloji, Gelecek Bugün

21. yüz yıl üretim teknolojisi ile anılır. Bu çok disiplinli alan, yapay zekaya sahip malzemelerin atom ve nano ölçekli moleküllerinin oluşturulmasında fizik, kimya, biyoloji, matematik ve malzemeler bilimlerindeki büyük gelişmeleri bir araya getirir. Nanoteknoloji, nano ölçekteki gelişmeler için kullanılan toplu bir terimdir. Nanometrik yapılar yalnızca atomik ölçüğe kadar inen çok küçük yapılar olmakla kalmaz, aynı malzemenin makroskopik seviyedeki davranışlarına kıyasla tamamen eşsiz ve beklenmedik özellikler de sergilerler.



2011-2015 yılları arasındaki nano etki evrimi:

- Polimerler gibi mevcut malzemelerin yerini alacak nanomalzemeler;
- Nanoparçacık temelli hedefe yönelik ilaçlar standart araçlar haline geldi (tedavi ve daha iyi performans için);
- In vivo tanılama için kullanılan akıllı probalar (hedeflerine ulaştıklarında aydınlanırlar);
- Hücre bütünlüğünü ve aktivitesini bozmadan hücre içerisinde kullanılan nano araçlar (optik pensler gibi);
- Nanoprobalar, ev işleri de dahil olmak üzere çok çeşitli sektörlerde geniş uygulama alanlarına sahiptir;
- Hastanelerin mevcut uygulamalarında spesifik tanılama için kullanılan DNA tabanlı entegre devreler;
- Farklı uygulamalarda biyoçipli in vitro testler, hayvan testlerinin yerini almıştır (örn. eczacılık ve kozmetik alanlarında);

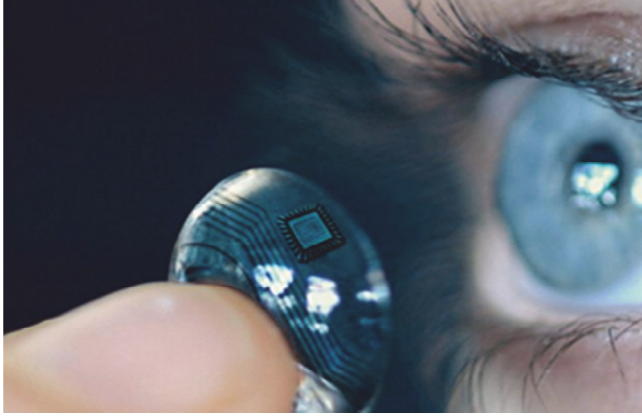
- Biyosensörler için nanocihazlarla tek molekül algılama sistemleri ticari olarak mevcuttur;
- Kendi kendine birleşme, malzeme ve cihaz gelişiminde yaygın olarak uygulanan bir tekniktir;
- Aktif element olarak biyomoleküller kullanan çipler ticari ölçekte üretilmektedir;
- DNA veya peptit kullanan nanoelektronik çipler ticari ölçekte üretilmektedir.

2016-2020 yılları arasındaki nano etki evrimi:

- Hücre döngüsünün temel süreçleri yaygın olarak bilinmektedir;
- Nano-biyo teknolojik gelişmeler sayesinde insan organları in vitro ortamda üretilmektedir;
- Nano ve mikro sistemlerde biyomoleküler motorlar kullanılmaktadır;
- İnsanlar kişisel amaçlar için biyolojik çipler kullanmaktadır;
- Yapay zeka sistemlerinin kendi itibar becerileri vardır.

2020-2025 yılları arasındaki nano etki evrimi:

- Vücut içerisinde tedavi ve tanı amaçlı nano makineler yaygın olarak kullanılmaktadır;
- Araştırmacılar görüşü geliştirmek için çalışmaktadır. Bu işlem görme bozukluklarını düzeltmek değil, görebileceğiniz bir lens oluşturmak içindir. Örneğin, bilmediğiniz bir şehirdesiniz ve çok kısa sürede bir yere varmanız gerekmektedir. Bu durumda kontak lens devreye girer ve görüş açınız üzerindeki bir bilgi çubuğu odaklanmanızı sağlayacak her türlü göstereyi gözünüze yansıtır. Normal bir kontak lens ile ekran özelliğine sahip kontak lens arasındaki fark, ekranlı lensin elektriksel bağlantılarının ve LED dizilerinin olmasıdır.



Akıllı lensler

(Bu Google Görseller'de yer alan bir resimdir,<https://gadgetreport.ro/gadget/tehnologie-sf-devine-realitate-cum-arata-lentilele-de-contact-inteligente-video/>)

1.5.6 Bugünün Nano Etkisi

a) Nanotüpler

Bir uzay asansörü inşa etmeyi önerdiklerinde bilim insanlarının karşılaştığı en büyük zorluk böylesi bir işlemi karşılayabilecek uygun bir malzeme bulmaktır. Japon bir araştırmacı 1991 yılında “tüp nano” adını verdiği ve nefes kesici bir gelişme olan yeni bir karbon kombinasyonu keşfetti. Uzay asansörü, uzaya uydu göndermek için tasarlanacaktır. Sonrasında ise meraklılarını uzaya göndermek için bir turist cazibesi haline gelecektir.



Uzay asansörü

(Bu Google Görseller'de yer alan bir resimdir)

b) Nokia Morph Dönüſen Telefon

Yaygın olarak kullandığımız cihazlara sihirli işlevler katan nanoteknoloji sayesinde Nokia, gelecek on yılda mobil ekipmanlar için kullanılacak bir dizi teknolojiyi bir araya getirerek müthiş bir cihaz geliştirmiştir. Nokia tarafından üretilen prototip Baptized Morph, çok farklı şekillere girebilmektedir; ister bileklik, ister normal bir telefon ya da ofis masası. Şeffaf yapıya sahiptir, kendi kendini temizleye yüzeyi vardır ve kurulumu yakındaki enerji kaynaklarını algılayıp bunları kullanabilmektedir. New York Modern Sanat Müzesi'nde sergilenen Morph, yakın gelecekte bizleri bekleyen inanılmaz esneklikteki mobil cihazlara ilişkin gelişmiş bir konsepttir.



Nokia Morph

(Resim Google'dan alınmıştır <http://www.dreambloggers.com/5068/nokia-morph-nano-technology-phone-future-of-mobile-phones-features-specs/>)

c) 30 Yıl İçinde Nano Robot Doktorlar

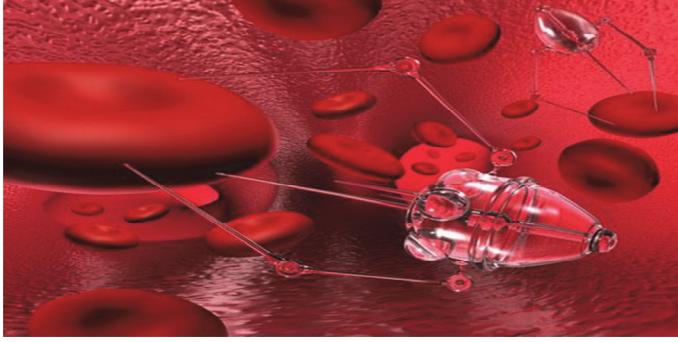
Dolaşım sistemiyle vücudumuzdaki hasta hücrelere gidecek küçücük bir doktoru yutmak nasıl olurdu?

Nanodoktor her derde deva olur: ilaç verir, tümörleri temizler, kazara hasar gören dokuları analiz etmek ve onarmak için “canını dişine takar”. Bugün tedbirler sebebiyle pek kullanılamamaktadır. Bakterileri öldürmek için bir antibiyotik yaptığımızda vücudumuzdaki hücreleri öldürmesine de engel olmalıyız.

Yalnızca hedef aldığımız bakterileri öldüren bir nanorobot bu süreçleri son derece basitleştirir. Kişi daha semptom yaşamadan hastalıkların tanısı konabilir, bu

da tedavi sürecini oldukça kolaylaştırır. Karaciğer, böbrek ve beyin gibi hasar gören organlardaki hücrelerin iyileşmesine yardımcı olabilir.

Nanorobotlar tam olarak “felaket” bölgesindeki hücelere girip çoğaldıktan sonra yerini aldıkları dokuya dönüşür; robotlar tümör görünümünü önlemek için süreci durdurur. Bu işlemler o kadar karmaşıktır 30 yıldan önce uygulamaya alınması mümkün değildir.



Nano robotlar

(Bu Google Görseller’de yer alan bir resimdir <http://www.groupin.pk/blog/nanotechnology-a-daily-need-in-the-future/>)

d) Nano Boşluklar

Lotus bitkisi kirlenmeye karşı bağıışıklığı vardır (toz, leke) kirliliği yoktur. Son derece yüksek enerji verimliliği olan akıllı bir ışık yayan bitkidir. Her bir damla tozu ve kiri beraberinde götürür Bu konsept, otomotiv ürünlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Nano boşlukların gelişimi araçlar, araç servisleri, galeriler, endüstriyel ve imalat merkezleri ile yer altı otoparklarında kullanılabilir.



Lotus etkisi

(Resim Google’ dan alınmıştır <https://biomimeticdesign.wordpress.com/2008/08/27/lotus-effect-effecto-lotus/>)

GELECEK NANO!

“Nanoteknoloji” terimi birkaç yılda gelişti. Nanoteknoloji aslında 100 nanometreden daha küçük elektronik devre ve cihazların üretim teknolojisidir. “Nanotek” olarak kısaltılmıştır. Hemen hemen her endüstri çok ucuz fiyatlarda çok sayıda üretirken bu gelişmiş teknolojiyi kullanmaktadır. Artık şirketler ve girişimciler için yepyeni bir alanın kapısını açmıştır. Şirketlere etki etmekte, sürekli olarak yeni, ucuz ve gelişmiş ürünler ile süreçler getirmektedir. Nanoteknoloji şirketlere inovasyon yapma ve yeni pazarlara girme fırsatı yaratmaktadır.

Nanoteknoloji kullandığımız ilaçlarda yediğimiz yiyeceklere, ihtiyaç duyduğumuz enerji kaynaklarına, kullandığımız araçlara yaşadığımız evlere ve giydiğimiz kıyafetlere kadar hayatımız her noktasına etki edecektir. Nanoteknoloji, daha iyi ve daha güvenli bir yaşam kurmamıza yardımcı olacaktır.

Nanoteknolojinin bu kısa vadeli kullanımları inanılmaz gözüke de uzun vadeli gelişmeler daha da hayret vericidir. NASA’ya ait Advanced Concept Institute (ICA, Gelişmiş Konsept Enstitüsü) 10 ila 40 yıl içerisinde mümkün olabilecek geleceğe yönelik uzay teknolojileri araştırmak için tasarlanmıştır:

- bir atomla bir araya getirerek herhangi bir nesneyi üretmek için çok sayıda moleküler mikroskopik makine kullanmak;
- çeliğin 100 katı çekme dayanıma sahip ancak sekizde biri ağırlıkta; - grafit fiberlerden 40 kat daha güçlü;
- bakırdan daha yüksek iletkenlik;
- atomlaşmaya bağlı olarak hem iletken hem de yarı iletken olabilen;
- mükemmel termal iletkenler.

Kaynakça

<http://nanotechninnove.blogspot.ro/>

<http://www.groupin.pk/blog/nanotechnology-a-daily-need-in-the-future/>

http://www.nanopro.biz/index.php?option=com_content&view=article&id=53&Itemid=16

BÖLÜM 2

ÜRETİM

2.1 EMÜLSİYON

Dr. Arzu YAKAR

ayakar@pau.edu.tr

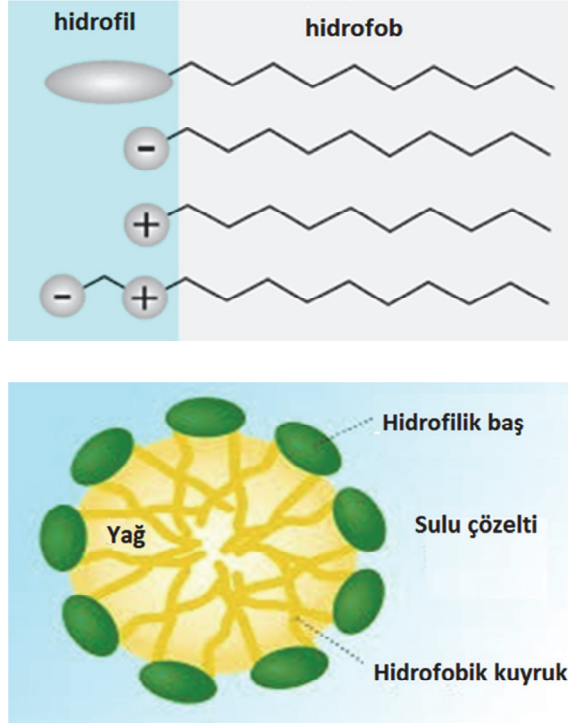
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Emülsiyon yöntemi sıvı faz nanoparçacık hazırlama yöntemlerinden biridir. Tamamıyla karışabilir iki sıvının birbiri içinde dağılmasına emülsiyon denir. Sıradan emülsiyonlar termodinamik olarak kararsızdır ve 0,1-1,0 mikron civarındaki ortalama damla boyutu zamanla yerçekiminin etkisiyle büyür ve iki faz birbirinden yeniden ayrılır. Emülsiyonların görünümü bulanıktır. Oysa mikroemülsiyonlar, termodinamik açıdan kararlı emülsiyonlar olarak tanımlanırlar. Özellikleri zamandan bağımsızdır ve karıştırma işlemi gibi üretim sürecinden etkilenmezler. Ortalama damla büyüklükleri 100 nm'nin altındadır. Mikroemülsiyonlar, emülsiyonların tersine, çoğunlukla yüksek miktarda su ve yağ içermesine rağmen oluşan damlalar o kadar küçüktür ki ışığı kırmadıkları için şeffaf görünürler. Sahip oldukları üstün özellikler, mikroemülsiyon yönteminin nanoparçacıkların üretiminde sıklıkla kullanılmasını sağlamıştır.

2.1.1 Mikroemülsiyon

Nanoparçacık sentezinde kullanılan yöntemler çeşitlilik göstermektedir. Bunlardan biri olan mikroemülsiyon yöntemi sıvı faz sentez yöntemlerinden biridir. Yöntemin temelini oluşturan emülsiyonu, yağ (polar olmayan faz) ve su (polar olan faz) fazları oluşturur. Bu iki faz birbirine karışmaz ve dışarıdan bir etki ile karıştırıldığında tekrar iki faza ayrılır. İki fazın karışabilmesi için su-su ve yağ-yağ ilişkisinin yerine su-yağ birleşmesini sağlayabilecek bir enerjiye ihtiyaç duyulur. Ara yüzey gerilimi iki faz mevcut olduğunda ortaya çıkar. Su ve yağ yüzeyleri arasındaki ara yüzey gerilimini ortadan kaldırmak için birim uzunluk (m) başına yaklaşık $3,0-5,0 \times 10^{-2}$ N'luk bir kuvvet gereklidir (Bourrel ve Schechter, 1988). Bünyesinde su seven (hidrofilik, baş) ve yağ seven (lipofilik, kuyruk) gruplar bulunduran organik moleküllerden oluşan yüzey aktif maddeler (Şekil 2.1.1), varolan bu kuvveti yenebilmek amacıyla kullanılır. Yüzey aktif maddelerde bulunan hidrofilik bölüm iyonik olmayan veya iyonik gruplardan oluşur. Bu gruplar, hidrofobik özellikli uzun hidrokarbon zincire kovalent bağ ile bağlıdırlar.

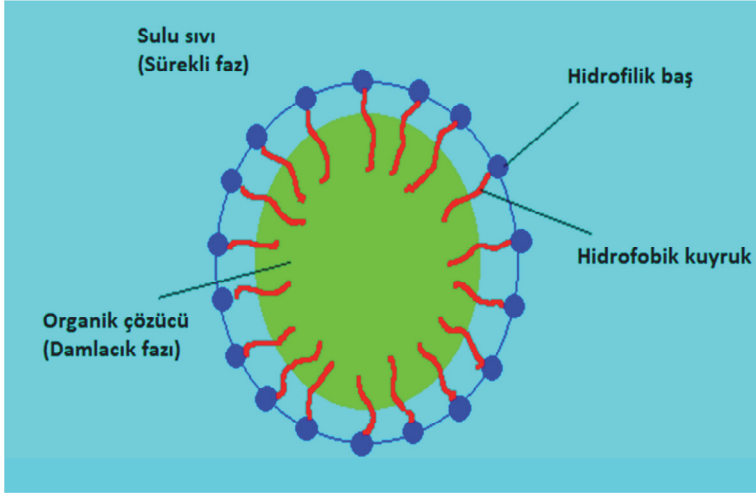


Şekil 2.1.1. Yüzey aktif maddeler

(<https://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Yüzey aktif maddeler; anyonik (örneğin; dioktil sodyum sülfosüksinat (DOSS), ticari ismi PENTEX® 99), katyonik (örneğin; setil trimetil amonyum bromür, CATB), iyonik olmayan (örneğin; sorbitan alkil esterler, ticari ismi Span®) ve hem anyon hem katyon grubu içeren çift gruplu (örneğin; amonyum sülfobetain) olmak üzere dört çeşittir. Bu nedenle emülsiyonlar; yağ, su ve yüzey aktif madde olmak üzere en az üç bileşenden oluşur.

Ortama yeterli miktarda yüzey aktif madde bulunması halinde, yüzey aktif madde, su ve yağ molekülleri arasındaki ara yüzey gerilimini azaltarak su ve yağ arasında bir ara yüzey oluşturur (Gelbart ve Benschau, 1996). Çok küçük miktarda uygun yüzey aktif madde su-yağ ortamına katılıp karıştırıldığında, sürekli faz olarak isimlendirilen bir faz içinde yüzeyi, yüzey aktif madde ile kaplanmış diğerk fazın damlacıklarının dağılık halde bulunduğu, yani emülsiyonun oluştuğu sıvı ortam görülür (Şekil 2.1.2). Bu emülsiyonlar bulanık görünümlü ve ebatı yaklaşık 0,1-1,0 mikron civarında olan damlacıklardır (Holmberg, 2002).

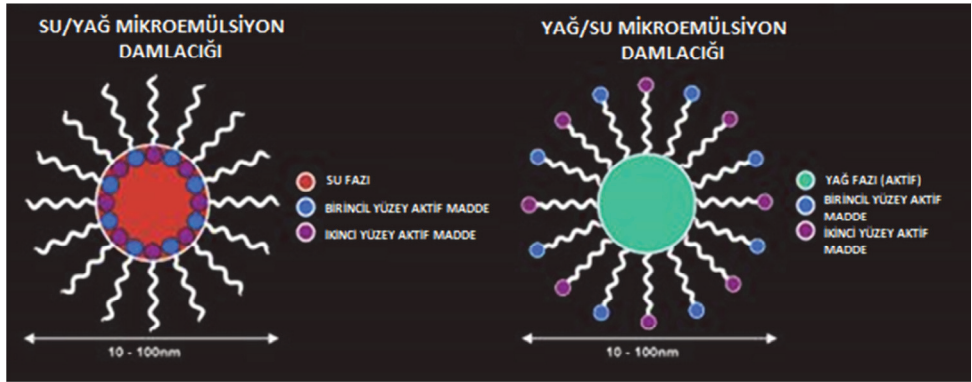


Şekil 2.1.2. Emülsiyon oluşumu

(<http://www.physics.emory.edu/faculty/weeks/lab/emulsion/> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Emülsiyon oluşturma işleminin en önemli kısmı, hangi fazın sürekli faz olacağını belirlemektir. Bunun için seçilecek yüzey aktif madde çok önemli olacaktır. Eğer yüzey aktif madde hidrofilik özellikli ise; su sürekli fazı içinde yağ damlacıklar halinde emülsiyeye olacaktır. Bunun tam tersi durumunda ise, yani lipofilik özellikli yüzey aktif madde kullanıldığında, yağ sürekli fazı içinde su damlacıkları oluşacaktır (Bancroft, 1913).

Emülsiyonlar her ne kadar kinetik olarak kararlı olsalar da termodinamik açıdan uzun süre kararlı kalamazlar. Yüzey aktif maddenin bir faz içinde çözünmesiyle damlacıklar tekrar bir araya gelirler. Böylece ortam iki ayrı su ve yağ fazı haline geri döner (Gelbert and BenShau 1996). Doğru konsantrasyonda dengeli hidrofilik ve lipofilik özelliklere sahip bir yüzey aktif madde kullanılırsa, farklı bir yağ ve su sistemi üretilir. Bu yeni sisteme mikroemülsiyonlar (Şekil 2.1.3) denir ve emülsiyonlardan farklı özelliklere sahiptir. Mikroemülsiyon damlacıklarının ebatı 5-50 nm arasında değişmektedir. Kinetik ve termodinamik açıdan kararlı, şeffaf ve düşük viskoziteye sahiptirler. Makroskopik açıdan homojen ancak mikroskopik açıdan heterojen olup lamel, silindirik ve sünger benzeri değişik yapılar gözlemlenmiştir. Ayrıca ara yüzey gerilimi 10^{-6} mN/m'den oldukça düşüktür.

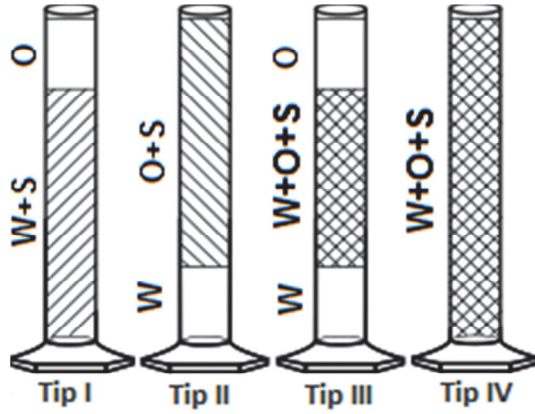


Şekil 2.1.3. Mikroemülsiyon damlacıkları

(<http://www.enviroquestgpt.co.uk/content/micro-emulsion.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

2.1.2 Mikroemülsiyon Çeşitleri

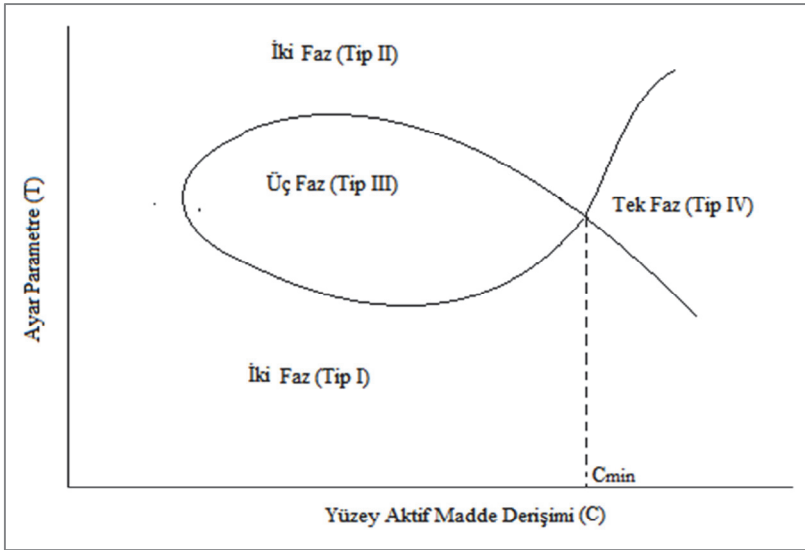
Emülsiyonlar veya sıvı kristal fazlar gibi mikroemülsiyonların ve ilgili sistemlerin faz davranışlarının sistematik olarak incelenmesi ve anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Yağ, su ve yüzey aktif maddeler içeren sıvı formülasyonlar için bir sınıflandırma şeması Winsor (1948) tarafından önerilmiştir. Denge fazı temel alındığında sistemlerin dört farklı çeşidi mevcuttur (Şekil 2.1.4) (Hloucha, 2015; Paroor, 2012). Winsor I tip yağ/su (O/W) mikroemülsiyonunda, etrafını yüzey aktif maddenin kapladığı yağ damlacıklarının oluşturduğu iç faz, su sürekli fazında dağılmış haldedir. Yüzey aktif madde su fazında çözüldüğü için su fazı yüzey aktif madde açısından zengin, yağ fazı fakirdir. Winsor II tipinde; su/yağ (W/O) mikroemülsiyonu ters-misel olarak bilinen, yağ sürekli fazında dağılmış su damlacıklarından oluşmaktadır. Burada yağ fazı yüzey aktif madde açısından zengin ancak su fazı fakirdir. Winsor III mikroemülsiyon tipinde, en altta fazla su fazı, en üstte fazla yağ fazı yer alırken bu iki fazla dengede olan ara bölgede iki sürekli fazda çözülmüş yüzey aktif madde yer alır. Yağ/su (O/W), su/yağ (W/O) ve su+yağ+yüzey aktif madde (W+O+S) olmak üzere üç farklı fazı barındıran mikroemülsiyon tipidir. Winsor IV tipi mikroemülsiyonda, makroskopik ölçekte faz sınırları belli olmadığı için su+yağ+yüzey aktif madde içeren tek bir faz gibi görülmektedir.



Şekil 2.1.4. Winsor tipi mikroemülsiyon Tip I: $O/(W+S)$, Tip II: $W/(O+S)$, Tip III: $O/(W+O+S)/W$, Tip IV: $W+O+S$

(https://fr.wikipedia.org/wiki/Type_Winsor sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

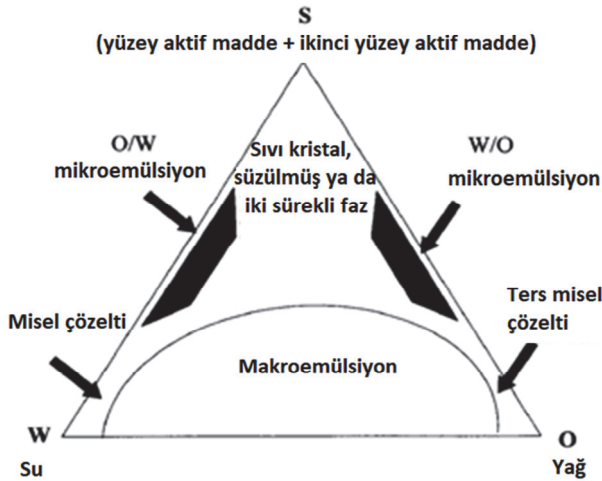
Mikroemülsiyonun türünü belirlemek için balık diyagramından faydalanılır (Şekil 2.1.5). Bu grafikte X ekseninde toplam yüzey aktif madde derişimi ve y ekseninde ayar parametresi (sıcaklık, yüzey aktif madde karışımı veya tuz derişimi gibi parametrelerden biri olabilir) yer alır ve grafik üzerinde Winsor tipi sistemler elde edilir (Hloucha, 2015).



Şekil 2.1.5. Mikroemülsiyonlar için kullanılan balık faz diyagramı

Yüksek toplam yüzey aktif madde derişimlerinde ve dar ayar parametre değerlerinde tek faz emülsiyonları yani Winsor IV tipi emülsiyonlar oluşur. Bu bölgeye kuyruk bölgesi denir. En düşük yüzey aktif madde derişimlerinden daha düşük koşullarda 2 faz ve 3 faz içeren Winsor tip I, II ve III elde edilir.

Genel olarak mikroemülsiyonlar; lipofilik faz, hidrofilik faz, yüzey aktif madde ve ikinci yüzey aktif maddeden oluşur (Zielińska-Jurek, 2012). Mikroemülsiyonların düşük arayüzey gerilimine ve iyi çözünürlüğe sahip olması için iyi bir şekilde formüle edilmeleri gereklidir. İyi formülasyon için yağ/yüzey aktif madde ve yüzey aktif madde/ikinci yüzey aktif madde oranı, yüzey aktif madde, ikinci yüzey aktif madde, sulu ve yağ fazının derişimi ve doğası, pH, sıcaklık ve polarite hidrofilitise/lipofilitise parametrelerinin belirlenmesi gereklidir (Malik, 2012). Bu faktörlerin yanında yağın, yüzey aktif madde veya ikinci yüzey aktif maddenin uygunluğu, elde edilmek istenen mikroemülsiyon için oldukça önem arz etmektedir. Sabit basınç ve sıcaklıkta su, yağ ve yüzey aktif madde içeren mikroemülsiyonun faz davranışını çalışmak için üçlü faz diyagramlarından faydalanılır (Şekil 2.1.6) (Malik, 2012; Paroor, 2012). Faz diyagramının her bir köşesi, ait olduğu bileşenin %100 derişimine karşılık gelir. Dört bileşen kullanıldığında, yalancı üçlü faz diyagramında bir köşe yüzey aktif madde+ikinci yüzey aktif madde ikili karışımını gösterir.



Şekil 2.1.6. Mikroemülsiyon üçlü faz diyagramı

(<http://www.pharmatutor.org/articles/formulation-characterization-of-microemulsion-based-gel-antifungal-drug?page=2> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Genellikle inorganik nanoparçacıkların eldesinde su/yağ (W/O) mikroemülsiyonları tercih edilir. Yağ içinde su mikroemülsiyonu (W/O), suyun hidrokarbon temelli bir sürekli faz içinde dağıtılmasıyla elde edilir. Bu bölgede, yüzey aktif madde ters misel diye bilinen kümeleri üretir (Malik, 2012). Polar ya da iyonik bileşenlerin eklenmesiyle, bu ters misellerin merkez çekirdeğinde bölünmeler başlar. Böylece, yağ içinde organik ve inorganik malzemelerin düzgün dağılması sağlanır. Bu sistemler dinamiklidir. Miseller rastgele Brown hareketleri ile sıkça çarpışırlar. Çarpışmalar, misellerin içeriğinin değiş tokuş olmasını ve içlerindeki inorganik reaktiflerin karışmasını sağlar. Bu değiş tokuş işlemi, ayrı misel çözeltileri içinde çözülmüş farklı reaktiflerin karıştırıldıktan sonra reaksiyona girmesine imkan veren nanoparçacık sentezinin temelini oluşturur. Kontrollü çekirdeklenme ve büyüme için uygun ortam sağlayan miseller nanoreaktörler olarak da tanımlanabilir. Büyüme basamağının sonrasında yüzey aktif madde nanoparçacıkların kümelenmesini de engeller (Lopez-Quintela, 2003).

Sadece sınırlı sayıda organik nanoparçacıklar, mikroemülsiyon polimerizasyonu da denilen su sürekli fazında dağıtılmış yağ mikroemülsiyonları kullanılarak hazırlanabilir (Lopez-Quintela, 2003; Malik, 2012; Hloucha, 2015). Fazların ayrılmasında yaşanan zorluktan dolayı bu teknik çok fazla ilerleme gösterememiştir. Polimerik nanoparçacıklar su içinde yaklaşık ebatları 10-40 nm olan hidrofobik nanoparçacıkların dağılmasını sağlayan O/W emülsiyonlarında polimerizasyon reaksiyonları yardımıyla elde edilebilir. Hızlı bir şekilde polimerizasyonun gerçekleşmesi, yöntemin en önemli avantajlarından biridir.

Özet

Bir mikroemülsiyon belirli koşullar altında iki sıvı fazın kendiliğinden karışmasıyla oluşan bir emülsiyondur. Makro ölçekte homojen olmasına rağmen mikro ölçekte heterojendir. Fazlar arası gerilimi oldukça düşüktür. Oluşan damlalar görünür dalga boyundan daha küçük olduğu için saydam görünür. Kinetik ve termodinamik açıdan kararlıdır. Mikroemülsiyon yöntemi, çok çeşitli nanomalzemelerin tek başına veya diğer tekniklerle birlikte kullanılarak hazırlanmasına olanak sağlayan bir tekniktir. Mikroemülsiyonlar, fazlar arası dağılım mertebesinin yüksek olması, damlaların çok düşük boyutlu olması ve kimyasal reaksiyonun kontrol edilebilmesine olanak sağlaması sebebiyle, koloidal sistemlerin eşsiz bir sınıfıdır. Mikroemülsiyon yöntemi nanoparçacık sentezi yanında, yağın geri kazanılması, yakıt katkısı, boya, tekstil kaplamalarında, kozmetik ve eczacılık alanlarında kullanılmaktadır.

Kaynakça

- Bourrel, M. ve Schechter, R. S. (1998). *Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties* (Surfactant Science Series, Vol. 30) Marcel Dekker Inc., New York and Basel, pp. 483.
- Hloucha, M. (2015). *Microemulsions*, Ullmann's Academy, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Lo'pez-Quintela, M.A. (2003). Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 8, 137–144.
- Malik, M.A., Wani, M.Y. ve Hashim, M.A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian Journal of Chemistry*, 5, 397–417.
- Paroor, H.M. (2012). *Microemulsion: Prediction of the Phase diagram with a modified Helfrich free energy*, Doctor of Philosophy in Natural Sciences, Max Planck Institute for Polymer Research Mainz, Germany and Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany.
- Winsor, P.A. (1948). Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Transactions of the Faraday Society*, 44, 376-398.
- Zielińska-Jurek, A., Reszczyńska, J., Grabowska, E. ve Zaleska, A. (2012). *Nanoparticles Preparation Using Microemulsion Systems, Microemulsions - An Introduction to Properties and Applications*, Dr. Reza Najjar (Ed.), ISBN: 978-953-51-0247-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/microemulsions-an-introduction-to-properties-and-applications/nanoparticles-preparation-using-microemulsion-systems>

2.2 ÇÖKTÜRME

Dr. Arzu YAKAR

ayakar@aku.edu.tr

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

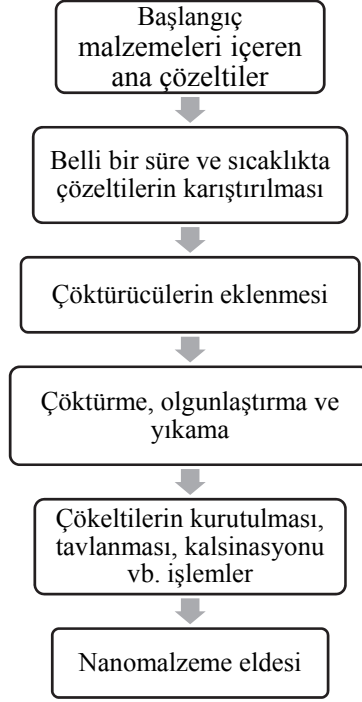
Giriş

Nanomalzemelerin manyetik, optik, iletkenlik, mukavemet gibi özelliklerindeki üstünlük onların birçok endüstriyel alanda kullanımına olanak sunmaktadır. Endüstrinin bu malzemelere ilgi göstermesi üretim yöntemlerinde de çeşitliliğin oluşmasına neden olmuştur. Nanomalzemelerin sentezinde başlıca iki yaklaşım kullanılır bunlardan bir tanesi atom veya molekülden yola çıkarak üretim (bottom-top), büyük parçaları ayırarak daha küçük yapılara ulaşmayı sağlayan (top-bottom) üretim şeklidir. Genel olarak nanomalzemelerin üretim yöntemleri katı faz yöntemler, sıvı faz yöntemler ve gaz faz yöntemler olmak üzere kabaca üçe ayrılabilir. Birlikte çöktürme yöntemi sıvı faz yöntemlerinden biri olarak endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

2.2.1 Kimyasal Çöktürme

Çöktürme tekniğinin en temel kritik noktası, nanomalzemeyi olduğu yerde sentezlemek ve aynı sıvı ortamda çalışmaktır. Bu durum fiziksel değişimlerin gerçekleşmesini ve küçük kristallerin bir araya toplanmasını önler. Sentez, uygun çözücüde çözülmüş bileşen madde arasındaki reaksiyonu içerir. Katkı maddesi, çöktürme reaksiyonundan önce ana çözeltiye ilave edilir. Yüzey aktif madde, oluşan parçacıklar arasındaki ayrımı korumak için kullanılır. Böylece oluşan nanokristal santrifüj ile ayrılır, yıkanır ve vakum ile kurutulur (Rajput, 2015).

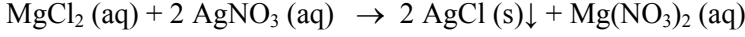
Kimyasal çöktürme en uygun sıvı-faz sentez metotlarından biridir. Çünkü başlangıç malzemeleri, atomik seviyede karıştırılabilir ve kimyasal çöktürme yöntemi ile özellikle tam bileşimlere sahip metal-oksit ve seramik nanoparçacıkları sentezlenebilir. Şekil 2.2.1, kimyasal çöktürmenin temel basamaklarını göstermektedir.



Şekil 2.2.1. Kimyasal çöktürme işleminin akım şeması

(Nuraje ve Su, 2013; Cox, 2014; Zhong ve ark. 2012)

İlk olarak, metal oksitler (örneğin; Li_2O_3), metal tuzlar (örneğin; FeCl_2 , AgNO_3) ve organometalik bileşikler (örneğin; $\text{Fe}(\text{Ac})_2$), veya bunların hidratları (örneğin; $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) gibi başlangıç malzemelerinden oluşan ana çözeltiler, başlangıç malzemelerin uygun çözücüde çözülmesiyle hazırlanır (Zhong ve ark. 2012). Yaygın kullanılan çözücüler ise deiyonize su, etanol, metanol ve asidik özellikteki çözeltilerdir. Daha sonra, hazırlanan çözeltiler doğrudan karıştırılır veya bir çözelti diğeri üzerine damla damla ilave edilir. Yüksek reaksiyon sıcaklığı gerekli olmasa da, başlangıç malzemelerin tam olarak reaksiyona girmesi için genellikle saatlerce şiddetli karıştırmaya ihtiyaç duyulur. Birçok nanomalzeme için, bu sentez işlemi oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığının biraz üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Çözücünden çözünenin çöktürülmesi çözünürlüğün düşük olması sebebiyle gerçekleşir. Kimyasal çöktürme sentezinde, iki çöktürme işlemi gerçekleşir. İlkinde, reaksiyon ürünleri ana çözeltide düşük çözünürlüğe sahip olduğundan, reaksiyonlar tamamlandıktan sonra çökerler, aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi,



İkincisinde, reaksiyon ürünleri ana çözeltide çözüldüğünde, reaksiyon ürünlerini çöktürmek için çözeltiye çöktürücü (çözünmeyen) eklenir (Zhong ve ark. 2012). Çöktürücü ana çözelti ile karışır fakat ana çözücü-çöktürücü karışımında reaksiyon ürünlerinin çökmesine yol açan reaksiyon ürünlerini çözmez. İkinci işlem birlikte çöktürmenin bir şeklidir, ki burada çözünürlük pH'a bağlı olduğundan çökeltme pH'a duyarlıdır (Zhong ve ark. 2012). Belli bir pH değeri reaksiyon ürünlerini çökmeye zorlar. Genellikle metal tuzlar çökelmek için bazik veya zayıf asidik ortama ihtiyaç duyar (Macingova ve Luptakova, 2012). Çöktürme işleminde kullanılan NH_4OH , NaOH ve Na_2CO_3 gibi popüler çöktürme ajanları bazik malzemelerdir. Çöktürücülerin sisteme eklenme zamanı üzerine katı kuralları yoktur, fakat pH kontrolünün kolaylığı için çöktürücünün damla damla ilavesi tavsiye edilir. Çökeltilerin ayrılmasından önce, daha temiz ve yığın halde parçacıkların elde edilmesi için bekleme süresi birkaç saatten birkaç güne kadar olabilen olgunlaştırma sürecine gerek duyulmaktadır. Metal hidroksitler ve metal kompleksler gibi çökeltiler, çoğunlukla santrifüj ya da filtreleme yöntemiyle çözeltiden ayrılırlar. Yüksek saflıkta nanomalzemeler elde etmek ve safsızlıkları uzaklaştırmak için çökeltiler birkaç defa deiyonize su, saf alkol veya diğer çözücüler kullanılarak yıkama işlemine tabi tutulur. Öncül bileşen tozlar, yeterli sürede 100°C 'dan daha yüksek sıcaklıkta kurutma ya da dondurarak kurutma sonrası elde edilir. İstendiği gibi kristal yapıları nanoparçacık tozları, birkaç saatte yüksek sıcaklıkta öncül bileşen (precursors) tozların tipik olarak tavlama, sinterleme ve kalsinasyon gibi ısı işlem muamelesi yardımıyla üretilir (Macingova ve Luptakova, 2012, Lateef ve Nazi 2016).

Bir kimyasal çöktürme süreci kimyasal reaksiyon, çekirdeklenme ve kristal büyüme olmak üzere üç ana aşamadan oluşur. Kimyasal çöktürme kinetiği, katı faz çekirdeklenme ve büyüme süreçleri açısından genellikle kontrollü bir işlem değildir. Bu yüzden, kimyasal çöktürme ile elde edilen katılar (aglomerasyon) nedeniyle geniş parçacık boyutu dağılımına ve kontrolsüz parçacık morfolojisine sahiptir. Dar tane boyu dağılımlı nanoparçacık elde edebilmek için aşırı doymuşluk, reaktörün her yerinde homojen derişim dağılımı, tüm parçacıklar için tek bir büyüme zamanı gibi bazı şartların sağlanması gerekmektedir (Macingova ve Luptakova, 2012, Lateef ve Nazi 2016).

Çok bileşenli oksit seramiklerin sentezinde de yaygın olarak kullanılan diğer bir çözelti yöntemi, çözülden aynı anda çıkan iki veya daha fazla çözülmeyen türden oluşmuş bir çökelti üreten "birlikte çöktürme" yöntemidir (Lateef ve Nazi 2016). Bu yöntemde kullanılan öncül bileşenler (precursors) çoğunlukla nitrat, klorür, sülfat gibi inorganik tuzlardır. Bu öncül (bileşenler) su veya herhangi bir uygun çözücü ortamında çözülerek homojen bir çözelti oluşturulur. pH takibi veya buharlaştırma işlemi ile bu tuzların hidroksitler, sulu oksitler veya okzalatlarda halinde çözülden çökelek olarak ayrılması sağlanır. Kristal büyümesi ve birikmesi olayları, tuz konsantrasyonu, sıcaklık, gerçek pH ve pH değişim oranı gibi parametrelerden etkilenir. Çöktürme işleminden sonra katı kütle toplanır, yıkanır ve çözücü ortamın kaynama noktasına kadar ısıtılarak yavaş yavaş kurutulur. Birlikte çökelen hidroksitler için uygulanan yıkama ve kurutma prosedürleri, nihai tozdaki aglomerasyon derecesini etkiler. Genel olarak, kalsinasyon adımı, hidroksiti kristal oksitler haline dönüştürmek için gereklidir. İkili, üçlü ve dörtlü sistemlerin çoğunda, genellikle kalsinasyon yoluyla veya yüksek basınçlı otoklavlarda hidrotermal prosedürle gerçekleştirilecek bir kristalleştirme adımına ihtiyaç duyulabilir. Bileşen dağılımının homojenliği, nispeten düşük reaksiyon sıcaklığı, zayıf aglomere parçacıklar ile düzgün parçacık boyutu ve düşük maliyet birlikte çöktürme yönteminin avantajlarından en önemlileridir. Bununla birlikte, birlikte çöktürme reaksiyonları ortam koşullarına oldukça duyarlıdır. Ayrıca bu reaksiyonlar, amfoterik özelliğe sahip sistemler için uygun değildir (Lateef ve Nazi 2016).

ÖZET

Özet olarak, kimyasal çöktürme iki basamaktan oluşur; ilki sıvıda kimyasal sentez ve ikincisi katı halde ısıtma işlemidir. Birincisi nanomalzemelerin kimyasal bileşimlerini ve ön kristal yapılarını belirlerken ikincisi nihai kristal yapılarını ve faz morfolojilerini etkiler. Kimyasal bileşim nanomalzemelerin performansını ve yapılarını etkileyen en temel özelliktir. Bu nedenle, sentez işleminde başlangıç maddelerinin sabit bir molar oranda karıştırılması sentezin en önemli adımıdır. Genellikle, çöktürülmüş öncül bileşen tozlar kötü düzenlenmiş ve düşük kristalinitelidir. Dahası, geniş ebat ve tane boyu dağılımı görülür. Isıtma işlemi sırasında gerçekleşen dehidrasyonu da kapsayan birçok kimyasal tepkime, özellikle kristalinite, kristal ebat, boyut dağılımı, faz dönüşümleri gibi özelliklerin düzenlenmesine katkı sağlar.

Kaynakça

- Cox S.C. (2014). Mimicking Bone - Chemical and Physical Challenges. The Warwick Research Journal, 2, 82-101.
- Lateef A. ve Nazi R. (2016). Science and Applications of Tailored Nanostructures Part 12: Metal Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Their Applications, One Central Press (OCP), 240-256.
- Macingova, E. ve Luptakova, A., (2012). Recovery of Metals from Acid Mine Drainage. Chemical Engineering Transactions, 28, 109-114.
- Nuraje, N. ve Su, K. (2013). Perovskite Ferroelectric Nanomaterials. Nanoscale, 5, 8752-8780.
- Rajput N., (2015). Methods of Preparation of Nanoparticles, A Review. International Journal of Advances in Engineering & Technology, 7, 1806-1811.
- Zhong W.H., Maguire R.G., Dang V.T., Shatkin J.A., Gross G.M. ve Richey M.C. (2012). Nanoscience and Nanomaterials; Synthesis, Manufacturing and Industry Impacts, DEStech Publications, Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A.

2.3 SONİKASYON

Dr. Arzu YAKAR

ayakar@aku.edu.tr

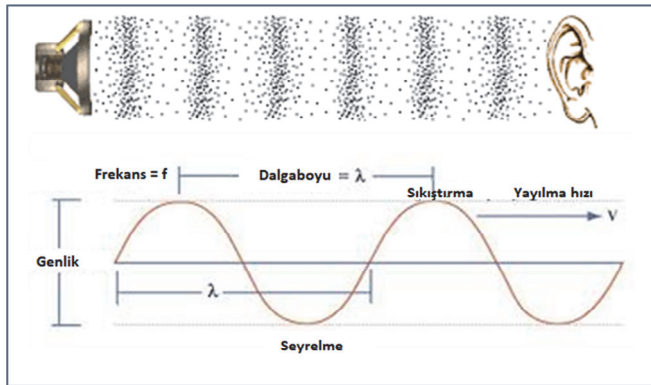
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Nanomalzemeler insan hayatının kaçınılmaz bir parçasıdır. Bu malzemelerin sentezi için yeni teknolojiler ve yöntemler sürekli geliştirilmektedir. Enerji dönüşümleri ve biyolojik uygulamalar için nanomalzemelerin, tanecik büyüklüğünü ve tanecik boyu dağılımını kontrol edebilmek için geleneksel kimyasal reaksiyonlar yanında gelişen yeni metodlarla da sentezlenebilmektedir. Nanomalzemelerin sentezlenmesinde kullanılan metodlardan biri olan ultrasonik yolla sentezi, büyük ölçekli fonksiyonel malzeme üretimi için önemli potansiyele sahip ve gün geçtikçe gelişen bir teknolojidir.

2.3.1 Sonikasyon

Canlıların çoğu iletişim kurmak için ses dalgalarından faydalanırlar. Ses elastik bir ortamdan boyuna dalga olarak yani bir dizi sıkıştırma ve seyrelme (rarefaction) olarak geçer (Şekil 1). Bu dalganın hareket yönüne paralel olarak yer değiştirecek şekilde, sıvı gibi içinde bulunduğu ortamı uyarır (Ashokkumar, 2016). Frekans ve akustik genlik, basınç dalgasını (ses dalgası) karakterize eden en önemli özelliklerdir (Şekil 2.3.1).



Şekil 2.3.1. Ses dalgası

(<http://www.mediacollege.com/audio/01/sound-waves.html> ,

<https://www.flickr.com/photos/mitopencourseware/3042950125> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Ses dalgaları kullanım şekline ve amacına göre değişik frekans aralığına bölünebilir. 20 Hertz (Hz) frekanstan daha düşük frekanslar, ses altı dalgalar olarak bilinir. İnsan kulağı bu sesi duyamaz. Deprem sırasında olduğu gibi bazen ses altı dalgalar, şok dalgaları olarak hissedilir. 20 Hz-20 kHz insanın duyma frekans aralığıdır. 20 kHz frekansın üzerindeki ses dalgaları ses üstü (ultrason) olarak bilinir. Uygulanan frekans temel alındığında, ultrason kullanımını kabaca iki bölüme ayrılabilir (Kuijpers, 2004):

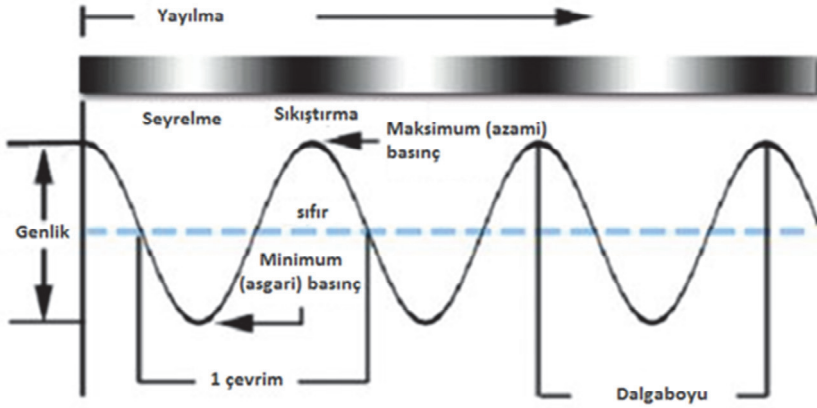
- Düşük şiddet, yüksek frekanslı ultrason; (2-500 MHz, 0,1-0,5 W/cm²)
- Yüksek şiddet ve düşük frekanslı güç ultrasonu; (20-900 kHz, <10W/cm²)

İlk ultrason türü tıbbi tanı için kullanılır. Bu tür ultrason, reaksiyonlar için kullanılmaz. Aksine, güç ultrasonu, bir sıvıda mikroskobik kabarcıkların oluşumunu, büyümesini ve dalgalanmasını içeren kavitasyonlar oluşturmak için enerjiyi kullanır (Kuijpers, 2004).

Genel olarak ses dalgaları tarafından üretilen mekanik titreşimler; gıda ve diğer malzemelerin kalite kontrolünde, tıbbi teşhiste, küçük ve büyük ekipmanların temizlenmesinde, eczacılık alanında özütleme ve emülsifikasyon gibi birçok uygulamada kullanılır (Ashokkumar, 2016).

Ses dalgalarının su ile etkileşiminde bazı olaylar oluşur. Özellikle ultrason sıvı ortamdan geçerken, sıvı içinde var olan küçük gaz kabarcıklarıyla kuvvetlice etkileşir. Gaz kabarcıkları ve ultrason arasındaki bu etkileşim akustik kavitasyon olarak bilinen bir olaya öncülük eder (Suslick, 1999).

Geleneksel enerji kaynaklarına kıyasla, ultrasonik etki diğer yöntemlerle gerçekleştirilemeyen aşırı derecede yüksek sıcaklık ve sıvılarda basınç gibi oldukça olağandışı reaksiyon koşulları sağlar. Sıvılar ultrasona maruz bırakıldığında, değişen genleşmeli ve sıkıştırılmış akustik dalgalar, kabarcıklar oluşturur ve kabarcıklar salınım yapar. Bu kabarcıklar, ses dalgasının seyreltme (rarefaction) fazında "negatif" basınç periyodunda üretilir (Şekil 2.3.2). Salınan kabarcıklar belirli bir boyuta büyüyerek ultrasonik enerjiyi etkin bir şekilde biriktirebilirler. Doğru koşullar altında, bir kabarcık büyür ve ardından çöker. Çökme ile kabarcıkta depolanan yoğun enerji çok kısa sürede (ısıtma ve soğutma oranı ile $>10^{10}$ K/s) serbest bırakılır. Kabarcıkların patlamalı çökmesi yerel olarak aşırı sıcaklık (5000 K) ve basınçlara (1000 bar) neden olabilir. Bu sıcak noktalar, geri döndürülemez değişikliklere yol açabilir (Bang and Suslick, 2010).

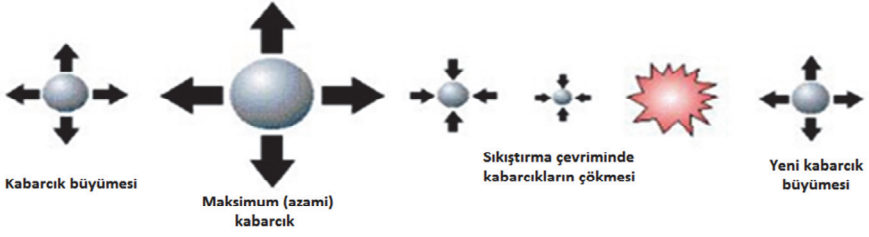


Şekil 2.3.2. Ses dalgası fazlarının gösterimi

(<http://www.morkoamerica.com/cavitation.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

2.3.2 Kabarcık Oluşum Mekanizması

Sıvıdaki ultrason dalgaları, moleküllerin var olan konumlarının etrafında salınmasına neden olurlar. Pozitif basınç çevrimi sırasında moleküller arasındaki mesafe azalır, negatif basınç çevrimi sırasında ise moleküller arasındaki mesafe artar. Yeterince yüksek şiddette, negatif basınç periyodu boyunca moleküller arasındaki kritik bir mesafe aşılar ve bir kavite (boşluk) oluşur (Kuijpers, 2004; Ashokkumar, 2016). Çözünmüş gazlar ve katı yabancı maddeler gibi çekirdeklerin varlığı nedeniyle boşluklar, tahmin edilenlerden çok daha düşük ses basınçlarında oluşur (Kuijpers, 2004). Bir boşluğun oluşmasından sonra, bu kabarcık patlamasının büyümesini başlatmak için kritik bir ses basıncının aşılması gerekmektedir. Bu patlama büyümesi iç patlamalı çöküş tarafından takip edilir (Şekil 2.3.3). Bu çöküş sırasında, kabarcık içeriği adyabatik olarak ısıtılır; bu, sıvı içinde yerel kısa ömürlü sıcak noktalara neden olur. Belirli koşullara bağlı olarak, kabarcıktaki basınç ve sıcaklık sırasıyla 200 bar ve 5000 K'ye kadar artabilir (Leong, 2011; Kuijpers, 2004).



Şekil 2.3.3. Kabarık oluşumu ve çökmesi

(<http://www.morkoamerica.com/cavitation.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Ortaya çıkan yüksek sıcaklık ve basınçlar, kabarcığın içinde ve çevresinde bir dizi kimyasal reaksiyona neden olur. Aşırı koşullar, akustik enerjinin, çok kısa emisyon ömrüne sahip olan ışık enerjisine dönüştürülmesini sağlar (Şekil 2.3.4). Sonoluminesans olarak bilinen bu ilginç fizik olayı, ilk olarak 1930'larda gözlenmiştir (Bang ve Suslick, 2010).



Şekil 2.3.4. Akustik enerjinin ışık enerjisine dönüşümü

(<http://www.ecowaterchc.com/solution/cavitation-basics/> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Sulu sıvıların ultrasonik ışınlanması sonucu suyun sonoliziyle serbest radikal oluşumu meydana gelir. Sudaki birincil sonoliz ürünleri $H\cdot$ ve $OH\cdot$ radikalleridir. Bu radikaller orjinal formuna geri dönmek için ya tekrar bir araya gelirler ya da H_2 ve H_2O_2 üretmek üzere birleşirler. O_2 ile birleşerek de $HO_2\cdot$ radikalini üretebilirler. Bu güçlü oksitleyiciler ve indirgeyiciler sulu çözeltilerde çeşitli sonokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için kullanılır (Leong, 2011).

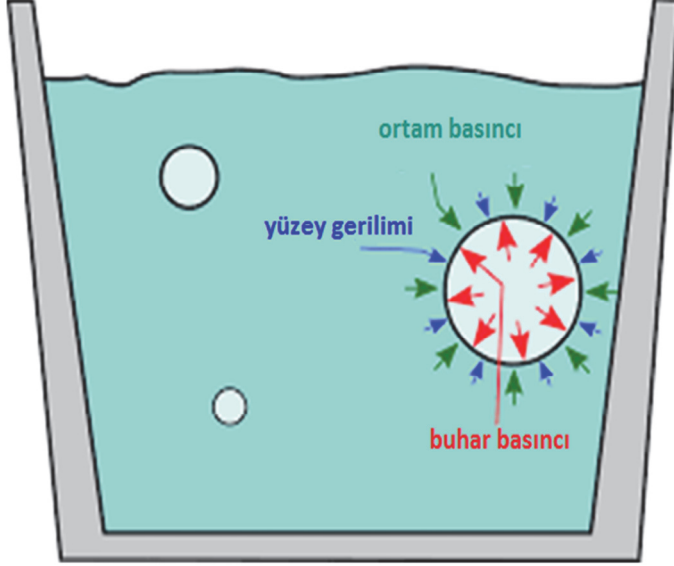
2.3.3 Nanoparçacıkların Sentezlenme Mekanizması

Metal veya metal bileşiği nanoparçacıkların üretiminde rol oynayan temel mekanizma kavitasyon kabarcıklarında açığa çıkan ısıdır. Metal ve metal oksitleri üretmek için organik çözeltilerde uçucu metal kompleksler, sulu çözeltide ise metal tuzları kullanılır. Bu iki metodoloji, fonksiyonel nanoparçacık üretimi için tamamıyla farklı mekanizmalara sahiptir. Bazı araştırmacılar, metal nanoparçacıkları üretmek için sıfır değerlikli metal atomlarını içeren uçucu koordinasyon bileşiklerini kullanmışlardır (Leong, 2011; Ashokkumar 2016). Kavitasyon kabarcıkları ses dalgasının seyreltik döngüsü sırasında genişler ve bu sırada uçucu bileşikler kabarcık içine buharlaşır. Fe nanoparçacıklarının üretimi için kullanılan oktanol içinde çözülmüş $Fe(CO)_5$, kabarcığa difüzenir ve Fe nanoparçacıkların oluşumuna öncülük eden yüksek sıcaklık koşulları nedeniyle kabarcıkların çöküşü sırasında bozunur. Üretilen malzeme amorf yapısındadır ve ticari örnekleriyle karşılaştırıldığında yüksek katalitik aktivite gösterirler (Leong, 2011).

Organik çözücülerde metal nanoparçacıkların oluşumu kavitasyon kabarcıklarının sıcak bölgesinde meydana gelirken, sulu çözeltilerde metal nanoparçacıklar, ya kabarcık/çözelti ara fazında ya da yığın çözeltide üretilir. Üretilen H atomları indirgeme ajanı olarak görev yapabilir. Çözünmüş metal iyonları içeren sulu çözelti ses dalgalarına maruz bırakıldığında, kabarcıklar içinde üretilen H atomları yığına difüzenir ve metal nanoparçacıkları oluşturmak üzere aglomera olabilen metal atomlarını üretmek için metal iyonları ile reaksiyona girer (Ashokkumar, 2016).

Polimer nanoparçacıkların ultrason yardımıyla sentezinin geleneksel polimerizasyon işlemine göre sayısız avantajı vardır (Kuijpers, 2004; Ashokkumar, 2016). Artırılmış hız, parçacık boyutu kontrolü, başlatıcı olmadan polimerizasyon ve tek molekül ağırlığı dağılımı bu avantajların en önemlilerinden bazılarıdır. Ultrasonik polimerizasyon işleminin mekanizması, akustik kavitasyon sırasında üretilen hem fiziksel hem de kimyasal kuvvetleri içerir (Şekil 2.3.5). Başlangıçta oluşturulan kesme kuvvetleri ve arayüzeydeki kılcal kuvvetler, sulu fazda nanometre ebatlı monomer emülsiyon damlaları üretmeye yardımcı olur. Kavitasyon kabarcıkları içinde üretilen birincil ve ikincil radikaller polimerizas-

yonu başlatan monomer damlaları içine difüze olur böylece her bir monomer damlacık, bir polimer parçacığı haline dönüştürülür. Ortama ilave edilen yüzey aktif maddeler monomer damlalarını kararlı kılmak için kullanılır. Ultrasonik polimerizasyonun reaksiyon mekanizması Bradley ve Grieser tarafından aydınlatılmıştır (Bradley ve Grieser, 2002).



Şekil 2.3.5. Kabacıkların maruz kaldığı fiziksel kuvvetler

(<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/59/Superheating.svg/1280px-Superheating.svg.png> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

ÖZET

Akustik kavitasyon kimyasal sonuçları çok kapsamlıdır. Sıvılardaki kabarcık çökmesi, aksi takdirde soğuk sıvılardaki kimyasal reaksiyonları tetiklemek için benzersiz yüksek enerji koşulları yaratır. Sonokimyanın faydası araştırılmış ve sıra dışı inorganik ve biyomedikal materyallerin sentezi için heyecan verici potansiyele sahip çok çeşitli ve önemli uygulamalar geliştirilmiştir. Hastalığın tedavisinde etkili ilaçların ultrasonla geliştirilmesi yaygın sağlık yararları olan alanlardan biridir. Yeni ortaya çıkan bir diğer alan, yeni gıda maddeleri sağlamak için ultrason kullanımınıdır ve çalışmalar özellikle yeni süt ürünlerinin üretimine odaklanmaktadır.

Kaynakça

- Ashokkumar, M. (2016). *Ultrasonic Synthesis of Functional Materials*, Springer International Publishing.
- Bang, J.H. ve Suslick, K.S. (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22, 1039–1059.
- Bradley, M. ve Grieser, F. (2002). Emulsion Polymerization Synthesis of Cationic Polymer Latex in an Ultrasonic Field. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 78–84.
- Kuijpers, M.W.A. (2004). Ultrasound-induced polymer reaction engineering in high-pressure fluids, Technische Universiteit Eindhoven.
- Leong, T., Ashokkumar, M. ve Kentish, S. (2011). The Fundamentals of Power Ultrasound, *Acoustics Australia*, 39, 54-63.
- Suslick, K.S., Didenko, Y., Fang, M.M., Hyeon, T., Kolbeck, K.J., McNamara, W.B., Mdleleni, M.M. ve Wong, M. (1999). Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 357, 335-353.

2.4 ÇEVRE DOSTU SENTEZ

Dr. Serpil EDEBALI

serpicetin@gmail.com

Dr. Yasemin ÖZTEKİN

yoztekin@gmail.com

Dr. Gülşin ARSLAN

garslan@selcuk.edu.tr

Dr. Mustafa ERSÖZ

mersoz@selcuk.edu.tr

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Nanoteknolojik araştırma ve uygulamalar için yapılan yatırımlar günden güne artmakta ve bu durum nanoyapıların doğadaki konsantrasyon artışını da beraberinde getirmektedir. Çevreye ve insan sağlığına olan etkileri ve riskleri ile ilgili çok az bilgi olmasına rağmen, nanoyapılar çok çeşitli ticari ürünlerin bileşimine entegre edilmiş durumdadır [Andreotti ve ark., 2015]. Nanomalzemeler; onları ilgi çekici hale getiren, yüzey kimyası, yüzey alanı, boyut, şekil ve fonksiyonlandırma gibi özellikleri sayesinde herhangi bir malzemenin özelliklerini değiştirmektedir. Buna bağlı olarak son bir kaç yıldır, bilim adamları nanotanecikleri sentezlemek için farklı metotlar üzerinde çalışmaktadırlar. Ancak klasik sentez metotlarında kullanılan kimyasalların canlı hayatına olumsuz etkileri olabileceği bilindiğinden nanotaneciklerin sentezinde Green Chemistry olarak bilinen “Çevre Dostu” metot tercih edilmektedir. Bu sayede; nanotanecikler, kapsamlı uygulama alanlarına sahip olan maya, mantar bakterileri veya bitkilerden elde edilecek ekstraktlar ve metal iyonları ile hücre-içi veya hücre-dışı sentezlenebilmektedir.

2.4.1 Tarihsel Bakış

20. yy’ın ortalarında çevresel farkındalık ve çevresel kuralları oluşturma ile başlayan süreç 1970 yılında Çevre Koruma Ajansının (EPA) kurulmasıyla çevresel kanunlar ile resmileşmiştir. Bu girişimlerle gelecek kaygısı yaşayan bilim insanları kirliliğin giderilmesinden kirliliğin önlenmesine doğru geçiş yapmaya başlamış ve EPA bünyesinde 1988 yılında “Kirliliğin Önlenmesi ve Toksik Maddeler” birimi kurulmuştur. EPA’nın girişimleri 1998 yılında Paul Anastas ve John C. Warner’in “Çevre Dostu Kimya: Teori ve Uygulaması” kitaplarına katkı sağlamaları ile devam etmiştir. 2001 ve 2005 yıllarında bu alanda sırasıyla

Knowles, Noyori, Sharpless ve Chauvin, Grubbs, Schrock Nobel Ödülleri almışlardır. Bu Nobel Ödülleri “Çevre Dostu” kimyadaki araştırmaların önemini sağlamlaştırmış ve bilim insanların kimyanın geleceğinin daha “yeşil” olması konusunda daha yüksek bir farkındalık yaratmasına yardımcı olmuştur.

2.4.2 “Çevre Dostu” Sentezin Prensipleri

Anastas ve Warner’in “Çevre Dostu Kimya: Teori ve Uygulaması” adlı kitabında yer alan Çevre Dostu Kimyanın 12 prensibi şu şekilde sıralanabilir [Anastas ve Warner, 1998].

Atığı önlemek: Bir atığı önlemek, onu ortaya çıkardıktan sonra arıtmaktan veya atığı temizlemekten daha iyidir.

- **Gerçek verim:** Sentetik metotlar, proseste kullanılan tüm malzemelerin nihai ürüne katılımını en üst dereceye çıkarmak üzere tasarlanmalıdır.
- **Az tehlikeli kimyasal sentez:** Sentetik metotlar, insan sağlığına ve çevreye çok az toksik etkisi olan veya hiç olmayan malzemeleri üretmek ve kullanmak üzere tasarlanmalıdır.
- **Daha güvenli kimyasalların tasarlanması:** Kimyasal ürünler, toksik özellikleri minimum seviyeye indirilirken, istenilen özellikleri geliştirecek şekilde tasarlanmalıdır.
- **Daha güvenli çözücüler ve yardımcı malzemeler:** Çözücüler, ayırma ajanları gibi yardımcı malzemeler gerekmedikçe kullanılmaması, gerektiğinde ise az miktarda kullanılması tercih edilmelidir.
- **Enerji verimliliği tasarımı:** Kimyasal işlemlerin enerji gereksinimleri, çevresel ve ekonomik etkiler göz önüne alınarak tanımlanmalıdır. Sentetik metotlar mümkün olduğunca ortam sıcaklığında ve basıncında kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmelidir.
- **Yenilenebilir ham maddelerin kullanımı:** Teknik ve ekonomik olarak uygulanabildiği sürece hammaddelerin tükenmesinden ziyade yenilenebilir olması tercih edilmelidir.
- **Türevleri azaltmak:** İlave reaktiflere ihtiyaç duyan ve atık miktarını arttıran bloklaştıran grupların kullanımı, koruma/koruyucu grubun uzaklaştırılması, fiziksel/kimyasal işlemlerin geçici modifikasyonu gibi gereksiz türevlendirme işlemleri en aza indirgenmeli veya mümkünse engellenmelidir.
- **Kataliz:** Katalitik reaktifler stokiyometrik reaktiflere göre daha seçici

olmaları sebebiyle tercih edilmelidir.

- **Bozunmanın tasarımı:** Kimyasal ürünler, işlevlerinin sona ermesiyle zararsız bozunma ürünlerine dönüşecek ve çevrede kalmayacak şekilde tasarlanmalıdır.
- **Kirliliğin önlenmesi için gerçek zamanlı analiz:** Analitik metotlar, gerçek zamanlı üretim sürecinin izlenmesine ve zararlı maddelerin oluşumu öncesi kontrolüne izin verecek şekilde geliştirilmelidir.
- **Kazaların önlenmesi için güvenli kimya:** Kimyasal bir süreçte kullanılan maddeler ve madde biçimi, salınımlar, patlamalar ve yangınları içeren kimyasal kazaların olasılığını en aza indirmek üzere seçilmelidir.

2.4.3 Metotlar

Nanotaneciklerinin sentezi fiziksel ve kimyasal birçok metotla (elektrokimyasal indirgeme, fotokimyasal indirgeme, v.b.) gerçekleştirilebilmektedir [Bar ve ark., 2009]. Farklı metotlarla başarıyla sentezlenmelerine rağmen metotların pahalı olması ve kullanılan zararlı kimyasalların çevresel ve biyolojik riskleri nedeniyle, son yıllarda çevre dostu, ucuz, biyoyumlu metotlar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Çevre dostu sentezle ve diğer biyolojik metotlarla hazırlanan nanopartiküller; uygulamada basit, ekonomik, biyomedikal ve farmakolojik uygulamalara uyumlu, ayrıca ticari üretime de elverişlidir [Flippo ve ark., 2010].

Bitki ekstraktı, mikrop, mantar, maya, alg, virüs v.b. canlı organizma ya da kimyasalları kullanarak nanopartiküller sentezlenebilir [Bar ve ark., 2009, Kasthuri ve ark., 2009, Philip ve ark., 2010, Dubey ve ark., 2010].

Sentezin ya da materyalin çevre dostu olabilmesi için; güvenli, tek bir tepkime basamağı içermesi, atık üretmemesi, yenilenebilir hammaddelerin kullanılması, çevreye olan zarar etkisinin kabul edilebilir olması, elde edilen nanopartikülün basit şekilde (tepkime ortamından) ayrıştırılabilmesi, % 100 verimli olması gerekmektedir.

2.4.4 Uygulama Örnekleri

Çevre dostu çalışmalara ait başarı örnekleri olarak sunulabilen ve aşağıda da listelenen, yeşil kimyanın farmakolojiden ev eşyalarına kadar geniş bir alan ala-

nını nasıl etkilediğini ve daha iyi bir dünya için bir yol önerdiğini göstermektedir. Örneklere ilaveten, çevre dostu çalışmaların araştırmadan pratik aşamaya geçişi sürecinde 2005 yılında kimya alanında Nobel Ödülü, meta tez olarak adlandırılan ve kimya endüstrisinde geniş uygulanabilirliğe sahip olan katalitik bir kimyasal sürecin keşfine verilmiştir. Proses çok daha az enerji kullanma ve bir çok önemli süreç için sera gazı emisyonlarını azaltma potansiyeline sahiptir. Ayrıca; normal sıcaklıklarda ve basınçlarda dengeli olup, çevre dostu olan çözücülerle birlikte kullanılabilen ve daha az tehlikeli atık üretebilen bir sistemdir. 2012 yılında ise; Presidential Green Chemistry Challenge Award metatez kullanılarak doğal yağların parçalandığı ve ayrılan kısımların yüksek performanslı kimyasallara dönüştürüldüğü bir çalışmaya verilmiştir. Bu çalışma; düşük enerji maliyetleriyle daha iyi temizlik sağlayan yüksek konsantre soğuk su deterjanları gibi birçok kullanım için özel kimyasalların üretimiyle pratiğe aktarılmıştır.

Bilgisayar Çipleri

Bilgisayar çiplerinin üretiminde birçok kimyasala, büyük miktarlarda suya ve enerjiye ihtiyaç vardır. Daha önce yürütülen bir çalışmada, bir bilgisayar çipi yapmak için gerekli kimyasal ve fosil yakıtının oranı 630:1'dir. Yani, bir çip yapabilmek için çip ağırlığının 630 katı kaynak malzemeleri kullanmak gereklidir. Bir kıyaslama yapılırsa, bir otomobil için bu oran 2.1'dir.

Tüylerdeki protein ve keratin kullanılarak yapılan, hem hafif hem de mekanik ve ısıl gerilmeye dayanıklı fiberler ile geleneksel devre levhalarına göre iki kat daha hızlı çalışabilen tüy-bazlı baskılı devre levhası üretilebilmiştir. Bu teknoloji ticari amaçlar için hala kullanılıyor olmasına rağmen, araştırmalar biyoyakıtı da içeren kaynak malzeme olarak tüylerin diğer kullanım alanlarının keşfine yol açmıştır.

Tıp

Farmasötik endüstrisinde, daha az yan etkilere sahip ilaçların geliştirilmesi ve daha az toksik atık üreten proseslerin kullanılması için yeni yöntemler aranmaktadır.

Tip 2 diyabetinde kullanılmak üzere enzimatik yöntemlerle geliştirilmiş metal katalizör ihtiyacını ortadan kaldıran, güvenli, verimi yüksek ve atıkları az olan aktif ilaç bileşeni çevre dostu biyokatalizörlerle üretilmiştir. Bununla birlikte, yüksek kolesterol tedavisinde kullanılan çok basamaklı geleneksel reçetenin oluşturulmasında yüksek miktarda tehlikeli reaktif kullanımı ve büyük miktarda

toksik atık oluşumu söz konusu iken, sentetik enzim ve düşük-maliyetli hammaddeler kullanan çevre dostu sentez sayesinde, atıklar ve tehlikeli maddeler azaltılmış, düşük maliyetli ve tüketici ihtiyaçlarını karşılayan ilaçlar sunulmuştur.

Biyobozunur Plastikler

Su şişeleri ve yoğurt kapları için petrol-türevli plastikler yerine mikroorganizmaların mısır nişastasını plastikler kadar kuvvetli bir reçineye dönüştüren mikroorganizmalar sayesinde çevre dostu üretim sağlanmıştır. Ham maddenin zirai atıklardan elde edilmesine dair çalışmalar devam etmektedir.

Nişasta temelli ve kalsiyum karbonat ilaveli biyobozunur market poşet çantaları, patlamaya ve yırtılmaya karşı dirençli, su geçirmez, baskı yapılabilir ve elastik özelliklerle üretilebilmektedir. Endüstriyel kompost sistemlerinde, su, CO₂ ve biyokütlede tamamıyla parçalanabilen bu poşetleri ticari plastik çantaların yerine kullanmak evsel atıkları azaltacaktır.

Boya

Yağ-bazlı alkid boyalar, kurduğunda çok büyük miktarlarda uçucu bileşenlerin buharlaşması ve daha fazla çevresel etkilere neden olurken, yakıt-fosil-türevli boya reçineleri ve çözücüler yerine soya yağı ve şeker karışımı kullanılarak tehlikeli uçucuların miktarlarını %50 azaltan boyalar keşfedilmiştir. Yine düşük uçucu bileşenlere sahip su-bazlı akrilik alkid boyalar, geri dönüşümlü soda şişe plastikleri (PET), akrilikler ve soya yağından üretilebilmektedir.

Sonuçlar

EPA ve ACS (Amerikan Kimya Derneği) Çevre Dostu Kimya Enstitüsü son otuz yıldır kirlilik önlenmesi ve toksiklerin azaltılması ile ilgili araştırma ve eğitimi desteklemede önemli rol oynamışlardır. Dünyadaki hükümetler ve bilimsel kurumlar, çevre dostu kimyanın ve mühendisliğin uygulamasının sadece daha temiz ve daha sürdürülebilir bir dünyaya değil, aynı zamanda birçok pozitif sosyal etkileriyle ekonomik olarak faydalı olacağını belirtmişlerdir. Birleşmiş Milletler, Çevre Dostu Kimya'daki önemli başarıları ödüllendirmek ve kutlamak isteğiyle 1996 yılından beri her yıl "Presidential Green Chemistry Challenge Award" ödülünü vermektedir. Tıbbi ürünlerden ev eşyalarına kadar geniş bir aralıktaki uygulamaları ile daha iyi bir dünya için çevre dostu kimyanın başarısı kanıtlanmıştır.

Özet

- Çevre dostu kimyanın çoğu zaman düşük maliyetli olması sebebiyle kirliliğin önlenmesi kirliliğin azaltılmasından daha ucuzdur.
- Değerli bir kullanım bulunursa, atık bir atık değildir. Bununla birlikte, atıkları ortadan kaldıran daha iyi bir proses bulmak daha iyidir.
- İnsan hatalarının sıklıkla neden olduğu kimyasal kazalar meydana gelecektir. Kullanılan kimyasallar zehirsiz ise kazaların şiddeti büyük oranda azalacaktır.
- Yeşil ve sürdürülebilir bir toplum bir gecede oluşturulamaz: yol uzun ve belirsizdir.
- İdeal bir kimya fabrikasında atıksız ürünün eldesi hedeflenir. Gerçek bir fabrika, atıklarını ne kadar iyi kullanırsa, ideale ne kadar yaklaşır, o kadar büyük kazanç olur.
- Yeşil kimya, kimyagerleri etkili olduğu kadar güvenli olan ürünlerin tasarımında rehberlik edebilir.
- Yeşil kimya, sürdürülebilir bir toplumun gelişmesine yönelik çok disiplinli bir yaklaşımın bir parçasıdır.
- Teknolojideki ilerlemelerin gelecek kuşakların sağlık ve refahına bir maliyet getirmemesi gereklidir.
- Yeşil kimya, teknoloji ve sürdürülebilirlik arasında seçim yapma ihtiyacını ortadan kaldırabilir.
- Dünyadaki hükümetler ve bilim toplulukları, yeşil kimya ve mühendislik uygulamalarının sadece daha temiz ve daha sürdürülebilir bir dünyaya yol açtığını değil aynı zamanda birçok olumlu sosyal etkiyle ekonomik açıdan faydalı olduğunu da kabul etmektedir. Bu yararlar, işletmelerin ve hükümetlerin sürdürülebilir ürün ve süreçlerin geliştirilmesine destek olmalarını teşvik eder.

Kaynakça

- Andreotti F., A.P. Mucha, C. Caetano, P. Rodrigues, C. Rocha Gomes C.M.R. Almeida. (2015), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120: p. 303-309.
- Bar H., Bhui D.Kr., G. P. Sahoo., Sarkar P., De S. P., Misra A., (2009), Green synthesis of silver nanoparticles using latexes of *Jatropha curcas*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 339, 134-139.
- Dubey S. P., Lahtinen M., Sillanpaa M., (2010), Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles, *Process Biochemistry* 45, 1065-1071.
- Flippo E., Serra A., Buccolieri A., Manno D., (2010), Green synthesis of silver nanoparticles with sucrose and maltose: Morphological and structural characterization, *J. NonCrystalline Solids* 356, 344-350.
- Kasthuri J., Veerapandian S., Rajendiran N., (2009), Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using ascorbic acid as reducing agent, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 68, 55–60.
- Philip D., (2010), Green synthesis of gold and silver nanoparticles using *Hibiscus rosa sinensis*, *Physica E* 42, 1417-1424.

2.5 SOL – JEL ÜRETİMİ

Dr. Volkan ONAR

vonar@pau.edu.tr

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Sol – Jel nanomalzeme üretimi için kullanılan aşağıdan yukarı üretim yöntemlerinden olan sıvı faz sentezleme yöntemlerinden biridir. Sıvı faz önemli kılın malzemelerin belirli bir oranda bir araya gelmesini sağlayarak birbirlerini etkileyebilecek en uygun ortamı oluşturmasıdır. [21 ve makale]. Sol –Jel yöntemi de diğer sıvı faz yöntemlerinde olduğu gibi sıvı bir faz içerisinde katı metal tuzlarından oluşan süspansiyonun katalizör ve ortam etkilerinden yararlanılarak katı bir jel oluşmasından ibarettir. Görüldüğü gibi “SOL” sıvı ve katı taneciklerden oluşan süspansiyonu temsil ederken, “JEL” de bu süspansiyonun katıya dönüşükten sonraki halini temsil etmektedir.

Sol – Jel yöntemi diğer nanomalzeme üretim yöntemlerine göre daha kolay, laboratuvar ortamlarında (oda sıcaklığında) yapılabilen, küçük çapta nanomalzeme üretiminde ekonomik olan düşük sıcaklık yöntemidir. İlk olarak elde edilen jelin cama dönüştürülmesi ile 1970’ li yıllarda kullanılmıştır. Bu üretim sonrasında düşük enerji ile nanomalzeme üretildiği göz önüne alınarak yöntemine ilginin arttığı gözlenmiştir. 1800’lerde bu ilgi artarak büyümüş ve Alman bir firma tarafından cam yapımında kullanılmıştır.

Sol – Jel üretim metodunda üretilen nanomalzeme çeşitlerinin fazlalığı, boyut farklılıkları, saflık oranı ve homojen dağılımları sayesinde günden güne teknolojik ve bilimsel çalışmaların vazgeçilmez bir yöntemi halini almıştır. [5,8,9, makale]. En çok da seramik üretimi için kullanılmaktadır.

Genel manada proses incelendiğinde Sol – Gel yöntemi etanol veya su bazı asidik yada bazik bir çözeltili içerisinde katalizör kullanarak veya kullanmadan nitrat, sülfat vb. metal oksit ön başlatıcıların hidrolizi ve sonrasında kondenzasyonu¹ (iki molekülün içerisinde bulunan küçük su molekülü gibi küçük bir molekülü dışarı atarak kendi aralarında birleşmesi olayı) esasına dayanmaktadır.

¹**Kondenzasyon:** İki molekülün içerisinde bulunan küçük su molekülü gibi küçük bir molekülü dışarı atarak kendi aralarında birleşmesi olayı

Su – alkol çözeltisi içerisinde bulunan alkoksitler ön başlatıcılar (asidik ya da bazik) sayesinde hidrolizi gerçekleştirerek ortamdan uzaklaştırılır. Hidroliz ile yapıda kalan metalden metal oksit bağlarının oluşumu sağlanır ve ağ gibi bir yapı oluşturarak tüm hacmin Metal + Oksit + Metal olması için büyürler ve jel meydana gelir. Elde edilen jel yaşlanmaya bırakılarak gözenekli jel (xerogel) ya da yüksek sıcaklık işlemi ile yakılarak (aerogel) nanomalzeme üretimi gerçekleşir.

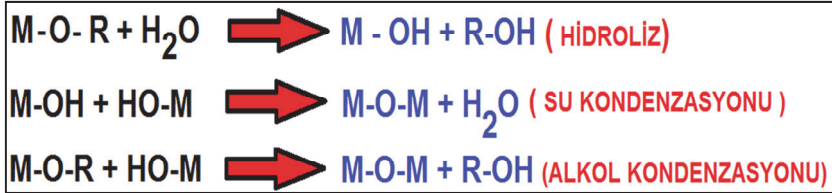
Bu metot daha önceleri sadece küçük miktarda nanomalzeme üretimi için kullanılırken günümüzde endüstride git gide yerini almış ve sabitlemiştir.

Anahtar Kelimeler: Nano malzeme üretim yöntemi, sol-jel

2.5.1 SOL- JEL YÖNTEMİ ÜRETİM AŞAMALARI

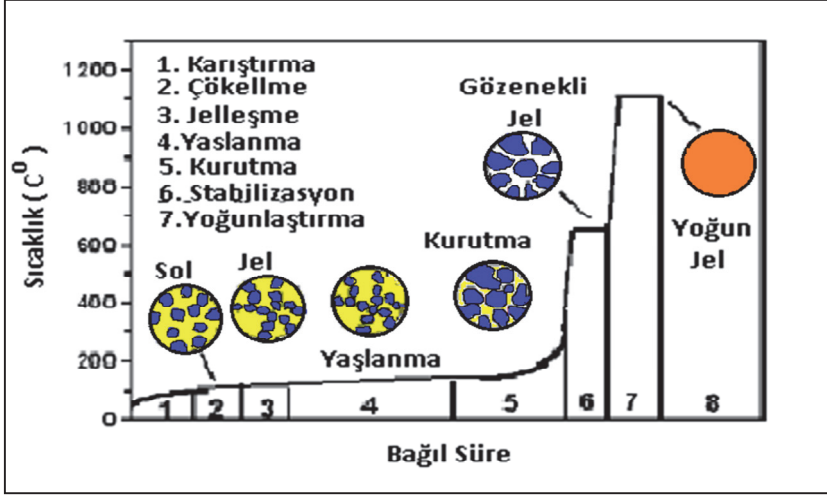
- ✓ Katalizörün (ön başlatıcının) hidrolizi
- ✓ Kondenzasyon
- ✓ Jelleşme
- ✓ Yaşlanma
- ✓ Kurutma
- ✓ Yüksek sıcaklık işlemi

İşlemin temel özelliği 8 °C oda sıcaklığında seramik malzeme üretimine izin vermesidir.



Şekil 2.5.1. Hidroliz ve kondenzasyon mekanizmaları

Alkol – su çözeltisi içerisinde bulunan alkoksit grupları asidik ya da bazik katalizör varlığında hidroliz ile kademeli olarak uzaklaştırılır ve metal + oksijen +metal bağlarını oluşturacak hidroksil grupları ile yer değiştirir.



Şekil 2.5.2. Sol – Jel Yönteminin şematik gösterimi

(https://www.ttu.ee/public/m/.../Lecture12_Synthesis2.pdf)

Sol- jel prosesi, işlem içerisinde gerçekleşen tüm kimyasal reaksiyonları ve başlangıçta ve proses sonunda elde edilen her materyal kontrol edilebildiğinden dolayı hususi bir öneme sahiptir.

Birbirine yakın deney koşullarında üretilen nihai üründe farklı karakteristik özelliklere sahip ürünler elde edilebilir. Bunun sebebi Sol – Jel işleminin her basamağı elde edilecek nihai ürün üzerinde farklı etki yaratmasıdır. bundan dolayı da işlem sırasında her işlem basamağında titiz bir kontrolle elde edilmek istenen nihai ürün için ürüne özgü işlem basamakları geliştirilmesi gerekmektedir.

2.5.2 SOL- JEL MALZEME BİLEŞENLERİ

Sol- jel prosesi sıvı bir “sol” fazdan katı bir “jel” faza sol bileşiminin geçişini içerir. İnorganik sol ve jeller, genellikle sıvı bir ortamda çözülmüş kimyasal reaktanlardan sentez ile doğrudan üretilirler. İnorganik sol veya jelde bir metal (M) katyonu içeren reaktan, kimyasal ön başlatıcı olarak adlandırılır. Bu yapının kimyasal dönüşümü oldukça karmaşıktır.

Solün jele dönüşümü de benzer şekilde moleküler seviyede çok karmaşık reaksiyonlar içerir. Bu reaksiyonlar sol içindeki yoğun koloidal parçacıkların kontrollü dağılımını veya onların jel içerisinde aglomerasyonunun kontrolünü sağlarlar. Sol – Jel prosesinde kullanılan bileşenler şu şekilde gruplandırılabilir;

Ön Başlatıcılar

Çözünebilen tüm ön başlatıcılar sol- jel işleminde kullanılırlar. Bunlar, iki ana grup altında tanımlanabilirler: Metal tuzları ve alkoksitler

a) Metal Tuzları

Metal tuzlarının genel formülü M_mX_n şeklindedir. Burada M metal, X bir anyonik grup, m ve n de stokiyometrik sabitlerdir. Metal tuzlarına örnek olarak $AlCl_3$ verilebilir.

b) Metal Alkoksitler

Alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler. Metal alkoksitlere alüminyum etoksit ($Al(OC_2H_5)_3$) örnek verilebilir.

Metal alkoksitler reaksiyonlara aktif olarak katılırlar. Bu bileşikler nem, ısı ya da ışık varlığında oldukça reaktiftirler.

Tablo 2.5.1. Alkoksitler

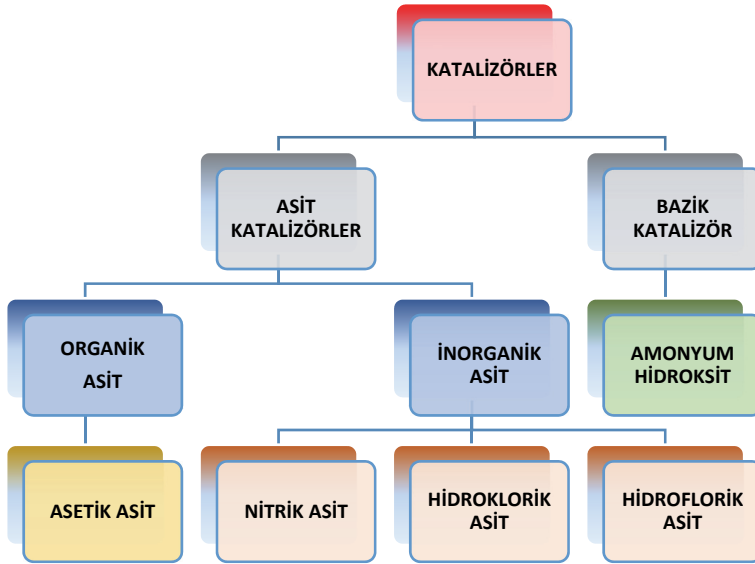
| Alkol R(OH) | Alkoksit |
|--|--|
| Metanol (CH_3OH) | Metoksit |
| Etanol (C_2H_5OH) | Etoksit |
| 1 – Propanol (n – propanol) (C_3H_7OH) | 1 – Propoksit (n – Propoksit |
| 2 – Propanol (izo – propanol) (C_3H_7OH) | 2 – Propoksit (İzo – propoksit) |
| 1 – Bütanol (n- bütanol) (C_4H_9OH) | 1 – Bütoksit (n – bütoksit) |
| 2 – Bütanol (C_4H_9OH) | 2 – Bütoksit (sec – bütoksit) |
| 2- Metil propanol (izo –propanol) (C_4H_9OH) | 2 – metil propoksit (izo - propoksit) |
| 2 – Metil – prop – 2 – ol (tertio – bütanol) ($C_4H_9(OH)$) | Tertio bütoksit |

Çözücüler

Yöntemde kullanılan ön başlatıcılar, metal tuzları ve alkoksitler üretilecek nanomalzeme türüne göre değişiklik gösterdiği için çözücü ön başlatıcının türüne göre seçilmelidir. Ön başlatıcıların kullanılan çözücü içerisinde reaksiyona girmesi gereklidir. Bu yüzden de ön başlatıcı olarak metal tuzları kullanılıyorsa çözücü su, su, metal alkoksitler kullanılıyorsa çözücü olarak alkoller kullanılır [4,6,11,14].

Katalizörler

Sol – Jel yönteminde kullanılan katalizörler iki ana başlıkta incelenir. Bunlar asit karakterli katalizörler ve bazik karakterli katalizörlerdir. Genel olarak kullanılan katalizörler Şekil 2.5.3’ de verilmiştir.



Şekil 2.5.3. Katalizör türleri

2.5.3 SOL- JEL YÖNTEMİNDE OLUŞAN YAPILAR

Sol- Jel yöntemi diğer yöntemlere göre daha uygun koşullarda nanomalzeme üretiminde kullanıla bir yöntemdir. Bundan dolayı da Sol – Jel yöntemi fiber, filmler, monolitler ve partiküller gibi çeşitli fiziksel özelliklere sahip ürün eldesi için kullanılmaktadır.

Sol- Jel yöntemi ile üretim, çeşitli katalizörler, kimya alanında kullanılan sensörler, membranlar, fiberler, optik sensörler, kimyasal cihazlar için yeni materyallerin geliştirilmesinde ve seramik imalatında, nükleer ve elektronik endüstrisi gibi çeşitli alanlarda günden güne artarak önem kazanmaya devam etmektedir.

2.5.4 SOL – JEL YÖNTEMİ İLE KAPLAMA

Daldırarak Kaplama

Bu işlemden kontrollü atmosfer ve kontrollü sıcaklık altında kaplanacak malzeme çözeltiye daldırılır ve belirlenmiş bir hızda geri çekilir. Kaplanacak malzeme yüzeyinde ince bir film oluşur. Bu filmin kalınlığı en fazla çekme hızına, sıvının viskozitesine ve sıvının içinde bulunan katı içeriğine bağlı olarak değişmektedir.

Sonraki aşama; oksit kaplamanın elde edilmesi için çözücünün buharlaştırılması ve jelleştirilmesiyle birlikte tavlama işlemidir.

Açıya Bağlı Daldırma ile Kaplama

Bu yöntem ile yapılan kaplamalarda kaplama kalınlığı alt tabaka ile sıvı yüzey arasındaki açıya bağlıdır, bu nedenle alt tabakanın üst ve alt tarafında farklı katman kalınlığı elde edilebilir.

Dönerek Kaplama İşlemi

Bu yöntem düz yüzeylere ince kaplama yapmak için kullanılır. Kaplamaya dönüşürülecek malzeme bir çözücüyle çözülür veya dağıtılır. Dağıtılan kaplama malzemesi alt tabakada biriktirilir ve ardından düzgün bir tabaka elde edinceye kadar döndürülür.

Akışla Kaplama İşlemi

Bu yöntemde sıvı olan kaplama malzemesi kaplanacak malzemenin üzerine dökülür. Kaplama kalınlığı, alt tabakanın eğim açısına, viskoziteye ve solvent buharlaşma oranına bağlıdır. Yöntemin avantajı, düzlemsel olmayan büyük yüzeylerin kolayca kaplanabilmesidir.

2.5.4 SOL-JEL YÖNTEMİNİN AVANTAJLARI

- ✓ Malzemelerin oksit bileşiği yapmasına izin vermesiyle birlikte organik ve inorganik malzemelerin üretimine olanak sağlar.
- ✓ Yoğunlaştırma basamağı haricinde düşük sıcaklıklarda malzeme üretimine izin vererek malzemenin termal olarak bozunması engellenmiş olur.
- ✓ Yüksek saflıkta malzeme üretimine olanak sağlar.
- ✓ Yüksek poroziteli malzemelerin ve nanokristallerin üretimi yapılabilir.
- ✓ Malzeme üretimi esnasında her basamak kontrol edilebilir olduğundan üretilecek malzemenin partikül boyutu, gözenek miktarı, yüzey pürüzlülüğü kontrol altına alınabilir.
- ✓ Sıvı başlangıç maddeleri kullanıldığı için malzemelerin ergitilmesine gerek kalmadan, seramik malzeme dökümünde şekil çeşitliliği sağlar ve ince film ve fiber üretimine izin verir.
- ✓ Bu yöntemle üretilen malzemelerin optik kalitesinin iyi olmasından dolayı da optik parça üretiminde yaygın olarak kullanılır.

2.5.5 SOL-JEL YÖNTEMİNİN DEZAVANTAJLARI

- ✓ Ön başlangıç maddeleri genellikle pahalı ve neme duyarlıdır. Bu, büyük ölçekli optik kaplamalar gibi özel uygulamalarda kullanımında hatalara sebebiyet verir.
- ✓ Yöntem çok aşamalı olduğu için çok fazla zaman alır.
- ✓ Yaşlanma ve kurutma işlemi dikkatli ve titiz yapılmalıdır. Yaşlandırma ve kurutma aşamasında boyutsal değişimler ve gerilme çatlaklarından dolayı istenilen özellikler elde edilemez.
- ✓ Büyük ölçekli üretime izin vermez.

Özet

Sol- Jel yöntemi sıvı faz yöntemlerinden en çok kullanılan yöntemdir. Yöntemin maliyeti düşük, laboratuvar ortamında basit bir düzenele nanomalzeme üretimine izin verir. Ancak büyük ölçekli üretimlerde fazla işlem basamağının olması nedeniyle maliyet artar. Farklı şekil ve boyutlarda nanomalzeme üretimine olanak sağlar. Diğer yöntemlere göre daha homojen yapıya sahip nanomalzeme üretimi yapılabilir. İşlem basamaklarının titizlikle kontrolü ile üretilen malzemenin şekil ve boyutu değiştirilebilir. Ayrıca, Sol – Jel yöntemi ile karmaşık şekillerin bile yüzey kaplama işlemi yapılabilir.

Sol – Jel yöntemi nanomalzeme üretimi için önemli ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Kaynakça

1. Brinker C.J., Scherer G. W., “Sol- Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing”, Academic, New York,1989.
2. Znaidi L., “ Sol – Jel Deposited ZnO thin films: A review” , Materials Science and Engineering B, 174, 18 – 30, 2010.
3. Morpurgo M., Teoli D., Palazzo B., et al, “Influence of Synthesis and Processing Conditions on the Release Behavior and Stability of Sol–Gel Derived Silica Xerogels Embedded With Bioactive Compounds”, Il Farmaco, 60, 675–683, 2005.
4. Volkan M., Stokes D.L., Vo-Dinh T., “A Sol – Gel Derived AgCl Photochromic Coating on Glass for SERS Chemical Sensor Application”, Sensors and Actuators B 106, pp. 660–667, 2005.
5. Jung S., Kim J.H., “Sintering Characteristics of TiO₂ Nanoparticles by Microwave Processing”, Korean J. Chem. Eng., 27(2), 645-650, 2010.
6. Bayrakçeken, A., ‘Platinum and Platinum-Ruthenium Based Catalysts on Various Carbon Supports Prepared by Different Methods for Pem Fuel Cell Applications’ In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, 2008.
7. Mohammadi M.R., Fray D.J., “Sol–Gel Derived Nanocrystalline and Mesoporous Barium Strontium Titanate Prepared at Room Temperature”, Particuology, 9, 235–242, 2011.
8. Damardji B., Khalaf H., Duclaux L., David B., “Preparation of TiO₂-Pillared Montmorillonite as Photocatalyst Part II Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye”, Applied Clay Science 45, 98–104, 2009.
9. JOHNSTON H.J,Grindrod E.J.,Dodds M.,Schimitschek, “Composite nanostructured calcium silicate phase change materials for thermal buffering in food packing”, Current Applied Physics 8,508-511, 2008.
10. Toygun Ş., Köneçoğlu G., Kalpaklı Y., “General Principles of Sol – Gel”, Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 31, 456 – 476, 2013.
11. https://www.ttu.ee/public/m/.../Lecture12_Synthesis2.pdf, web bağlantısı

2.6 FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ

Dr. Cumhur Gökhan ÜNLÜ
cunlu@pau.edu.tr
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

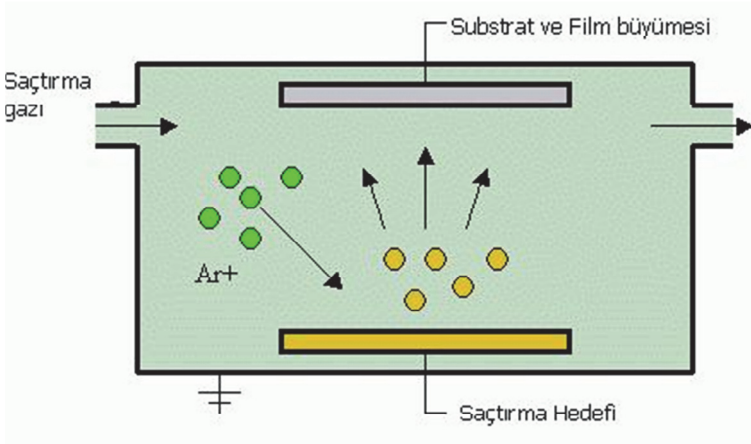
Giriş

Günümüzde nanoparçacıklar birçok yöntemle üretilebilmektedir. Nanoparçacıkların üretim yöntemleri iki ana başlık altında incelenebilir. Bunlar ıslak kimyasal sentezleme ve gaz faz ortamında sentezleme yöntemleridir. Bu yöntemlerin birbirlerine göre üstün yanları ve dezavantajları bulunmaktadır. Gaz faz ortamında üretilecek nanoparçacıklar, bir katı formda bulunan bir malzemeden vakum ortamında gaz fazı oluşturarak elde edilen parçacıklar ve ince film şeklinde kaplamalardır. Gaz faz ortamında sentezleme yöntemlerinden en sık kullanılan yöntemlerden birisi fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir.

PVD genellikle endüstride yüksek vakum ortamında ince film üretimi ve kaplama için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. 1800'lü yıllarda kullanılmaya başlanan bu teknik son yıllarda nanoteknolojinin gelişimine paralel olarak nano ölçekte malzeme üretmek ve nanometre kalınlıklarında kaplama yapılması için de kullanılmaya başlanmıştır. PVD yöntemi tıpta, otomotiv sanayinde, metal işleme sanayinde ve diğer endüstriyelerde sıklıkla kullanılan ince film kaplama tekniğidir. Fiziksel buhar biriktirme yöntemi fiziksel olarak buharlaştırılan veya koparılan parçacıkları bir alttaş üzerinde biriktirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Birçok farklı türü olan bu tekniklerin en çok kullanılan çeşidi sputter ve buharlaşma yöntemleridir. Bu yöntemle üretilecek olan nano parçacıklar bir gaz faz ortamından bir alttaş üzerinde süblimleşerek veya toz olarak elde edilirler. Bu tekniğin en önemli yanı kimyasal reaksiyonlar için gerekli olan farklı çözültü ortamlarına ihtiyaç duyulmadan, bir vakum ortamında parçacıkların kontrollü bir şekilde üretilebilmelerine olanak sağlamasıdır. Böylece parçacık kristallenmeleri, boyutları ve şekilleri kolayca kontrol edilebilir. Burada parçacıkların özelliklerini kontrol edecek parametreler üretim ortamının basıncı, gaz akışları ve uygulanacak termal ısı değerleridir.

2.6.1 Sputter Tekniği

Sputter (Saçtırma) tekniği bir hedef malzemeden pozitif iyonlar tarafından koparılan atomların istenilen bir alttaş üzerinde fiziksel olarak biriktirilmesi ilkesine dayanır. Bu yöntemde malzeme oluşturmak için ilk olarak vakum odası olarak bilinen reaksiyonun gerçekteleceği ortam bir vakum pompasıyla vakum altına alınır. Daha sonra vakum odası içerisine kontrollü olarak reaksiyona girmeyen inert bir gaz kullanılır. Bu gaz genellikle Argon (Ar)'dur. Gönderilen Ar yüksek elektrik alan altında hızlandırılmış elektronlarla çarpışması sonucu Ar atomlarının iyonlaşması sağlanır. + iyon durumuna geçen Ar elektrik alan içerisinde katoda doğru hareket eder ve pozitif (+) katot önüne konumlandırılmış durumda olan hedef malzemeye çarparak, hedef malzeme atomlarının kopmasına neden olur. Süreç çarpışma sonucu kinetik enerji kazanan bu atomların anodun önüne yerleştirilen alttaş üzerinde biriktirilmesiyle sonuçlanır (şekil 2.6.1). Büyütölmek istenen hedef malzemeye göre DC ve RF voltaj olmak üzere iki farklı tür sputter işlemi gerçekteştirilir. DC sputter hedefin iletken olması durumunda, RF sputter tekniği ise iletken ve yalıtkan hedeflerden malzeme elde etmek için kullanılır.

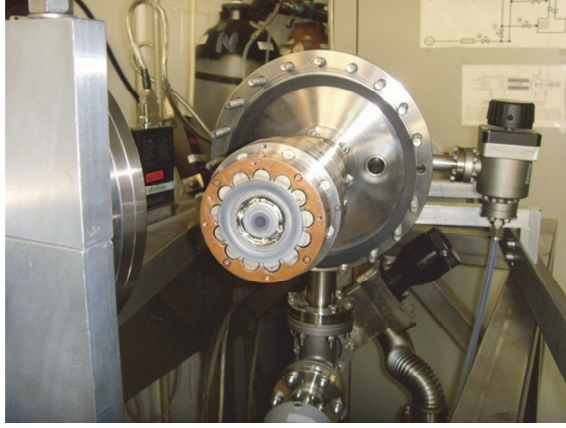


şekil 2.6.1. Sputter sisteminin şematik göröntüsü

(https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition)

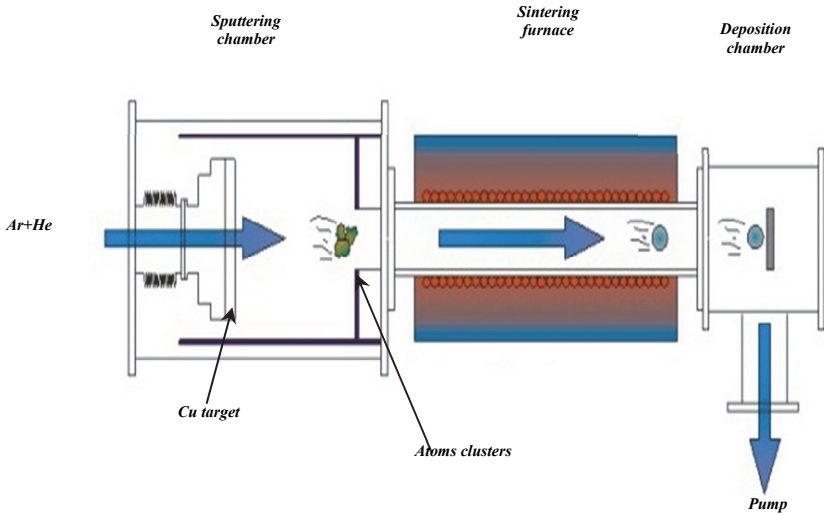
Magnetron sputter tekniği olarak bilinen yöntemde, büyütölmek istenen atomların miktarını ayarlamak ve hedef olarak kullanılan malzemenin belirli bölgesinden atom koparmak için hedefe yakın elektronları belli yönlerde tuzaklanması

için manyetik alan kullanılır (Şekil 2.6.2). Böylece bu bölgelerde iyonlaşan Ar'lar hedeften atomlar koparabilmektedir.



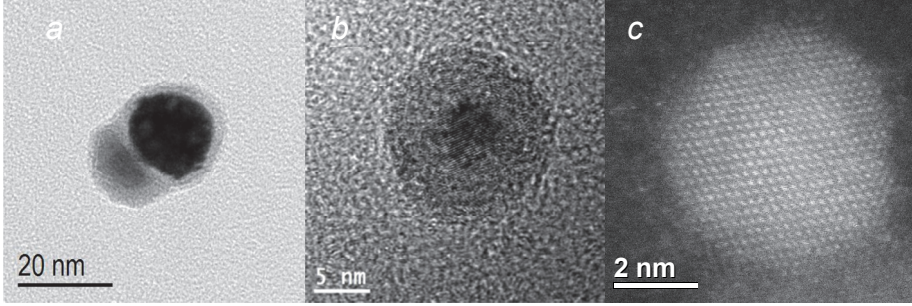
Şekil 2.6.2. Magnetron sputter sisteminin hedef ve mıknatıslarının görüntüsü

Nanoparçacık büyötmek için kullanılan magnetron sputter sisteminin şematik görünümü Şekil 2.6.3'te verilmektedir.



Şekil 2.6.3. Magnetron sputter sistemiyle nanoparçacık üretmek için kullanılan sistemin şematik görüntüsü

Bu yöntemle elde edilen farklı tür ve özellikli nanoparçacıkların yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop (HRTEM) görüntüleri Şekil 2.6.4'te verilmiştir.



Şekil 2.6.4. Magnetron sputter yöntemiyle üretilen a) Fe-Bi dumbbell-like, b) Fe-Mg core-shell, c) Cu nanoparçacıklarının HRTEM görüntüleri

Kaynakça

- 1) https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition
- 2) C.Gokhan Unlu, Zi-An Li, M. Acet, and M. Farle, Gas-phase synthesis of Fe-Bi metastable and dumbbell Particles, Cryst. Res. Technol., 1–4 (2016)
- 3) C.Gökhan Ünlü, Mehmet Acet, Atakan Tekgül, Michael Farle, Şaban Atakan, Jürgen Lindner, The Production of Cu nanoparticles on large area graphene by sputtering and in-flight sintering, Cryst. Res. Technol., 52, 1700149, (2017)

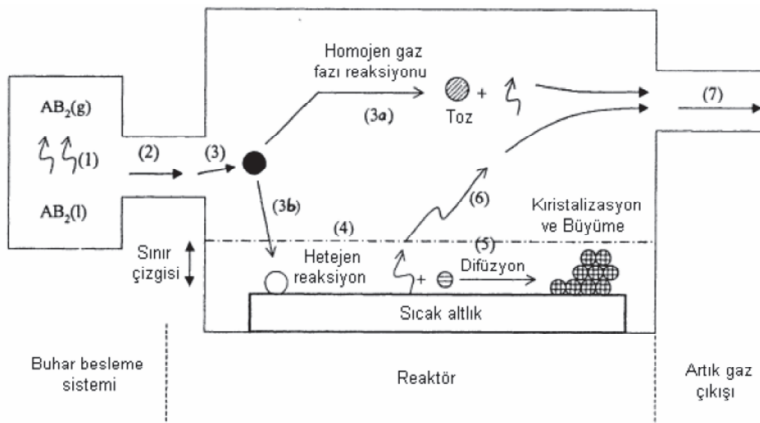
2.7 KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ

Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ
cunlu@pau.edu.tr
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Kimyasal Buhar Biriktirme yöntemi (CVD) malzeme biliminde uzun yıllardan beri kullanılan bir malzeme üretme yöntemidir. Bu yöntem en genel haliyle bir gaz fazındaki bir malzemenin bir katı formda elde edilmesi tekniğine dayanır. Genellikle ince film olarak adlandırılan malzemelerin yüzey kaplaması için kullanılır.

Bu yöntem gazlardan oluşan reaksiyona girecek olan malzemenin bir taşıyıcı gaz ile sıcaklık ve plazma gibi ortamlarda kimyasal reaksiyon yardımıyla belirlenen uygun altlıklar üzerine biriktirme ilkesine dayanır. Bu yöntem her ne kadar bir malzeme üzerinde ince film üretmek için kullanılsa da yüksek saflığa sahip bulk malzeme, toz malzeme ve son yıllarda nano malzeme elde edilmesi için de kullanılmaktadır. Sistemde gerekli olan gaz akış hızı, biriktirme süresi, basınç ve sıcaklık gibi parametreler kontrol edilerek nanometrik mertebede malzeme üretimi gerçekleştirilebilir. Özellikle son yıllarda C allotropları olan yapay elmas, grafen ve karbon nanotüp üretimi için sıklıkla başvurulan üretim tekniklerinden en önemlisidir. CVD yöntemi ile çok geniş skalada farklı malzemeler üretilebilmektedir.



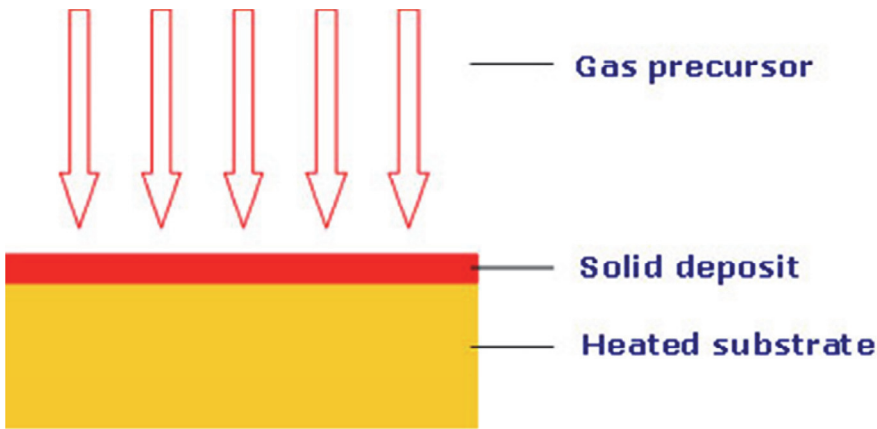
Şekil 2.7.1. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

(Karshoglu, R., (2007), Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO₂ Kaplamaların Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü)

CVD yönteminde üretilecek malzeme veya malzemeler sisteme gaz formunda sokularak ısıtılmış katalizör olarak belirtilen bir altlık üzerinde kimyasal bir buhar olarak biriktirilir. Kimyasal reaksiyon sıcak yüzey üzerinde veya yakınında gerçekleşir. Oluşan buhar üzerinde birikeceği altlık üzerinde film tabakası oluşturur. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkacak olan istenmeyen reaksiyon ürünleri buhar olarak sistemden uzaklaştırılır. Temel bir CVD üretim yöntemi adımları şu şekildedir:

- Reaktant gazları, taşıyıcı gazlar ve inert gazların bir karışımı belli oranlarda ve belli akış hızlarında reaksiyonun meydana geleceği vakum odalarına gönderilir,
- Reaksiyona girecek gazlar katalizör olarak kullanılan alttaşlar üzerine hareket eder,
- Reaktantlar alttaşların yüzeyinde soğurur,
- Yüzey ve reaktantlar kimyasal reaksiyona girer ve yüzeyde ince film oluşur.
- Reaksiyona girmeyen ürünler vakum odasından uzaklaştırılır.

CVD yönteminin birçok avantajları mevcuttur. Üretilen ince filimler kalınlık ve madde miktarı açısından bakıldığında çok homojen bir dağılıma sahiptir. Ayrıca diğer yöntemlere göre avantajlı tarafı birçok farklı malzeme bu yöntemle elde edilebilir. Üretilen malzemeler oldukça saf olarak elde edilebilir. CVD yönteminde biriktirme hızı oldukça yüksektir. Bu yüzden yüksek vakum değerleri gerektirmez.

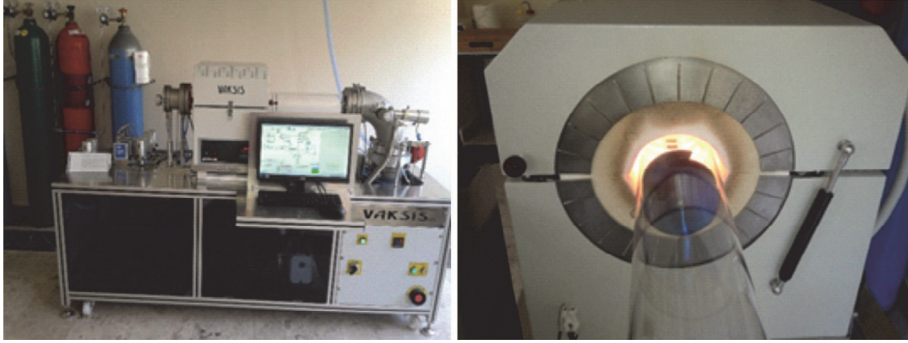


Şekil 2.7.2 Kimyasal Buhar biriktirme yöntemi

Çeşitli uygulama alanları için gerekli olan malzemelerin üretilebilmesine olanak sağlayan farklı tiplerde CVD yöntemleri mevcuttur. Bunlar sıcak duvar reaktörleri, soğuk duvar reaktörleri, atmosferik basınç CVD, düşük basınç CVD gibi çeşitleri sayılabilir.

- Sıcak Duvar CVD: Sistemde alttaşların ısıtılması sırasında reaksiyonun gerçekleştiği reaktör duvarları da ısıtılır.
- Soğuk Duvar CVD: Bu yöntem, alttaşlar ısıtılırken reaksiyonun gerçekleştiği reaktör duvarları soğuk tutulması ilkesine dayanır. Bunun için ısıtma sistemi için reaktör içinde IR-lambalar kullanılır.
- Atmosferik Basınç CVD (APCVD): Reaksiyon atmosfer basıncında meydana gelir ve üretim yöntemi oldukça kolaydır ve hızlı bir üretim gerçekleşir. Üretim sıcaklığı düşüktür. Kontaminasyon çoktur.
- Düşük Basınç CVD (LPCVD): Reaksiyon orta basınçta (30-250 Pa) ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir. Yüksek kalite ve saflıkta ürün elde edilir. Yüksek sıcaklık gerektirir ve yavaş üretim gerçekleşir.

Genel anlamda CVD üretimi için gerekli olan sıcaklık değerleri 200 ila 1600 °C aralığında bulunur. Bunun yanında Plazma CVD, lazer CVD, sıcak filament CVD gibi çeşitli CVD teknikleri de mevcuttur.



Şekil 2.7.3 Termal CVD sistemi ve Cu üzerinde grafen üretilmesi.

Bu avantajlarını yanında bazı dezavantajlarından bahsetmek gerekirse; üretilmek istenen malzemelerin oda sıcaklığında gaz formunda bulunması gerekmektedir. Bu da birçok elementin bu yöntemle üretilmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca CVD yönteminde kullanılan birçok gaz zehirli ve yanıcıdır. Doğaya ve ortama zarar vermeden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple ayrıca bir filitreleme sistemi gerekmektedir. Ayrıca bazı gazlar pahalı olabilir.

Kaynakça

- 1) Karshoglu, R., (2007), Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemiyle SnO₂ Kaplamaların Üretilmesi, Yüksek Li-sans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- 2) <https://ultramet.com/chemical-vapor-deposition/>

2.8 LİTOGRAFI

Dr.Serpil EDEBALI

serpicetin@gmail.com

Dr.Mustafa ERSÖZ

mersoz@selcuk.edu.tr

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Yukarıdan-aşağıya minyatürleştirme yöntemlerinin çoğu bir master kalıbın kopyalarını silikon yonga plağı gibi katı bir malzemenin yüzeyine transfer etmek için kullanılan litografi ile başlar. Kelime anlamı "Lithos – taş + graphein – yazmak" olarak bilinmekte ve literatüre "taş baskı" olarak geçmektedir. Farklı litografi formlarının detayları ile verileceği bu bölümde çoğu minyatürleştirme işleminden farkları da ortaya konulacaktır.

2.8.1 Tarihsel Gelişim

Çeşitli reçineler günışığında kopyalama denemeleri çalışılsa da, Nicéphore Niépce aşındırılmış bir baskıyı, lavanta yağında çözünmüş zift (asfalt) ile kaplı bir cam plakanın üzerine yerleştirilmiş yağlı kağıda kopyalamayı başarmıştır (Fransa, 1822). Günışığında 2-3 saatten sonra, ziftte gölgelenmemiş bölgelerin daha çözünür kaldığı ve terebentin ile lavanta yağı karışımıyla yıkanabilen gölgelenmiş bölgelere göre sert hale geldiği görülmüştür. Önerilen Niépce'nin karışımı, negatif-tip bir fotoreziste karşılık gelir. Bundan beş yıl sonra, 1827'de, kuvvetli bir asit kullanarak, Parisli bir hakkak (oymacı) olan Lemaitre, Niépce tarafından geliştirilen bir tabakadan Kardinal d'Arnoise'in gravür sanatının aşındırılmış bir kopyasını yapmıştır. Son yapılan kopya, fotolitografi ve kimyasal frezeleme yöntemiyle transfer edilen ilk kalıp örneğini temsil etmektedir [Pfeiffer, 2010].

Aslında litografi kelimesi ile (Yunanca taş [lithos] ve yazmak [graphein] anlamına gelir)1796 yılında Aloys Senefelder tarafından keşfedilen bir işlemden bahsedilmektedir. Senefelder, taşın (Bavyeralı kireçtaşı), uygun bir şekilde mürekkeplendiğinde ve kimyasallarla muamele edildiğinde, oymalı bir görüntünün kağıda transfer edilebileceğini bulmuştur. Taşın kimyasal muamelesinden dolayı, mürekkebi görüntülü alana ve suyu görüntüsüz alana çekerek, görüntülü ve

görüntüsüz alanlar sırasıyla yağ alıcı (su itici) ve yağ itici (su alıcı) hale gelmiştir.

Niépce işlemleri fotoğrafçılığın ilk çalışmalarında öne çıkmıştır. Son zamanlarda, kimyasal işlemlerle yapılan fotomaskelendirme, şimdilerde entegre devrelerin üretiminde ve minyatürleştirme biliminde kullanılan fotolitografinin yolunu açmıştır. Sadece II. Dünya Savaşına kadar değil, Niépce ve Lemaitre'den 100 yıl sonra da gelişimine devam etmiş ve baskılı devre levhasının ilk uygulamaları ortaya çıkmıştır. Bağlantılar, plastik bir levhaya kat kat yerleştirilen bakır folyo tabakasının fotoaşındırılmasıyla üretilen "tellerin" bir kalıbına ayrı ayrı elektronik parçaların lehimlenmesiyle yapılır. 1961 yılı itibarıyla, ince bir silikon dilimine çok sayıda transistörlerin fotoaşındırma işlemi aracılığıyla aktarılmasına dair yöntemler icat edilmiştir. Bugün fotolitografi, x-ışını litografisi ve yüklü tanecik litografisinin hepsi mikron-altı baskılama başarısını elde etmiştir.

Litografi (veya biçimlendirme) entegre devrenin (ED) çeşitli bileşenlerinin şekillerini, boyutlarını ve yerini belirlemek için bir seri işlem basamağını içerir. ED tasarımında şu andaki gelişim, çipin azaltılmış boyutları (minyatürleştirme) ve transistörlerin artan yoğunluğu ile, yonga plakasının yüzeyindeki küçük alanları biçimlendirilmek kaydıyla mümkündür. Böylece modern ED tasarımının başarısı çoğunlukla litografi ile elde edilmiştir [Chou, 1996].

Litografi işlemi için, ilk önce kalıbın basılı bir kopyası üretilmelidir. Buna retikül veya maske denir. Maskenin üzerindeki tasarım yonga plakaya transfer edilerek işlem tamamlanır [Piner ve ark., 1999]. Transfer 1:1 oranında (yani, boyutta hiçbir azaltma olmadan) gerçekleştirilebilir fakat genellikle boyut azaltılır böylece kalıp yonga plaka üzerinde küçük bir bölgeye transfer edilir. Bu, kalıbı küçültmek için uygun lensler kullanılarak yapılır. Litografi her biri birkaç basamaktan oluşan iki aşamaya ayrılır:

1. Birincisinde, kalıp yonga plakası üzerinde fotorezist bir tabakaya transfer edilir. Fotorezist hafif hassas bir malzeme olup özellikleri belli dalgaboyundaki ışığa maruz kaldığında değişir. Bu işleme gelişme denir. Bu basamakta oluşan kalıp geçicidir ve kolayca uzaklaştırılabilir. Bu özellikle, eğer kalıp yonga plaka ile veya yonga plakası üzerinde var olan herhangi bir kalıpla düzgün bir şekilde aynı hizada değilse çok önemlidir.

2. Kalıbın transferi fotorezistten yonga kalıbına olur. Açığındaki yonga plaka yüzeyleri veya onun üzerine birikmiş tabakalar aşındırılabilir (malzemenin uzaklaştırılması). Katkılayıcı malzemeler kalıp boyunca yonga plakasının bölmeleri-

ne ilave edilir. Bu aşama son aşamadır ve oluşan kalıpları alttaki yonga kalıplarına zarar vermeden uzaklaştırma işlemi zordur.

Fotorezistte kalıp oluştuktan ve yonga plaka yüzeyi maruz kaldıktan (gelişme işlemi) sonra, maruz kalan yonga plaka yüzeyi aşındırılır. Maruz kalan yüzey üzerine malzeme biriktirmek de mümkündür [Parikh, 2008].

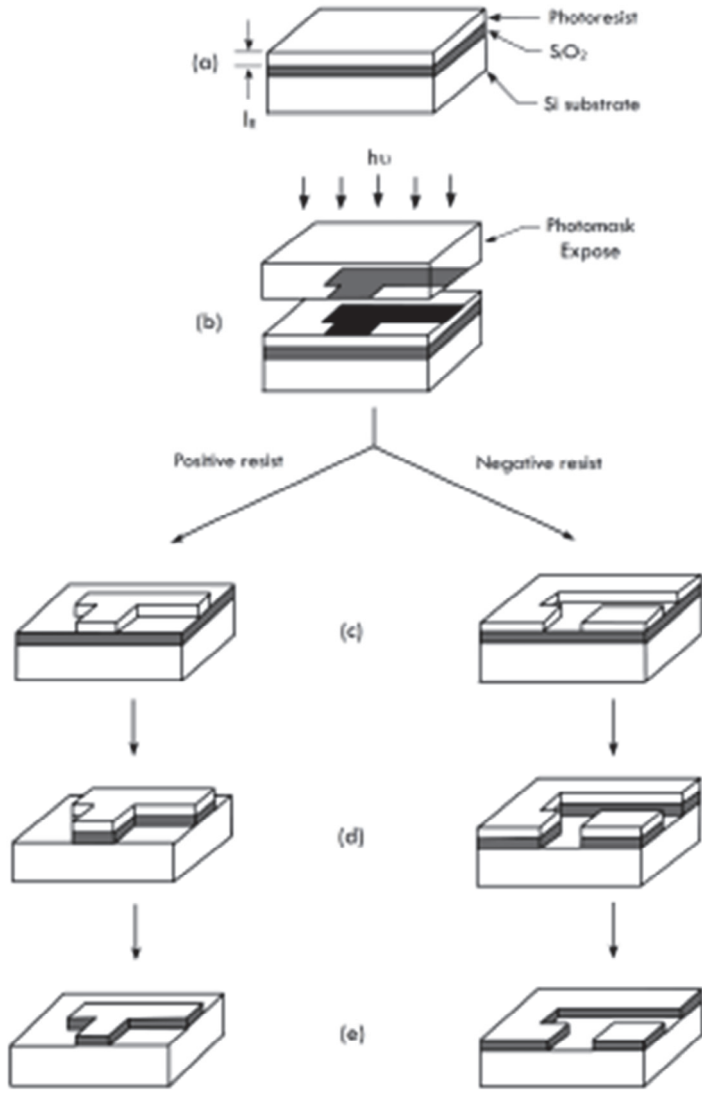
En yaygın kullanılan litografi şekli fotolitografidir. ED endüstrisinde, maskelerden ince filmlere kalıp transferi hemen hemen fotolitografi ile başarılmıştır. Doğru kayıt ve başarılı kalıpların bir seri maruz kalması, kompleks çok-tabakalı EDlerle sonuçlanır. Bu iki-boyutlu işlem düzlemsel-olmayan topografi için sınırlı bir toleransa sahiptir ki bu da sıklıkla aşırı topografiler sergileyen bina ED-olmayan minyatürleştirilmiş sistemler için büyük bir kısıtlama getirir. Fotolitografi çok hızlı olgunlaşmış ve daha küçük özellikleri bile çözümleme kapasitesiyle sürekli ilerlemiştir. ED endüstrisi için, çözünürlükteki bu devam eden iyileşme, x-ışını litografisi gibi alternatif, yüksek-çözünürlüklü litografi tekniklerinin adaptasyonunu engellemiştir.

2.8.2 Fotorezistler

Yonga plakası üretiminde fotorezistlerin kullanımı 1950lerde başlamıştır. Teknoloji fotoğraf endüstrisinden adapte edilmiştir. Hem genel amaçlı rezistler hem de özel uygulamalar için rezistler vardır. Bunlar genellikle belirli bir dalga boyuna ayarlanır. Bir fotorezistin bileşenleri aşağıdaki gibi sıralanır.

1. Polimer - ışığa maruz kaldığında yapısı değişen ışığa hassas bir polimerdir. İstenilen özellik genellikle belirli bir çözücüde değişen çözünürlüktür.
2. Çözücü - çözücü rezisti inceltmek için kullanılır, böylece üzerinde döndürme işlemiyle yonga plakası üzerine uygulanabilir. Çözücü genellikle yumuşak kavurma işlemi olarak bilinen 100°C civarında ısıtılarak uzaklaştırılır.
3. Duyarlaştırıcılar - maruz kalma sırasında kimyasal reaksiyonu kontrol etmek için kullanılırlar.
4. Katkı maddeleri - boyalar gibi belli prosesleri başarmak için ilave edilen çeşitli kimyasallardır.

Fotorezistler genellikle ultra viyole (UV) veya görünür ışıkla reaksiyona başlatılır ve bu yüzden bunlar optik rezistler olarak adlandırılır. Ayrıca x-ışını ve e-demet gibi diğer radyasyon türleri için de özel rezistler vardır.



Şekil 2.8.1. Pozitif ve negatif rezistlere ait şematik görünüm

Genel olarak fotorezistler iki ana gruba ayrılır:

1. Pozitif rezistler - UV ışınına maruz kaldığında bunlar daha çözünür hale gelmektedir.
2. Negatif rezistler - UV ışınına maruz kaldığında bunlar daha az çözünür hale gelmektedir.

Her ikisi arasındaki fark Şekil 2.8.1'de görülmektedir. Pozitif rezistler kalıbı direkt maskeden yonga plakasına transfer eder böylece maske rezistin kendisin-

den aşağıdaki kısmını UV ışınına maruz kalmaktan korur. Rezistin kalanı, yani maruz olan kısmı, daha çözüner hale gelir ve kolayca uzaklaştırılabilmektedir [Ivanisevic, 2001]. Diğer taraftan, negatif rezistler ise, maske kalıbının negatifini yonga plakasına transfer eder. Bu, film fotoğrafçılığında negatif işleme benzer bir olaydır. Negatif rezistler için, maske tarafından korunan kısım daha çözünerdür çünkü UV ışınına maruz kalmaz ve radyasyon rezistin kalan kısmını daha sertleştirir [Kim, 2008].

2.8.3 Nanolitografi

Nanolitografi ise en az bir yatay boyutunun bir atom boyutu ile yaklaşık 100 nm arasında nanokalıplanması anlamına gelen, nanometre-skalasındaki yapıların nano-üretiminin çalışma ve uygulamaları ile ilgilenen nanoteknolojinin bir dalıdır. Kelime anlamı olarak taş üzerine ufak yazma anlamına gelse de son zamanlarda bu terim nanoteknoloji ile alakalı olarak, örneğin, çığır açan yarı-iletken entegre devrelerin nano-üretimi, nanoelektromekanik sistemler (NEMS) [Ruizab ve Chen Christopher, 2007] veya diğer herhangi nanoaraştırmada çeşitli bilimsel disiplinleri ilgilendiren uygulamalar için kullanılmaktadır [Venugopal ve Kim, 2013].

Mikro/nano kalıplamanın mümkün olduğu birçok litografi tekniği vardır [Stevenson J. T. M. ve Gundlach, 2014]. Bunlar,

- Fotolitografi: Geleneksel ve klasik bir teknik olup optik veya UV litografi olarak da adlandırılır. Bir fotolitografi sistemi genel olarak bir ışık kaynağı, bir maske ve bir optik projeksiyon sisteminden oluşur. Bu teknik, istenilen kalıbı elde etmek için fotorezistin ultra viyole ışığa maruz kalmasını kullanır. Fotolitografi, entegre devreleri ve diğer dahili bilgisayar parçalarını üretebilir. Aynı zamanda mikrodevrelerin üretimi (NEMler, MEMler) ve dizi yapısı için organik hafıza aletlerinin üretiminde de kullanılabilir.
- X-ışını Litografisi: Bu yöntem fotolitografinin bir uzantısıdır. Buradaki tek fark ışık kaynağı olarak UV yerine X-ışınlarının kullanılmasıdır. Bu yöntemde direkt yazma veya kalıplama mümkün olmadığından bir maske kullanılması gerekmektedir. X-ışını litografisi, yapı bloğu entegreli mikro akışkan yapılar için kullanılmaktadır. Bu tekniğin, genetik ve mikroçipler, mikroeletroforez aletler gibi minyatürleştirilmiş aletlerin üretiminde uygulamaları olduğu bilinmektedir. Ayrıca alevli

diffraktif optik elementlerin tek X-ışını maskesi yardımıyla üretilmesinde kullanılır.

- Elektron demeti Litografisi: Nanoskaladaki kalıpların üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik, malzemeyi maruz bırakmak için, elektrona hassas bir rezist üzerine odaklamak için ivmelendirilmiş bir elektron demeti kullanır. Bu elektron demeti, arzu edilen ardışık kalıpları üretmek için çapı birkaç nanometre olan tabaka tabaka şeklindeki rezistin yüzeyine taranır. İşlemin gerçekleşebilmesi için döndürmeli kaplama yöntemiyle polimetilmetakrilat (PMMA) gibi bir rezistin hazırlanması, herhangi bir çözeltinin uzaklaştırılması ve fotolitografide bahsedildiği gibi filmin sertleşmesi basamaklarını içermektedir. Seçilen alanın elektron demetinin yüksek enerjisine maruz kalmasıyla istenilen kalıp 10 nm boyutuna kadar yüksek çözünürlükte elde edilebilir. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) elektron demet litografisi makinesine dönüştürülebilir ve kullanılabilir. Telekomünikasyon, sensörler, optik fotobiyoloji, ve ışık tedavisi bilimi gibi alanlarda uygulamaları vardır. 1D ve 2D fotonik kristaller ve silikon yalıtımlı fotonik teller de bu yöntemle elde edilebilir.

Alternatif Nanolitografik Teknikler ise

- Mikro-kontakt baskılama: Bir soft baskılama türüdür. Polidimetilsiloksan (PDMS) mühür gibi masterlar üzerine mürekkebin kendiliğinden toplanan tek tabakalar (SAMler) halinde kalıplar oluşturmasını sağlar. Bir prepolimer olan PDMS'in düşük erime noktasından dolayı, üretim esnasında substrattan kolayca ayrılabilir. Bu tekniğin, hücre, DNA ve protein biçimlendirme, mikroQRKod ve MEMler, hücre biyolojisi, mikromakineleşme ve yüzey kimyası gibi alanlarda uygulamaları mevcuttur.

- Nano-damga litografi: Soft litografiye benzer bir işlemdir. Bu yöntemle, fotorezisti kabartarak işlemek için bir kalıp kullanarak arzu edilen modeller elde edilebilir. Nano-damga litografisinin temeli, ince polimer filmin modifikasyonuna dayanır, yani nanokalıplar içeren bir şablon (bir kalıp veya mühür) kullanarak mekanik mühür deformasyonu bir termo-mekanik veya UV kürleme işlemi ile oluşur. Bu teknikle, düşük-maliyetli LED aletlerin, polarizörlerin, plasmonik aletlerin, ve fotonik kristallerin yüksek verimlilikle üretimi gerçekleşir. Ayrıca, bu teknoloji, MOSFET, O-TFT, tek elektronlu hafıza gibi elektronik aletlerin üretiminde de etkilidir. Optik depolama (EBR) ve hard disc sürücüler için manyetik ortamın biçimlendirilmesinde kilit uygulamalara sahiptir.

Sonuç

Farklı tip nanoaletlerin üretiminin anlatıldığı ve farklı tip litografiler arasındaki ayırımın yapıldığı bu bölümde, nanolitografinin geniş uygulama alanına sahip olduğu görölmektedir. Özellikle nanoskalada bileşenler içeren farklı tip sensör ve diğer aletlerin üretiminde etkili bir şekilde litografi tekniklerinin tercih edildiği vurgulanmaktadır. Sonuç olarak nanolitografi teknolojisinin geleceğın nanobilimi ve teknolojisinin yapılanmasında yardımcı olacağı açıktır.

Kaynakça

- Chou, S. Y. (1996). Nano imprint Lithography. J. Vac. Sci. Technol. B., , 14, 4129.
- Ivanisevic, A. (2001). Dip-pen nanolithography on semiconductor surfaces. J. Am. Chem. Soc. , 123, 7887-7889.
- Kim, S. J. (2008). Development of Focused Ion Beam Machining Systems for Fabricating Three-dimensional Structures. Jpn. J. Appl. Phys., , 47(6), 5120-5122.
- Parikh, D. (2008). Nanoscale Pattern Definition on Nonplanar Surfaces Using Ion Beam Proximity Lithography and Conformal Plasma-Deposited Resist. J. Microelec-tromech. Syst. , 17.
- Pfeiffer H. C., 2010. Direct write electron beam lithography: a historical overview, Proc. SPIE, 7823, 782316.
- Piner R.D., Zhu J., Xu F., Hong S., Mirkin, C. A. (1999). Dip-pen Nanolithography. Science. , 283 (5402), 661-663.
- Ruizab S.A. ve Chen Christopher S., 2007. Microcontact printing: A tool to pattern, Soft Matter, 3, 168-177.
- Stevenson J. T. M. ve Gundlach A M, 2014."The application of photolithography to the fabrication of microcircuits",J.Physics E: Scientific Instruments, 19, 654-667.
- Venugopal G. ve Kim S.-J., (2013). Advances in Micro/Nano Electromechanical Systems and Fabrication Technologies: Nanolithography, <http://dx.doi.org/10.5772/55527>.

BÖLÜM 3

NANOMALZEMELER

3.1 DOĞAL NANOPARÇACIKLAR

Dr. Arzu YAKAR

ayakar@aku.edu.tr

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

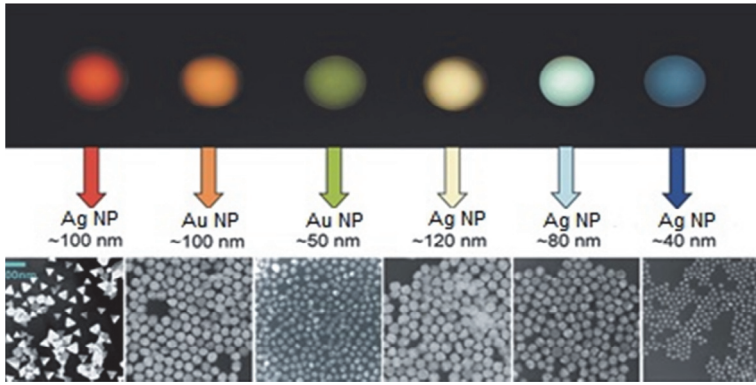
Giriş

Nanoteknoloji, metrenin milyarda biri ölçeğindeki maddelerle ilgilenen ve atomik/moleküler ölçekte kontrol edilebilen maddelerle çalışan bir bilimdir. Bir nanoparçacık, genellikle 1 ile 100 nm ebat aralığını kapsar ve nanoyapının üretilmesinde en temel bileşeni oluşturur. Bunun yanında, kendisi kuantum mekaniği kuralları tarafından yönetilen basit bir molekül veya atomdan daha büyük ancak Newton'un hareket yasasında bahsedilen nesnelere oldukça küçüktür. Parçacıklar küçüldükçe her biri farklı özellik göstermeye başlarlar. Örneğin; metalik nanoparçacıklar, yığın metallere farklı ve çeşitli endüstriyel uygulamalarda istenen düşük erime noktası, yüksek yüzey alanı, özgül optik özellik, mekaniksel kuvvet vb. fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Nanoparçacıkların özellikle optik özelliklerinin eskiden beri bilindiği ve resim ve heykelerde kullanılan bir özellik olduğu tarihi eserlerde görülmektedir. 20 nm'lik bir altın nanoparçacığı karakteristik kırmızı şarap rengine sahipken gümüş nanoparçacığının rengi sarımsı gri, platin ve palladyum nanoparçacıklarının ise siyahtır (Şekil 3.1.1). Doğal nanoparçacıklar, yerküreyi kaplayan atmosfer, hidrosfer, litosfer ve biyosferde doğal bir veya birden fazla prosesle oluşabilmektedirler. Bu proseslere kozmik tozların oluşmasını sağlayan dünya dışı prosesler de dahildir. Bu bölümde doğal nanoparçacıklara dair genel bilgiler verilecektir.

3.1.1 Doğal Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar, yerküreyi kaplayan atmosfer, hidrosfer, litosfer ve biyosferde ayrı ayrı ya da birkaç doğal prosesin birleşmesiyle, kimyasal, fotokimyasal, mekaniksel, ısı ve biyolojik yollarla oluşabilmektedirler. Ayrıca bu proseslere kozmik tozların oluşmasını sağlayan dünya dışı prosesler de dahildir. Atmosferdeki nanoparçacıkların önemli doğal kaynakları volkanik patlamalar, çöl yüzeyleri ve güneş sistemindeki kozmik kaynaklardan yayılan tozlardır. Atmosferden geçen meteorun parçalanması veya kozmik tozların toplanması yoluyla da oluşabilen partiküler maddeler, volkanik patlamalar, fırtınalar ya da kuvvetli rüzgarlar tarafından oluşan hava akımları aracılığı ile havada değişik mesafelere kadar

yükseltirler. Kasırgalar büyük miktarda suyun, okyanus yüzeylerinden atmosfere taşınmasına neden olur. Buharlaşıma, su, tuz ve alglerin spor içeriklerini ve diğer tek hücreli organizmaların serbest kalmasını sağlar. Çoğunlukla eş zamanlı oluşan bu kompleks olaylar nedeniyle, atmosfer değişik yüksekliklerde ve mesafelerde biyosferi etkileyen çeşitli reaksiyonlara neden olan nanoparçacıklar ile sürekli dolar. Aynı zamanda doğal nanoparçacıklar (DNP), insanların yaptığı madencilik, atık su üretimi, endüstriyel prosesler sonucunda üretilen atıklar ve diğer faaliyetler süresince kendiliğinden oluşabilmektedirler. Yakın tarihte DNP'nın oluşumuyla ilgili yapılan bir tahminde, sadece biyokimyasal proseslerle yılda birkaç bin teragram ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$) DNP oluştuğu önerilmiştir (Sharma et al., 2015, Hochella et al. 2015).



Şekil 3.1.1. Değişik şekil ve ebatlardaki gümüş (Ag) ve altın (Au) nanoparçacıklarının renkleri

(<http://sciencegeist.net/the-shape-of-things/> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Altın ve gümüş eski zamanlardan beri mücevherlerde, metal paralarda ve katedrallerde bulunan renkli vitray pencerelerin temel bileşeni olarak kullanılmaktadır. Günümüzde de nanomalzemeler büyük ilgi odağı olmuş ve özellikle mühendislik malzemeleri olarak yapay yolla elde edilen altın ve gümüş nano ikilisinin sayısız uygulaması gerçekleştirilmiştir. Gümüş nanoparçacıkları, kendine özgü algılama, katalitik, optik ve antimikrobiyal özelliklerinden ve çeşitli biyomoleküllerin tespiti ve biyolojik dönüşümlerin izlenmesi için verimli algılayıcı olmasından dolayı en çok çalışılan türlerden biridir (Batley et al. 2013, Sharma et al. 2014, Sharma et al. 2015). Benzer şekilde altın nanoparçacıkları kanserin teşhis ve tedavisinde, kimyasal ve biyolojik görüntülemeye, kataliz, ve sensörlerde kullanılmaktadır (Saha et al. 2012). Mühendislik malzemeleri olarak üretilen

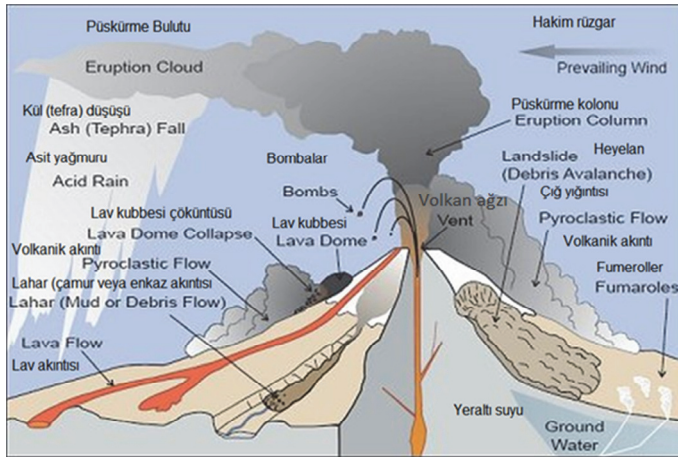
altın ve gümüş nanoparçacıklarının kullanımındaki sürekli artış, onların çevreye salımı ve bu salıma bağlı olarak ekolojik sistem üzerine potansiyel etkileri konusunda endişelerde artışa neden olurken, doğal yolla oluşan nanoparçacıkların çevreye olan toksik özelliği konusuna nispeten daha az ilgi gösterilmiştir.

3.1.2 Atmosferdeki Doğal Nanoparçacıklar

Atmosferdeki doğal nanoparçacıkların 3 temel kaynağı vardır. Bunlar volkanik patlamalar, çöller ve kozmik tozlar olarak sayılabilir.

1) Volkanik Patlamalar

Volkanik patlamalar boyunca salınan kül, sıcaklığı 1400°C 'un üzerine ulaşabilen ve sıcak gaz akımı tarafından yukarı taşınan sıvı/katı parçacıklar maddeden oluşan karmaşık bir yapıya sahiptir (Strambeanu et al. 2015, Juravle 2012). Volkanın patlama nöbetlerinin ardından, kül atmosfere yayılırken, gaz sıcaklığı düşer ve gaz bileşimi değişir (Şekil 3.1.2). Kimyasal tepkimeler veya elektrostatik etkileşim kuvvetleri parçacıkların yığın halinde birikimine neden olur. Volkanik gaz emisyonlarının içeriği, termodinamik koşullar, basınç, sıcaklık, reaksiyon hızı gibi kinetik koşullar ve magmanın doğal yapısı ile değişir.



Şekil 3.1.2. Volkanik patlama

(<https://www.slideshare.net/PandeyAman/hw-homework-science-amanpptx-mmmmm> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Bazaltik magma, magnezyum ve demir bakımından zengin, silika bakımından zayıftır. Ayrıca, ağırlıklı olarak karbondioksit ve sülfür dioksit içeren indirgenmiş bir gaz konsantrasyonuna ve düşük viskoziteye sahiptir. Gaz emisyonlarında

ise genellikle hidrojen sülfür (H_2S) ve hidrojen klorür (HCl) egemendir (Strambeanu et al. 2015, Symond et al. 1994, 1988, Cadle et al. 1980, Chin et al., 1993). Hidrojen klorür suda oldukça çözünür. Atmosferin yüksek tabakalarında bulunan su buharı kül parçacıkları üzerinde yoğunlaşır ve asit yağmurların başlamasına neden olur. Bu gazlar; patlamalar süresince oluşan asit yağmurları yoluyla çabucak atmosferden uzaklaştırılırlar. Troposferde ozon ile oksitlenen hidrosülfürik asit de aynı katkıya sahiptir. Hidrobromik asit konsantrasyonu göreceği olarak daha azdır (Strambeanu et al. 2015, McElroy et al. 1992, Bureau et al. 2000). Bununla birlikte, hidrobromik asitin hidrosülfürik asit oksidasyonunun yanında hem ozon hem de diatomik oksijen konsantrasyonunun düşmesine katkısı önemlidir. Atmosferdeki hidroflorik asitin kaynağının volkanlar olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, atmosferdeki derişimi hakkında çok az bilgi vardır. Hidroflorik asit emisyonlarının çok yükseldiği bazı durumlarda bitki örtüsünü fazlasıyla kirlettiği, hayvanların ve insanların ölmesine neden olduğu belirtilmiştir. Diğer halojen asitlerde olduğu gibi hidroflorik asit, asit yağmurları vasıtasıyla yanardağın etrafına yayılır. Bu nedenle, aşırı florür iyonları, patlamadan çok uzun zaman sonra bile geniş alanlarda hayvan ölümlerinin nedeni olabilmektedir. 250 ppm derişimini aşması durumunda, bitkilerde zehirlenmelere ve dolayısıyla bitki örtüsünün zarar görmesine neden olmaktadır (Strambeanu et al. 2015, Textor et al. 2003). Külün kimyasal bileşimi uyku halindeki volkanların emisyonlarından kolaylıkla tespit edilebilir. Kuru fümeroller su içermezler ve sıcaklıkları suyun kritik sıcaklığını ($374^{\circ}C$) aşar. Azot gazı (N_2), karbon monoksit gazı (CO), hidrojen gazı (H_2), metan gazı (CH_4) ve sodyum klorür buharı ($NaCl$), potasyum klorür (KCl) ve bakır (II) oksit (CuO) içerir. Kraterin kenarında birikimle, patlama sırasında veya kül formunda fırlatılan yüzeylerde, fümeroller halit ($NaCl$), silvit (KCl) ve tenorit (CuO) partikül maddelerini üretirler. Asit fümerolleri; hidrojen sülfür (H_2S), kükürt dioksit (SO_2), karbondioksit (CO_2) ve su buharı içerir. Sıcaklıkları, suyun kritik sıcaklığına yakındır. Eğer asitlik fazla değilse, asit fümeroller demir (II)/(III) klorürleri ($FeCl_2$, $FeCl_3$), bakır (I)/(II) klorürleri ($CuCl$, $CuCl_2$) ya da demir oksitleri ise çoğunlukla magnetit (Fe_2O_3) formunda içerirler. Hidrojen sülfür varlığında (özellikle denizaltı fümerollerinde) demir, markazit (beyaz demir pirit) ve pirit formunda bulunur (FeS , FeS_2). Alkali fümerolleri ise, amonyak varlığında (NH_3) amonyum klorür (NH_4Cl), amonyum hidroksit (NH_4OH) ve su buharı ile temasından üretilir. Amonyum klorür, mikrometre veya alt mikrometre parçacıkları şeklini alır. Bu fümerollerin sıcaklığı $100-400^{\circ}C$ 'dir. Püskürmeler, sıcak su buharı ile birlikte sülfür gazlarının baskın bir unsur olduğu doğal bir volkanik buhar havalandırmasıdır. Füme-

roller, sülfür, hidrojen sülfür (H₂S)/kükürt dioksit (SO₂) ve su buharı varlığında, sülfüroz asit (H₂SO₃) ve daha kararlı olan sülfürik asit (H₂SO₄) gazlarını salar. Buharın yoğunlaşmasından kaynaklanan kükürtlü arsenik, orpiment/sarı zırnık (As₂S₃), demir ve bakır piritler, demir sülfat (FeSO₄) doğal kükürt maddenin katı hali olarak tanımlanmıştır (Juravle 2012).

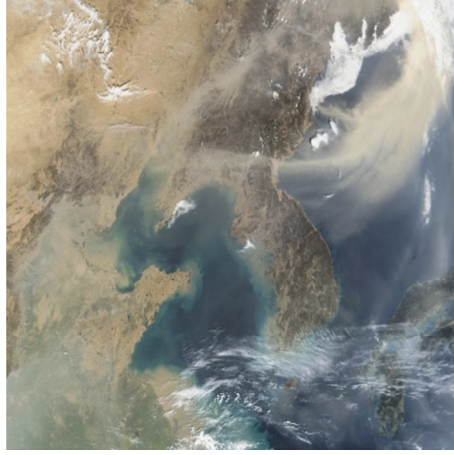
2) Çöller

Hava akımları ve toz fırtınaları tarafından havalandırılan ve atmosfere taşınan nanoparçacıkların önemli bir kaynağı da büyük çöllerdir. Hem maden tozu hem de insan kaynaklı kirleticilerin kıtalar üzerindeki uzun menzilli göçü, son araştırmaların odak noktası olmuştur. Yapılan bu araştırmalarda, troposferdeki aerosollerin yaklaşık %50'sinin çöl kaynaklı mineraller olduğu ortaya koyulmuştur. Çok ince çöl kum tozunun kimyasal bileşimi, hava akımları ve antropojenik faaliyetlerle değişmektedir (Strambeanu et al. 2015, Shi et al. 2005).

Çin ve Güney Kore arasında gerçekleşen toz fırtınası (Şekil 3.1.3) sırasında oluşan partikül maddenin bileşiminde, yüksek oranda silikon, alüminyum, kalsiyum ve demir bulunduğu yapılan analizlerde görülmüştür. Bunun yanında, genellikle kömür yanmasıyla üretilen ağır metaller (Hg ve Cd) ve poli(nükleer) aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi birçok toksik madde de kaynağı bilinmeksizin stratosferde tespit edilmiştir (Strambeanu et al. 2015, Xiaodan 2007, Chun et al. 2008).

Gobi çölünden devasa bir atmosferik toz taşınması sırasında yakınında bulunan Xian şehrinin çevresindeki bölgede ve Hua dağında yapılan eşzamanlı analizler, kaynağının atmosferdeki mikrobiyolojik aktivitelere kaynaklandığı tahmin edilen yüksek miktarda karbon ve organik azot derişiminin yanında antropojenik kaynaklı sülfat, nitrat ve amonyum iyonlarının varlığını ortaya çıkarmıştır. Rüzgârla taşınan bu parçacıkların boyutu ise 80 ile 1000 nm arasında değişmektedir.

Geçtiğimiz son yıllarda, Sahra kaynaklı aerosollerin türü ve davranışları Sahel bölgesinde, Atlas Okyanusu'ndaki birkaç takımada ve Güney Avrupa'da yoğun bir şekilde incelenmiştir. Sahra'nın toz parçacıklar maddeye (PM10) katkısı, Al, Si, Fe, Ti, kaynağı deniz olmayan Ca, Na ve K oksitlerinin gravimetrik değerlendirilmesiyle belirlenmiştir (Strambeanu et al. 2015, Wang et al. 2012).



Şekil 3.1.3. Çin-Güney Kore arasındaki toz fırtınası

(<https://earthobservatory.nasa.gov/NaturalHazards/view.php?id=9288> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Atmosferin iyonik dengesiyle ilgili yapılan bir tahminde, antropojenik asitler ve mikro kristal parçacıkları içeren reaksiyonların, nanoparçacık sistemlerinin sedimantasyonunda önemli bir rol oynayabileceği, öte yandan, sözü edilen maddelerin canlı organizmaların hücresel yapılarındaki girişini etkileyebileceği belirtilmiştir (Strambeanu et al. 2015, Wang et al. 2012).

Cape Verde Adaları (Strambeanu et al. 2015, Wang et al. 2012) ve Senegal kıyı şeridine yakın Sal Adası arasında (Şekil 3.1.4) Harmattan'ın neden olduğu (Şekil 3.1.4) ince parçacık taşınımı (Strambeanu et al. 2015, Taylor 2002) sırasında yapılan diğer çalışmaların sonuçları, ana bulutta bulunan toz zerrecik akımının kütlelerine bağlı olarak ortamda yerleştiğini göstermiştir. Al_2O_3 'ün konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan tahminler, 4.500 m'nin ötesinde, hava opaklığı ve O_3 konsantrasyonunun azaldığını ortaya koymuştur. Aynı çalışmalar (Strambeanu et al. 2015, Marconi et al. 2013, Goudie et al. 2001), antropojenik aerosoller, özellikle amonyum sülfat (NH_4HSO_4), ile onların bileşenlerinin reaksiyonu sonucu oluşan nanoparçacık bileşiklerini tespit etmiştir. Yüksek rakımlardan toplanan numuneler, Kuzey Afrika çöl alanlarından seyahat eden ve Avrupa'dan gelen hava kütleleriyle ilişkilendirilmiştir. Bu hipotez, nitrat konsantrasyonu artmadığından, yerel biyokütle yanma emisyonlarının büyük etkisine dayanan hipotezden daha akla yatkındır. Yüksek rakımda ise, muhtemel Kuzey Amerika kökenli fosil yakıt yanmalarından kaynaklanan eski kirlilik tabakaları ile karşılaşmıştır.

Harmattan, Batı Afrika kıyısında karadan esen tozlu, kuru rüzgâra verilen isimdir.



Şekil 3.1.4. Cape Verde adaları ve Senegal arasındaki çöl fırtınası

http://www.gmes-atmosphere.eu/news/dust_senegal/ sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Yukarıda belirtilen tespitlerden kaynaklanan toz parçacıklarının jeokimyasal göstergeleri, bölgede elde edilen önceki sonuçlarla tutarlıdır. Bu sonuçlara göre, Si, Fe ve Ti konsantrasyonları toprağın kompozisyonuyla uyumlu bir şekilde değişmemiştir. Ancak son on yılda Afrika çöllerinde yürütülen endüstriyel faaliyetlerden dolayı Ca ve S gibi diğer elementlerin konsantrasyonlarında ise artış görülmüştür (Strambeanu et al. 2015, Formenti 2003).

3) Kozmik Tozlar

Dünyadaki kozmik tozun (Şekil 3.1.5) toplam taşınımı yılda yaklaşık 40.000 ton'dur. Kozmik tozların büyük kısmı, Güneş'i çevreleyen gezegenler arası toz bulutu, Mars ve Jüpiter arasındaki yıldız kütleleri veya kuyruklu yıldızlardan kaynaklanmaktadır (Strambeanu et al. 2015, Zook 2001). Boyutlarına bakılmaksızın, kozmik nesnelere uzayı yüksek hızda, bazen de 150.000 km/saat'in üstündeki bir hızla geçerler. Dünya'ya yaklaştıklarında, atmosferdeki sürtünme nedeniyle yavaşlarlar ve bu da göktaşların yanmasına ve karakteristik olarak parlamasına neden olur. Daha küçük parçacıkların hızları, atmosferdeki sürtünme nedeniyle azalır ancak bunlar yanmadan Dünya yüzeyine ulaşırlar (Strambeanu et al. 2015, Zook 2001).

Gezegenler arası tozların bileşimi ve boyutu uzaya gönderilen uydular ve kızılötesi algılama uygulamaları temel alınarak ölçülmüştür. Eski ve daha yeni araştırmalar, kozmik tozun, mikro parçacıklar, nanoparçacıklar ve bunların birikme-

sinden oluştuğunu ortaya çıkarmıştır. Bu tozlar, düzensiz şekilli olup, gözenekli-likleri ise yapının süngerimsi ile kompakt olmasına bağlı olarak değişmektedir. Bileşimleri, büyüklükleri ve fizikokimyasal özellikleri ortaya çıkış kaynağına bağlıdır.



Şekil 3.1.5. Kozmik Toz Bulutu

(<https://www.nasa.gov/image-feature/goddard/2016/hubble-peers-into-the-storm> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Yıldızlararası toz bulutları, karbon monoksit, silikon karbür, amorf kalsiyum silikat, su buzu ve poli(nükleer) aromatik hidrokarbonlar (PAH) veya diğer basit organik yapıları içerirken, yıldızlararası ortam ise karbon ve silikon parçacıkları içermektedir. Kuyruklu yıldız tozları ise, asteroit parçalanmasından kaynaklanan tozun kompozisyonundan farklılık gösterir. Kuyruklu yıldız tozları yıldızlararası bulutlara daha yakın kompozisyona sahipken asteroit parçalanmasından oluşan tozlar büyük miktarda silikon ve demir içerirler (Strambeanu et al. 2015, Love et al. 1992, Humphreys et al. 1972, Donald et al. 1999). Yakın zamanda gerçekleştirilen uzay çalışmaları sırasında toplanan kuyruklu yıldız toz örneklerinde (Strambeanu et al. 2015, Donald et al. 2011) hidrojen, oksijen, karbon, azot gibi farklı elementlerin varlığı ve oranları keşfedilmiştir. Bu elementler arasındaki ilişkiler, Güneş ile kuyruklu yıldızların oluştuğu yer arasındaki mesafe ile var olan kuyruklu yıldızların türü hakkında, örneğin; Güneş'e çok yaklaşanlar yüksek sıcaklığa sahiptirler gibi, bilgiler sağlamıştır.

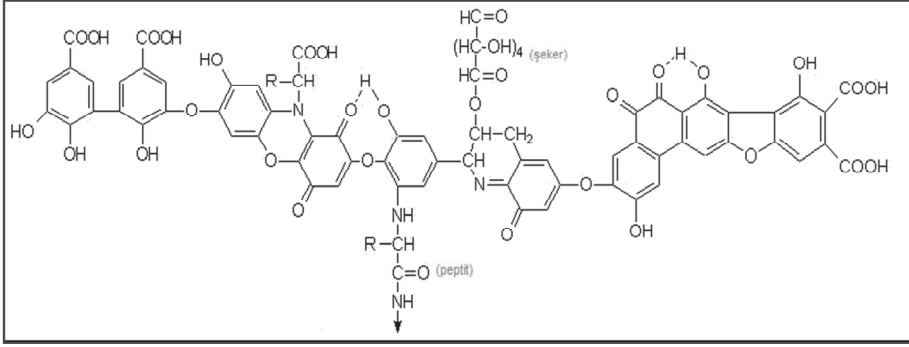
Ayrıca, kozmik tozun, evrende kendiliğinden yaratılabilen aromatik-alifatik karışımlar formundaki organik madde komplekslerini içerdiği ortaya çıkmıştır.

Hayatın temellerini oluşturan kompleks organik moleküller hakkındaki hesaplamalı kimya çalışmaları, bu tür moleküllerin, dünyanın oluşumundan önce Güneş çevresinde dönen nanoparçacıklarda oluşmuş olabileceği teorisinin oluşmasına yol açmıştır (Strambeanu et al. 2015, Starkey 2013). Yapılan diğer çalışmalar (Strambeanu et al. 2015, Gudipati et al. 2012), yıldızların ortamına benzer koşullar altında, poli(nükleer) aromatik hidrokarbonların (PAH), hidrojenasyon, hidroksilasyon veya kısmi oksidasyon yoluyla amino asitlere ve nükleotidlere dönüştüğünü ortaya koymuştur. Yakın zamanda yapılan tahminlere göre, karbon bileşiklerinin %20'sinden fazlasının PAH'a bağlı olduğu, bunların Big Bang'den sadece kısa bir süre sonra oluşmuş olabileceği ve evrene yayılarak yeni yıldızların ve dış gezegenlerin oluşumunda rol oynadığı iddia edilmiştir.

Nanoparçacıkların özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar, gezegen sistemlerinin oluşumu, hayatı oluşturan kendi kendine çoğalma sistemlerini üreten organik maddelerin ve suyun kaynağı, ve bunların rolü hakkında çok değerli bilgiler sağlamıştır.

3.1.3 Hidrosferdeki Doğal Nanoparçacıklar

Doğal su ile taşınan nanoparçacıklar her yerde bulunur. 1 ila 100 nanometre arasında değişen çok küçük boyutları, hem oldukça hareketli hem de kimyasal olarak reaktif olmalarını sağlamaktadır. Çevremizde, kolloidler ve nanoparçacıklar çok sayıda bileşim ve farklı hallerde bulunabilirler. Kolloidlerin büyük bir kısmı, biyolojik bozunma ile düşük molekül ağırlıklı parçalanma ürünlerinden (hüyük madde) ve kayaların kimyasal olarak aşınması sırasında üretilen minerallerden, özellikle demirin (Fe), manganezin (Mn) ve alüminyumun (Al) oksitleri ve oksihidroksitlerini ve alüminosilikatlarından oluşur.



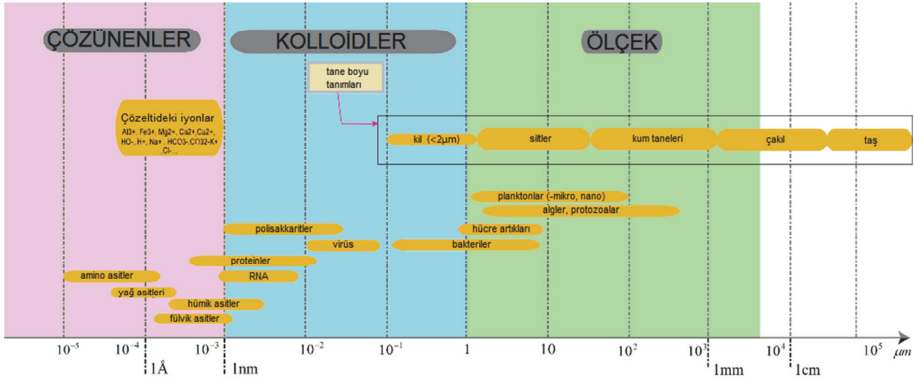
Şekil 3.1.6. Hümik maddenin kaba formülü

(<http://karnet.up.wroc.pl/~weber/kwas2.htm> sayfasında yayınlanan bu şekil Google görsellerinden alınmıştır.)

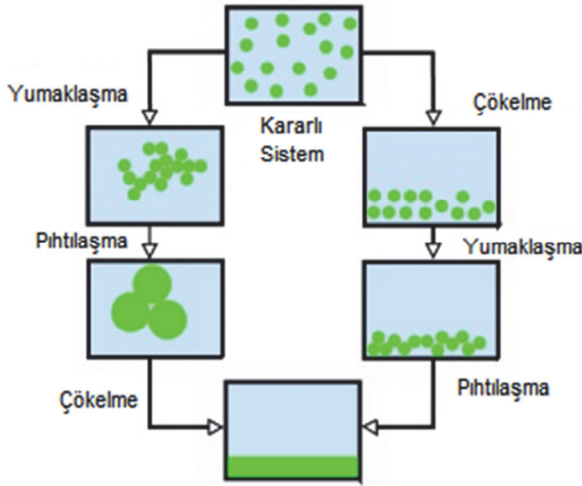
Çevredeki organik maddenin en çok çalışılan alt sınıfı, hümik maddelerdir (HM). HM (Şekil 3.1.6), hem nano boyut aralığının (<5 nm) düşük bir kısmında dağıtık malzeme olarak hem de nano aralığının dışındaki boyutlarda potansiyel olarak ulaşabilen daha büyük yapılar (çoğunlukla mineral kolloidler) oluşturmak üzere bir araya gelebilirler (Hartland et al. 2013, Tipping 2001).

Doğal sularda bulunan diğer en çok doğal organik maddeler peptitler, proteinler, peptidoglikanlar, polisakkaritler ve benzer biyomoleküller sayılabilir. Polisakkaritler fibriller ya da kafes benzeri konfigürasyonlara sahiptir, oysa proteinler genellikle globülerdir ve HM'den daha farklı oldukları için daha az bozunurlar. HM ise sıklıkla yük ve/veya sterik stabilizasyon yoluyla kümelenmeyi azaltırken, bu tür bileşikler genellikle topaklanma yoluyla nanoparçacıklar ve kolloidlerin boyutunu (Şekil 3.1.7) artırma etkisine sahiptir (Hartland et al. 2013, Buffle and Leppard 1995). Tüm çevresel sistemlerde, metal oksitler, özellikle de demir ve manganez, iz elementleri bağlama yeteneğinde olan önemli nano ölçekli fazlardır.

Doğal suların nötr pH'sında (~ pH 7) nanoparçacıklar ve kolloidler tipik olarak negatif bir elektrostatik yüzey yüküne sahiptirler. Nitekim, onların orijinal yüzey potansiyellerine rağmen, doğal sulardaki neredeyse tüm inorganik kolloidler HM'nin yüzey kaplamaları nedeniyle negatif bir yüzey yüküne sahiptir (Hartland et al. 2013, Tipping and Higgins 1982). Parçacık yüzeyleri arasındaki yüklerin benzeşmesi, örneğin negatif ile negatif yükler, birbirini itmesi nedeniyle nanoparçacıkların ve koloidlerin, su içinde dağılmış kararlı halde kalmasını ve bir süspansiyon oluşturmasını sağlarken, tüm parçacıklarının yüzey yükleri farklılıkları, örneğin pozitif ile negatif yükler, parçacık etrafında çift katman oluşturarak karşı iyonlarla dengelenmesini sağlar (Şekil 3.1.8).



Şekil 3.1.7. Doğada bulunan doğal taneciklerin tane boyu dağılımı (<http://technique.eau.free.fr/index.php?coagulationfloculation=introductionCoag> sayfasında yayınlanan bu şekil Google görsellerinden alınmıştır.)



Şekil 3.1.8. Kolloidal sistemin kararlılığı

(<http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs7.html> sayfasında yayınlanan bu şekil Google görsellerinden alınmıştır.)

Genel olarak, yüzey sularındaki nanoparçacıkların hareketliliği sadece onların kolloidal kararlılıklarıyla sınırlıdır. Benzer şekilde, nanoparçacıklar kırık akiferlerde sorunsuz olarak büyük oranda hareket edebilmektedirler. Bununla birlikte, nanoparçacıkların yüzey altı gözenekli ortamlarda (örn., Alüvyonlu yeraltı suyu akiferleri) toprak taneleri ile çarpışma olasılığı daha yüksek olduğundan nanoparçacık ve kolloid hareketliliği daha kısıtlıdır. Toprak tanelerinin çarpışma sayılarını (Hartland et al. 2013, Tufenkji and Elimelech 2004, Nelson and Ginn

2005) Brown hareketi, kesme, çökeltme, atalet ve hidrodinamik kuvvetler gibi çeşitli olaylar belirler. Daha küçük parçacıklar, daha büyük ölçüde rasgele bir Brown hareketi ile hareket ederler, bu durum özellikle nanoparçacıklar için geçerlidir. Gözenekli ortamdaki nanoparçacıkların ve kolloidlerin hareketlerinde; süzme, zemin yüzeylerinin maksimum tutma kapasitesi ve toprak yüzeyindeki yük heterojenlikleri gibi çeşitli alıkonma mekanizmaları da önemli olabilir.

3.1.4 Doğal Nanoparçacıkların (DNP'in) Oluşmasına Yönelik Mekanizmalar

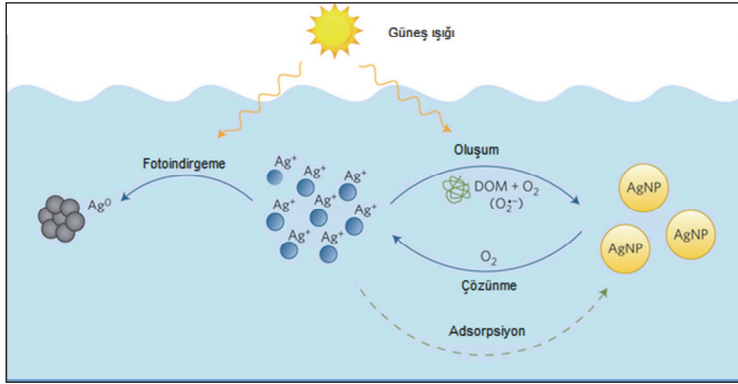
DNP'in sınıflandırılması ve oluşumlarına öncülük eden tüm muhtemel yollar karmaşık ve muazzamdır. DNP'in oluşumunun, dünyayı saran tüm alanlarda kimyasal elementlerde/türlerde ve çok çeşitli mekanizma, proses ve şartlarda meydana geldiği görülmektedir. Bahsi geçen sentezler molekülerden/iyonik türlerden başlayan, örneğin mikrobiyolojik aktiviteleri sebebiyle demirhidrit DNP'in oluşması ya da deniz serpintisinin buharlaşmasından halojenür ve sulu sülfat DNP'in oluşması gibi, aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla gerçekleşebilmektedir. Sentezler daha büyük parçalardan başlayan yukarıdan aşağıya yaklaşımıyla da, örneğin çöller üzerindeki rüzgar erozyonu vasıtasıyla üretilen nano boyutlu mineral parçalar ya da biyokütlenin yanmasından karbon nanoparçacıklarının oluşması gibi, meydana gelebilir (Sharma et al., 2015, Hochella et al. 2015, Wu et al. 2012, Konishi et al. 2012).

Dünya üzerindeki nano boyutlu nesnelere, troposferi kapsayan ve hatta atmosferin daha yüksek seviyelerinde, okyanuslar, göller, nehirler, yeraltı suları vb. içine alan hidrosfer, topraklar, kayalar, magma vb. içeren litosfer, ve temelde mikroorganizmalar ve hatta insanı da kapsayan tüm organizmaların yer aldığı biyosferi de içine alan tüm alanlarda meydana gelir (Sharma et al., 2015, Hochella et al. 2015).

Sadece inorganik karakterdeki DNP'in oluşmasına (Şekil 3.1.9) öncülük eden temel prosesler;

- sadece inorganik reaksiyonların sonucunda ya da organik maddenin katkısı ile atmosfer, hidrosfer ve hatta litosferde çeşitli inorganik fazların çekirdeklenme ve büyümesini içerebilir. Yüzey sularında ve çevrede DNP'in üretilmesine katkı sağlayan hidrotermal bacalarda reaksiyonlar ısı olmayan, ısı ve fotokimyasal proseslerle meydana gelebilir. Jeokimyasal çevrede Fe(II)'nin tipik oluşumu,

silikon iyonlarıyla kararlı kılınabilen demir hidrit nanoparçacıkların oluşumunu kolaylaştırabilir (Sharma et al., 2015, Konishi et al. 2012). Mn, Cr, Cu, Ba ve Pb içeren diğer nanoparçacıklar soğuk karbondioksit kaçaklarında oluşabilmektedir.



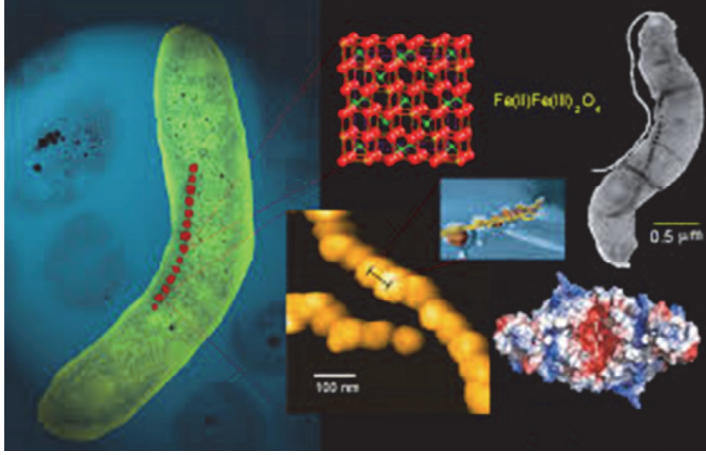
Şekil 3.1.9. Ag DNP oluşumuna bir örnek

(http://www.nature.com/nnano/journal/v11/n8/full/nnano.2016.93.html?WT.feed_name=subjects_nanotoxicology sayfasında yayımlanan bu şekil Google görsellerinden alınmıştır.)

DNP'in oluşumuna etki eden mekanik proseslerden bazıları; deprem sırasında dünyanın kabuklarının mekanik olarak birbirini öğütme işlemi, ormansız ve ekim yapılmamış toprakların rüzgar erozyonları, çöl rüzgarları olarak sayılabilir. Bunun yanında ısıll proseslere en güzel örnek ise dünyanın ekvatoryal bölgesinde ağırlıklı olarak biyokütlenin yanması prosesi örnek verilebilir.

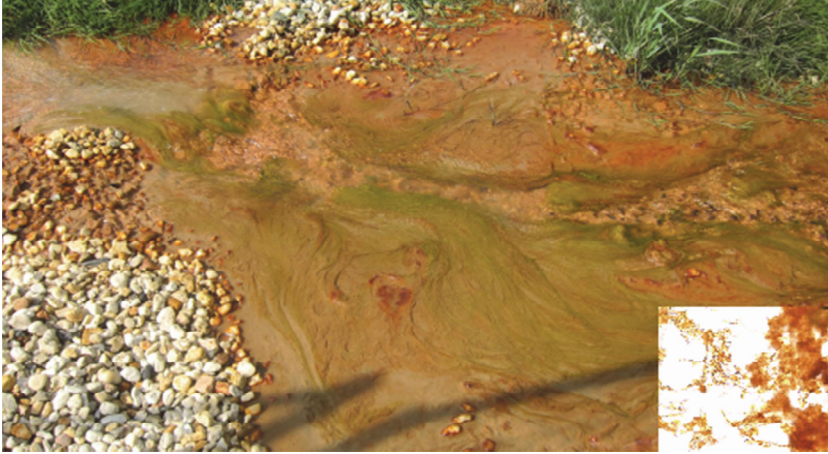
Organizmalar, özellikle mikroorganizmalar, doğada DNP üretirler. Doğada biyolojik prosesler (ya da biyomineralizasyon) kalsiyum fosfat, kalsiyum karbonat, Fe ve Si esaslı nanomineraller gibi bir dizi inorganik nanomalzemeleri üretirler. Bunların arasında, iki proses iyi anlaşılmış ve tanımlanmıştır. Bunlardan biri biyolojik olarak indüklenmiş mineralizasyon (BİM), diğeri ise biyolojik olarak kontrol edilen mineralizasyondur (BKM). BİM prosesinde, bakteriye yapışan katı substratın birlikteliği ya da bakteri hücresi ile ilişkisi dışında, mikroorganizmalar tarafından özellikle kontrol edilen herhangi bir fonksiyon, nanoparçacıkların oluşumunda yer almaz. Buna karşın, parçacıkların çekirdeklenme ve büyümesi baştan sona kadar BKM prosesi boyunca mikroorganizmalar tarafından kontrol edilir ve nanomineraller genellikle belirli şartlar altında hücrelerde oluşturulur. Bu yüzden, BKM prosesine dayalı bakteriler tarafından üretilen mineral parçacıklar, dar parçacık boyutu dağılımlı ve iyi tanımlanmış kristallerdir. Bu yolla üretilen nanoparçacıklar mikroorganizmalar için çeşitli fonksiyon-

lara sahiptir. Örneğin; iyi bilinen manyetotaktik bakteriler (Şekil 3.1.10) yön bulmak için manyetik nanoparçacıkları kullanır (Sharma et al., 2015, Schuler and Frankel 1999).



Şekil 3.1.10. Manyetotaktik bakteri (BKM prosesi)

(<https://plus.google.com/+VadilsonMalaquiasdosSantos/posts/THwdoxrumzR> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)



Şekil 3.1.11. Bakterilerin demir üretimi sonucu suların kırmızı renklenmesi (BİM prosesi).

(http://cfb.unh.edu/phycokey/Choices/Tribophyceae/TRIBONEMA/Tribonema_key.html, <https://bacteria.ee/> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Alternatif olarak, Mn ve Fe oksit nanokristallerinin üretiminde (tipik BİM prosesi) örneklendiği gibi DNP dolaylı olarak metabolik proseslerle ilişkili mikrobiyal çevrede redoks reaksiyonları vasıtasıyla oluşur. En temsili örnek, tortularda,

yeraltı sularında ve topraklarda tespit edilen ferrik oksihidroksitin bakteriyel olarak oluşumu ve ferrihidritin demir oksitleyici bakteriler (*Leptothrix*, *Gallionella*) tarafından üretimidir (Şekil 3.1.11).

Nanoparçacıklar doğal yollarla aerosollerde, sularda, toprakta, derin deniz hidrotermal deliklerde, doğal cevher ve mikrobiyal sistemlerde oluşabilir (Sharma et al., 2015, Hochella et al. 2015). DNP, katı-gaz fazı sınırında rüzgar erozyonuyla, sıvı-gaz fazı sınırında deniz serpintisinin buharlaşması, katı-sıvı fazı sınırında ise kayaların/minerallerin aşınması yoluyla oluşurlar. DNP kimyasal bileşim ve element çeşitliliği açısından geniş bir aralığa sahiptir;

- metal oksitler/hidroksitler (örneğin; demir oksitler/hidroksitler, götit, lepidokrosit, akaganeyit, mangan oksitler/ hidroksitler vb.)
- metaller ve alaşımlar (örneğin;metal nanoparçacıklar)
- karbon allotropları ve diğer metal olmayanlar
- silikatlar (örneğin; sulu alüminyum silikat, sepiyolit gibi fiber kil mineralleri vb.)
- sülfidler (örneğin; Cu ve Zn içeren piritler (FeS_2) vb.)
- sülfatlar, halojenler ve karbonatlar

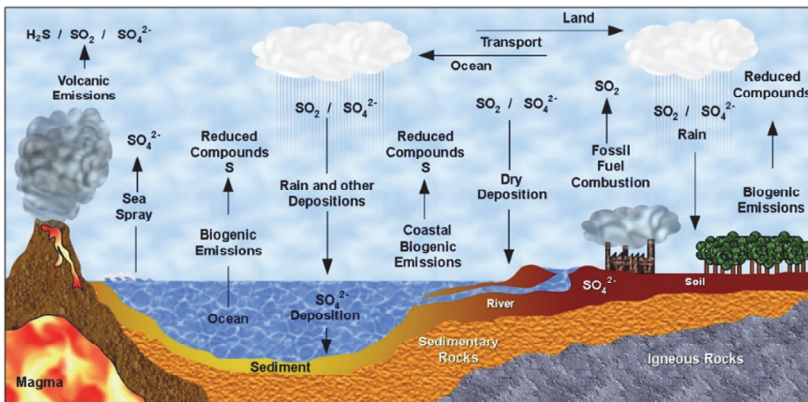
Bu kimyasal grup arasında doğaya etkilerinden dolayı metal ve soy metal nanoparçacıkları ayrı bir öneme sahiptir (Sharma et al., 2015, Kolar et al. 2014, Quigg et al. 2013).

Metal tuzlarının, bitki özleri, şekerler, vitaminler ve antioksidanların geniş bir grubuyla reaksiyona girdiği, buna ilaveten, metal iyonlarının, doğal organik madde (DOM) ve reaktif oksijen türleri (ROT) ile etkileşiminin doğada bulunan doğal metal nanoparçacıkların oluşumu üzerine hayati önemi olduğu da bilinmektedir (Sharma et al., 2015, Adegboyega et al. 2014, Yücel 2011, Hou et al. 2013, Yin et al. 2012, Yin et al. 2014). DOM, yeraltı sularının, yüzey suları ve nehirlerin, çökelti ve toprağın temel elementlerini oluşturan hümitik maddeler (HM), proteinler ve polisakkaritler gibi bileşimlerden yapılmış bir kompleks matriksdir. HM fenolik gruplar, konjuge çift bağlar ve aromatik karbonlar içerir. Kesin yapısı çok karmaşık olduğu için tam olarak bilinmemektedir. Tahmin edilen yapısı Şekil 1'de verilmiştir. HM'ler bir alt grup hümitik asitler (HA), fülvik asitler (FA) ve humin de olabilmektedir. HA'lar normalde düşük pH'ta çözünmeyen molekül ağırlığı yüksek bileşenlerden oluşur. Bunun aksine, FA'lar geniş

bir pH aralığında çözünen düşük molekül ağırlığına sahip bileşenlerden oluşur. Humın ise herhangi bir pH'da çözünmez. ROT genellikle doğal yüzey sularında Fenton ya da Fenton benzeri reaksiyonlar ve fotokimyasal yolla üretilen 1O_2 , O_2^- , H_2O_2 ve $^{\bullet}OH$ içerir (Sharma et al., 2015, Adegboyega et al. 2014, Yin et al. 2012, Yin et al. 2014).

İnorganik sülfür (H_2S ve HS^-), çamur arıtma tesislerini, karasal toprakları, çökeltileri, madenlerin suyunu, hidrotermal havalandırmaları da kapsayan anaerobik şartlar altında küresel biyojeokimyasal kükürt çevriminin en önemli parçasıdır (Şekil 3.1.12). Okyanustaki metaller ve sülfürler yüksek sıcaklık havalandırmalarından yayılabilir ve metal taşıyan sülfür nanoparçacıkların kaynağı olarak kullanılmak üzere birbirleriyle reaksiyona girebilirler. Metaller ve bunların sülfürlü nanoparçacıkları asılı olarak kolloidal formda kalabilirler. Metal sülfür nanoparçacıkların bir serisi (örneğin, Ag_2S , CuS , CdS , ve ZnS) sülfürlü ortamda bulunmuştur (Sharma et al., 2015, Levard et al. 2012, Mullaugh and Luther III 2011, Schaffie and Hosseini 2014, Ma et al. 2014). Soy metal sülfidlerinin doğal oluşumu, birçok önemli metallerin türleşmesini, hareketini ve biyoyararlanımını etkiler. Örneğin; metal sülfürlerin içindeki sülfür, metalle yaptığı kuvvetli kompleksleşme sayesinde oksidasyona direnir ve bu durum metalin biyoyararlanımını sınırlar (Sharma et al., 2015, Thalmann et al. 2014).

İnorganik nanoparçacıkların doğal oluşumu üzerine birçok çalışma yapılmasına rağmen, oluşum mekanizmalarının açıklanmasında hala güçlük çekilmektedir. Doğal nanoparçacıkları sunan kimyasal, fotokimyasal, mekaniksel, ısı ve biyolojik prosesler üzerine yapılan detaylı mekanik çalışmalar eksiktir. Doğada, birden fazla reaksiyon yolu, doğal nanoparçacıkların oluşmasına katkı sağlayabilir.



Şekil 3.1.12. Sülfür çevrimi

([https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sulfur_Cycle_\(Ciclo_do_Enxofre\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sulfur_Cycle_(Ciclo_do_Enxofre).png) bu resim Google görsellerinden alınmıştır.

Son yıllarda, çeşitli sistemlerde soy metal nanoparçacıkları ile ilgili oluşum mekanizmalarının aydınlatılmasında bazı ilerlemelerin kaydedildiği görülmüştür. Öncü soy metal iyonlarının oksijenli suyun ısı ve ışık saçma şartları altında doğal organik maddelerle etkileşimi, büyük oranda soy metal nanoparçacıkların (altın ve gümüş nanoparçacıkların) oluşumundan sorumludur. Soy metal nanoparçacıkların oluşması sedimanter, suda yaşayan ve katı gibi kaynak türüyle ve fülvik asitten hümik asite kadar doğal organik maddenin türüyle değişir. Hümik asitin alkol, aldehit ve fenol kısımlarının, fotoindirgenmeyi tetikleyebileceği ve soy metal nanoparçacıklarını üretebileceği ileri sürülmüştür. Fakat, güneş ışığı altında soy metal nanoparçacıklarının oluşması üzerine geliştirilen karşı görüşlerden dolayı daha ileri mekanik ayrıntılar güneş ışınları altında doğal organik maddenin varlığında indirgenme prosesinin tamamen anlaşılması için daha detaylı incelemeyi gerektirmektedir. Reaktif oksijen türlerinin ve geçici organik maddenin rollerinin doğal şartlar altında özel komplekslerden soy metal oluşum mekanizmasını tanımlayabilmek için daha fazla bilgiye ihtiyaç vardır. Çözünmüş organik maddenin özellikleri yanında, çözelti karışımında bulunan redoks türlerinin değerlik durumu soy metal nanoparçacıklarının oluşumunda önemli rol oynar. Isıl koşullar altında soy metal nanoparçacıklarının oluşumunu demir türleri (Fe(II)/Fe(III)) nasıl artırır ve güneş ışınları ne şekilde oluşum mekanizmalarında yer almasına ilişkin daha ileri inceleme gerekmektedir. Parçacık oluşumunun yerinde gösterilmesi hala bir sorun olarak kalmaktadır.

Yayınlanan sonuçlar ile ilgili iyonik tuzların indirgenmesi yoluyla oluşan gümüş ve altın nanoparçacıklar gibi soy metal nanoparçacıkları, ısı ve foto ışınması şartları altında hümik ve fülvik asit tarafından oluşur, su ortamında uzun süreler kararlıdır. Bu yüksek kararlılığa sahip doğal olarak oluşan soy metal nanoparçacıkların buldukları noktadan çok uzak mesafelere taşınımı kuvvetle muhtemeldir. Fakat, katı fazların ve sulu fazların pH, iyonik şiddet ve kimyası, doğal nanoparçacıkların dönüşümünü, çözünmesini, topaklanmasını ve dolayısıyla hareketliliğini etkiler.

Sonuç olarak, doğal olarak oluşmuş soy metal nanoparçacıklarını saran doğal organik madde fonksiyonel grupları onların toksikliğini şiddetli bir şekilde etkileyebilmektedir. Bu nanoparçacıkların sudaki organizmalarla nasıl etkileşime girdiği konusunda çok az şey bilinmektedir. Önemli ölçüde bu nanoparçacıklar

reaktif oksijen türlerin oluşumuna ve organik maddelerin fonksiyonel özelliğine bağlı olarak değişen toksisite gösterebilirler. Doğal olarak oluşan nanoparçacıkların toksisitesinin altında yatan mekanizmaları değerlendirmek için gelecekte bu konuda yapılacak çalışmalar oldukça önem arz etmektedir.

Doğal nanoparçacıklar, yerküre sisteminde küresel biyojeokimyasal döngüler, hava koşulları, metal bağlama ve taşıma, biyoyararlanım ve ekotoksisite konularında merkezi bir öneme sahiptir. Ayrıca nanoparçacıkların besin maddesi ve toksik elementlerin biyoyararlanımı üzerindeki etkisi, değişime karşı çevresel sistemleri potansiyel olarak tamponlayan, yüksek organizmaların evrimi ve gelişiminde bir faktör olmuştur (Tipping 2001). Bu nedenle, üretilen nanoparçacıkların, doğal muadillerinden çok daha düşük miktarlarda bulunmaları nedeniyle ilgi odağı olmaları ilginçtir. Bunun nedeni, üretilen nanoparçacıkların doğada bulunanlardan farklı olarak ve organizmaların uygun savunma mekanizmalarına sahip olamayacağı belirli yapılardan ve kimyadan yapılmasıdır.

Özet

Nanoparçacıklar, metrenin milyarda biri ölçeğindeki maddelerdir. Nanoparçacıkların keşfi ve kullanımı ise oldukça eski tarihlere dayanmaktadır. İlk kullanılan nanoparçacıklar doğanın değişik yollarla ürettiği nanoparçacıklar olmuştur. Teknolojideki gelişmeler onları görmemizi sağlamış ve üretiminde de çeşitlilik oluşmasına olanak sağlamıştır. Nanoparçacıkların doğal yolla oluşumlarını sağlayan birçok doğal proses mevcuttur. Özellikle atmosfer, sulu ve karasal oluşum kaynakları bakımından incelendiğinde bir sürü proses ortaya atılmıştır. Çünkü nanoparçacıklar dünyayı kapsayan her yaşam sınırında mevcut olabildiği gibi güneş sistemimizdeki olaylardan etkilenerek de oluşabilmektedir. Bilimdeki yeni ve hızlı gelişmeler, nanoparçacıkların, big-bang olayının hemen sonrasında evrenin ve dünyamızdaki yaşamın nasıl şekillendiğine dair teorilerin açıklanmasında önemli bir yer edinmesine neden olmuştur. Hala doğal yolla oluşan nanoparçacıkların oluşumuna dair net ve detaylı açıklamalar mevcut değildir ancak soy metallerin ve hümitik maddelerin doğal nanoparçacıkların oluşumunda etkin rol aldığı bilinmektedir. Bunun yanında DNP toksisitesine ait çok sınırlı bilgi mevcutken, mühendislik açısından üretilen nanoparçacıkların değişik amaçlarla kullanımına yönelik ve toksik etkileri üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Kaynakça

Adegboyega, N. F., Sharma, V. K., Siskova, K. M., Vecerova, R., Kolar, M., Zboril, R., Gardea-Torresdey, J. L., 2014, Interactions of Aqueous Ag⁺ with Fulvic Acids: Mechanisms of Silver Nanoparticle Formation and Investigation of Stability Environmental Science & Technology, 48, 3228–3235.

Batley, G.E., Kirby J.K. and McLaughlin M.J., 2013, Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments, Accounts of Chemical Research, 46, 854-862.

Buffle, J. and Leppard, G.G., 1995, Characterization of aquatic colloids and macromolecules.1. Sutructure and behavior of colloidal material, Environmental Science & Technology, 32, 2887-2899.

Bureau, H., Keppler, H., et al. (2000) Volcanic degassing of bromine and iodine: experimental fluid/melt partitioning data and applications to stratospheric chemistry. Earth and Planetary Science Letters, 183, 51-60.

Cadle, R.D., 1980, A comparison of volcanic with other fluxes of atmospheric trace gas constituents, Reviews of Geophysics and Space Physics ,18, 746-752.

Chin, M., Davis D.D., 1993, Galobal sources and sinks of OCS and CS₂ and their distributions, Global Biogeochemical Cycles, 7, 321-337.

Chun, Y., Cho, H. et al., 2008, Historical records of Asian dust events (Hwangsa) in Korea. Bulletin of the American Meteorological Society, 89, 823–827.

Donald D, Clayton W et al., 1999, Condensation of carbon in radioactive supernova gas, Science, 283, 1290–1292.

Donald, D., Clayton, W., 2011, A new astronomy with radioactivity: radiogenic carbon chemistry, Reviews, 55,155–165.

Formenti, P., Elbert, W.J., Maenhaut, W., Haywood, J., Andreae, M. O., 2003, Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 108, DOI: 10.1029/2002JD002648.

Goudie, A.S., Middleton, N.J. , 2001, Saharan dust storms: nature and consequences, *Earth-Science Reviews*, 56, 179–204.

Gudipati, M.S., Yang, R., 2012 In-situ probing of radiation-induced processing of organics in astrophysical ice analogs: novel laser desorption laser ionization time-of-flight mass spectroscopic studies, *Astrophysical Journal Letters*, 756, 1. <http://iopscience.iop.org/2041-8205/756>.

Hartland, A., Lead, J.R., Slaveykova, V., I., O'Carroll, D., Valsami-Jones, E., 2013, The environmental significance of natural nanoparticles, *Nature Education Knowledge*, 4, 7-13.

Hochella, J.M.F., Spence, M.G. and Jones K.L., 2015, Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild?, *Environmental Science: Nano*, 2, 114-119.

Hou, W.C., Stuart, B., Howes, R., Zepp, R.G., 2013, Sunlight-Driven Reduction of Silver Ions by Natural Organic Matter: Formation and Transformation of Silver Nanoparticles, *Environmental Science & Technology*, 47, 7713–7721.

Humphreys, W., Roberta, M. et al., 1972, Spectroscopic and photometric observations of M Supergiants in Carina, *The Astrophysical Journal*, 172, 75.

Juravle D., 2012, *Geologia Romaniei*, Vol 1 Editura Universitatatii, Iași.

Konishi, H., Xu, H. and Guo, H., 2012, Nanostructures of natural iron oxide nanoparticles, *Nature's Nanostructures*, 75–113.

Levard, C., JHotze, E. M., Lowry, G. V., Brown, J. G. E., 2012, Environmental Transformations of Silver Nanoparticles: Impact on Stability and Toxicity, *Environmental Science & Technology*, 46, 6900–6914.

Love, S.G., Joswiak, D.J. et al., 1992, Densities of stratospheric micrometeorites. *Icarus*, 111, 227–236.

Ma, R., Levard, C., Judy, J. D., Unrine, J. M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B., Lowry, G. V., 2014, Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant and in Processed Biosolids, *Environmental Science & Technology*, 48, 104–112.

Marconi M, Sferlazzo DM et al (2013) Saharan dust aerosol over the central mediterranean sea: optical columnar measurements vs. aerosol load, chemical composition and marker solubility at ground level. *Atmos Chem Phys Discuss* 13:21259–21299.

McElroy, M.B., Salawitch, R.J., et al. 1992, The changing stratosphere, *Planetary and Space Science*, 40, 373-401.

Mullaugh, K. M. and Luther III, G. W., 2011, Growth kinetics and long-term stability of CdS nanoparticles in aqueous solution under ambient conditions, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, 393–404.

Nelson, K.E. and Ginn, T.R., 2005, Colloid filtration theory and the Happel sphere-,n-cell model revisited with direct numerical simulation of colloids, *Langmuir*, 21, 2173-2184.

Quigg, A., Chin, W.-C., Chen, C.-S., Zhang, S., Jiang, Y., Miao, A.-J., Schwehr, K. A., Xu, C., Santschi, P. H., 2013, Direct and Indirect Toxic Effects of Engineered Nanoparticles on Algae: Role of Natural Organic Matter, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, 686–702.

Saha K., Agasti S.S., Kim C., Li X. and Rotello V.M., 2012, Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing, *Chemical Reviews*, 112, 2739-2779.

Schaffie, M. and Hosseini, M. R., 2014, *Journal of Nanoparticle Research*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 386–391.

Schüler, D. and Frankel, R. B., 1999, Bacterial magnetosomes: microbiology, biomineralization and biotechnological applications, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 52, 464–473.

Sharma V.K., Siskova K., Zboril R., Gerdea-Torresdey J., 2014, Organic-coated silver nanoparticles in biological and environmental conditions: Fate, stability and toxicity, *Advances in Colloid and Interface Science*, 204, 15-34.

Sharma, V.K., Filip J., Zboril R., Varma, R.S., 2015, Natural inorganic nanoparticles- formation, fate, and toxicity in the environment, *Chemical Society Reviews*, 44, 8410-8423.

Shi, Z., Shao, L., Jones, T., Lu, S., 2005, Microscopy and mineralogy of airborne particles collected during severe dust storm episodes in Beijing, China. *Journal of Geophysical Research*, p 30.

Starkey, N., 2013, Insight into the silicate and organic reservoirs of the comet forming region, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105, 73–91.

Strambeanu N., Demetrovici L., Dragos D., 2015, *Nanoparticles' Promises and Risks*, Springer International Publishing, Switzerland. doi 10.1007/978-3-319-11728-7_2.

Symond, R.B., Rose W.I., et al., 1988, Contribution of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes, *Nature*, 334, 415-418.

Symond, R.B., Rose W.I., et al., 1994, Volcanic gas studies: methods, results and applications, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 30, 1-66.

Taylor DA (2002) Dust in the wind. *Environ Health Perspect* 110(2):A80–A87, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/?term=Taylor%20DA%5Bauth%5D>.

Textor, C., Graf, H.F., Timmreck, C., Robock A., 2003, *Emissions from volcanoes*, Kluwer, Dordrecht.

Thalmann, B., Voegelin, A., Sinnet, B., Morgenroth E., Kaegi, R., 2014, Sulfidation Kinetics of Silver Nanoparticles Reacted with Metal Sulfides, *Environmental Science & Technology*, 48, 4885–4892.

Tipping, E. and Higgins, D.C., 1982, The effect of adsorbed humic substances on the colloid stability of hematite particles, *Colloids and Surfaces*, 5, 85-92.

Tipping, E., 2001, *Cation binding by humic substances*, Cambridge, University Press.

Tufenkji, N. and Elimelech, M., 2004, Deviation from classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions, *Langmuir*, 20, 10818-10828.

Wang, G.H., Zhou, C.B., et al. 2012, Impact of Gobi desert dust on aerosol chemistry of Xi'an, inland China during spring 2009: differences in composition and

size distribution between the urban ground surface and the mountain atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12, 21355-21397.

Wu, J., Yao, J. and Cai, Y., 2012, Biomineralization of natural nanomaterials, *Nature's Nanostructures*, 225–247.

Xiaodan, D., 2007, Northern dust brings dirty skies in Shanghai. *Journal of Geophysical Research*.

Yin, Y., Liu, J., Jiang, G., 2012, Sunlight-Induced Reduction of Ionic Ag and Au to Metallic Nanoparticles by Dissolved Organic Matter, *ACS Nano*, 6, 7910–7919.

Yin, Y., S. Yu, J. Liu and G. Jiang, 2014, Thermal and Photoinduced Reduction of Ionic Au(III) to Elemental Au Nanoparticles by Dissolved Organic Matter in Water: Possible Source of Naturally Occurring Au Nanoparticles, *Environmental Science & Technology*, 48, 2671–2679.

Yücel, M., Gartman, A., Chan, C. S., Luther III, G. W., 2011, Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean, *Nature Geoscience*, 4, 367–371.

Zook, H.A., 2001, Accretion of extraterrestrial matter throughout Earth's history. pp 75–92.

3.2 METAL VE ALAŞIM NANOPARTİKÜLLER

Dr. Gülşin ARSLAN

garslan@selcuk.edu.tr

Dr. İdris SARGIN

idris.sargin@selcuk.edu.tr

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Metal ve alaşım nanopartiküller, boyutları 1-100 nm arasında olan nanoboyuttaki partiküllerdir. Bu partiküller atomların agregaları olup aynı atomlardan veya iki veya daha fazla farklı türden üretilmektedir [Baletto ve Ferrando, 2005]. Bu nanoparçacıkların optik, elektriksel ve katalitik özelliklerinin kuantum boyutlarına bağlı olarak ayarlanabilmesinden dolayı son yıllarda oldukça çok dikkat çekmektedir. Alaşım nanopartiküllerin optik, elektronik ve katalitik özellikleri, basitçe alaşımın bileşimi değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Metal ve alaşım nanopartiküllerinin sentezinde elde edilen önemli gelişmelerle 10 nm boyut aralığının altındaki alaşım nanopartiküllerin üretimi mümkün olabilmektedir ve çeşitli boyuta bağlı varyasyonlar sergileyebilmektedirler [Raveendran ve ark., 2006]. Nano-alaşımın yüzey yapıları, bileşimleri ve ayrıştırma özellikleri, reaktif ve katalitik davranışlarını belirler. Bu nedenle, bimetallik nano-alaşımın sinerjik özellikler gösterebilir ve aynı boyuttaki ilgili metal kümelerinden oldukça farklı yapılara ve özelliklere sahip olabilmektedirler [Ferrando ve ark., 2008]. Sinerjik etkiler, alaşım oluşturulduktan sonra metal durumuna kıyasla alaşımın belirli özelliklerinin gelişiminin yolunu açar, böylelikle metal alaşımın çevre, elektronik, malzeme ve makine gibi alanlarda yaygın uygulama alanı bulmuştur [Ruban ve ark., 1999].

3.2.1 Teknoloji Gelişiminde Üretim Yöntemleri ve

Malzemenin Önemi

Nanomalzemenin tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni malzemeler için en önemli adım metal nanopartiküllerin (NP) üretimidir. Metal NPler geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilirler. NPlerin ön plana çıkma sebebi; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak sıralanmaktadır [Liveri, 2006]. Birçok tek-

nolojik ve farmakolojik ürünler, katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler, süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar gibi malzemelerin hazırlanmasında yer alırlar. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip NPler hazırlanabilmektedir.

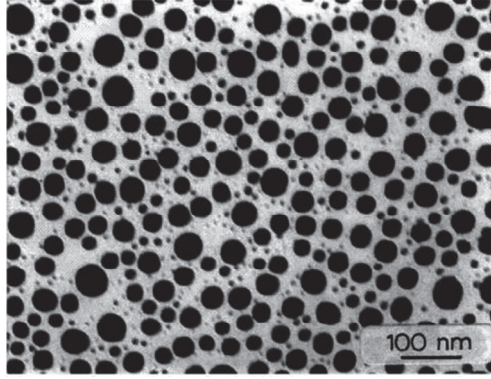
Nanoyapılı malzemelerin hazırlanmasında; termal ve ısı işlemler, difüzyon, elektroliz gibi yöntemlerin olduğu fiziksel yaklaşım, çekirdek oluşumu, indirgenme ve elektrokimyasal işlemlerin kullanıldığı kimyasal yaklaşım veya mikroorganizmaların ve bitkilerin kullanıldığı biyolojik yaklaşımlar genel anlamda kabul görmüştür. Ayrıca metalik ve oksit esaslı NPlerin üretilmesinde kimyasal buhar yoğunlaştırma, hidrojen redüksiyonu, asal gaz yoğunlaştırma, mikroheterojen sistemlerden üretim, alev sentezi, mekanik aşındırma ve ultrasonik sprey piroliz metotları gibi farklı sistemler de kullanılmaktadır [Liveri, 2006].

Sentezlenen metal NP önce şekil, boyut ve bileşimleri ayarlanabilecek bir çekirdeği oluşturmaya başlar, daha sonrasında ikinci metalin nanoboyuttaki kabuğu üzerine biriktirilir, bu işlem basamağı çok kritik bir basamaktır ve metallerin birbirine diffüze olabilmesi için çekirdek/kabuk olan nanosistem yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır.

Nano malzemeler, yüksek yüzey-hacim oranı ile ilişkili eşsiz özellikleri sebebiyle önem taşımakta olup, katalizörler, ilaç sanayi, optik malzemeler, sensörler, enerji depolama-transmisyonu da dahil olduğu pek çok alanda uygulamaları mevcuttur [Haverkamp ve Marshall, 2009]. Bu malzemelerin fonksiyonları ve kullanım alanları NPlerin boyutuna ve bileşimine göre farklılık göstermektedir. Gümüş (Ag) NPleri ev aletlerinde, platinyum (Pt) NPleri endüstride ve biyomedikal uygulamalarda, altın (Au) NPler sensör alanındaki çalışmalarda kullanılabilir.

Cu ve Ag gibi küçük atom yığınlarının bir araya gelmesiyle oluşan alkali metal yığınlarının elektronik kabuklarının dolmasına bağlı olarak ebatları büyüyecek ve jellium modelindeki gibi belirli çekirdekler kısmen kararlı hale gelecektir. Bazı temel grup metaller (Al, Ca ve Sr gibi) ve geçiş metallerin yığınları genellikle atomların geometrik kabukları aynı merkezli polihedral yığınlar şeklinde büyük boyutlar gösterirken, bir yığının kararlı şeklini veren, bağlanma ve yüzey enerji etkileri arasındaki yarışmadır [Ferrando ve ark., 2008].

Nano alaşımlar gaz fazı, çözeltili, bir alt tabaka veya bir matriste desteklenen çeşitli ortamların da dâhil olduğu çeşitli şekillerde üretilebilirler (şekil 3.2.1) [Schmid, 2011].



şekil 3.2.1.Yerinde biriktirmeyle oluşturulan Bi-Pb alaşımlı NPLerin transmisyon elektron mikroskop (TEM) görüntüsü

(Telif 2004 Amerikan Fizik Derneği) [Jesser ve ark., 2004].

3.2.2 Metal NPLerin Biyosentezi

Metal NP sentezinde sodyum indirgen ajanlarla metal iyonlarının indirgenmesi en yaygın kullanılan yöntemdir. Metal NPLerin sentezinde sodyum borhidrür ve sodyum sitratın yanısıra glikoz, früktoz ve sükroz şekerler de indirgen ajan olarak kullanılmaktadır [Panigrahi ve ark., 2004]. Sağlık, çevresel ve ekonomik kaygıların yanı sıra geleneksel kimyasal metotlarla üretimde parçacık boyutunu ve morfolojisini belli bir aralıkta tutmak zordur. Metal NPLerin biyolojik metotlarla üretimi geleneksel kimyasal metotlara karşı bir alternatif olarak son yıllarda ilgi çekmektedir. NP sentezinde toksik ajanların kullanılmaması, sentezin ortam sıcaklığında ve basıncında gerçekleştirilebilmesi biyolojik yöntemin üstünlükleri arasındadır [Raveendran ve ark., 2003]. Protein oyuklarında NPLerin biyominerelizasyonu biyolojik metotta NP oluşturma yaklaşımlarından biridir. Bu yöntem partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol etme olanağı sağlar [Sau ve Rogach, 2010]. Biyojenik NP sentezinde bakteriler, mantarlar, likenler ve algler kullanılır. Bu biyolojik varlıklar yüksek miktarlarda hücre dışı ve hücreler arası protein salgırlar ve bu proteinler metal katyonlarının metalik forma indirgenmesi için kalıp olarak fonksiyon gösterirler [Mandal ve ark., 2006]. Mikroorganizma seçiminde temel referans söz konusu mikroorganizmanın redüktaz enzimine sahip

olup olmamasıdır. Diğere bir ifadeyle redüktaz enzimi salgılayabilen mikroorganizmalar metal NP sentezinde kullanılır. Bakteri türlerinden; *Bacillus subtilis*, *Bacillus Licheniformis*, *Bacillus mycoides*, *Bacillus methylotrophicus*, *Bacillus cereus*, *Streptococcus thermophilus*, *Escherichia coli*, *Lactobacillus acidophilus* ve *Enterococcus sp.*, mantarlardan; *Aspergillus sp.*, *Fusarium sp.*, *Penicillium sp.*, *Trichoderma sp.*, *Verticillium sp.* ve *Trichothecium sp.* ve mayalardan; *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces boulardii*, *Yarrowia lipolytica*, *Candida sp.*, *Rhodotorula sp.* ve *Pichia pastoris*) metal NP sentezinde kullanılmıştır [Vaseghi ve ark., 2017]. Son yıllarda mikroorganizmaların yanı sıra çeşitli bitki özütleri de metal NP sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır [Nadagouda ve Varma, 2008; Iravani, 2011].

3.2.3 NP sentezinde Kullanılan Metaller

Yaygın olarak altın, gümüş, bakır, zirkonyum, kadmiyum, magnezyum, alüminyum, demir, titanyum, platin, paladyum gibi metallerin ve TiO_2 , ZnO , NiO , MnO_2 , Cr_2O_3 , Cu_2O , Fe_3O_4 , ZrO_2 , In_2O gibi metal oksitlerin de NPLeri üretilip çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır [Iravani, 2011; Ng ve ard., 2013].

3.2.4 Metal NPLerin Kullanım Alanları

Metal NPLerin özellikleri boyut ve şekline bağlıdır. Farklı boyut, şekil ve morfolojide üretilen birçok metal NPLer, kimyasal ve biyosensör üretim çalışmalarında, katalizör sentezinde, elektronik cihaz bileşeni hazırlamada, görüntüleme sistemlerinde, medikal ve çevresel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. NPLerin kullanım alanlarına ilişkin bazı örnek çalışmalar şöyle özetlenebilir:

Altın NPLer biyo uyumlu olmaları ve $-SH$ gruplarına olan ilgileri sayesinde tıbbi uygulamalarda yaygın olarak kullanım alanı bulmuştur. Kolloidal altın NPLer kanser hedefli ilaç taşıma aracı olarak [Paciotti ve ark., 2004] ve kanser tanısında [El-Sayed ve ark., 2005] kullanılmıştır.

Özellikle anti-bakteriyel özelliğinden dolayı gümüş NPLer sağlık endüstrisinde, gıda saklama uygulamalarında ve tekstil ürünlerinde kullanılmıştır [El-Nour ve

ark., 2010]. Hidrojel içine immobilize edilmiş gümüş NPLer E. coli'ye karşı antibakteriyel etki göstermiştir [Mohan ve ark., 2007]. Başka bir çalışmada gümüş NPLer plastik kataterlerin yüzey kaplamasında antibakteriyel ajan olarak kullanılmıştır [Roe ve ark., 2008]. Ayrıca gümüş NPLerin elektronikte de yaygın bir kullanımı vardır [Alshehri ve ark., 2012].

Gümüşe benzer şekilde bakırın da anti-mikrobiyal, antifungal ve antiviral özelliği yüzyıllardır bilinmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bakır NPLer, ekonomik olmasının da etkisiyle sıklıkla gümüş NPLere bir alternatif olarak kullanılmaktadır [Ingle ve ark., 2014].

Zirkonyum kaplı grafit elektrotlar hidrojen peroksit biyosensör yapımında kullanılmıştır [Liu ve ark., 2004]. Çinko oksit NPLer fotoluminesans özelliklerinden dolayı ilgi çeken yarıiletkenlerdendir. Bu özelliklerinden dolayı ultraviyole lazer cihazlarda ve biyomedikal işaretlemede kullanılmaktadır [Xiong ve ark., 2009].

Metal ve alaşım NPLeri, çevresel kullanım için de en yenilikçi teknolojilerden birini temsil etmektedir. Örneğin nano ölçekteki (1–100 nm) Fe ve Pd-Fe partiküller atık suların arıtılmasında kullanılmıştır [Wang ve Zhang, 1997]. Ayrıca, Pd-Au NPLer trikloroeten ve diğer klorlu bileşikleri içeren yeraltı sularının iyileştirilmesinde kullanılmıştır [Nutt ve ark., 2005].

3.2.5 Alaşım NPLer

Nano malzemelerin nanoölçekte yapısını ve özelliklerini tam olarak belirlemek isteği araştırmacıları tek atomlu sistemlerden iki-metalli ya da çok-metalli sistemlere yöneltmiştir. Metal alaşım sistemlerinde nano malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bileşenlerin kompozisyonunu değiştirerek ayarlanabilmesi, nanoalaşımlara olan ilginin temel nedenlerinden biridir. Nanoalaşımların kompozisyonu, segregasyon derecesi ve yüzey yapısı, nano malzemelerin kimyasal reaktifliğini ve katalitik aktivitesi üzerinde belirleyicidir. İlginç olan, alaşım NPLer kendisini oluşturan metallerin saf partiküllerinden farklı özellikler gösterebilir. Sinerjik etki bazen nanoalaşımların kullanıldığı katalitik sistemlerde gözlenir.

3.2.6 Alaşım NPlerde Metal Atomlarının Düzenlenmesi

Metal atomları nano ölçekte alaşım oluştururken farklı düzenlemeler görülür. Bunlar;

- (i) Çekirdek-kabuk konfigürasyonu ($A_{\text{çekirdek}}B_{\text{kabuk}}$); yaygın konfigürasyondur ve kabuğu oluşturan metal çekirdeği metali çepeçevre sarar,
- (ii) Katmanlı-ayrılmış NPler (“Janus” çift yüzlü partiküller); partikülü oluşturan iki farklı atom nano malzemelerin farklı bir yüzünü oluşturur,
- (iii) Karışık konfigürasyon; en genel alaşım konfigürasyonudur ve atomlar kısmen düzenli ya da rastgele karışmış durumda olabilir [Ferrando ve ark., 2008].

3.2.7 Alaşım NPlerin Kullanım Alanları

Metal NPlerde olduğu gibi alaşım NPlerin de fiziksel ve kimyasal özellikleri NPün boyutuna ve morfolojisine bağlıdır. İkili ya da çoklu metal içeren alaşım sistemlerde ise nanomalzemelerin özellikleri aynı zamanda malzemelerin kimyasal kompozisyonuna ve atomları düzenlenmesine de bağlıdır. Bu durum, nanoalaşımın elementel kompozisyonunu, sentez operasyon koşullarını ve atomların diziliş konfigürasyonunu manipüle ederek çok farklı özellikte nanopartikül sentezini mümkün kılar. Nanoalaşımın bu çok yönlülüğü, biyotanıma, ilaç salınımı, biyosensörler ve katalitik sistemler gibi çeşitli alanlarda kullanımlarının önünü açmıştır [Rosi ve Mirkin, 2005].

Katalizör sistemlerinde komşu metal atomlarının karşılıklı etkisi sinerjik etkilere yol açabiliyor ve genelde tek atomlu sistemlere göre nanoalaşımli sistemler daha iyi katalitik aktivite gösterebilmektedir [Ferrando ve ark., 2008; Zaheer ve ark., 2011]. Nanoalaşımli yapıları bir katalizör çalışmasında gümüşçe zengin AgPd nanoalaşım alkali ortamda oksijenin indirgenmesinde kullanılmıştır [Slanac ve ark., 2012]. Diğer bir çalışmada ise, NiCoB nanoalaşım katalizör p-kloronitrobenzen’in hidrojenlenmesinde kullanılmıştır [Shen ve Chen, 2007].

Nanoalaşımli biyosensör çalışmalarında kullanımı ile ilgili son yıllarda artan bir ilgi gözlemlenmektedir. Ni-Cu/TiO₂ elektrotlar glikoz sensörü olarak kullanılmıştır [Li ve ark., 2013]. Pt:Co nanoalaşım B 9 vitamininin gıda örneklerinde voltametrik olarak tayin edilmesinde kullanılmıştır [Jamali ve ark., 2014].

Sonuç

Metal NPlerin ve nanoalaşımların nanomalzemeler arasında önemli yer tuttuğu görülmüştür. zelliklerinin kontrol edilebilmesi sayesinde birçok metal partikülü nanoboyutlarda hazırlanabilmekte ve farklı alanlarda uygulanabilmektedir. Geleneksel kimyasal ve fiziksel metotların yanı sıra metal NPlerin biyolojik olarak da sentezlenebilmesi bu alanın daha da genişleyeceğinin işareti olarak sayılabilir.

Kaynakça

- Alshehri, A. H., Jakubowska, M., Młozniak, A., Horaczek, M., Rudka, D., Free, C., & Carey, J. D. (2012). Enhanced electrical conductivity of silver nanoparticles for high frequency electronic applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(12), 7007-7010.
- Baletto, F., and Ferrando, R., (2005). Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*, 77, 371-423.
- El-Nour, K. M. A., Eftaiha, A. A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(3), 135-140.
- El-Sayed, I. H., Huang, X., & El-Sayed, M. A. (2005). Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer. *Nano Letters*, 5(5), 829-834.
- Ferrando, R., Jellinek, J., and Johnston, R.L., (2008). Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108, 845-910.
- Haverkamp, R.G., and Marshall, A.T. (2009), The mechanism of metal nanoparticle formation in plants: limits on accumulation, *Journal of Nanoparticle Research*, 11(6), 1453-1463.
- Ingle, A. P., Duran, N., & Rai, M. (2014). Bioactivity, mechanism of action, and cytotoxicity of copper-based nanoparticles: a review. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 98(3), 1001-1009.
- Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638-2650.
- Jamali, T., Karimi-Maleh, H., & Khalilzadeh, M. A. (2014). A novel nanosensor based on Pt:Co nanoalloy ionic liquid carbon paste electrode for voltammetric determination of vitamin B 9 in food samples. *LWT-Food Science and Technology*, 57(2), 679-685.

- Jesser, W., Shneck, R., and Gile, W., (2004). Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys. *Physical Review B*, 69, 144121-144134.
- Li, X., Yao, J., Liu, F., He, H., Zhou, M., Mao, N., ... & Zhang, Y. (2013). Nickel/Copper nanoparticles modified TiO₂ nanotubes for non-enzymatic glucose biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 501-508.
- Liu, S., Dai, Z., Chen, H., & Ju, H. (2004). Immobilization of hemoglobin on zirconium dioxide nanoparticles for preparation of a novel hydrogen peroxide biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 19(9), 963-969.
- Liveri, V. T. (2006). *Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems*, Springer Science+Business Media, Inc., New York.
- Mandal, D., Bolander, M. E., Mukhopadhyay, D., Sarkar, G., & Mukherjee, P. (2006). The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69(5), 485-492.
- Mohan, Y. M., Lee, K., Premkumar, T., & Geckeler, K. E. (2007). Hydrogel networks as nanoreactors: A novel approach to silver nanoparticles for antibacterial applications. *Polymer*, 48(1), 158-164.
- Nadagouda, M. N., & Varma, R. S. (2008). Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. *Green Chemistry*, 10(8), 859-862.
- Ng, L. Y., Mohammad, A. W., Leo, C. P., & Hilal, N. (2013). Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination*, 308, 15-33.
- Nutt, M.O., Hughes, J.B., and Wong, M.S. (2005). Designing Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for trichloroethene hydrodechlorination. *Environmental Science & Technology*, 39, 1346-1353.
- Paciotti, G. F., Myer, L., Weinreich, D., Goia, D., Pavel, N., McLaughlin, R. E., & Tamarkin, L. (2004). Colloidal gold: a novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery. *Drug Delivery*, 11(3), 169-183.

- Panigrahi, S., Kundu, S., Ghosh, S., Nath, S., & Pal, T. (2004). General method of synthesis for metal nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(4), 411-414.
- Raveendran, P., Fu, J., & Wallen, S. L. (2003). Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46), 13940-13941.
- Raveendran, P., Fu, J., and Wallen, S.L., (2006). A simple and “green” method for the synthesis of Au, Ag, and Au–Ag alloy nanoparticles. *Green Chemistry*, 8, 34-38.
- Roe, D., Karandikar, B., Bonn-Savage, N., Gibbins, B., & Roulet, J. B. (2008). Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 61(4), 869-876.
- Rosi, N. L., & Mirkin, C. A. (2005). Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical reviews*, 105(4), 1547-1562.
- Ruban, A., Skriver, H.L., and Nørskov, J.K., (1999). Surface segregation energies in transition-metal alloys. *Physical Review B*, 59, 15990-16000.
- Sau, T. K., & Rogach, A. L. (2010). Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control. *Advanced Materials*, 22(16), 1781-1804.
- Schmid, G., (2011). *Nanoparticles: from theory to application*. John Wiley & Sons.
- Shen, J. H., & Chen, Y. W. (2007). Catalytic properties of bimetallic NiCoB nanoalloy catalysts for hydrogenation of p-chloronitrobenzene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 273(1), 265-276.
- Slanac, D. A., Hardin, W. G., Johnston, K. P., & Stevenson, K. J. (2012). Atomic ensemble and electronic effects in Ag-rich AgPd nanoalloy catalysts for oxygen reduction in alkaline media. *Journal of the American Chemical Society*, 134(23), 9812-9819.

- Vaseghi, Z., Nematollahzadeh, A., & Tavakoli, O. (2017) Green methods for the synthesis of metal nanoparticles using biogenic reducing agents: a review. *Reviews in Chemical Engineering* (DOI: 10.1515/revce-2017-0005).
- Wang, C.B., and Zhang, W.X. (1997). Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, 31, 2154-2156.
- Xiong, H. M., Shchukin, D. G., Möhwald, H., Xu, Y., & Xia, Y. Y. (2009). Sonochemical synthesis of highly luminescent zinc oxide nanoparticles doped with magnesium (II). *Angewandte Chemie International Edition*, 48(15), 2727-2731.
- Zaheer, M., Motz, G., & Kempe, R. (2011). The generation of palladium silicide nanoalloy particles in a SiCN matrix and their catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(46), 18825-18831.

3.3 DOĞAL POLİMERİK NANOPARÇACIKLAR

Dr. Arzu YAKAR





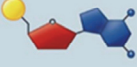
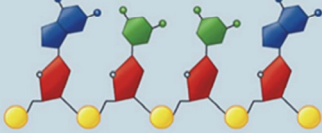
ayakar@aku.edu.tr

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Polimer; monomer adı verilen kimyasal yapıların bir araya gelmesinden oluşan, bünyesinde oldukça fazla molekül barındıran ve bu nedenle makromolekül olarak da isimlendirilen sentetik veya doğal maddelerin bir sınıfını oluşturmaktadır. Canlı organizmalarda selüloz, proteinler ve nükleik asitleri de içeren birçok doğal polimer bulunmaktadır. Sentetik olarak üretilen çimento, cam, kağıt, plastik gibi malzemelerin grafit, kuartz ve feldispat gibi minerallerden oluşan polimerler olduğu bilinmektedir. Bazı doğal polimerler tek bir monomerden oluşmuştur. Kopolimerde olduğu gibi birçok doğal ve sentetik polimer ise iki veya daha fazla monomerin birleşmesiyle oluşmuş olabilir. Tablo 3.3.1'de bazı doğal polimerler görülmektedir. Özellikle en bilinen doğal polimerlerin başında DNA, RNA, protein ve polisakkaritler gelmektedir. Doğal polimerlerden polisakkaritler ve proteinlerin nanoteknolojik çalışmalarda çok fazla kullanıldığı bilinmektedir.

Tablo 3.3.1. Bazı doğal polimerler

| Monomer | Polimer |
|--|---|
| Monosakkarit (glikoz, fruktoz gibi)  | Polisakkarit (Nişasta, glikojen, selüloz gibi)  |
| Aminoasit (arginin, lösin gibi)  | Polipeptit ya da protein (İnsülinin A- ve B- zincirleri polipeptitlerdir ve insülin bir proteindir.)  |
| Nükleotid (şeker, fosfat, baz kombinasyonu)  | Nükleik asit (DNA, RNA gibi)  |

(<https://www.studyblue.com/notes/hh/examples-monomers/24537649871212579> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.1 Doğal Polimerler

Değişik doğal polimerler nanoparçacıkların hazırlanmasında özellikle doku mühendisliğinde ve ilaç salım çalışmalarında oluşabilecek yan etkileri minimize etmek amacıyla kullanılmaktadır. Polisakkaritler ve proteinler çok çalışılan doğal polimer sınıflarındandır.

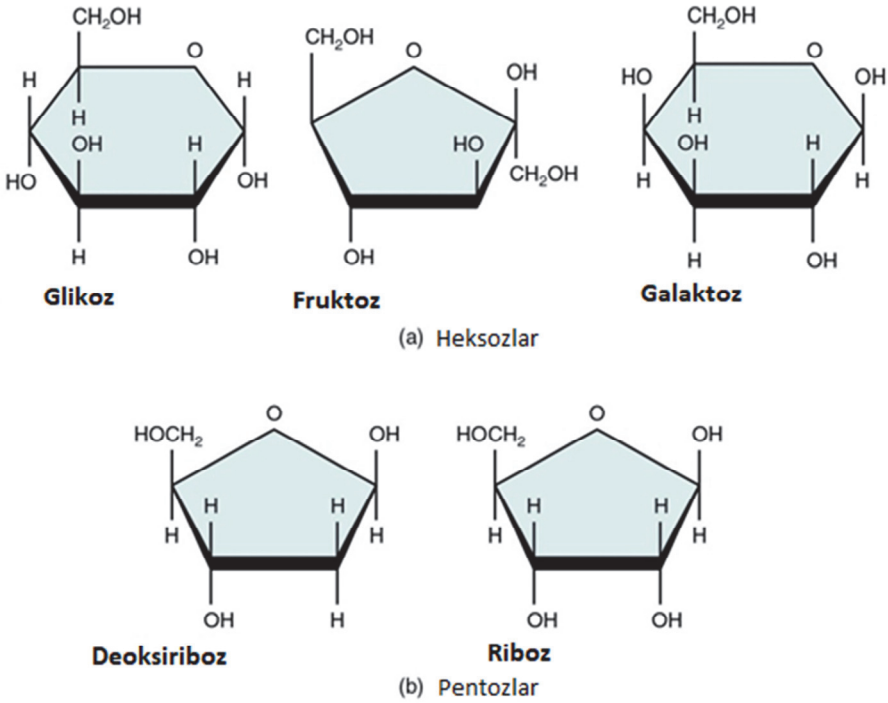
3.3.2 Polisakkaritler

Polisakkaritler, monosakkarit (Şekil 3.3.1) monomer birimlerinin tekrarlamasından oluşan karmaşık karbonhidratlardır ve mikrobiyolojik kökenli canlılardan, hayvan ve bitkilere kadar geniş bir ölçekte doğada bulunurlar. Biyobozunur olmalarından dolayı çoğunlukla ilaç salım çalışmalarında kullanılırlar. İnsanlar için biyoyumludur ve dolayısıyla toksik değildirler. Reaktif fonksiyonel grupları nedeniyle hedef dokulara yapışır ve epitel hücelere kovalent olmayan bağlarla bağlanırlar. Ayrıca spesifik reseptör tanıma özelliğine sahiptirler. Düşük yüzey enerjisine sahip nötr kaplama sağladıkları için spesifik olmayan protein adsorpsiyonuna olanak sağlarlar. Özel ligandların yapıya katılmasını sağlayan fazla miktarda hidroksil gruplarına sahiptirler. Polisakkaritlere dekstran, kitosan, aljinat örnek verilebilir (Martínez et al. 2012, Reddy et al. 2015, Yang et al. 2015).

3.3.3 Kitosan

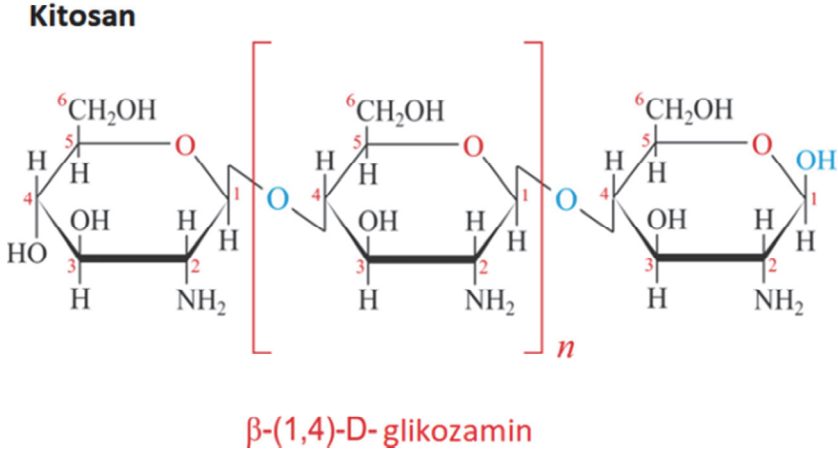
Kitosan, istakoz, karides ve yengeç gibi kabuklu deniz hayvanlarından elde edilen kitinin yapısından asetil uzaklaştırılması yoluyla elde edilen doğal bir polimerdir (Şekil 3.3.2). Kitin, doğada selülozdan sonra en bol bulunan polimerdir (Martínez et al. 2012, Reddy et al. 2015). Bu nedenle kitosan, bol ve nispeten pahalı olmayan bir üründür. Kitin zehirli olmayan, iyi bir biyokatalizör ve doğal dostu bir polisakkarittir. Kitin birçok çözücüde çözünmezken, kitosan pH'sı 6,5'dan daha düşük olan formik asit, asetik asit, sitrik asit ve tartarik asit gibi tüm çözücülerde çözünmektedir. Kitosan, üreticilere ve kullanıcılara ılımlı koşullarda çalışılabilmenin yanında istenilen gözeneklilik ve polimer uzunluğunda üretilebilme kolaylığı sağlarken mekanik/biyolojik özellikleri kontrol edebilme imkanını da sunmaktadır. Ayrıca, diğer moleküllere bağlanmak için uygun kimyasal yan grupların varlığı doku mühendisliği alanında kullanımını yaygınlaş-

tırmaktadır. Kitosan ayrıca yara örtüleri ve ilaç salım sistemlerinde kullanımına yönelik bir çok çalışmada da kullanılmaktadır. Doku mühendisliği uygulamalarındaki kitosanın en büyük dezavantajı polimerik iskelet yapısının gösterdiği düşük dayanım ve tutarsız davranışlardır. Kitosanın diğer moleküllere ve hücrelere kolayca bağlanabilmesi onun bu dezavantajını artıya dönüştüren en önemli avantajlarından. Bu özelliği ile kitosanın, polivinil alkol ve polietilen glikol gibi sentetik polimerler ile karışımı ya da onun kollajen gibi doğal polimerler ile karışımı üretilmiştir. Bu karışımlar, kitosanın düşük kalitedeki özelliklerini iyileştirmek amacıyla yapılan umut vaat edici çalışmalardır (Martínez et al. 2012, Hudson and Margaritis 2014, Reddy et al. 2015, Yang et al. 2015).



Şekil 3.3.1. Monosakkaritlere örnekler

(<https://socratic.org/questions/what-are-some-examples-of-monosaccharides> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

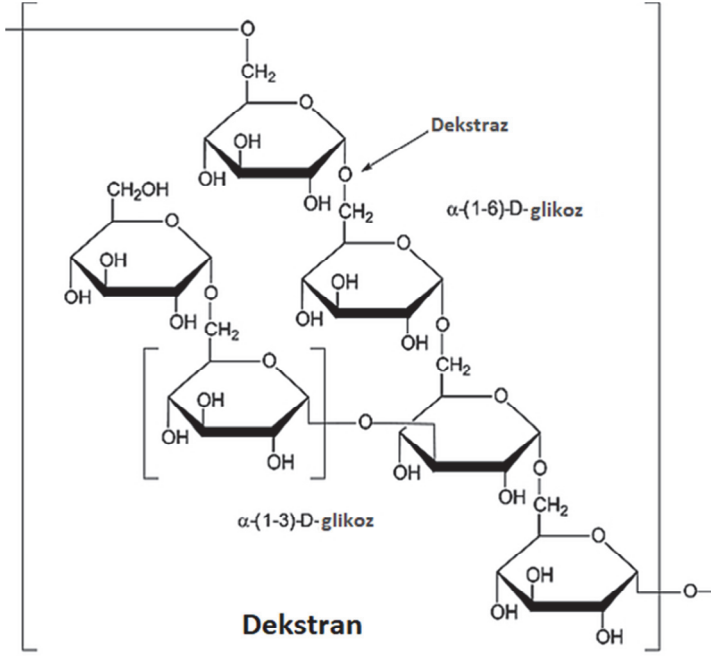


Şekil 3.3.2. Kitosan yapısı

(<https://glossary.periodni.com/glossary.php?en=chitosan> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)⁴

3.3.4 Dekstran

Dekstran (Şekil 3.3.3) değişik uzunluktaki zincirlerden oluşmuş, birçok glikoz molekülünden yapılmış, dallı ve kompleks bir polisakkarittir. Bu tip polisakkaritler basit şeker glikoz monomerinden oluşur ve maya ve bakterilerde enerji kaynağı olarak depolanırlar. Dekstranlar doğal bir ürün olmasının yanında üstün nemlendirme özelliği, klinik açıdan güvenli olması ve mükemmel biyoyumluluğu nedeniyle bir çok alanda kullanılmaktadır (Martínez et al. 2012, Reddy et al. 2015). Özellikle gıda endüstrisinde gıda uygulamalarında kıvam arttırıcı, emülsiyon yapıcı ve kararlı kılıcı olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Su, metil sülfoksit, formamid, etilen glikol ve gliserol içinde kolayca çözünür. Buna karşın, bazı dekstran fraksiyonları sadece kuvvetli ısıtma etkisinde çözülebilirler. Dekstranın en önemli özelliği nötr bir polisakkarit olmasıdır. Bu nedenle geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Martínez et al. 2012, Reddy et al. 2015, Yang et al. 2015).



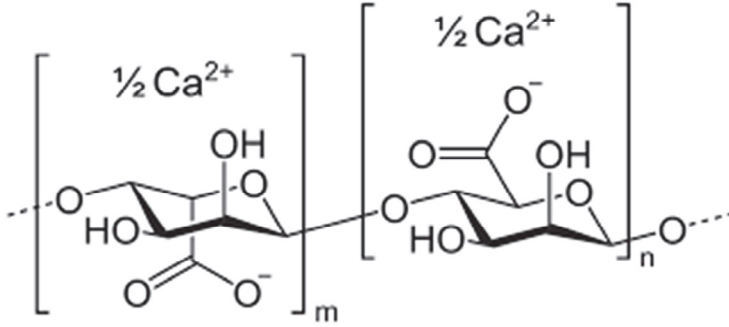
Şekil 3.3.3. Dekstranın yapısı

(https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/product3/099/dextranase-specificity_1.eps/_jcr_content/renditions/dextranase-specificity_1-large.jpg sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.5 Aljinat

Aljinat kahverengi yosundan türetilen bir polisakarittir. Aynı zamanda glukuronik ve mannuronik asitten doğal olarak oluşan bir kopolimerdir. Kitosan gibi suda kolay işlenebilmesi, oldukça az toksiklik ve iltihaplanma göstermesi, biyobozunur olması, gözenekliliğinin kontrol edilebilmesi ve biyolojik olarak aktif moleküllere bağlanabilmesi özellikleri sebebiyle yara örtüsü, gıda ürünleri ve farmasötik uygulamalarda oldukça fazla kullanılmaktadır (Martínez et al. 2012, Reddy et al. 2015, Yang et al. 2015). Kalsiyum (Ca^{2+}) (Şekil 3.3.4) gibi 2 değerlikli katyonların varlığında sodyum aljinatein basit sulu-esaslı jel oluşumu ilaç salımı uygulamalarında tercih edilmektedir. Bu uygulamalarda %70-90 gibi yüksek oranlarda ilaç hapsedme kapasitesi elde edilmiştir. 100 nm'den daha küçük ebatlarda elde edilebildikleri için gen salım çalışmalarında da kullanılması hedeflenmektedir. Aljinate hücreleri hapsedmeye izin veren kullanımlar için hafif işlem koşulları altında boncuk ve katı jel formunda elde edilir. Aljinate taneciklerine hücrelerin hapsedilmesiyle hücrelerin hayatta kalma ve büyüme şansları

artırıldığı için doku mühendisliği çalışmalarında kullanımları araştırılmaktadır. Aljinatın düşük mekanik dayanımı ve zayıf hücre bağlanması özelliklerini iyileştirmek için agaroz, kitosan gibi doğal polimerlerle karıştırılarak kullanılması yoluna gidilmektedir (Martínez et al. 2012, Hudson and Margaritis 2014, Reddy et al. 2015, Yang et al. 2015).



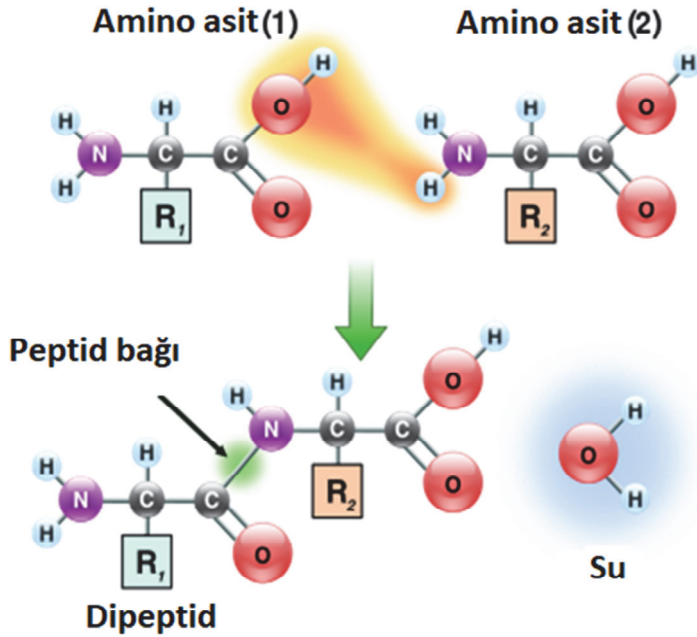
Şekil 3.3.4. Kalsiyum aljinat yapısı

(https://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_alginate sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.6 Proteinler

Proteinler, peptid bağlarıyla bağlanmış birçok amino asit birimlerinden yapılmıştır (Şekil 3.3.5). Proteinler insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde yaşamsal birim olarak bulunurlar. Biyobozunur polimer olarak belirli sayıda protein ilgi görmüştür. Düşük üretim verimi ve yüksek üretim maliyeti nedeniyle çok azı endüstriyel ölçekte üretilebilmektedir. Protein kaynakları açısından bakıldığında, soya, mısır ve buğday proteinleri bitkilerden, kasein, kollajen, jelatin ve keratin proteinleri hayvanlardan elde edilmektedir. Birçok protein, 20'ye yakın farklı amino asit dizisinden yapılmış düz polimerlerden oluşmaktadır. Standard amino asitin yan zincirleri değişik kimyasal yapı ve özelliğe sahiptir. Proteinler şekil ve çözünürlük açısından lifli, küremsi ve film şeklinde sınıflandırılabilir. Lifli proteinler nispeten daha basit ve düzenli düz yapıya sahiptirler. Küremsi proteinlerde polipeptid zincir sıkıca katlanmış olduğundan yapıdaki hidrofilik gruplar çözücü ile etkileşimde olacak şekilde dış, hidrofobik gruplar ise yapının iç tarafında bulunur. Bu nedenle küremsi proteinler sulu ortamlarda oldukça çözünürdür. Film proteinler hücrelerin değişik zar sistemleriyle ilişkide bulunurlar. Film proteinlerin hidrofobik kısımları zar sistemleriyle etkileşimin sağlanabilmesi

amacıyla dışa dönük yerleşmişlerdir. Bu nedenle sulu ortamda az çözünürler (Lohcharoenkal et al. 2014, Reddy et al. 2015).



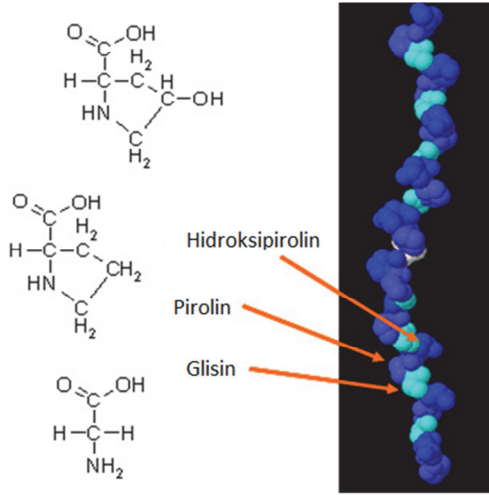
Şekil 3.3.5. Proteinleri oluşturan peptid bağları

(https://en.wikipedia.org/wiki/Amino_acid sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.7 Kollajen

Kollajen (Şekil 3.3.6) memelilerde yaygın olarak bulunan ve aynı zamanda dokuya kuvveti sağlayan proteindir. Tipik bir kollajen molekülü sarmal yapı oluşturan üç tane iç içe geçmiş protein zincirinden oluşur. Bu moleküller değişik uzunluk, kalınlık ve iç içe geçmiş desenlerdeki kollajen lifleri oluşturmak için birlikte polimerleşirler. Farklı yapıları, fonksiyonları, konumları ve diğer özellikleri açısından incelendiğinde en az 15 farklı kollajenin olduğu kabul edilmektedir. Biyomalzeme uygulamalarında kullanılan en hakim form, kemik ve deriyi de içine alan neredeyse vücudun her yerinde bulunabilen ip şeklindeki Tip I kollajendir. Kollajen vücut tarafından emilebilir, toksik değildir, sadece küçük bir miktar bağışıklık tepkisi vermektedir. Bunun yanında, hücrelerle biyolojik etkileşime girme ve bağlanma bakımından mükemmeldir. Kollajen gözenekli

süngerler, jeller ve katmanlar gibi değişik şekillere dönüştürülebilir ve bozunma hızını değiştirmek veya daha güçlü yapmak için kimyasallarla birlikte çapraz bağlanabilir. Kollajenin, cerrahi, kozmetik, ilaç salımı, bioprotez implantları ve doku mühendisliğinde organ yapımında kullanımı olmak üzere bir çok değişik biyomedikal uygulamaları mevcuttur. Bunun yanında, kollajen büyük oranda hücre davranışından kaynaklanan değişimlerde uygun olmayan mekanik özellikler veya yapısal küçülme (büzülme) gibi başkalaşmalar gösterebilir. Hücrelerin kollajen ile kolay etkileşime girmesi nedeniyle, hücreler kollajen liflerini iter ve onları yeniden organize eder. Eğer kollajen herhangi bir malzeme ile desteklenmemiş veya kimyasal bağlanmamışsa yapı iskeletini kaybeder. Bu gibi durumlarda kollajen, hücreler üzerinde büyüdüğünde yolunu değiştirmek için ya da mekanik özelliklerini iyileştirmek için diğer biyolojik/yapay malzemelere kolayca bağlanabilir. Bu nedenle, hücre davranışını özel uygulamalara uyarlamak için değişik proteinlere veya büyüme faktörlerine kollajeni sinyal molekülü olarak bağlamak amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar oldukça heyecan vericidir (Lohcharoenkal et al. 2014, Reddy et al. 2015).

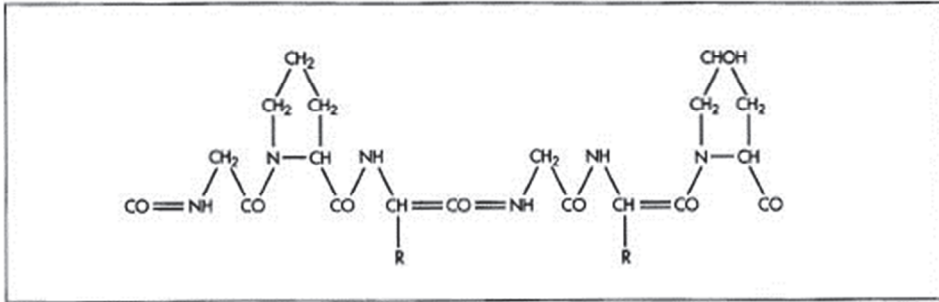


Şekil 3.3.6. Kollajen yapısı

(http://proteopedia.org/wiki/index.php/Collagen#Structure_of_a_Segment sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.8 Jelatin

Jelatin (Şekil 3.3.7) nanoparçacıkların üretiminde kullanılan protein malzemelelerinden biridir. Jelatin; deri, kemikler ve bağ dokusunun temel malzemesi olarak bulunan kollajenin kontrollü hidrolizi ile elde edilir. Şeffaf, kokusuz, tatsız ve ticari olarak toz, granül, pul ve plaka şeklinde üretilebilen, hafif sarı renkli ve ayrıca toksik olmayan, biyobozunur, kolay çapraz bağlanabilen ve kimyasal olarak modifiye edilebilen bir biyomalzemedir. Jelatin bünyesinde, katyonik ve anyonik hidrofilik gruplar barındırır. Mekanik ve termal özellikleri bu katyonik ve anyonik grupların çapraz bağlanma derecelerine göre değişiklik gösterir. Jelatin sıcak su, gliserol ve asetik asit içinde çözünürken benzen, aseton gibi daha az polar olan organik çözücülerde çözünmez. Bu doğal polimer mükemmel biyoyumluluğu, kolay işlenebilirliği ve düşük fiyatlarla tedarik edilebilirliği nedeniyle gıda, eczacılık ve sağlık alanında uzun yıllardan beri kullanılmaktadır



(Lohcharoenkal et al. 2014, Hudson and Margaritis 2014, Reddy et al. 2015).

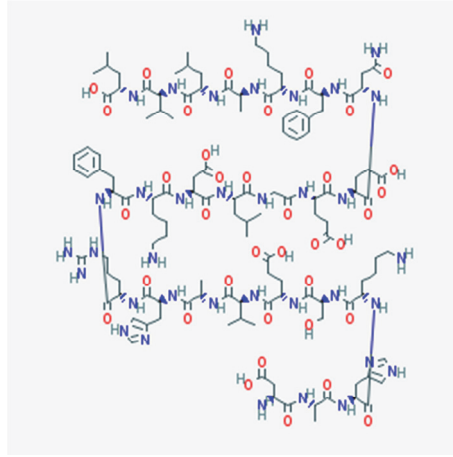
Şekil 3.3.7. Jelatin yapısı

(<http://www.madehow.com/Volume-5/Gelatin.html> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.9 Albümin

Nanokapsül ve nanoküre hazırlamak amacıyla sıkça kullanılan doğal polimerlerden biri de albümindir. Albümin (Şekil 3.3.8) saf formda bulunabilmesi, biyobozunur olması, toksik olmaması ve bağıışıklığı etkilemeyen özellikleri nedeniyle nanoparçacık üretiminde sıkça tercih edilmektedir. Albümin önemli bir plazma proteindir (sığır serum albimün, BSA, ve insan serum albümin, HSA). Albümin nanoparçacıklar da biyobozunurdur ve istenilen ebatta hazırlanması kolaydır. Yüzeyinde taşıdığı tiyol, amino ve karboksilik gibi reaktif gruplar nedeniyle

yüzeyi çok rahat modifiye edilebilir ve ligand bağlanması yapabilir (Lohcha-roenkal et al. 2014, Hudson D. and Margaritis A. 2014, Reddy et al. 2015).



Şekil 3.3.8. Albümin yapısı

(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16132389> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

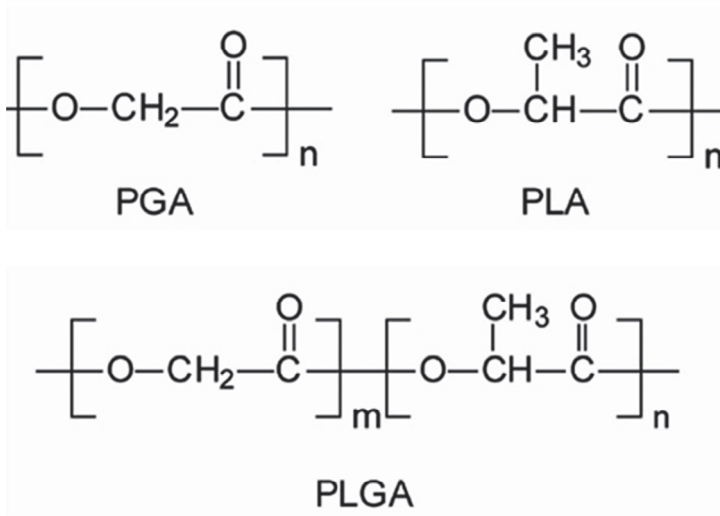
3.3.10 Sentetik Polimerler

Sentetik polimerler, doğal polimerlerle karşılaştırıldığında benzer kimyasal özelliklere sahiptirler ve bu nedenle sentezlenen nanoparçacıkların tekrar üretilebilirliği açısından oldukça cazibedirler. Sentetik polimerler sınıfına poliamidler, poliesterler, poliortoesterler, poli(amino asitler) örnek verilebilir.

3.3.11 Laktid ve Glikolid Kopolimerleri

İlaç salımında kullanılan biyobozunur polimerlerden en popüler olanıdır. Bunlar laktid ve glikolik asitlere dayalı alifatik poliester kopolimerleridir. Poli(D;L-laktik-ko-glikolik asit) (PLGA) (Şekil 3.3.9) laktik ve glikolik asitin doğal ürünlerinden üretilen biyoyumlu bir polimer olarak bilinir. PLGA implantların ve iç dikişlerin üretiminde kullanılır. PLGA, nanotıp alanında oldukça çok kullanılmaktadır. Bunun en önemli nedeni; vücutta hidroliz yoluyla biyolojik olarak parçalanabilen laktik asit ve glikolik asit monomerlerine dönüşmesidir. Bu mo-

nomerler ise vücutta Krebs çevrimi vasıtasıyla metabolize olurlar ve karbon dioksit ve su olarak vücuttan ayrılırlar. PLGA nanoparçacıkların bozunması; kimyasal kompozisyon, gözeneklilik, hidrofillik/hidrofobluk, morfoloji (kristalin/amorf), molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Laktid polimeri (PLA) yapısında bulunan metil grubu nedeniyle, glikolid polimerinden (PGA) daha hidrofob özelliğe sahiptir. Bu lineer (düz) polies-terlerin vücutta kalma süreleri polikaprolakton gibi daha hidrofobik komo-nerler ile karıştırılmasıyla artırılabilir (Makadia and Siegel 2011, Mirakabad et al. 2014, Reddy et al. 2015).



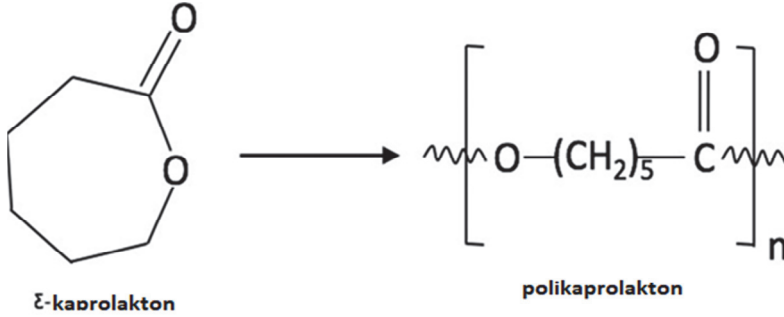
Şekil 3.3.9. Poli laktik-ko-glikolik asitin kimyasal yapısı

(<http://www.drug-dev.com/Main/Back-Issues/PLGAPEG-Block-Copolymers-for-Drug-Formulations-406.aspx> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.12 Poli(ε-Kaprolakton)

Poli(ε-Kaprolakton) (Şekil 3.3.10) hidrofobik olmasına ve yüksek kristalinite özelliğine rağmen su geçirgen bir poliester türü polimerdir. Biyobozunurluğu sırasında, polimerin molekül ağırlığında azalmayla sonuçlanan, ilk aşamasında rastgele zincir kesilmesi ile başlayan yığın erozyonuna uğrar. Takip eden ikinci aşamada, bu küçük molekül ağırlıklı kısımlar fagositoza veya vücut sıvısında çözünmeye maruz kalır. Poli(ε-Kaprolakton), PLA, PGA ve PLGA'ya göre çok daha yavaş bir hızda parçalanır, bu da Poli(ε-Kaprolakton)'ı genel doku rejene-

rasyon uygulamaları için daha az cezbedici yapar. Ancak uzun süreli kullanımlarda, implantlar ve ilaç verme sistemleri gibi, daha cazip hale gelir (Azimi et al. 2014, BaoLin and Ma 2014, Reddy et al. 2015, Mohan et al. 2016).

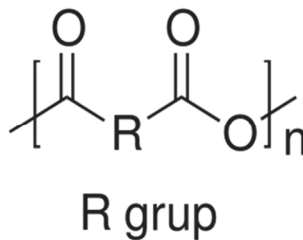


Şekil 3.3.10. Polikaprolaktonun yapısı

(<https://www.intechopen.com/books/periodontitis-a-useful-reference/polycaprolactone-based-biomaterials-for-guided-tissue-regeneration-membrane> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.3.13 Polianhidritler

Hidrofobik ve kristalin olan polianhidritler (Şekil 3.3.11) ilaç salım uygulamalarında kullanılmaktadır. İlaçlar, bu tür polimerlere gömülünce iyi korunabilir; çünkü polimer aşınmadan önce içlerine hemen hemen hiç su girmez. Kendisi vücut içinde yüzey erozyonu yani hidroliziyle bozunmaya başlar. Yüzeydeki monomerik anhidrit bağları suya karşı oldukça reaktiftirler ve dikarboksilik asit oluşturmak için hidrolize uğrarlar. Düşük pH'da, matriksin yüzeyinde oluşan oligomerik ürünler düşük çözünürlüğe sahiptir, bu durum çekirdeğin (merkezin) bozunmasını engeller. Bu özelliğinden dolayı, doku çalışmalarında da kullanılmaya başlanmıştır (Vroman and Tighertz 2009, BaoLin and Ma 2014, Reddy et al. 2015).



Şekil 3.3.11. Polianhidrit yapısı

(<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyanhydrides> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

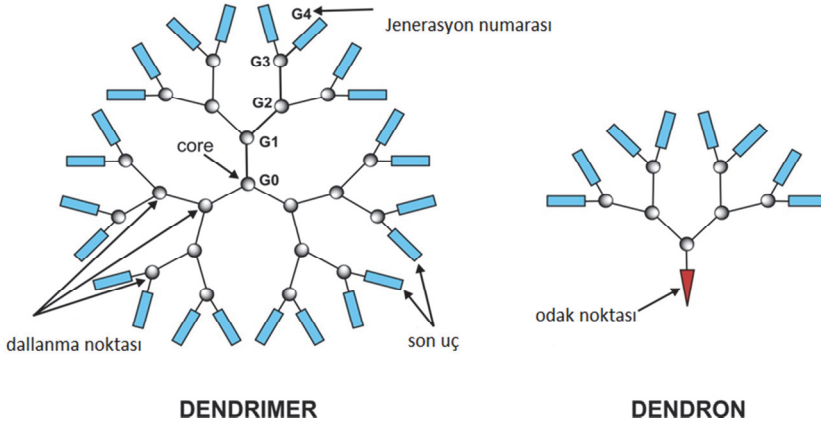
3.3.14 Dendrimerler

Polimer kimyası ve teknolojisi geleneksel olarak geniş kullanım alanı olan lineer (düz) polimerler üzerine odaklanmıştır. Düz makromoleküller sadece arada sırada daha küçük veya daha uzun dallar içerir. Son zamanlarda çok dallı makromoleküllerin özelliklerinin geleneksel polimerlerden daha farklı olduğu bulunmuştur. 1980'li yılların başlarında ilk kez Donald Tomalia ve arkadaşları tarafından keşfedilmişlerdir. Bu hiperdallı moleküllere **dendrimerler** denilmiştir. Kelime Yunanca'da bir ağaç anlamına gelen '**dendron**'dan türetilmiştir. Geçmişte farklı şekillerde isimlendirilseler de '**dendrimer**' en yaygın kullanılanıdır (Klajnert and Bryszewska 2001, Abbasi et al. 2014).

Dendrimerler nano-boyutlu, iyi tanımlanmış, homojen ve ağaç gibi dallardan oluşan tek dağılımlı yapılardır. Bu hiper dallanmış moleküller bir düz polimer çekirdeğin veya bir küçük molekülün etrafına inşa edilmiş simetrik dallanmış birimler içerir. Dendrimer sadece tasarlanan mimari bir motiftir, bir bileşik değildir. Sahip oldukları jenerasyonların (Şekil 3.3.12) artışının bir fonksiyonu olarak ebat, şekil ve esneklikleri değişikliğe uğrar. Fonksiyonelleştirilmiş en dıştaki gruplar sayesinde fizikokimyasal veya biyolojik özellikleri modifiye edilmiştir. Bu nedenle dendrimerler, çok özel uygulamalar için onları çok özel yapan özelliklere sahiptirler. Bu iyi tanımlanan malzemelerin avantajları, onları makromoleküllerin nano ölçekli salım cihazlarının en yeni sınıfı yapmaktadır. Dendritik bu makromoleküller, çapını düz şekilde artırma eğilimindedir ve artan dendrimer jenerasyonu ile birlikte daha küresel şekle kavuşurlar. Bu yüzden, kanser tedavisinde ve tanısal görüntüleme amacıyla kullanımlarında oldukça dikkat çekicidirler (Klajnert and Bryszewska 2001, Abbasi et al. 2014).

Dendrimer moleküllerinin yapısı çekirdek (core) olarak etiketlenen bir merkez atom ya da atomların grubu ile başlar. Bu merkezi yapıdan, dendronlar olarak adlandırılan diğer atomların dalları çeşitli kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla çekirdek molekülün dışına doğru büyür. Çekirdek molekül, bir reaktif ve iki durgun grup içeren monomer molekülleri ile reaksiyona girerek birinci nesil (jenerasyon) dendrimer verir. Ardından, molekülün yeni çevresi daha fazla monomerle reaksiyona girmek üzere etkinleştirilir. Her bir yeni jenerasyon dendrimeri tanımlamak üzere numaralandırılır (G1, G2, G3 vb.) (Şekil 12). Her bir farklı numaralı dendrimer farklı özellik gösterir. Dendrimerler kontrollü olarak

hazırlanabilir ve bu da çok sayıda periferik gruba sahip çoğu lineer polimerle sağlanamayan neredeyse tek dağılımlı (monodispers), küresel makromoleküllerin oluşmasını sağlar (Klajnert and Bryszewska 2001, Abbasi et al. 2014).



Şekil 3.3.12. Dendrimer ve dendron yapısı

(<https://en.wikipedia.org/wiki/Dendrimer> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Dendrimerler polimerlere ait yeni bir sınıftır. Kimyaları yeni kimyanın en çekici ve hızla büyüyen alanlarından biridir. Dendrimer kimyası, diğer araştırma alanlarındaki gibi, kendi terim ve kısaltmalarına sahiptir. Ayrıca, kısa bir yapısal adlandırma dendrimer yüzeyinde meydana gelen farklı kimyasal olayları tanımak için uygulanır (Klajnert and Bryszewska 2001, Abbasi et al. 2014).

Özet

Doğal polimerik nanoparçacıklar uygulamalardaki kullanım çokluğuna göre şekerler ve proteinler ikiye ayrılabilir. Bilinen en yaygın doğal polimerler arasında kitosan, jelatin, albümin en sık çalışılanlar arasındadır. Her birinin uygulamadaki dezavantajını gidermek için ikili ya da daha fazla kompozisyonu hazırlanarak yeni çalışmalar yapılmaktadır. Bunun yanında sentetik olarak sentezlenen polimerik nanoparçacıklar ise uygulamada yeni umutlar vaat etmektedir. Bunlar arasında en sık karşılaşılanları; poli(laktik asit-ko-glikolik asit), poli(ϵ -kaprolakton) sayılabilir. Monodispers dağılımı ve kontrol edilebilir boyutları sayesinde dendrimerler ise makromoleküllerin yeni sınıfı olarak üstün özellikleriyle birçok uygulamada ön plana çıkmaktadırlar.

Kaynakça

- Abbasi E., Aval S.F., Akbarzadeh A., Milani M., Nasrabadi H.T., Joo S.W., Hanifehpour Y., Koshki K.N., Asl R.P., Dendrimers: synthesis, applications, and properties, *Nanoscale Research Letters* 2014, 9, 247.
- Azimi B., Nourpanah P., Rabiee M., Arbab S. (2014) Poly (ϵ -caprolactone) Fiber: An Overview, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 9, 74-90.
- BaoLin G. and Ma P.X. (2014) Synthetic biodegradable functional polymers for tissue engineering: a brief review, *Science China Chemistry* 2014 April 1; 57(4): 490–500.
- Hudson D. and Margaritis A. (2014) Biopolymer nanoparticle production for controlled release of biopharmaceuticals, *Critical Reviews in Biotechnology*, 34, 161-179.
- Klajnert B. and Bryszewska M. (2001) Dendrimers: properties and applications, *Acta Biochimica Polonica*, 48, 199–208.
- Lohcharoenkal W., Wang L., Chen Y.C., Rojanasakul Y. (2014) Protein Nanoparticles as Drug Delivery Carriers for Cancer Therapy, *BioMed Research International*, Article ID 180549, pages 12.
- Makadia H.K. and Siegel S.J. (2011) Poly Lactic-co-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier, *Polymers (Basel)*, 3, 1377–1397.
- Martínez A., Fernández A., Pérez E., Benito M., Teijón J.M. and Blanco M.D. (2012). Polysaccharide-Based Nanoparticles for Controlled Release Formulations, *The Delivery of Nanoparticles*, Dr. Abbas A. Hashim (Ed.), ISBN: 978-953-51-0615-9, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/the-delivery-of-nanoparticles/polysaccharide-based-nanoparticles-for-controlled-release-formulations>.
- Mirakabad F.S.T, Koshki K.N., Akbarzadeh A., Yamchi M.R., Milani M., Zarghami N., Zeighamian V., Rahimzadeh A., Alimohammadi S., Hanifehpour Y., Joo S.W. (2014) PLGA-Based Nanoparticles as Cancer Drug Delivery Systems, *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 15, 517-535.
- Mohan S., Oluwafemi O.S., Kalarikkal N., Thomas S., Songca S.P., (2016) Recent Advances in Biopolymers :Biopolymers – Application in Nanoscience and Nanotechnology, 47-72.

- Reddy Y. D., Dhachinamoorthi D., Chandra sekhar K.B. (2015) A Brief Review on Polymeric Nanoparticles for Drug Delivery and Targeting, Journal of Medical and Pharmaceutical Innovation, 2, 19-32
- Vroman I. and Tighzert L. (2009) Biodegradable Polymers Materials, 2, 307-344.
- Yang J., Han S., Zheng H., Dong H., Liu J. (2015) Preparation and application of micro/nanoparticles based on natural polysaccharides, Carbohydrate Polymers 123, 53–66.

3.4 SERAMİK NANOPARTİKÜLLER

Dr.Serpil EDEBALI
serpicetin@gmail.com

Dr.Mustafa ERSÖZ
mersoz@selcuk.edu.tr
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Nanokristal yapılı malzemeler, azaltılmış boyutlarıyla fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde önemli değişikliklere sahiptir. İleri mühendislik malzemelerini geliştirmek, nanomalzemelerin eşsiz ve sıradışı mekanik, elektrik ve termal özelliklerini bu malzemelerin çeşitli matrislerle (polimerler, seramikler ve metaller) birleştirilmesiyle mümkün olmuştur. Nanoyapılı seramik malzemeler ise hem normal hem yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanıklılık özellikleri, kimyasal direnci, yüksek mekanik direnci ve sertliği ile son yirmi yıldır önem kazanmıştır. Bu malzemeler özellikle sinterleşme ve farklı oksitlerle reaksiyonlara uygundur. Nanoskaladaki bu malzeme, malzeme biliminden biyoteknoloji ve genetiğe kadar çeşitli alanlarda birçok araştırmanın ilgisini çekmektedir.

Son yıllarda metal ve polimerlerle karşılaştırıldığında eşsiz özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda yer bulan seramik malzemelerin kullanımı önemli derecede artmıştır. Seramik malzemelerin en avantajlı özellikleri, sertlik, bükülmezlik, aşındırıcı tokluk ve düşük yoğunluk sayılabilir. Seramikler "anorganik, ametallik katılar" olarak tanımlanan bir malzeme sınıfıdır. Tüm bilinen malzemelerin geniş aralıktaki fonksiyonlarına sahiptirler. Son yıllarda, eşsiz dielektrik, ferroelektrik, piezoelektrik, piroelektrik, ferromanyetik, manyetodirenç, iyonik, elektronik, süperiletken, elektrooptik ve gaz sensör özelliklerine dayanan fonksiyonel seramiklerin muazzam potansiyellerinin gelişimi görülmektedir. Benzer bilimsel gelişmeler de yapısal seramiklerde yerini almıştır. Birçok oksit ve oksit-olmayan bileşiklerin termal, kimyasal, ve mekanik kararlılığı, mikroyapılı tasarım ve hata kontrolünün iyileştirme proseslerinin temelini atmıştır. Dolayısıyla bu da mekanik performans ile bileşenlerin ve aletlerin özelliklerindeki güvenilirlikte daha önce hiç görülmemiş gelişmelerle sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, termal, yalıtkan ve mekanik özelliklerinin olağanüstü kombinasyonları, mikroelektroniklerin ve güç yarıiletkenlerinin üretiminde muazzam uygulamaların temelini oluşturmuştur. Bu yüzden, seramik malzemeler, enerji dönüşümü, depolama ve temini, bilgi teknolojisi, ulaşım sistemleri, tıbbi teknoloji ve üretim teknolojileri

gibi ileri teknolojilerin temel taşı haline gelmiştir. Bu eğilimlerin yanısıra, bugünün çevresel düzenlemeleri ile malzemelerin geri dönüşümü ve farkındalık, malzemelerin kullanımını etkileyecektir ve daha ucuz üretim prosesleri gerektirecektir. Teknolojik eğilimleri takip ederek, seramik alanında geleceğin temel araştırması için ihtiyaçlar dört ana gruba ayrılabilir:

- (1) alanın kapsamını genişletmek ve gelecekteki uygulamaların ihtiyaçlarını karşılamak için malzemeler ve malzeme özelliklerinin araştırılması,
- (2) malzemeler, bileşenler ve aletler için ekonomik ve ekolojik üretim prosesleri hakkındaki bilginin araştırılması,
- (3) minyatürleştirme ve birleştirme
- (4) deneysel çalışmaların bugünkü alanları için tamamlayıcı veya yerine geçebilecek modelleme ve sayısal simulasyonun yapılması, böylece araştırmayı sadece tanımlanan sorulara yöneltmek değil, aynı zamanda ürün geliştirmeye birlikte pratik çalışmayı ve zaman sürelerini kısaltmak da hedefler arasında yer almaktadır.

Nanokristal seramik malzemeler, tanecik boyutları nanometre ölçeğine azaltıldığına mekanik davranışlarının önemli derecede iyileştirilebilmesine dayanarak son 20 yıldır dünya çapında ilgi alanlarının konusu ve araştırmaların odağı olmuştur. Bununla birlikte, nanoboyutlu seramik tozları yapmak için çeşitli teknolojiler mevcut olmasına rağmen, gerçek nanokristal seramiklerin (ortalama tanecik boyutu <100 nm) eldesi tanecik büyümesinin sinterleme sırasında kontrolünde yaşanan zorluklar nedeniyle güçlükle gerçekleştirilebilmektedir. Toz konsolidasyonunun geleneksel yöntemlerinin kullanımı, yüksek sıcaklıklar ve uzun sinterleşme süresinden dolayı kompakt veya yüzey kontaminasyonunda tanecik büyümesi gerçekleşir. Bu yüzden konsolidasyon parametreleri, özellikle sinterleme sıcaklığı ve zamanın dikkatli kontrolü ile tanecik büyümesini minimize etmek gerekir. Nanokristal seramik malzemelerin mekanik özelliklerini de değerlendirmek yine zordur çünkü gerçek nanoboyutlu tanecikler üzerine çok az yayınlanmış veri vardır. Nanoseramik tozlar tüm nanoyapılı malzemelerin önemli kesimini oluşturmaktadır. Hatta bu malzemelerin tüm yeni nanoyapılı malzemelerin üçte birini oluşturduğu söylenebilir.

Nanoseramikler ticari olarak kuru toz veya sıvı dispersiyon formunda mevcuttur. Ticari olarak en önemli nanoseramik malzemeler basit metal oksitler, silika (SiO_2), titanyum (TiO_2), alumina (Al_2O_3), demir oksit (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), çinko oksit (ZnO), seryum dioksit (CeO_2) ve zirkonyum (ZrO_2). Silika ve demir oksit nanotaneciklerin yarım yüzyılı aşkın süreyi kapsayan ticari bir tarihi vardır. Na-

nokristal titanya, çinko oksit, seryum dioksit, ITO, ve diğer oksitler ise piyasadaki yerlerini yeni almışlardır.

Nanoyapılı malzemelerin mikroskopik ve moleküler yapılar arasında kalan orta boyutlu nesnelere oldukları bilinmektedir. Özellikle gaz sensörlerinin tasarımında kullanılan nanomalzemeler arasında bazı avantaj ve dezavantajlara sahip metal oksitler, metal nanotaneçikler, metal kompleksleri, polimerler, karbon nanotüpler ve son yıllarda grafen bulunmaktadır. Seramik nanomalzemeler ise diğer taraftan, yüksek performanslı gaz sensörlerinin üretilmesinde, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıradışı birleşimi sayesinde yarıiletken malzemeler olarak ideal seçenekler sunmaktadır. Seramik nanomalzemeler, hassasiyeti, seçiciliği ve kararlılığı arttırmakta, ayrıca, gaz sensörleri için işlem sıcaklığını ve yanıt süresini azaltmaktadır. Bu yüzden, morfoloji, içerik, boyut ve fizikokimyasal özellikleri aracılığıyla, gaz sensörlerinin performanslarının seramik nanomalzemeler kullanılarak iyileştirilmesi mümkün olmaktadır.

Nanofazdaki seramikler özel ilgi alanındaki malzemelerdir çünkü artan sıcaklıklarda kaba-taneli olan seramiklere kıyasla daha biçimlendirilebilir özellik kazanmaktadır.

3.4.1 Geleneksel Sinterleme Yöntemi

Yoğun nanoyapılı seramik malzemeler genellikle nanotozların sıcak presleme, sıcak izostatik presleme, sinter dövme gibi basınç-destekli presleme ve geleneksel sinterleme metotları kullanılarak elde edilirler [Mayo, 1997; Groza, 1999; Veljovic ve ark., 2007]. Seramik tozların birleşmesi için yüksek sinterleme sıcaklıkları ve uzun sinterleme süreleri geleneksel sinterleme yöntemlerinin bir özelliği olarak sıklıkla tanecik irileşmesi ve seramiğin bozunması, seramiğin mekanik özelliklerinin kötüleşmesi ile sonuçlanır (Gua ve ark., 2004; Tang ve ark., 2009). Bazı seramik malzemelerin sıcak preslenmesi, geleneksel sinterleme sırasındaki sıcaklıklardan daha düşük değerlerde yoğunlaşmasına izin vermektedir (Halouani ve ark., 1994; Veljovic ve ark., 2009). Sıcak presleme tekniğinin avantajları sıkılaşıma kinetiğinin iyileşmesi ve tanecik büyümesinin sınırlandırılmasıdır. Diğer taraftan, nihai ürünün sınırlandırılmış geometrisi ve gereken ekipmanın yüksek maliyeti bu yöntemin dezavantajları arasında sayılabilir.

3.4.2 İleri Sinterleme Yöntemi

Nanokristal tozların birleşmesi gerçekten çözülmesi gereken zor bir problemdir. Nanokristal tozların sinterleşmesindeki tuhafılık, her ikisi de paralel olarak gerçekleşen sıkılaşıma ve mikroyapı irileşme işlemleri arasındaki yarıştır. Bir malzemeyi teorik yoğunluğuna yakın değerde ve olabildiğince küçük tanecik boyunda birleşmesi için, ilkinin hızlandıran ikinci etkeni ise yavaşlatan çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden, hızlı ısıtma, yüksek basınç, büzülmeyi hızlandıran ve tanecik büyümesini engelleyen çeşitli ajanların ilavesi en bilinenleridir. Tanecik büyümesi probleminin üstesinden gelmek için, geleneksel olmayan sinterleme ve sıkılaştırma teknikleri önerilmektedir. İleri sinterleme seramik işleme alanında büyük bir potansiyele sahiptir. Bunlar, katı çözeltide tanecik büyümesini engelleyicilerin veya ayrı ikinci faz oluşturanların kullanımı, yüksek basınçta sıkılaştırma, ark-plazma sinterleme ve ilgili teknikler, şok sıkılaştırma, yüksek-frekanslı indüksiyon ısıtma ve manyetik puls sıkılaştırma olarak sıralanabilir [Allen ve ark., 1996; Kim ve Khalil, 2006; Godlinski ve ark., 2002; Krell ve ark., 2003; Jiang ve ark., 2007].

3.4.3 Nanoboyutlu Seramik Malzemelerin

Kullanım Alanları

Nanoyapılı seramik malzemeler, hem yüksek hem düşük sıcaklıklarda iyi ısıya dayanıklılık özelliklere, iyi kimyasal dayanıklılığa, iyi mekanik dayanıklılığa ve sertliğe sahiptirler. Özellikle sinterleme ve diğer oksitlerle reaksiyona uygundur. Nanoboyuttaki bu malzemeler, malzeme biliminden biyoteknoloji ve genetiğe kadar çeşitli alanlardaki bilim insanlarının ilgisini çekmektedir.

100 nm boyutun altındaki boyutlarda sentezlenen nanoyapılı seramiklere olan ilgi son yıllarda gittikçe büyümektedir. Bu ilgi yoğun seramik, sensörlerin, pillerin, kapasitörlerin, korozyon-dirençli kaplamaların, termal bariyer kaplamaların, yakıt hücreleri için katı elektrolitlerin, katalizörlerin, kozmetik ürünlerin, sağlık, otomotiv, biyomühendislik, optoelektronik, bilgisayar ve elektronik, vb. ürünlerin üretilmesi ile endüstride çok çeşitli uygulamalarla artmıştır [Veljovic ve ark., 2007]].

Şu an luminesans alanındaki nanomalzemelerin önemi de artmıştır, çünkü bu malzemeler gelişmiş optik, elektronik ve yapısal özellikler sergilemektedir. Son

yirmi yıldır, birçok yeni fiziksel ve kimyasal üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bazı seramik malzemelerin nanotaneçikleri ve nanoçubukları da üretilmiştir. Son yıllardaki çalışmalar, optik, luminesans ve diğer özelliklerin, şekil ve boyutuyla, farklı yerlerindeki safsızlıkların birleşmesiyle ve belli kusurların olması veya olmaması ile modifiye edildiğini ortaya koymuştur [Godlinski ve ark., 2002].

Şu anda da yeni seramik nanomalzemelerin biyomedikal uygulamalar için geliştirilmesi hızlı bir şekilde artmaktadır. Nanoboyutlu seramikler arasında sayılan hidroksiapatit (HA), zirkonya (ZrO_2), silika (SiO_2), titanyum oksit (TiO_2), ve alumina (Al_2O_3) fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi için yeni sentetik metotlarla üretilmektedir.

Seramik nanotaneçiklerin en çok kullanıldığı alanlardan biri kontrollü ilaç salınımı ile biyotıpta olmuştur. Doz ve boyutun önemli olduğu bu uygulamada, ayrıca yüksek kararlılık, yüksek yükleme kapasitesi, hidrofobik ve hidrofilik sistemlere kolay dahil olması ve farklı uygulama yolları (oral veya solunumla) sayılabilecek özellikleri arasındadır.

Sonuç

Nanoboyutta seramik tozlar elde etmek için çeşitli teknikler mevcut olmasına rağmen, doğru nanokristal seramiği (ortalama taneçik boyutu <100 nm) elde etmek, sinterleme sırasında taneçik büyümesinin kontrolündeki zorluklardan dolayı büyük bir problemdir. Yüksek sıcaklık ve uzun sinterleme sürelerinden dolayı istenmeyen seramik boyutuyla sonuçlanan geleneksel yöntemlerin yerine, birleşme parametrelerinin, sıcaklığın ve sürenin dikkatli kontrolü ile taneçik büyümesini minimize edebilecek yeni ileri sinterleme teknikleri önerilmektedir.

Kaynakça

- Allen, A.J., Kruegger, S., Skandan, G., Long, G.G., Hahn, H., Kerck, H.M., Parker, J.C., Ali, M.N., 1996. Microstructural evolution during the sintering of nanostructured ceramic oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1201–1212.
- Godlinski, D., Kuntz, M., Grathwohl, G., 2002. Transparente alumina with submicrometer grains by float packing and sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2449–2456.
- Groza J.R., 1999. Nanosintering, *Nanostruct. Mater.* 12, 987–992.
- Halouani R., Bernache-Assollant D., Champion E., Ababou A., 1994. Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics, *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 5, 563–568.
- Jiang, D., Hulbert, D.M., Kuntz, J.D., Anselmi-Tamburini, U., Mukherjee, A.K., 2007. Spark plasma sintering: a high strain rate low temperature forming tool for ceramics. *Mater. Sci. Eng. A* 463, 89–93.
- Kim, S.W., Khalil, K.A.R., 2006. High-frequency induction heat sintering of mechanically alloyed alumina–yttria-stabilized zirconia nano-bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 1280–1285.
- Krell, A., Blank, P., Ma, H., Hutzler, T., van Bruggen, M.P.B., Apetz, R., 2003. Transparent sintered corundum with high hardness and strength. *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 12–18.
- Mayo M.J., 1997. Nanocrystalline ceramics for structural applications: processing and properties, in: G.M. Chow, N.I. Noskova, Nanostructured (Eds.), *Materials Science Technology, NATO ASI Series*, Kluwer Academic Publishers, Russia, pp. 361–385.
- Tang C.Y., Uskokovic P.S., Tsui C.P., Veljovic Dj., Petrovic R., Janackovic Dj., 2009 Influence of microstructure and phase composition on the nanoindentation characterization of bioceramic materials based on hydroxyapatite, *Ceram. Int.* 35, 2171–2178.
- Veljovic Dj., Jokic B., Jankovic-Castvan I., Smiciklas I., Petrovic R., Janackovic Dj., 2007. Sintering behaviour of nanosized HAP powder, *Key Eng. Mater.* 330–332, 259–262.
- Veljovic Dj., Jokic B., Petrovic R., Palcevskis E., Dindune A., Mihailescu I.N., Janac'kovic Dj., 2009. Processing of dense nanostructured HAP ceramics by sintering and hot pressing, *Ceram. Int.* 35, 1407–1413.

3.5 MANYETİK NANOMALZEMELER

Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ
cunlu@pau.edu.tr
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

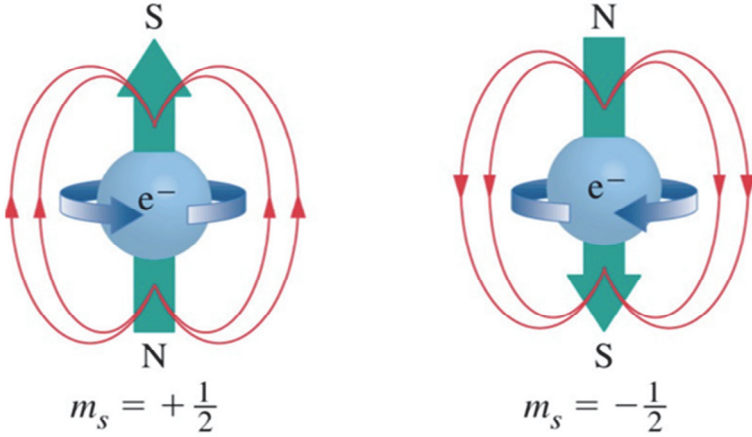
Manyetizma kavramı en temel haliyle bir mıknatısın etrafında bulunan belli bir mesafedeki metal toplu iğneleri çekmesiyle anlaşılabilir. Buradaki soru metal toplu iğneler mıknatısa yaklaştıkça neden mıknatıs tarafından daha güçlü bir şekilde çekilmektedir? Burada görünmez fakat madde tarafından hissedilen bir kuvvet alanı kavramından bahsedebiliriz. Burada mıknatısın varlığından dolayı etrafında oluşturduğu çekme veya itme alanına manyetik alan denir.



Şekil 3.5.1. Manyetizma

Burada ikinci bir soru daha aklımıza gelebilir, neden mıknatıs etrafında böyle güçlü bir çekim alanı oluşturmaktadır ve metal iğneler bunu algılamaktadır? Bu sorunun cevabı mıknatıs ve iğneleri oluşturan atomlarda saklıdır. Bilindiği üzere her madde atomlardan oluşmaktadır. Klasik düşünceye göre atomlar merkezinde proton ve nötronlardan oluşan bir çekirdek ve bu çekirdeğin etrafında dolaşan elektronlardan oluşmaktadır. Maddelerin tamamı atomlardan oluşmasına rağmen bu atom altı parçacıkların sayılarındaki farklar, farklı atom türlerinin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Farklı atom türlerinin bir araya gelmesiyle de farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip maddeler elde edilmektedir. En temel sevi-

yede hareketli yükler manyetik alanlar meydana getirirler. Çekirdek etrafında hareket eden elektronlar da hareket yönüne bağlı olarak manyetik moment olarak tanımlanan bir yörüngesel açısal momentuma sahiptir. Ayrıca spin denilen parçacıkların iç özelliklerinden kaynaklanan açısal momentumu ile yörünge açısal momentumu toplamı o parçacığın net manyetik momentini meydana getirir.



Şekil 3.5.2. Elektron spin momentumu

Aynı şekilde çekirdek içinde bulunan protonlarda yüklü parçacık olmalarından dolayı manyetik momente sahiptir. Atom veya iyonların birbirleriyle bağlanmasıyla meydana gelen madde içerisinde tek kalan çiftlenmemiş elektronlar maddenin manyetik özellik göstermesine neden olurlar ve dışarıdan uygulanan bir manyetik alana karşı tepki gösterirler.

Maddenin Manyetik Özellikleri

Malzemeler manyetik özelliklerine göre 3 sınıfa ayrılır. Bunlar:

- Diamanyetik malzemeler
- Paramanyetik malzemeler ve
- Ferromanyetik malzemelerdir.

Diamanyetik Malzemeler

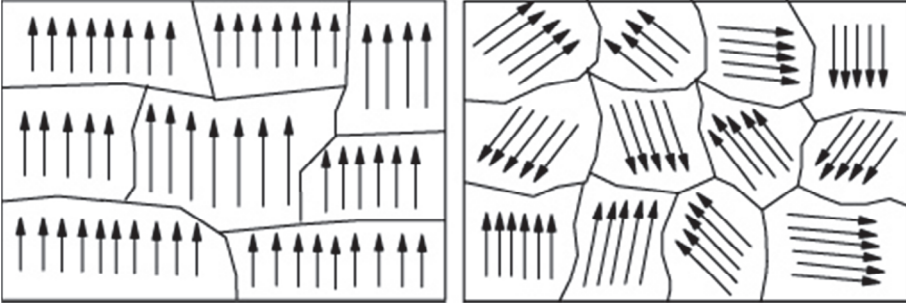
Çiftlenmemiş elektronu bulunmayan yani tüm elektronları eşleşmiş olan malzemelerdir. Manyetik davranışı olarak uygulanan manyetik alan zıt yönde tepki verirler. Atom veya iyonların birbirleriyle bağlanmasıyla meydana gelen madde içerisinde tek kalan çiftlenmemiş elektronlar maddenin manyetik özellik göstermesine neden olurlar ve dışarıdan uygulanan bir manyetik alana karşı tepki gösterirler.

Paramanyetik Malzemeler

Paramanyetik malzemeler alana karşı aynı yönde fakat zayıf bir tepki verirler. Alınganlıkları küçük ve pozitif değerdedir. Alüminyum, platinyum gibi malzemeler paramanyetik özellik gösterir. Paramanyetik bir madde içerisinde manyetik alan yokken manyetik momentler rastgele yönelirler. Dolayısıyla toplam mıknatıslanma sıfır olur. Alan uygulandığında ise alana doğru yönelirler. Alan kaldırıldığında tekrar rastgele olarak dizilerek toplam mıknatıslanmayı sıfır yaparlar. Özellikle tıpta kullanılan nükleer manyetik rezonans (NMR) sistemi vücuttaki paramanyetizmayı kullanarak görüntüleme işlemini gerçekleştirir.

Ferromanyetik Malzemeler

Alınganlıkları çok yüksek ve uygulanan alanla aynı yönde tepki veren maddelerdir. Zayıf bir manyetik alan içine konulduğunda dahi birbirleriyle paralel olarak yönelerek çok güçlü mıknatıslanmaya sahip ve uygulamalarda sıklıkla kullanılan malzemelerdir. . Bu güçlü mıknatıslanma özelliklerinin nedeni iç yapılarındaki domain adı verilen bölgeler içerisinde gruplar halinde birbirleriyle aynı yönde yönelmiş bulunan manyetik momentlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.5.3. Manyetik bölgeler

(<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/42/3/032006>)

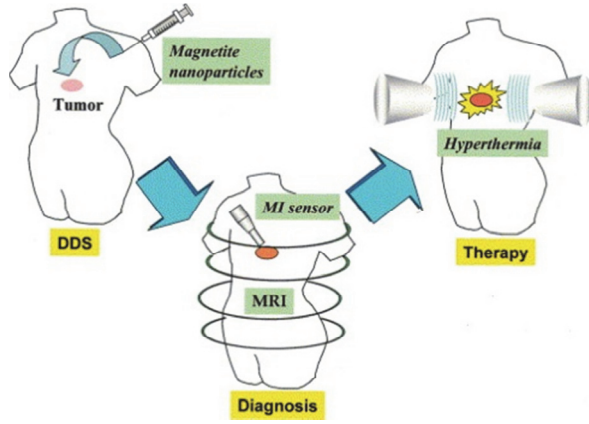
Ferromanyetik alınganlıklar 50-10000 değerleri arasında bulunabilir. Demir, kobalt, nikel gibi pek çok geçiş metalleri ve bazı nadir toprak elementleri ve onların alaşımları ferromanyetik özellik gösterir.

Ferromanyetikler gibi iç yapılarında manyetik düzenlenmelere sahip olan malzemeler de bulunmaktadır. Bu malzemeler manyetik düzenlenmelere sahip olmaları nedeniyle ferromanyetik malzeme sınıfında ele alınabilir. Bu malzemeler Ferromanyetikler gibi iç yapılarında manyetik düzenlenmelere sahip olan malzemeler

de bulunmaktadır. Bu malzemeler manyetik düzenlenmelere sahip olmaları nedeniyle ferromanyetik malzeme sınıfında ele alınabilir. Bu malzemeler Ferrimanyetik, Antiferromanyetik, Helimanyetik ve Süperparamanyetik malzemelerdir. Özellikle süperparamanyetik malzemeler nanometrik boyutlara sahip malzemelerin sahip olduğu ilginç malzeme türleridir.

Süperparamanyetik Malzemeler

Süper paramanyetik malzemeler boyutları nedeniyle tek bir domain içeren malzeme gibi davranır. Dolayısıyla her bir nanoparçacık tek bir domain haline alır. Dış manyetik alan uygulandığında alan yönüne dönerken alan kaldırıldığında tekrar rastgele yönelerek toplam mıknatısları sıfırlanır. Bu özellikleri nedeniyle süperparamanyetik parçacıklarda ferrromanyetiklerde görülen histeresis davranışı gözlenmez. Yüksek doyum mıknatıslanma değerleri olmasına rağmen kalıcı mıknatıslanma ve koersivite değerleri sıfırdır. Bu tür malzemelerin tıptan elektroniğe kadar birçok uygulama alanı mevcuttur. Bunlar tıbbi görüntüleme, hyperthermia, ilaç taşınımı ve kayıt sistemleri başlıca kullanım alanlarıdır. Bu alanlardan manyetik hyperthermia tedavisi manyetik nanoparçacıkların kullanılarak kanserli tümör dokularının ısıtılması yoluyla yok edilmesi işlemidir. Bu tedavi şeklinde tümörlü doku içerisine gönderilen manyetik nanoparçacıklar dış bir AC alan uygulanarak titreştirilir. Bu salınım işlemi sonunda parçacıkların ısınır. Isıya karşı çok duyarlı olan tümör hücreleri yaklaşık 42 °C sıcaklığa ulaştıklarında bozunur ve ölürlür. Böylece normal dokulara zarar vermeden tümörlü dokuların yok edilmesi sağlanmış olur.



Şekil 3.5.4. Hipertermi

(<http://trialx.com/curetalk/2012/11/19/cancer-treatment-multifunctional-magnetic-nanoparticles-for-molecular-imaging-and-hyperthermia/>)

İlaç taşınımı ise; manyetik nanoparçacığa tutturulmuş ilaç vücuda enjekte edildikten sonra, gitmesi istenen bölgeye manyetik alan uygulanmasıyla manyetik parçacıkların rehberliğinde taşınır.

Kaynakça

- 1) <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/42/3/032006>)
- 2) (<http://trialx.com/curetalk/2012/11/19/cancer-treatment-multifunctional-magnetic-nanoparticles-for-molecular-imaging-and-hyperthermia/>)

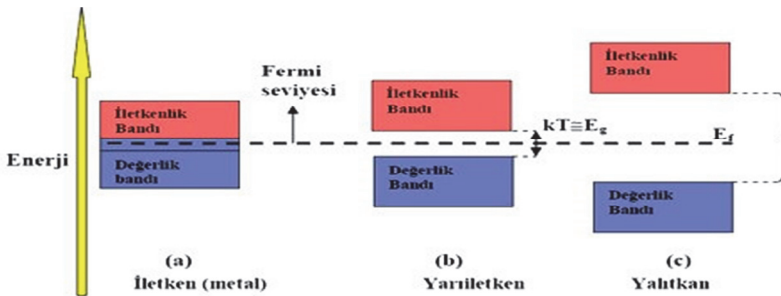
3.6 İLETKEN ve YARIİLETKEN NANOMALZEMELER

Dr. Yasemin ÖZTEKİN
yoztekin@gmail.com
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Kütlesi, hacmi ve eylemsizlik özelliği olan her şey atomlardan, atomlar ise pozitif bir çekirdek (proton ve nötron) etrafındaki değişik yörüngelerde hareket eden negatif yüklü taneciklerden (elektron) oluşmaktadır. Elektronların hareketi, bir iletken üzerinden birim zamanda geçen elektron sayısı olarak amper birimi ile ifade edilen elektrik akımını oluşturmaktadır. Her maddedeki elektronların hareketi aynı özellikte değildir, bu nedenle elektronların hareketine bağlı olarak maddeler; iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Ancak son yıllarda gruba süper iletken olarak da bir ekleme yapılmıştır. Bu gruplandırmanın nedeni katılarda bulunan band aralıklarındaki farklılıklardır.

Katıların elektronik band yapısında, iletkenlik ve değerlik bandı olmak üzere iki farklı band ve bu iki band arasında da bir band aralığı bulunmaktadır. İletkenlik bandı; serbest halde bulunan elektronların ilettime katıldığı enerji seviyelerini, değerlik bandı; katıdaki atomların değerlik elektronlarının doldurduğu enerji seviyelerini ve bu iki band arasında yer alan band aralığı ise elektronların yasaklı olduğu enerji seviyelerini temsil etmektedir (Şekil 3.6.1.). Bir malzemenin iletken, yarı iletken veya yalıtkan olduğunu anlamak için değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasında kalan mesafeyi incelemek gerekmektedir. Bir malzemenin iletken olarak tanımlanabilmesi için iki band arasındaki band aralığının dar olması gerekmektedir.



Şekil 3.6.1. Band aralıklarına göre iletken, yarı iletken ve yalıtkanlar
(goo.gl/txgT3s sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.6.1 İletkenler

Elektrik veya ısı enerjisi geçirebilen cisimlere iletken madde denilmektedir. Bir cismin ısıyı iletme yeteneği, ısı iletkenlik; elektriği iletme yeteneği ise elektriksel iletkenlik olarak tanımlanmaktadır.

Isıl iletkenlikte ısının yayılması; iletim, konveksiyon ve radyasyon olmak üzere üç farklı şekilde mümkün olabilmektedir. İletim sırasında ısı, cisimde, farklı bölümlere moleküler etkileşim ve mekanik enerjinin değişimiyle yayılmaktadır. Konveksiyonda ısı kütle hareketiyle, radyasyonda ise dalga hareketiyle iletilmektedir. Her cisim bir ölçüde ısı iletmektedir ancak cismin birim kesitinden birim zamanda iletilen ısı, o cisim için ısı iletim katsayısı olarak ifade edilmekte ve bu katsayı hangi cisimde en büyükse o cisim o kadar iyi iletken dir denilmektedir.

Elektriksel iletkenlikte ise elektronlar rol almaktadır. Bir maddenin iletkenliğini belirleyen en önemli faktör, atomlarının değerlik yörüngesi olarak bilinen son yörüngesindeki değerlik elektronlarının sayısıdır (Şekil 3.6.2.). Çünkü değerlik elektronları iç yörüngelerdeki elektronlara kıyasla atom çekirdeğine daha zayıf bağlıdır. Ancak bu noktada yük, çekirdek çapı, toplam proton ve elektron sayısı gibi özellikler; maddeler arası farklılık yaratması sebebiyle çekirdeğin elektronları çekim gücünü etkilemektedir. Bir genelleme yapılacak olursa değerlik yörüngesindeki elektron sayısı 4'ten büyük olan maddeler yalıtkan, 4'ten küçük olan maddeler de iletken dir denilebilmektedir.

| Atom numarası | Çekirdek yükü | Valans elektronları | Atom çapı | Formülü |
|---------------|---------------|---------------------|-----------|---------|
| 1 | 1 | 1 | 2.2 | H |
| 2 | 2 | 2 | 1.8 | He |
| 3 | 3 | 1 | 1.0 | Li |
| 4 | 4 | 2 | 1.5 | Be |
| 5 | 5 | 3 | 2.0 | B |
| 6 | 6 | 4 | 2.5 | C |
| 7 | 7 | 5 | 3.0 | N |
| 8 | 8 | 6 | 3.5 | O |
| 9 | 9 | 7 | 4.0 | F |
| 10 | 10 | 8 | 4.0 | Ne |
| 11 | 11 | 1 | 0.9 | Na |
| 12 | 12 | 2 | 1.2 | Mg |
| 13 | 13 | 3 | 1.5 | Al |
| 14 | 14 | 4 | 1.8 | Si |
| 15 | 15 | 5 | 2.2 | P |
| 16 | 16 | 6 | 2.5 | S |
| 17 | 17 | 7 | 3.0 | Cl |
| 18 | 18 | 8 | 3.0 | Ar |
| 19 | 19 | 1 | 0.8 | K |
| 20 | 20 | 2 | 1.0 | Ca |
| 31 | 31 | 3 | 1.6 | Ga |
| 32 | 32 | 4 | 1.8 | Ge |
| 33 | 33 | 5 | 2.0 | As |
| 34 | 34 | 6 | 2.4 | Se |
| 35 | 35 | 7 | 2.8 | Br |
| 36 | 36 | 8 | 2.8 | Kr |

Şekil 3.6.2. Değerlik elektronlarına periyodik tablodan bir kısım örneklem

(goo.gl/KXJdTC sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

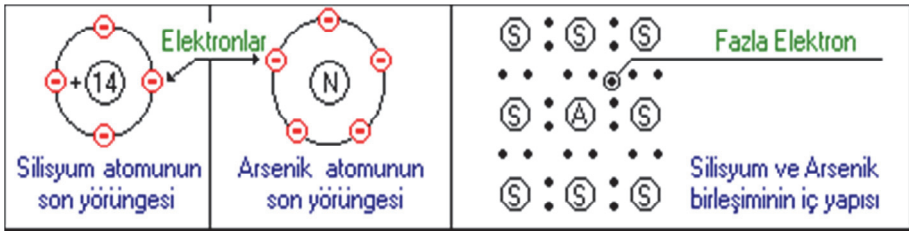
Altın, gümüş, bakır gibi bazı iletken maddelerin direnci maddenin sıcaklığı düşükçe azalmaktadır. Fakat metalin tamamen saf olmaması ve yapısındaki bozukluklar sebebiyle sıcaklığın mümkün olabilen en düşük sıcaklık olan mutlak sıfıra yaklaştığı durumlarda bile direnç sıfır değerine ulaşmamaktadır. Ancak 1911 yılında Heike Kamerlingh Onnes tarafından kuantum mekaniği ile açıklanabilen ve sıcaklığın belli bir değerin altına düşmesi durumunda bir malzemenin direncinin sıfır olması şeklinde tanımlanan süper iletkenlik kavramı keşfedilmiştir. Bir süper iletken malzemenin içinden elektrik akımı hiç bir kaynaktan güç almadan akmaya devam edebilmektedir. Süper iletken malzemeleri; bu özelliği gösterdikleri kritik sıcaklığa kadar soğutmak için genellikle sıvı azot kullanılmaktadır. Kritik sıcaklığı azotun kaynama sıcaklığından (77 Kelvin) düşük olan malzemelere düşük sıcaklık süper iletkenleri, yüksek olanlara ise yüksek sıcaklık süper iletkenleri denilmektedir.

Süper iletken malzemeler; elektriksel açıdan doğru akıma (d.c.) karşı sıfır direnç göstermeleri, normal iletkenlere kıyasla oldukça yüksek akım taşıma kapasitesine, çok düşük sinyal dağılımına ve ışık hızına yakın hızlarda sinyal taşıma kapasitesine sahip olmaları, yüksek frekanslarda dahi çok düşük direnç göstermeleri ve dirençsiz/kayıpsız olarak elektrik akımını iletebilmeleri gibi önemli olan özelliklere sahiptir. Bu nedenle; elektrik akımının taşınmasında, depolanmasında, güçlü miknatısların yapılmasında, jeneratörlerde, elektrik ile çalışan hassas cihazların üretilmesinde, haberleşme teknolojilerinde ve savunma sanayinde kullanımları önem arz etmektedir.

3.6.2 Yarıiletkenler

Yarı iletkenler; iletkenler ve yalıtkanlar arasında sınıflandırılan ve periyodik cetvelde 3. ve 5. grupta bulunan kristal veya amorf katılardır. Silisyum ve germanyum en çok bilinen ve uygulamalarda kullanılan yarı iletkenlerdir. Bunların değerlik elektron sayısı 4'tür, bu durum ise aynı anda hem elektron almalarına hem de vermelerine imkân tanımaktadır. Normal hallerinde yalıtkan özelliklerdedirler ama ısı, ışık ve magnetik etki gibi dış etkilere maruz bırakılarak ya da bazı özel maddelerle etkileştirilerek yarı iletken özellik kazandırılmakta ancak bu iletkenlik geçici olup dış etki kalkınca kaybedilmektedir. Yarı iletkenler sırasıyla serbest elektronlar ya da serbest oyuklar içermelerine bağlı olarak n- ve p-tipi yarı iletken olmak üzere iki sınıfta incelenmektedir. n-tipi yarı iletkeni örneklendirmek üzere arsenik ve silisyum arasında oluşan bağlanma açıklanabilir. Arsenik atomlarının

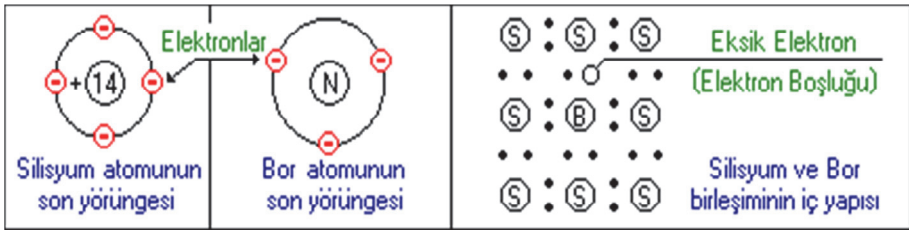
değerlik yörüngelerinde 5, silisyum atomunda ise 4 elektron bulunmaktadır. Bu durumda oluşan kovalent bağ sonucunda arsenik atomunun 1 elektronu açıkta kalıp ayrılmaktadır. Bir atoma bağlı olmayan ve açıkta kalan bir elektron olduğundan n-tipi yarı iletken olarak adlandırılmakta ve iletkenliğin arttığı söylene-bilmektedir. Bu durum; saf silisyum atomunun iletkenlik bandındaki deliklerin artırılması amacıyla silisyuma katkı maddesinin eklenmesi olarak da açıklanabilmektedir. Bu amaçla; arsenik yerine değerlik yörüngesinde 5 elektron bulunduran fosfor, bizmut ve antimon da kullanılabilir (Şekil 3.6.3.).



Şekil 3.6.3. n-tipi yarı iletken malzemenin oluşumu

(goo.gl/pfrGbj sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

p-tipi yarı iletkenler için saf silisyum içerisinde belli oranlarda bulunan bor elemanı örneği verilebilir. Bor atomunun değerlik yörüngesinde 3, silisyum atomunda ise 4 elektron bulunmaktadır. Bor atomunun 3 değerlik elektronu ile silisyum atomunun 3 değerlik elektronunun ortak kovalent bağ oluşturması sonucu silisyum atomunun 1 elektronu ortak değerlik bağı oluşturamadığından elektron noksanlığı meydana gelmekte ve bir diğer ifadeyle delikler (boşluk ya da hole) oluşmaktadır. Boşluklar pozitif yüklü olduğu için p-tipi yarı iletken denilmektedir. Boşluklar pozitif yüklü olduğu için p-tipi yarı iletken denilmektedir. Bor yerine alüminyum ve galyum da kullanılabilir (Şekil 3.6.4.).



Şekil 3.6.4. p-tipi yarı iletken malzemenin oluşumu

(goo.gl/pfrGbj sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.6.3 Yalıtkanlar

Elektriksel yalıtım, elektrik yükünün serbestçe akamadığı maddelerde görülen elektrik iletkenliğinin yokluğudur. İletkenliğin şartı olan bir yük, ancak elektronların rahat hareket edebileceği durumlarda akmaktadır. Bu durum sağlanamıyorsa madde yalıtandır. Ancak mükemmel yalıtkanlık durumu söz konusu değildir. Yalıtkan maddeler Şekil 3.6.1.'de verilen band aralıklarından en geniş aralıklı yapıya sahip olan maddelerdir. Elektrik malzemelerinde elektriksel iletkenleri desteklemek ve akım geçişine izin vermeden ayırmak, elektrik kablolarını ya da diğer malzemeleri sarmak, elektrik direkleri ve iletim kulelerinde dağıtım ve iletim hatlarını bağlamak için kullanılmaktadırlar.

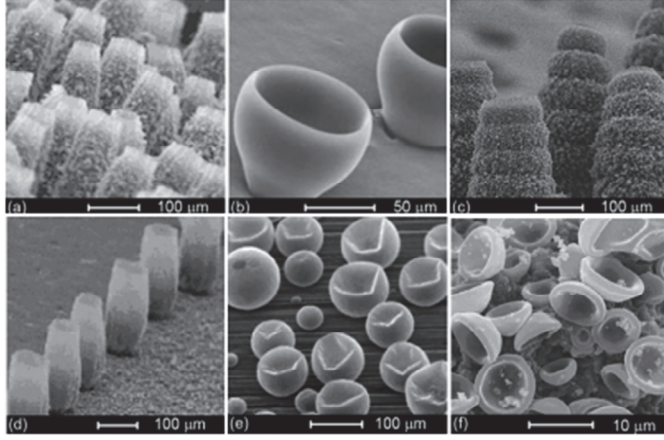
3.6.4 İletken ve Yarı İletken Nanoyapılar

İletken nanoyapıların en çok bilinen örnekleri, yüksek π konjugasyonlu polimerik zincire sahip ya da elektrokimyasal doping yoluyla yalıtkindan dönüştürülen iletken polimerlerdir (Shi ve ark., 2015). Konjuge π -elektron omurgaları ile, yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek afinite ve düşük iyonlaşma potansiyelini içeren elektriksel özelliklerin yanı sıra düşük enerjili optik geçişler gibi iyi optik özelliklere sahiptirler (Vidal ve ark., 2003). Bunun yanı sıra konjuge yapıda olmaları bu polimerlere kuvvetli UV-Vis adsorpsiyonu sağlamaktadır.

10^{-10} ile 10^{-5} S/cm arasında bulunan düşük iletkenlikleriyle nötr konjuge sistemler çeşitli reaksiyonlar sonucu 1 ile 10^4 S/cm arasında iletkenliğe sahip yarı iletken ya da iletken özelliklerdeki polimerlere dönüştürülebilmektedir (MacDiarmid, 2001). Bu durum katkılama (doping) olarak ifade edilmektedir. Katkılamadan sonra, iletken polimerin omurgası pozitif (p-doping) ya da negatif (n-doping) yük taşıyıcıları barındırmakta dolayısıyla zıt yüklü halleri ile karşı iyonlar polimerin yük denliğini sağlamak amacıyla yakalanmakta veya salınmaktadır (Şekil 3.6.5.).

Klasik iletken polimerler polianilin, polipirol ve politiyofendir. Kompozit malzemelere ait çalışma ve uygulamalarda aktif bir alan haline gelmiş iletken polimer nanokompozitleri, metal nanopartikül, karbon nanotüp ve grafen gibi iletken nanodolgu malzemeleriyle ve polimer matristen oluşmaktadır. İşlemlerinin kolaylığı, düşük yoğunlukları, ayarlanabilir elektriksel özellikleri, oksidasyon dirençleri ve esneklikleri nedeniyle, iletken polimer nanokompozitler antistatik koruma, elektromanyetik girişim koruması, enerji depolama elektrodu, sensörler, esnek elektronikler ve termoelektrik cihazlar gibi çok yönlü elektrik uygulamala-

rında kullanılmaktadır (Thomson ve Frechet, 2008; Li ve ark., 2009; Tang ve ark., 2017).

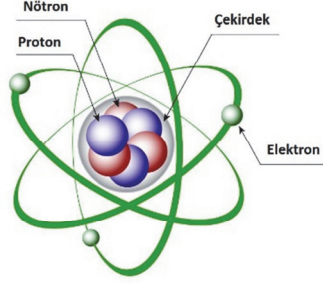


Şekil 3.6.5. Farklı maddelerle katkılanmış ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polipirol nanokürelerin taramalı elektron mikroskobu ile kaydedilmiş görüntüleri

(Bajpai ve ark., 2004; Gao ve ark., 2006; Li ve ark., 2009; Qu ve ark., 2003; Qu ve ark., 2004; Qu ve Shi, 2004; Yuan ve ark., 2004)

İletken polimerler kimyasal veya elektrokimyasal yollarla sentezlenebilmektedir. Kimyasal yolla gerçekleştirilen sentezlerde kolaylıkla ölçeklendirilebilen toz nanomalzemeler elde edilmektedir. Fakat elektrokimyasal yolla gerçekleştirilen sentezlerde elektropolimerizasyon reaksiyonları elektrot yüzeyinde meydana gelmekte ve iletken polimerlerin nanoyapıları elektrot yüzeyinde film olarak birirmektedir. Ayrıca, bazı durumlarda, nanoyapılar yönlendirilmiş yapılar oluşturmak üzere elektrik alanla birlikte büyümektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon hızı uygulanan akım yoğunluğu ya da potansiyel ile ve ürün miktarı sisteme entegre edilmiş sistemlerle kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Nanomalzemelerin morfoloji ve özellikleri elektrokimyasal polimerizasyon süresindeki şartlarla değiştirilebilmektedir. Bu nedenle; elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi istenilen özelliklerde iletken nanomalzemelerin hazırlanması konusunda tek aşamalı ve etkili bir tekniktir (Li ve ark., 2009; Teng ve ark., 2017).

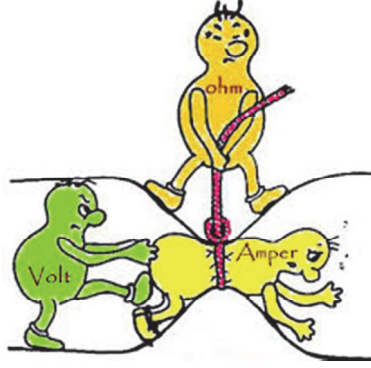
NOTLAR:



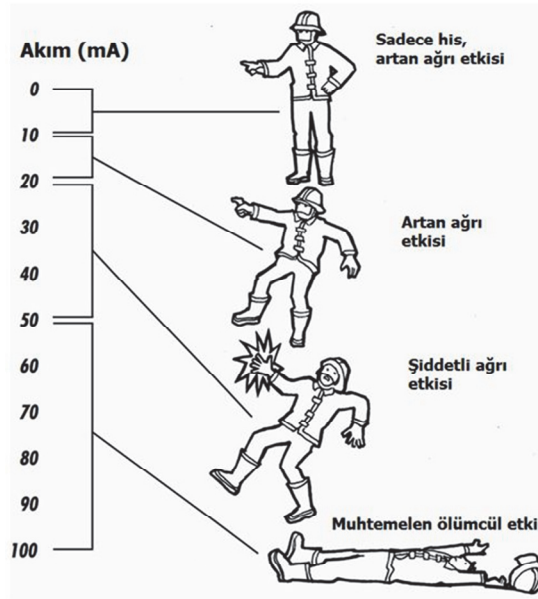
Atomun yapısı

(goo.gl/NsjCu1 sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

- ✓ İletim ısı veya elektrik enerjisi şeklinde olabilmektedir.
- ✓ Elektron bir yük taşıyıcısıdır.
- ✓ Elektrik yükünün birimi Coulomb'tur ve "C" olarak kısaltılmaktadır.
- ✓ Elektrik yükünün akış hızı elektrik akımı olarak adlandırılmakta ve Amper olarak birimlendirilmektedir.
- ✓ Benzer olan yüklerin birbirini ittiği, farklı olan yüklerin birbirini çektiği negatif ve pozitif olmak üzere iki tür yük vardır.
- ✓ Sistemdeki gerilim ve akım sistemde izlediği yolda elektronların geçişini etkileyen zorluklar olarak tanımlanabilen kuvvetlerle karşılaşır. Bu kuvvetlere direnç denilmektedir. Gerilimin akıma oranı da direnç olarak tanımlanmaktadır.
- ✓ Özdirenç, elektrik alan büyüklüğünün akım yoğunluğunun büyüklüğüne oranı olarak tanımlanmaktadır. İletkenlik, özdirencin tersidir.
- ✓ Metaller kendi aralarında iyi ve kötü iletken olmak üzere sınıflandırılabilirler.
- ✓ Altın, gümüş ve bakır gibi bir değerlik elektronu olan metaller, iyi iletken sınıfına girmektedirler.
- ✓ Bakır, altın ve gümüşe kıyasla daha az iletken olmasına ve tam olarak saf elde edilememesine rağmen, ucuz ve bol olduğundan, daha çok tercih edilmektedir.
- ✓ Altın ve gümüş en iyi iki iletkenidir ama maliyet açısından tercih edilememektedirler.



Akım-potansiyel ve direnç ilişkisi
(goo.gl/HRsnA7 sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google gorsellerinden alınmiştır.)



Elektrik arpmasının etkileri
(goo.gl/PB538a sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google gorsellerinden alınmiştır.)

Kaynakça

Bajpai, V., He, P., Dai, L., (2004). Conductive-Polymer microcontainers: Controlled Syntheses and applications, *Advanced Functional Materials*, 14, 145–151.

Gao, Y., Zhao, L., Li, C., Shi, G., (2006). Electrosynthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microcups in the aqueous solution of LiClO₄ and tri(ethylene glycol), *Polymer*, 47, 4953–4958.

Li, C., Bai, H., Shi, G., (2009). Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications. *Chemical Society Reviews*, 38, 2397–2409.

MacDiarmid, A.G., (2001). “Synthetic Metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2581–2590.

Qu, L., Shi, G., Chen, F., Zhang, J., (2003). Electrochemical Growth of Polypyrrole Microcontainers, *Macromolecules*, 36, 1063–1067.

Qu, L., Shi, G., Yuan, J., Han, G., Chen, F., (2004). Preparation of polypyrrole micro-structures by direct electrochemical oxidation of pyrrole in an aqueous solution of amphorsulfonic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561, 149–156.

Qu, L. and Shi, G., (2004). Hollow microstructures of polypyrrole doped by poly(styrene sulfonic acid), *Journal of Polymer Science/Part A Polymer Chemistry*, 42, 3170–3177.

Shi Y., Peng L.L, Yu G.H., (2015). Nanostructured conducting polymer hydrogels for energy storage applications, *Nanoscale*, 7, 12796–12806.

Tang C., Chen N., Hu X., (2017). Conducting Polymer Nanocomposites: Recent Developments and Future Prospects. In: Kumar V., Kalia S., Swart H. (eds) *Conducting Polymer Hybrids*. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46458-9_1

Teng, Y., Liu, F., Kan, X., (2017). Voltammetric dopamine sensor based on three-dimensional electrosynthesized molecularly imprinted polymers and polypyrrole nanowires, *Microchimica Acta*, 184, 2515–2522.

Thomson, B.C., Frechet, J.M., (2008). Polymer–Fullerene composite solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 58–77.

Vidal J.C., Garcia-Ruiz E., Castillo J.R. (2003). Recent advances in electropolymerized conducting polymers in amperometric biosensors, *Microchimica Acta*, 143, 93–111.

Yuan, J., Qu, L., Zhang, D., Shi, G., (2004). Linear arrangements of polypyrrole microcontainers, *Chemical Communications*, 8, 994-995.

3.7 KUANTUM NOKTALAR

Dr. İmren HATAY PATIR

imrenhatay@gmail.com

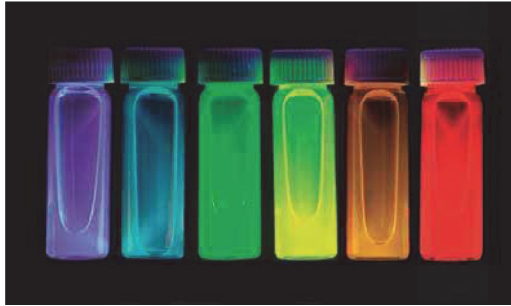
Dr. Emre ASLAN

emreaslan89@gmail.com

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Kuantum noktalar (Quantum Dots, QDs) sadece birkaç nanometre boyutlarında yarıiletken parçacıklardır. Kuantum noktalar geniş ve sürekli absorpsiyon spektrumu, dar emisyon spektrumu ve yüksek ışık kararlılığı gibi eşsiz lüminesans ve elektronik özelliklere sahiptirler. Kuantum noktaların kristal çapları genellikle 1-10 nanometre arasında olup optik ve elektronik özellikleri boyutlarıyla değişim göstermektedir [Jamieson, 2007]. Kuantum noktaların kristal çaplarının artmasıyla floresans emisyonu da kırmızı bölgeye kaymaktadır. Bu kırmızıya kayma durumu değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan bant aralığının daralması sayesinde olmaktadır. Fakat bu bant aralığının daralması kristalin boyutunun belli bir büyüklüğüne kadar devam etmekte ve sonrasında parçacık büyüklüğüne bağlı olarak değişmemektedir. Bu durum, uzaysal sınırlamalardan dolayı bir parçacık içerisindeki elektronların davranışı olan kuantum sınırlaması etkisinin (Quantum Confinement Effect) bir sonucudur [Murray, 2000]. Şekil 3.7.1'den de görüldüğü üzere farklı boyutlardaki kuantum nokta yapıları kuantum sınırlama etkisi nedeniyle farklı renkte ışımaya sahiptirler.



Şekil 3.7.1. UV lamba altında boyutları 2nm'den 8nm'ye kadar değişen CdSe kuantum noktalarının görüntüsü (kuantum sınırlama etkisi) [Dabbousi,1997].

Kuantum nokta yapılarının optik özelliklerine etki eden bir diğer faktör ise yüzey özellikleridir. Kuantum nokta yapıların yüzeylerindeki atom boşluklarından kaynaklı yüzey tuzak bölgeleri, bu yarıiletken yapının bant aralığında yer alan

yeni elektronik enerji seviyelerinin oluşmasına neden olmaktadır. Kuantum nokta yapıların yüzeylerindeki tuzak yapıların fazlalığı, kuantum noktaları içeren uygulamalardaki verimin düşmesine; düşük floresans kuantum verimine, dar floresans aralığına ve yüklerin yeniden birleşmesi sırasında yanıp sönme (rekombinasyon) gibi durumlara neden olmaktadır. Kuantum nokta yapılarının yüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla bir yüzey aktifle kaplamak, çekirdek/kabuk yapısında veya alaşım yapılarında sentezlemek fotokatalitik aktiviteyi artırmaktadır [Kershaw, 2013].

Kuantum noktaların boyutları deneysel olarak ayarlanabildiği için uygulamaya özgü özelliklere sahip kuantum noktalar sentezlenebilmektedir. Kuantum noktaların eşsiz optik ve elektronik özellikleri sayesinde kimyasal sensörler [Chen, 2002; Frasco, 2009], biyosensörler [Grigsby, 2012], biyogörüntüleme [Lim, 2015; Huang, 2012], fotokataliz ve elektrokataliz [Zhang, 2016; Li, 2010; Yang, 2011; Tang, 2014], fotovoltaj cihazlar [Schaller, 2004] ve ışık saçan diyotlar [Frecker, 2016] gibi pek çok uygulama alanlarında bu malzemeleri kullanmak mümkündür.

3.7.1 Kuantum Nokta Yapılarının Sentezi

Kuantum noktalar çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir [Bera, 2010]. Genellikle, Kuantum nokta yapılarının sentezi için kullanılan teknikler “yukarıdan aşağı” (“top-down”) ve “aşağıdan yukarı” (“bottom-up”) olarak adlandırılan iki yaklaşım şeklinde sınıflandırılmıştır. Aşağıda bu iki yaklaşım hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

Yukarıdan-aşağı sentez yöntemi: Kuantum nokta yapıların yukarıdan-aşağı sentez yöntemi; elektron demeti litografisi, X-ray litografi, iyon aşılama, moleküler demet epitaksi gibi yöntemleri içermektedir [Bera, 2010; Valizadeh, 2012]. Yukarıdan-aşağı sentez yaklaşımında yığın yarıiletkenin inceltilmesi ile kuantum nokta yapıların elde edilmesi amaçlanmaktadır [Bera, 2010].

Aşağıdan-yukarı sentez yöntemi: Kuantum nokta yapıların aşağıdan-yukarı sentez yöntemi kendiliğinden toplanma tekniklerini içermekte olup, genellikle ıslak kimyasal ve buhar fazı yöntemleri olmak üzere iki başlık altında toplanabilmektedir [Valizadeh, 2012].

Islak kimyasal yöntem tek bir çözelti veya çözelti karışımı için parametrelerin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ile yaygın çökeltme metotlarını içermektedir.

Çökeltme prosesi, hem çekirdeklenme hem de nanoparçacıkların sınırlı büyümesini kapsamaktadır. Islak kimyasal yöntemler genellikle mikroemülsiyon, sol-jel, sıcak çözelti ayrışma [Bang, 2006; Spanhel, 1991; Qu, 2002; Murray, 1993; Qu, 2001] yarışmalı reaksiyon kimyası, ses dalgaları veya mikrodalgalar [Li, 2005] ve elektrokimya olarak sınıflandırılmaktadır.

Buhar fazı yöntemine, kuantum nokta yapıları elde etmek için atom atom tabakalar şeklinde büyütme işlemi ile başlanmakta [Valizadeh, 2012] ve son olarak kuantum noktaların kendiliğinden toplanması, desenleme olmaksızın substrat üzerinde gerçekleşmektedir [Xin, 1996; Leonardi, 1998; Kurtz, 2000; Swihart, 2003]. Buhar fazı yöntemleri genellikle moleküler demet epitaksi, püskürtme, sıvı metal iyon kaynakları veya gaz monomerlerinin toplanması şeklinde sınıflandırılmıştır [Bera, 2010].

3.7.2 Kuantum Nokta Yapılarının Uygulama Alanları

Kimyasal sensörler

Kuantum noktaların kimyasal sensör olarak kullanımı alanında pH tayini, iyon sensörleri ve organik maddelerin tespiti gibi farklı uygulamaları mevcuttur. Burada kuantum noktaların lüminesans özelliklerinin sönmelenmesi ile sensör özellikleri çalışılmaktadır. İyon sensörlerinde, kuantum noktaların üzerindeki yüzey aktif madde ile metal iyonları kompleks oluşturarak floresans sönmelenmesi yapmaktadırlar [Chen, 2002]. Organik maddelerin tayininde ise kuantum noktalar ortamdaki organik maddelerle kompleks yaparak floresans sönmelenmesine neden olmaktadır [Frasco, 2009].

Biyosensörler

Biyosensör olarak kullanılan kuantum noktalar genellikle nükleik asitler, proteinler ve enzimler olmak üzere farklı biyolojik materyallerin tayininde kullanılmaktadır. Burada maddelerin tayini genellikle floresans rezonans enerji transferi ile belirlenmektedir [Grigsby, 2012]. Burada gerçekleşen elektron transferi nedeniyle floresans şiddeti düşme göstermektedir.

Biyogörüntüleme

Kuantum nokta yapılar yüksek floresans emisyon özelliklerinden dolayı biyogörüntüleme uygulamalarında yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alanda genel-

likle toksik olmayan ve çevre dostu olan karbon kuantum noktalar kullanılmaktadır [Lim, 2015]. Biyogörüntüleme, optik mikroskop türlerinden floresans mikroskobu ve konfokal mikroskobu ile gerçekleştirilmektedir. Bunun yanında nanotıp alanında kullanılan kuantum noktalar hem görüntüleme hem de fotodinamik terapi uygulamalarında kullanılmaktadır [Huang, 2012].

Fotokataliz

Son yıllarda kuantum nokta yapılarının kullanıldığı fotokatalitik çalışmalar organik sentezlere alternatif olarak büyük hız kazanmıştır. Kuantum noktalar organik boyar maddelerle karşılaştırıldığında düşük maliyetleri, düşük toksisiteleeri, kolay fonksiyonlandırılabilimleri, yüksek biyouyumlulukları, ayarlanabilir floresans emisyonları, ışığa karşı yüksek dayanıklılıkları ve kimyasal olarak inert yapıları nedeniyle fotokatalitik olarak çevre arıtma, suyun ayrışması ve sentetik kimyada kullanım alanları oldukça yaygındır [Zhang, 2016]. Kuantum noktalar fotokatalizör olarak kullanılmasının yanı sıra, TiO_2 gibi UV bölgede uyarılmayan fotokatalizörleri hassaslaştırmak amacıyla da kullanılmaktadır [Li, 2010].

Elektrokataliz

Temiz enerji üretiminde yakıt hücreleri ve temiz yakıt üretimi gibi teknolojik önemi bulunan uygulamalarda kuantum nokta yapıları elektrokatalizör olarak kullanılabilir. Örneğin, kuantum nokta yapılar şimdiye kadar oksijen indirgenme reaksiyonu ve oksijen üretim reaksiyonunda elektrokatalizör olarak kullanılmış olup, değerli metal olan Pt'e oldukça yakın bir katalitik etki göstermiştir [Yang, 2011; Tang, 2014].

Fotovoltaik cihazlar

Kuantum noktaların ayarlanabilir absorpsiyon spektrumu ve yüksek absorpsiyon katsayıları gibi özellikleri, fotovoltaik sistemlerdeki kullanımını cazip hale getirmiştir [Schaller, 2004]. Kuantum noktaları, günümüzdeki tipik silisyum fotovoltaik hücrelerin verimliliğini artırıp maliyetini azaltabilmektedir.

Işık saçan diyotlar

Kuantum nokta yapılar doğal monokromatik ışık yayması nedeniyle, renk filtresi olan ışık kaynaklarından daha etkili olabilmektedir. Kuantum noktalar spesifik

emiyon spektrumlarından dolayı görüntüleme sistemleri için kullanımı oldukça uygundur. Kuantum nokta görüntüleme sistemleri görünür bölgelerde parlak emiyon yaptıklarından görüntü kaliteleri floresan görüntüleme sistemlerinden daha keskindir [Frecker, 2016].

Özet

- Kuantum noktalar birkaç nanometre boyutlarında yarıiletken parçacıklardır.
- Kuantum noktaların optik ve elektronik özellikleri boyutlarıyla değişim göstermektedir.
- Farklı boyutlardaki kuantum nokta yapıları kuantum sınırlama etkisi nedeniyle farklı renkte ışımaya yapmaktadırlar.
- Kuantum nokta yapılarının optik özelliklerine etki eden bir diğer faktör ise yüzey özellikleridir.
- Kuantum nokta yapılarının sentezi için kullanılan teknikler “yukarıdan aşağı” (“top-down”) ve “aşağıdan yukarı” (“bottom-up”) denilen iki farklı metotla yapılabilmektedir.
- Kuantum nokta yapılar sensör, görüntüleme, fotokataliz, fotovoltaik cihazlar ve LED gibi farklı uygulamalarda kullanılabilir.

Kaynakça

- Bang J., Yang H., Holloway PH., 2006, Enhanced and stable green emission of ZnO nanoparticles by surface segregation of Mg, *Nanotechnology*, 17(4), 973-8
- Bera D, Qian L, Tseng T-K, Holloway PH., 2010, Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review, *Materials* 2010, 3(4), 2260-2345
- Brus, L. E., 1984, Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.*, 80, 4403–4409.
- Chen, Y., Rosenzweig, Z., 2002, Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes, *Anal. Chem.*, 74, 5132–5138.
- Dabbousi B. O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F. V., Heine J. R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K. F., Bawendi M. G., 1997, (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *Journal Physical Chemistry B*, 101, 9463-9475.
- Frasco M. F., Chaniotakis N., 2009, Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors, *Sensors* 9(9), 7266-7286.
- Frecker T., Bailey D., Arzeta-Ferrer X., McBride J., Rosenthal S. J., 2016, Review—Quantum Dots and Their Application in Lighting, Displays, and Biology, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 5, R3019-R3031.
- Grigsby C.L., Ho Y-P., Leong K.W., 2012, Understanding nonviral nucleic acid delivery with quantum dot-FRET nanosensors, *Nanomedicine*, 7(4), 565-577
- Huang P., Lin J., Wang X. S., Wang Z., Zhang C. L., He M., Wang K., Chen F., Li Z. M., Shen G. X., Cuiand D. X., Chen X. Y., 2012, Light-Triggered Theranostics Based on Photosensitizer-Conjugated Carbon Dots for Simultaneous Enhanced-Fluorescence Imaging and Photodynamic Therapy, *Adv. Mater.*, 24, 5104–5110.
- Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., Seifalian, A.M., 2007, Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28, 4717-4732.
- Kershaw S. V., Susha A. S., Rogach A. L., 2013 Narrow bandgap colloidal metal chalcogenide quantum dots: synthetic methods, heterostructures,

assemblies, electronic and infrared optical properties, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 3033.

- Kouhi M., Akbarzadeh A., Davaran S., 2012, Quantum dots: synthesis, bioapplications and toxicity, *Nanoscale Research Letters*, 7:480
- Kumar, S., Ade, M., Nann, T., 2005, Synthesis and Structural Metastability of CdTe nanowires, *Chem. Eur. J.*, 11, 2220–2224.
- Kurtz E., Shen J., Schmidt M., Grun M., Hong S.K., Litvinov D., 2000, Formation and properties of self-organized II–VI quantum islands, *Thin Solid Films*, 367(1–2), 68–74.
- Leonardi K., Selke H., Heinke H., Ohkawa K., Hommel D., Gindele F., Woggon U., 1998, Formation of self-assembling II–VI semiconductor nanostructures during migration enhanced epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 259–263.
- Li L., Qian H., Ren J., 2005, Rapid synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals in the aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature, *ChemCommun (Camb)*, DOI:10.1039/B412686F.
- Li, H., He, X., Kang, Z., Huang, H., Liu, Y., Liu, J., et al., 2010. Water and soluble fluorescent carbon quantumdots and photocatalyst design,
- Lindsay, S., 2009. Introduction to nanoscience: Oxford University Press.
- multimodal applications: a review, *Materials*, 3(4):2260–2345.
- Murray, C., Norris, D.J., and Bawendi, M.G., 1993. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 8706-8715.
- Murray, C.B., Kagan, C.R. and Bawendi, M.G., 2000, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies, *Annual Review of Materials Science*, 30, 545–610.
- Najeh Al-Salim, Aidan G. Young, Richard D. Tilley, A. James McQuillan, and James Xia, Synthesis of CdSeS Nanocrystals in Coordinating and Noncoordinating Solvents: Solvent's Role in Evolution of the Optical and Structural Properties, *Chem. Mater.* 2007, 19, 5185-5193
- nanocrystals in growth. *J.Am.Chem.Soc.*, 124(9), 2049–2055
- Pan, D., Wang, Q., Jiang, S., Ji, X., An, L., 2005, Synthesis of extremely small CdSe and Highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals

- tals via a novel two-phase thermal Approach, *Adv. Mat.*, 17, 2, 176-179
- Qu L., Peng X., 2002, Control of photoluminescence properties of CdSe, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (9), 2049–2055
- Quinlan, F. T., Koether, J., Tremel, W., Knoll, W., Rishbud, S., Stroeve, P., 2000, Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles, *Langmuir*, 16, 4049–4051.
- Rogach, A. L., 2008. *Semiconductor or nanocrystal quantumdots*, Wien-New York: Springer.
- Schaller, R.; Klimov, V. (2004). "High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion". *Physical Review Letters*. 92 (18): 186601.
- Spanhel L, Anderson M.A., 1991, Semiconductor clusters in the sol–gel process: quantized aggregation, gelation and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(8):2826–2833.
- Swihart M.T., 2003, Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid&Interface Science*, 8(1),127–133.
- Tang, D., Liu, J., Wu, X., Liu, R., Han, X., Han, Y., Huang, H., Liu, Y., Kang Z., 2014, Carbon Quantum Dot/NiFe Layered Double-Hydroxide Composite as a Highly Efficient Electrocatalyst for Water Oxidation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(10), 7918–7925.
- Valizadeh A., Mikaeili H., Samiei M., Farkhani S.M., Zarghami N., Xin S.H., Yin A., Kim C., Dobrowolska M., Merz J.L., 1996, Formation of self Assembling CdSe quantumdots on ZnSe by molecular beam epitaxy, *Appl.Phys.Lett.*, 69(25), 3884–3886.
- Yang, S., Feng, X., Wang, X., Müllen K., 2011, Graphene-Based Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50: 5339–5343.
- Zhang, Z., Zhang, J., Chen, N., and Qu, L., 2012. Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond, *Energy&Environmental Science*, vol. 5, pp. 8869-8890.

3.8 ÇEKİRDEK KABUK

Dr. Gülşin ARSLAN

garslan@selcuk.edu.tr

Dr. Canan BAŞLAK

cbaslak@selcuk.edu.tr

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Yeryüzünde artan nüfusun ihtiyacının karşılanması neticesinde sürekli artan kirlilik sebebiyle çevresel ve biyolojik numunelerdeki toksik kirletici maddelerin analizi ve miktar tayini büyük önem arz etmektedir. Bununla birlikte, dünyanın enerji ihtiyacının gün geçtikçe artması bilim dünyasını alternatif enerji kaynakları araştırmaya yöneltmiştir. Bu bağlamda bilim dünyasında pahalı olmayan teknik ve yöntemlerle analiz yapma ve ucuz elektronik malzemelerle yenilenebilir enerji kaynakları üretme yönündeki çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Floresans özellikli nanokristallerin eldesi ve geliştirilebilen optik özellikleri sayesinde biyolojik ve kimyasal malzemelerin tayini gibi uygulamaları yanında bu kristallerin optik (ışık veren diot) ve elektronik (güneş pili) cihaz yapımında kullanılmasıyla bu enerji ihtiyacının kısmen de olsa karşılanması beklenmektedir. Çok küçük partikül büyüklüğü ve floresans özellikleri ile dikkat çeken bu maddelerin çekirdek, çekirdek-kabuk (core-shell) ve alaşım (alloy) şeklinde adlandırılan türlerde hazırlanması mümkündür.

3.8.1. Çekirdek Kabuk Yapının Hazırlanması ve Önemi

Nanomalzemeler son yıllarda ilginç özellikleri ve nanokataliz, nanoelektronikler ve tıp alanında olmak üzere pek çok alandaki faydaları sayesinde oldukça çok ilgi çekmektedirler. Soy metalleri içeren nanoparçacıklar aktif katalitik bileşenler olarak işlev görürler ve bu malzemeler farklı yapı, şekil ve ebatlarda farklı kompozisyon ve yapılarda sentezlenebilirler. Bu türlü bir kontrollü elde edilebilirlik, çevreye duyarlı ve ekonomik olarak uygulanabilir prosesleri içeren uygulama alanları için potansiyel olarak yeni teknolojilerin gelişmesine yol açmaktadır [Gawande ve ark., 2015].

Geleneksel olarak kompozit nanomalzemeler içsel çekirdek (Core) ve dışsal tabaka olan kabuk (Shell) yapısı şeklinde yapıya sahip olup çekirdek-kabuk (Core-Shell) yapıları olarak bilinirler. Metaller ve anyonik türlerin (kalkojen elementlerin) birleşmesi ile oluşan ve genellikle ikili yapı olarak bilinen malzemeler çekirdek (Core) yapıları olarak adlandırılır. Çekirdek yapıları genellikle

CdTe, CdSe, CdS, PbS, PbTe, PbSe; Ni/Pd, Pd/Co gibi ve Ag nanopartikülleri de Ag/Ni, Ag/Co gibi şekillerde elde edilebilir. Bu tür malzemelerin iç kısmında her yerinde aynı özellik görülür [Li ve ark., 2009; Xing ve ark., 2008; Yu ve ark., 2009, Son ve ark., 2004, Wang ve ark., 2012, Wang ve ark., 2010, Guo ve ark., 2011]. Çekirdek yapısına sahip nanomalzemelerin etrafı dış etkenlere karşı daha dayanıklı olması için kabuk (Shell) yapıları ile kaplanır (Şekil 3.8.1) [Baslak, 2014].



Şekil 3.8.1: Çekirdek/kabuk yapısına sahip nanomalzeme [Baslak, 2014].

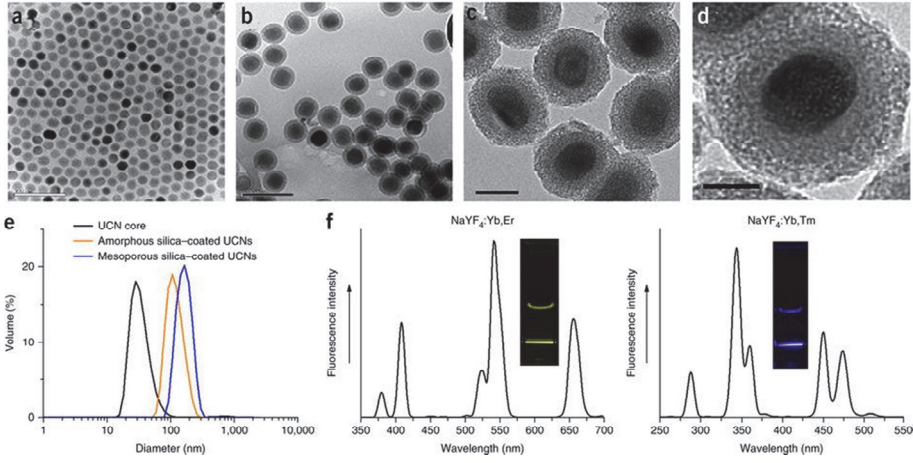
Kristal yüzeylerinin kolay bozulabilmesinden dolayı yüzeylerinin korunma altına alınması için sentez aşamasında çekirdek nanokristal etrafında çekirdekten daha geniş bant aralığına sahip başka bir kristal kabuk yapısı ile kaplanır. Böylece nanokristal yüzey hatası giderilir ve kristalin çeşitli optik ve elektronik özelliklerinde iyileşme gözlenmektedir [Baslak, 2014]. Buna ilave olarak farklı sentez yöntemleri kullanılarak soğansı yapılar olarak tanımlanan çoklu tabakalı yapılar olarak da bilinen çekirdek-kabuk-kabuk yapılarının elde edilmesi de mümkündür [Du ve ark., 2012]. Malzemelerdeki iki bileşenin kompozisyonları ve düzenlemelerine bağlı olarak çekirdek-kabuk nano yapıları inorganik/inorganik, inorganik/organik, organik/inorganik, organik/organik şeklinde türleri içeren farklı sınıflara ayrılabilir [Amouri ve ark., 2012, Park ve ark., 2013]. Ayrıca hem çekirdek hem de kabuk yapıları sadece 2'li değil 3'lü yapılardan da oluşabilmektedir [Pons ve ark., 2009].

Çekirdek-kabuk yapıları nanomalzemeleri organik ve inorganik olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Organik olanlar karbon bazlı malzemeler (çoğunlukla polimerler), inorganik olanlar ise metal, metalloid ve metal tuzu olan nanomalzemelerdir. Organik olan malzemelerin sentezleri çoğunlukla organik çekirdek, kabuk veya her ikisini hazırlamak için polimerizasyon tekniklerine dayanır. Polimerizasyonun tekniğinin temel stratejisi, önemli işlevsellikleri olan uygun monomerik substratların birkaç birimi eklenmesi ve 3 boyutlu yapıların oluşmasıdır. İnorganik olanlar ise silis esaslı ve metal tabanlı olmak üzere iki ana alt ka-

tegoriye ayrılabilir. Silis esaslı olanlar sol-jel metodu kullanılarak sentezlenir. Metalik nanomalzemeler harici indirgeyici ajanlar (NaBH₄, hidrazin, vb.) veya metalik başlatıcıların içsel redoks özelliklerini kullanan trans-metalizasyon yoluyla, karşılık gelen metal tuzlarının indirgenmesi yoluyla sentezlenir. Reaksiyon ortamı, sıcaklık ve indirgenme maddesinin türü reaksiyonu etkiler ve bu parametrelerin değişimi partikül büyümesi, boyutu, şekli ve dolayısıyla kimyasal, fiziksel, optik ve biyolojik özelliklerin de değişmesine neden olur.

Elde edilen malzemelerin çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesi için öncelikle özelliklerinin tespit edilmesi gerekmektedir. Nanomalzemelerin performansı ve özellikleri boyutları, morfolojileri ve yapısal kompozisyonlarına bağlıdır. Çekirdek-kabuk yapılarındaki iç malzemenin ve dış kabuğun kombinasyonu, çeşitli fonksiyonel grupların malzeme üzerindeki dağılımı uygulamaların çeşitliliği üzerinde oldukça büyük etkiye sahiptir. Bu nedenle, çekirdek-kabuk nanomalzemelerin yapısal özellikleri ve fiziksel özellikleri ile ilgili bilgi edinmek için karakterizasyon çalışmaları yalnızca yapıları aydınlatmak için değil aynı zamanda bu nanosistemleri içeren pek çok uygulamadaki mekanizmalara derinlemesine bakış açısı kazandırmak açısından da önemlidir. Bunun için bu malzemelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini, yani parçacıkların boyut ve şeklini, yüzey özelliklerini, yüzey kaplamanın tabiatını ve yabancı maddelerin/katkı maddelerinin varlığını aydınlatmak gerekir. Malzemelerin yapılarının aydınlatılması ve karakterize edilmesi için pek çok yöntem vardır. Bu teknikler hakkında kısaca bilgi verecek olursak;

Taramalı elektron mikroskobu (SEM-scanning electron microscope), geçirgenli elektron mikroskobu (TEM-transmission electron microscope) ve HRTEM (high resolution transmission electron microscope) görüntüleri nanomalzemelerin morfolojileri, boyutları ve homojenliklerini belirlemek için genellikle kullanılan cihazlardır. Ancak, SEM'deki sinyal toplama işlemi genellikle yüzeyden yansıyan ikincil elektronların toplanması ile olduğundan malzemenin sadece bir yüzey görüntüsü elde edilir. Bu nedenle SEM analizi ile çekirdeği kabuktan ayırmak zordur. Bununla birlikte HRTEM tekniği ile tek bir nanomalzeme parçasına ait görüntüde, çekirdek ve kabuğa ait farklı parmak izi bölgeleri net olarak gözlemlenebilmektedir (Şekil 3.8.2).



Şekil 3.8.2: a) UCN çekirdek yapısı, b) amorf silis kaplı, c) UCN gözenekli silis kaplı UCN 50 nm ve d) 25 nm için TEM görüntüleri [Gnanasammandhan ve ark. 2016].

X-ışınları kırınımı (XRD-X-Ray Diffraction) cihazı çekirdek-kabuk nanomalzemeleri de dahil olmak üzere bir dizi malzemenin kristal yapısındaki fazlarını ve mikroyapılarını incelemek için çok fazla tercih edilen yöntemdir. Özellikle XRD cihazı, çekirdek-kabuk yapılarının varlığına ışık tutabilecek önemli bir araçtır ve çekirdek ile kabuğun ayrı fazlarının bile aynı anda tespit edilmesini sağlamaktadır. Ek olarak, TEM araçlarına eklenmiş olan enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile belirtilen bölge içindeki malzemelerin dağılımını belirlemek mümkündür. Diğer bir önemli teknik, özellikle bileşimi, elementel haritalama ve bazen derinlik profillemesi için, EDS'ye tamamlayıcı olarak kabul edilen bir teknik olan elektron enerji kaybı spektroskopisi (EELS)'dir. Absorpsiyon, emisyon ve plazmonik özelliklerinden dolayı, çekirdek-kabuk nanomalzemelerin optik özelliklerini doğrudan veya dolaylı olarak karakterize etmek için çeşitli spektroskopik teknikler de geliştirilmiştir. UV-Vis spektroskopisi, özellikle elektromanyetik radyasyonun UV-Vis bölgesini absorbe edebilen spektroskopik tekniklerden biridir. Organik tipteki çekirdek/kabuk nanoyapıları ve nanoyapılardaki organik moleküllerin tanımlanması için infrared spektroskopisi kullanılabilir. Raman spektroskopisi de çekirdek-kabuk yapılarının yüzey özellikleri için önem arz eden bir tekniktir. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi de gözenekli çekirdek-kabuk nanomalzemelerinin spesifik yüzey alanının belirlenmesinde kullanılır [Gawande ve ark., 2015].

Bu kadar eşsiz, kullanışlı ve uygulanabilir niteliklere sahip olan önemli bir sınıf malzeme olarak gelişmiş bu nanomalzemeler çok geniş bir yelpazede uygulama alanına sahiptir. Örneğin, bu malzemeler bio-nanoteknoloji [Rosenthal ve ark., 2011], geliştirilmiş optik cihazlar [Nann ve ark., 2011], özel manyetik cihazlar [Muckel ve ark., 2017], elektronik optik cihazlar (Anikeeva ve ark., 2008), biyolojik görüntüleme sistemleri [Jin ve ark., 2011], enerji depolama malzemeleri, genetik mühendisliği ve kök hücreler [Jamieson ve ark., 2007], yakıt hücresi [Robel ve ark., 2006], boya duyarlı güneş pilleri [Tian ve ark., 2013] ve çok önemli katalitik prosesler [Iyer ve ark., 2014] gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Floresans özellikli olanlar ışık veren diyot yapımında (LED), yarıiletken olanlarının absorpsiyon yapabilenleri güneş pili yapımında, katalitik aktivitelerinden dolayı katalizleme reaksiyonlarında ve optik ve elektronik özelliklerinden yararlanarak sensor prob yapımında da kullanılmaktadır.

Sonuç

Çekirdek kabuk yapıları ile; kullanışlı ve uygulanabilir niteliklere sahip olan önemli bir sınıf malzeme olarak gelişmiş bu nanomalzemeler çok geniş bir yelpazede uygulama alanına sahiptir.

Kaynakça

- Amouri, H., Desmarets, C., and Moussa, J. (2012). Confined Nanospaces in Metallocages: Guest Molecules, Weakly Encapsulated Anions, and Catalytic Sequestration, *Chemical Reviews*, 112, 2015–2041.
- Anikeeva, P.O., Madigan, C.F., Halpert, J. E., Bawendi, M. G., and Bulović, V. (2008). Electronic and excitonic processes in light-emitting devices based on organic materials and colloidal quantum dots, *Phys. Rev. B* 78, 085434.
- Baslak, C. (2014). Ağır Metal Temelli Alaşım Kuantum Nokta Yapıların Elde Edilmesi Optik Ve Membran Özelliklerinin İncelenmesi, Konya.
- Du, J., Li, X., Wang, S., Wu, Y., Hao, X., Xu, C. and Zhao, X. (2012). Microwave-assisted synthesis of highly luminescent glutathione-capped Zn_{1-x}Cd_xTe alloyed quantum dots with excellent biocompatibility, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 11390–11395.
- Gawande, M.B., Goswami, A., Asefa, T., Guo, H., Biradar, A.V., Peng, D.L., Zboril, R. and Varma, R.S. (2015). Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis, *Chemical Society Reviews*, 44, 7540-7920.
- Gnanasammandhan, M.K., Idris, N. M., Bansal, A., Huang, K., Zhang, Y. (2016). Near-IR photoactivation using mesoporous silica-coated NaYF₄:Yb,Er/Tm upconversion nanoparticles, *Nature Protocols*, 11, 688–713.
- Guo, H.Z., Chen, Y.Z., Chen, X.Z., Wen, R.T., Yue, G.H. and Peng, D.L. (2011). Facile synthesis of near-monodisperse Ag@Ni core-shell nanoparticles and their application for catalytic generation of hydrogen, *Nanotechnology*, 22, 195604- 195608.
- Iyer, A., Chandra, A., Swaminathan, R., (2014). Hydrolytic enzymes conjugated to quantum dots mostly retain whole catalytic activity, *Biochim Biophys Acta.*, 1840(9):2935-43.

- Jin, S., Hu, Y., Gu, Z., Liu, L. and Wu, H.-C. (2011). Application of Quantum Dots in Biological Imaging, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 834139, 13 pages.
- Jamieson, T., Bakhshia, R., Petrovaa, D., Poccocka, R., Imanib, M., Seifalian, A.M., (2007). Biological applications of quantum dots, *Biomaterials*, 28, 4717–4732.
- Li, J., Zhang, J.Z. (2009). Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials, *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 3015–3041.
- Muckel, F., Barrows, C.J., Graf, A., Schmitz, A., Erickson, C.S., Gamelin, D.R., Bacher, G. (2017). Current-Induced Magnetic Polarons in a Colloidal Quantum-Dot Device, *Nano Lett.*, 17(8):4768-4773.
- Nann, T., and Skinner, W.M. (2011). Quantum Dots for Electro-Optic Devices, *CS Nano*, 5 (7), 5291–5295.
- Park, H.H., Woo, K., and Ahn, J.-P. (2013). Core-shell bimetallic nanoparticles robustly fixed on the outermost surface of magnetic silica microspheres, *Scientific Reports*, 3, 1497.
- Pons, T., Lequeux, N., Mahler, B., Sasnouski, S., Fragola, A. and Dubertret, B. (2009). Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots, *Chemistry of Materials*, 21, 1418–1424.
- Robel, I., Subramanian, V., Kuno, M., and Kamat, P.V. (2006). Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO₂ Films, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (7), 2385–2393.
- Rosenthal, S.J., Chang, J.C., Kovtun, O., McBride, J.R., and Tomlinson, I.D (2011). Biocompatible Quantum Dots for Biological Applications, *Chem Biol.* 18(1), 10–24.
- Son, S.U., Jang, Y., Park, J., Na, H.B., Park H.M., Yun, H.J., Lee, J. and Hyeon, T. (2004). Designed synthesis of atom-economical Pd/Ni bi-

metallic nanoparticle-based catalysts for sonogashira coupling reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 5026–5027.

Tian, J., and Cao, G. (2013). Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells, *Nano Reviews*, 4: 22578.

Wang, D., Xin, H.L., Wang, H., Yu, Y., Rus, E., Muller, D.A., DiSalvo, F.J. and Abrun˜a, H.D. (2012). Facile Synthesis of Carbon-Supported Pd-Co Core-Shell Nanoparticles as Oxygen Reduction Electrocatalysts and their Enhanced Activity and Stability with Monolayer Pt Decoration, *Chemistry of Materials*, 24, 2274–2281.

Wang, D. and Li, Y. (2010). One-Pot Protocol for Au-Based Hybrid Magnetic Nanostructures via a Noble-Metal-Induced Reduction Process, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 6280–6281.

Xing, B., Li, W.-w., Sun, K. (2008). A novel synthesis of high quality CdTe quantum dots with good thermal stability, *Materials Letters*, 62, 3178–3180.

Yu, K., Ouyang, J., Zaman, Md. B., Johnston, D., Yan, F. J., Li, G., Ratcliffe C. I., Leek, D. M. Wu, X., Stupak, J., Jakubek, Z., and Whitfield, D. (2009). Single-Sized CdSe Nanocrystals with Bandgap Photoemission via a Noninjection One-Pot Approach, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 3390–3401.

3.9 KARBON YAPILI NANOPARÇACIKLAR

Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ

cunlu@pau.edu.tr

Dr. Yasemin ÖZTEKİN

yoztekin@gmail.com

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Karbon atomu 6 elektronu ile periyodik tablonun IV. grubunda silisyum, germanyum, kalay, kurşun ve flerovyum elementleriyle birlikte yer almaktadır. Ancak periyodik tablodaki diğer gruplardan farklı olarak bu 6 element kimyasal bakımdan birbirinden çok farklı olmasına rağmen grubun en belirgin temsilcisi olan karbon atomu bu elementlerin en hafifi (12,011 g/mol) ve en az metalik özeliğe sahip olanıdır.

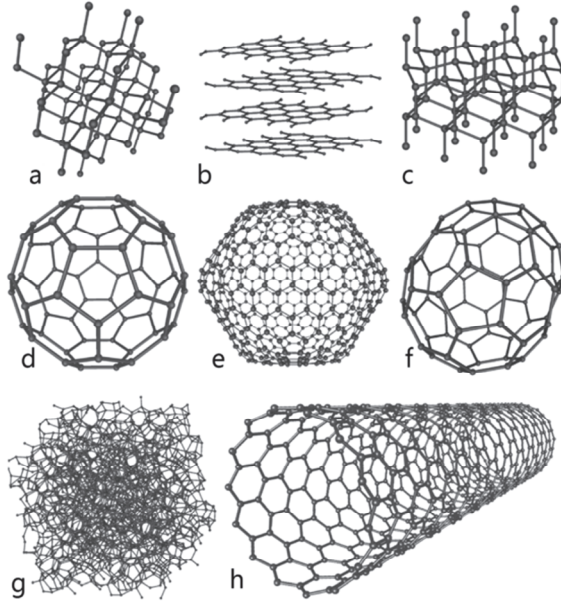
Nötr karbon atomunun $1s^2 2s^2 2p^2$ elektron dağılımındaki elektronlarından ilk ikisinin bağlanmaya hiç etkisinin olmaması ve diğer elektronlarla arasındaki enerji farkının büyük olması; karbonun bağ oluşturmaya hazır 4 değerlik elektronu ile farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır. Atom numarasının küçük olmasına ve böylece atom çekirdeğine yakın olan değerlik elektronlarını çok sıkı tutmasına bağlı olarak karbonda genellikle iyonik bağ değil kovalent bağ oluşumu söz konusudur.

Karbon atomlarından oluşan malzemeler; karbon atomlarının kendi aralarındaki bağlanmaya dâhil olan elektronlarının karışımından yani sp , sp^2 ve sp^3 olarak da ifade edilebilen bağlanma geometrilerinden ötürü farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Asetilenin örnek verilebileceği sp hibritleşmesi ile oluşan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile doğrusal bir geometri oluşturmakta ve her atomda iki bağ bulunmaktadır. Grafit plakaların örnek verilebileceği sp^2 hibritleşmesi ile oluşan bağlanmada karbon atomları birbirleri ile üçgen bir geometri oluşturmakta ve her atomda üç bağ bulunmaktadır. Elmas kristalinin örnek verilebileceği sp^3 hibritleşmesi ile oluşan bağlanmada karbon atomunda dört bağ bulunmaktadır. Bağlanmalara ilişkin ifade edilen her bir farklı geometrik şekil farklı bir malzeme anlamına gelmektedir. Karbon elementi sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmeleri ile bağ oluşumu sağlayabilen tek element olması bakımından periyodik tabloda özel bir elementtir.

Doğada en çok bulunan karbon bileşikleri, karbon dioksit, tebeşir, kömür, mermer gibi karbonat formulu mineraller ve kömürün, petrolün ve doğal gazın yapı taşı olan hidrokarbonlardır. Bunun yanı sıra farklı kristal biçimleriyle elmas ve grafit bilinen diğer doğal formlarıdır. Doğal maddeler arasında sert ve sağlam yapıda olduğu bilinen, çizibilme ve aşındırabilme özelliklerine sahip, elektrik iletkenliği olmayan ama iyi bir ısı ileticisi olan şeffaf elmasta her karbon atomu, dört farklı karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturmaktadır. Tabakalar arasında atomların zayıf bağlı olması sebebiyle yumuşaklığı ile bilinen, elektriği iyi ancak ısıyı kötü ileten grafitte ise bu durum karbon atomlarının üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde, iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlandığı formdadır. Oluşan yassı levhaların birbirleri üzerinde kayabilmeleri makinelerde, çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek üzere grafitte kuru yağlayıcılık özelliği kazandırmaktadır. İçine kil katılarak biraz sertleştirilmiş kalem uçlarını örnek olarak verebileceğimiz grafitin kağıt üzerinde iz bırakmasının da nedeni bu ince levhaların sürtünme ile grafitten ayrılarak kağıt üzerinde kalmasıdır. Elmas ve grafitin yanı sıra karbonun altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fulleren, karbon nanotüp, doğrusal asetlenik karbon gibi doğal olmayan yapay allotropları da bulunmaktadır (Şekil 3.9.1.). Karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denilmektedir. Kömür, amorf karbon türüne bir örnektir.

1974 yılında ünlü fizikçi Richard Feynman tarafından ilk adımları atılan ve o günden günümüze teori ve uygulamalarıyla önemli katkılar sağlayan nanoteknoloji kavramı kapsamında da bu kadar özelliğe sahip karbon elementinin önemi yadsınmaz bir gerçektir. Nanometre ölçüsünde sadece karbon atomlarından oluşan toplar, tüpler, çubuklar ve halka şeklinde sınıflandırılabilen ilginç yapılar bulunmaktadır. Bu sınıflandırma içerisinde C_n ile temsil edilebilecek bir topak yapının nasıl olabileceği “n” değerine bağlıdır. Atom sayısı tek sayı ise topak yapı zincir gibi tek boyutlu, çift sayı ise topak yapı halka gibi iki boyutlu oluşmaktadır. Ancak $n=2$ durumu bu genellemeden muaftır.

Karbon nanoyapılar; sağlamlığı, farklı elektriksel ve mekaniksel özellikleri sayesinde fizik, kimya ve biyoloji gibi temel bilimlerin yanı sıra mühendislik alanlarından sağlık uygulamalarına kadar çok sayıda teorik çalışma ve uygulamalara sahiptir (Ahmadi ve ark., 2017; Chen ve ark., 2017; Dasgupta ve ark., 2017; Kumar ve ark., 2017).



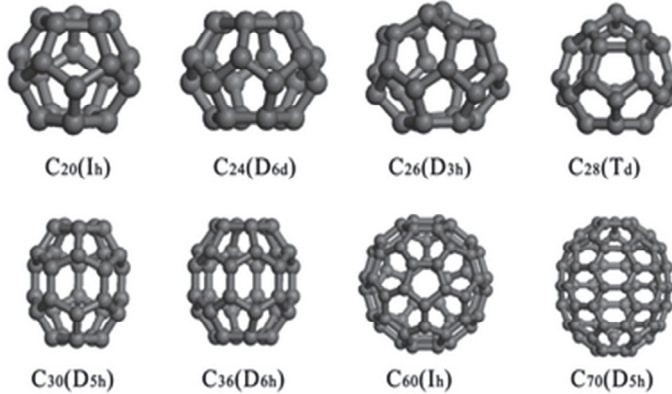
Şekil 3.9.1. Karbonun bazı allotropları: a) elmas; b) grafit; c) altıgen elmas; d-f) fullerenler (C₆₀, C₅₄₀, C₇₀); g) amorf karbon; h) karbon nanotüp
(goo.gl/CEzPJv sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

3.9.1 Karbon Nanotoplar

Harold W. Kroto, Robert F. Curl ve Richard E. Smalley 1996 yılı Kimya Nobel Ödülünü, 1985 yılında atomların kapalı kabuklar halinde düzenlendiği yeni karbon allotropunu keşfetmeleri ile kazanmıştır. Yeni formun, ikozahedral yapısına sahip olduğunu tespit etmişler ve 1960'lı yıllarda jeodezik kubbeleri tasarlayan mimar Buckminster Fuller'in ardından Buckminsterfulleren olarak adlandırmışlardır.

Karbon nanotoplar; yirmili atomlardan binlerce atoma kadar çeşitli büyüklüklerde olabilmektedir. En küçüğü; 12 tane düzgün beşgenden oluşan 20 tane atomdan oluşmaktadır (Şekil 3.9.2.). Karbon nanotopların yaygın olarak bilineni sp² hibritleşmesi ile birbirine bağlanmış 60 karbon atomundan oluşan ve fulleren olarak bilinen C₆₀'dır. C₆₀; bir küresel yapı olup 12 yüzlü simetrisiyle (ikozahedral simetri) 12 tane beşgen ve 20 tane altıgen yüzden oluşmaktadır. Karbon nanotoplar sınıfına konabilecek başka bir yapı da 20'den az atomuyla 8 karbon atomundan oluşan küp şeklindeki C₈ (küban)'dır. Her ne kadar bu yapı top şeklinde değilse de kafes yapısı özelliği göstermesi bakımından bu grupta yer almaktadır. Genellikle ikozahedral simetrideki karbon nanotoplar farklı büyüklük-

lerde tek duvarlı halde olabildikleri gibi ikili (dimer) gruplar ya da iç içe geçmiş soğan katmanlarına benzer yapılar halinde de olabilmektedir.

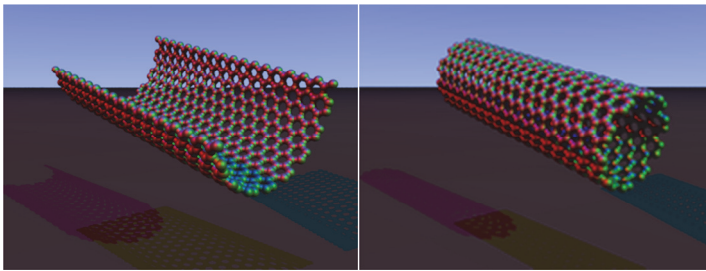


Şekil 3.9.2. Bazı fulleren örnekleri (Guo ve ark., 2013)

Karbon nanotüpler; saf halde bulunabileceği gibi geometrik yapılarını bozmaya-
cak şekilde, topların içerisine farklı atomların yerleştirilmesi sonucu katkılanmış
halde de bulunabilmektedir. Karbon nanotüplerin katkılamaları elektrik, meka-
nik ve optik özelliklerinde değişimlere neden olmaktadır (Tayfun ve ark., 2015;
Kausar, 2017; Noh ve ark., 2017; Youn ve ark., 2017).

3.9.2 Karbon Nanotüpler

İlk defa 1991 yılında Iijima tarafından deneysel olarak fark edilen karbon nano-
tüpler; karbon elementinin uzunluk:çap oranı başka herhangi bir malzemenin
sahip olabileceğinden daha büyük ve $28 \times 10^6:1$ olan allotropudur. Grafitten bu-
harlaştırma yöntemi ile elde edilen tüpler grafit plakasının kıvrılarak silindirik
şekline gelmesi ile oluşan yapılardır (Şekil 3.9.3.).



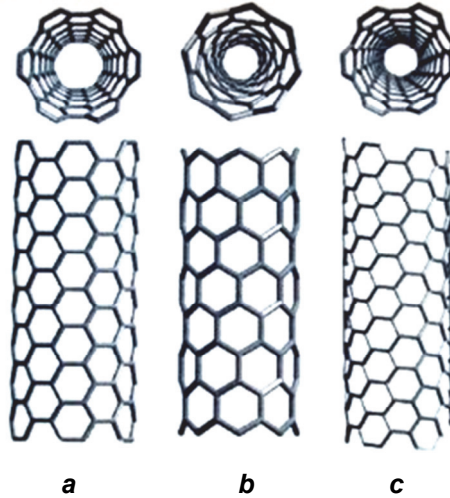
Şekil 3.9.3 a) grafen b) tek katmanlı karbon nanotüp

(goo.gl/m79Rvx sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Düzgün karbon nanotüp yapılarında, atomlar, birbirleri ile grafit plakalarda olduğu gibi sp^2 şeklinde bağlanmaktadır. Atomlar sadece altıgen geometri oluşturmakta ve her atomun sadece üç komşusu bulunmaktadır. Karbon tüpler çok kırılğan halde makroskopik büyüklüklerde olabildiği gibi çok esnek ve sağlam bir halde nanometre boyutlarında da olabilmektedir. Hasarsız bir karbon nanotüp, kendi ağırlığının 300 milyon katı bir ağırlığa dayanabilecek sağlamlıkta olduğundan ve kütle:alan oranı normal malzemelere kıyasla daha büyük olduğundan bilinen en sağlam malzeme olma özelliğine sahiptir. Günümüzde bu sağlamlıkta başka bir malzeme bulunmamaktadır.

Farklı çap ve boyda olabilen bu yapılar tek katmanlı (tek duvarlı-SWCNT) ya da çok katmanlı (çok duvarlı-MWCNT) olarak bulunabilmektedir.

Grafit plakasının kıvrılma yönüne göre tüpler, zikzak ve koltuk yapısında olabilmekte, bu yapılardan birinin biraz bükülmesi ile de bükük yapıda tüpler oluşabilmektedir. Yönlerine göre tüpler birbirinden farklı mekanik ve elektronik özellikler gösterebilmektedir (Şekil 3.9.4.). Örneğin koltuk yapısı; metal özelliği gösterirken zikzak yapısı; yarı iletken özellikte davranmaktadır. Zikzak yapısının metal özelliği gösterebilmesi için tüpün çevresindeki halka sayısının 3'ün katları olması gerekmektedir.



Şekil 3.9.4. a) Koltuk b) Zikzak ve c) Bükük Yapılı Karbon Nanotüpler

(goo.gl/8aX4RR sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Karbonun katı ya da gaz halde olmasına bağlı olarak ark boşaltma, lazer aşındırma, kimyasal buhar çökeltme, elektroliz gibi yöntemlerle karbon nanotüp elde

edilebilmekte ve oksitleme, asit uygulama, ısıl işlem, filtreleme gibi işlemlerle saflaştırılabilmektedir. Karbon nanotüpler daha çok elektronik ve enerji alanlarında kullanılmaktadır.

3.9.3 Karbon Nanoçubuklar

Karbon nanotüplere kıyasla daha az esnek olan karbon nanoçubuklar; iç içe geçmiş duvarlı karbon nanotüplerden oluşmaktadır. Bu iç içe geçmiş tüplerin duvarları arasındaki mesafe iki karbon atomu arasında bulunan mesafeden daha uzundur. Duvarlar arası mesafenin kısaltılarak iki karbon atomu arasındaki mesafeden daha kısa hale gelmesi durumunda iç içe geçmiş farklı duvarlardaki karbon atomları birbirleriyle sp^3 hibritleşmesi ile bağlanmaktadır. Karbon nanotüp duvarları arasında gerçekleşen bu bağlanma sonucunda karbon nanoçubuklar oluşmaktadır. Nanoçubukların mekanik ve elektronik özellikleri bağlanmada yer alan nanotüplere göre değişmektedir.

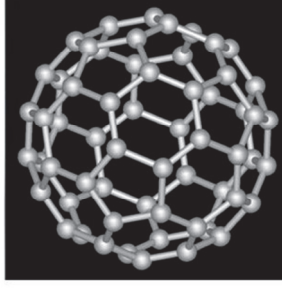
3.9.4 Karbon Nanohalkalar

Nanotüpleri; birçok katman halinde tek duvarlı nanotüplerden oluşmuş 0,7 mikron çapa sahip halkalar haline ya da helezon yapıya çevirmek mümkündür. Halka oluşturmak için kullanılan nanotüpler 1,4 nm gibi oldukça küçük çapa sahiptirler. Farklı iç ve dış çaptaki yapılarla çok değişik halka modelleri oluşturulabilmekte, kullanılan yapıların özelliklerine bağlı olarak halkalar farklı özellikler gösterebilmektedir. Ancak bu durum şu an kurumsal bir düşünceden ibarettir.

NOTLAR:

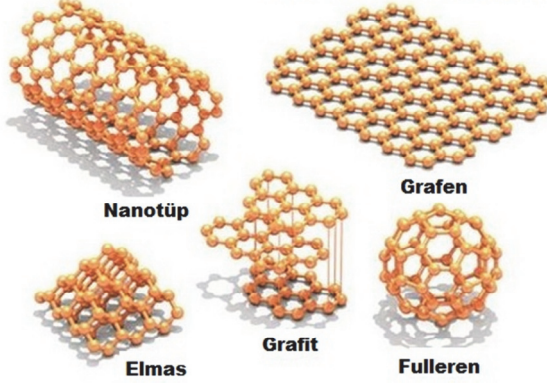
- ✓ Karbon, üç boyutlu (3B) yarı iletken elmas yapı ve iki boyutlu (2B) yarı metalik grafit olmak üzere makro düzeyden bir boyutlu (1B) iletken ve yarı iletken nanotüpler ve sıfır boyutlu (0B) nanotoplar gibi nano düzeye kadar uzanan farklı kararlı yapılara sahiptir.
- ✓ 1B ve 0B yapıları nanometre düzeyinde oldukları için, bu sistemlere karbon nano yapıların aslını oluşturan nanotüpler ve nanotoplar denilmektedir.

1996 ve 2010 yılları Nano Karbon Nobel Ödülleri



C60-Fulleren
1996 Kimya Nobel Ödülü

Grafen
2010 Fizik Nobel Ödülü



Bu yapıların arasındaki farklılığın tek nedeni karbon atomlarının farklı dizilimidir!

Kaynakça

Ahmadi, M., Elmongy, H., Madrakian, T., Abdel-Rehim, M., (2017). Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review, *Analytica Chimica Acta*, 958, 1-21.

Chen, M., Qin, X., Zeng, G., (2017). Biodegradation of carbon nanotubes, graphene and their derivatives, *Trends in Biotechnology*, 35, 836-846.

Dasgupta, A., Rajukumar, L.P., Rotella, C., Lei, Y., Terrones, M., (2017). Covalent three dimensional networks of graphene and carbon nanotubes: synthesis and environmental applications, *Nanotoday*, 12, 116-135.

Guo, J.H., Zhang, H., Miyamoto, Y., (2013). New Li-doped fullerene-intercalated phthalocyanine covalent organic frameworks designed for hydrogen storage, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 8199-8207.

Kausar, A., (2017). Advances in polymer/fullerene nanocomposite: A review on essential features and applicaitons, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56, 594-605.

Kumar, S., Rani, R., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., Kim, K.H., (2017). Carbon nanotubes:a novel material for multifaceted applications in human healthcare, *Chemical Society Reviews*, 46, 158-196.

Noh, S.H., Kwon, C., Hwang, J., Ohsaka, T., Kim, B.J., Kim, T.Y., Yoon, Y.G., Chen, Z., Seo, M.H., Han, B., (2017). Self-assembled nitrogen-doped fullerenes and their catalysis for fuel cell and rechargeable metal-air battery applications, *Nanoscale*, 9, 7373-7379.

Tayfun, U., Kanbur, Y., Abaci, U., Guney, H.Y., Bayramli, E., (2015). Mechanical, flow and electrical properties of thermoplastic polyurethane/fullerene composites: Effect of surface modification of fullerene, *Composites Part B: Engineering*, 80, 101-107.

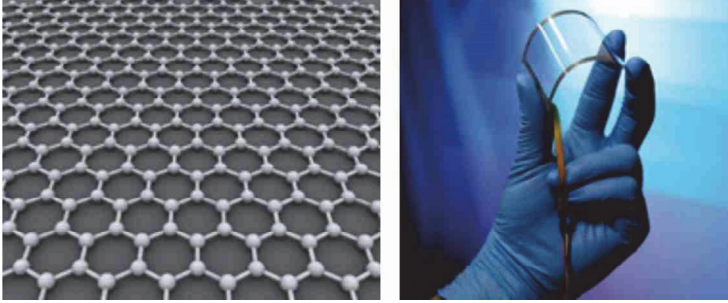
Youn, Y.S., Kwag, D.S., Lee, E.S., (2017) . Mutifunctional nano-sized fullerenes for advanced tumor therapy, *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 47, 1-10.

3.10 Grafen

Dr. Cumhuri Gökhan ÜNLÜ
cunlu@pau.edu.tr
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Grafen, karbon atomlarının tek tabaka olarak bal peteği desenine benzeyen altıgen (hekzagonal) yapı şeklinde bir araya gelerek oluşturdukları tek atom kalınlığında dünyanın ilk iki boyutlu olarak elde edilen üstün özelliklere sahip malzemedir. 2004 yılında Manchester Üniversitesinde Rus bilim adamları Andre Geim ve Kostas Novoselov tarafından keşfedilen Grafen, üretilen ilk iki boyutlu malzeme olması nedeniyle keşif sahiplerine 2010 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır. Özellikle 2010 yılından bugüne kadar bilim dünyasında ilgi odağı olmuştur ve birçok araştırmada ana malzeme olarak çalışılmaktadır. Grafen günümüzde de artarak devam eden şöhretini sahip olduğu üstün elektriksel ve termal iletkenliği ve mekaniksel özellikleri sayesinde kazanmıştır.

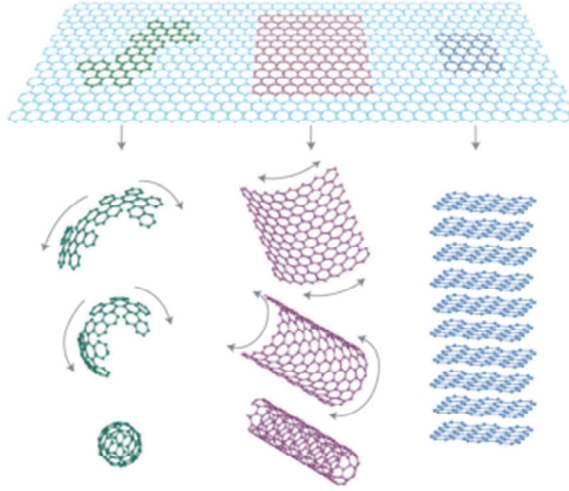


Şekil 3.10.1. Grafen

(<http://tr.wikipedia.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvR3JhZmVu>)
(<http://www.techandfacts.com/what-is-graphene/>)

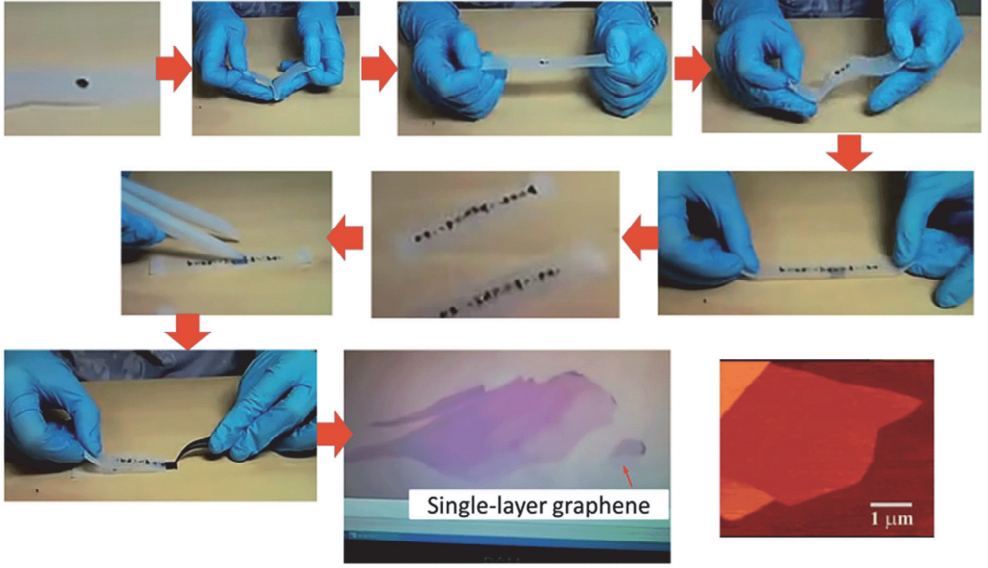
Aslında grafen günümüzde sıkça kullandığımız kurşun kalemın ham maddesi olan grafitin temel yapısıdır. Grafit, birden fazla grafen tabakasının üst üste birleşmesiyle oluşan yapıya verilen isimdir. Bu nedenle kurşun kalemimizi mikroskop altında incelediğimizde katmanlı yapılardan oluştuğunu kolayca görebiliriz. Yazı yazma sırasında kurşun kalemimizin kolay bir şekilde kırılmasının sebebi de bu tabakalı yapısıdır. Aklımıza şimdiye başka bir soru gelebilir. Dünyanın en güçlü malzemesi olarak bilinen elmadan bile daha güçlü olan grafenden oluşan kurşun kalemimiz, neden çok küçük bir baskı altında kırılabilir. Unutmamak gerekir ki aslında elmadan grafiti oluşturan karbon atomlarının üç boyutlu halde kristalleşmesiyle

oluşan bir başka formudur. Buradaki cevap karbon atomlarının bir araya geliş şeklidir. Buna karbon atomlarının kristal yapısı diyoruz. Karbon atomlarının farklı şekillerde bir araya geldiği formlara karbonun allotropları denir. Şekil 1.2 de karbonun farklı allotroplarını görmekteyiz.



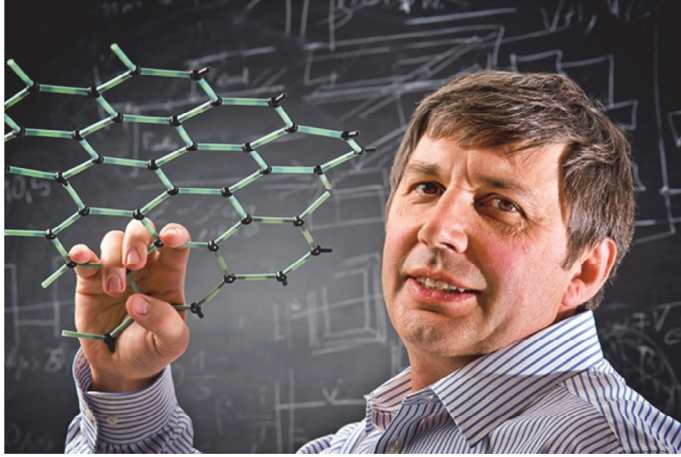
Şekil 3.10.2. Diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapıtaşı olan 2D grafen (Geim ve Novoselov 2007)

Andre Geim ve Kostas Novoselov 2004 yılında grafeni keşfetmelerine yardımcı olan çalışma herkesin evde bile kolayca yapabileceği bir deneye dayanmaktadır. Teorik fizikçilerin uzun yıllar 2 boyutlu bir malzemenin bir arada kararlı kalamayacağı öngörülerine rağmen bu bilim insanları bir parça selobant ve bir miktar grafit kullanarak keşiflerini gerçekleştirmişleridir. Bir parça grafit tozunu bant üzerine döktükten sonra bandı birbirine yapıştırıp çekilmesiyle tabakaları birbirinden ayıştırmış ve bu ayrılan tabakaları Silisyum altlık üzerine aktarmışlardır. Mikroskop altında yaptıkları incelemelerle grafenin varlığını göstermişlerdir. Bu yöntem mekanik soyma yöntemi denilmektedir (Şek 3.10.3).



Şekil 3.10.3. Mekanik soyuma yöntemi

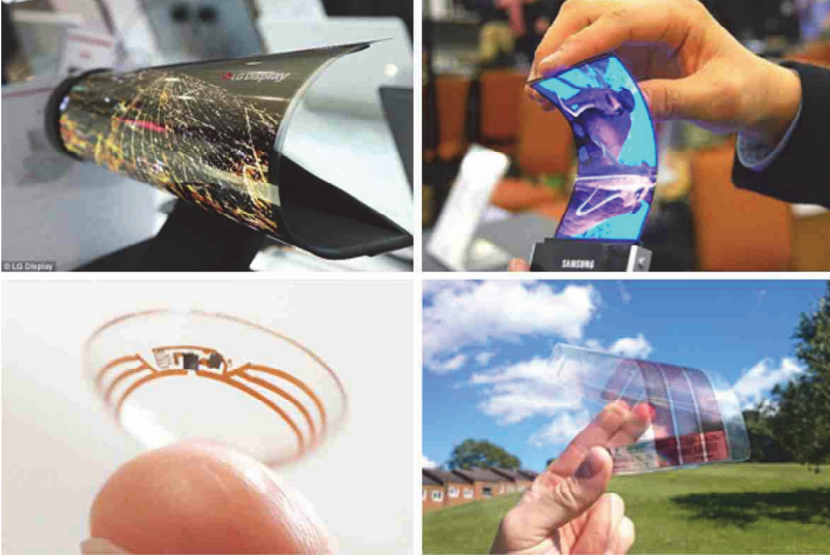
(<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ta/c5ta00252d>)



Şekil 3.10.4. Andre Geim

(<http://www.nature.com/news/andre-geim-graphene-s-buzz-has-spread-1.17861>)

Grafenin keşfedilmesiyle artık katlanabilen cep telefonları, tabletler ve ekranlar üretilmeye başlanmış, esnek ve elastik enerji ve elektronik uygulamaların önü açılmıştır. Günümüzde grafenin enerji, elektronik, biyosensör, implant, tıp, gıda, çevre gibi birçok geniş alanda kullanımı için araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir.



Şekil 3.10.5. Farklı grafen uygulamaları

Grafenin Özellikleri:

Mekanik Özellikleri:

Grafen çok sert, dayanıklı ve çok esnek bir malzemedir. Malzemelerin mekanik özelliklerinin anlaşılması için kullanılan young modülü kavramı grafen için yaklaşık 1 TPa ve kırılma dayanımı 130 GPa dır. Bu üstün mekanik özellik grafenin karbon atomlarının bir araya geliş şekillerinden kaynaklanmaktadır. Karbon atomlarının bal peteği şeklindeki altıgen yapısı nedeniyle C-C bağlarının 120° ile birleşmesi, bu bağların basınç ve baskı altında esneyebilmesine olanak sağlamaktadır. Şu ana kadar elde edilen en ince malzeme olan grafen bu bağ yapısı nedeniyle yapılarda kullanılan çelikten bile 200 kat daha sağlam bir malzemedir.

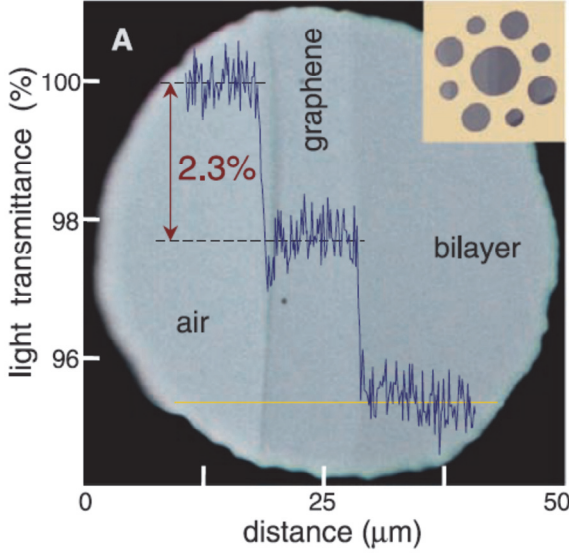
Termal Özellikler:

Grafen en yüksek termal iletkenliğe sahip malzemedir. Grafenin termal iletkenliği 6000 W/m K dir. Böylece sıcaklığı çok hızlı bir şekilde iletir.

Optik Özelliği:

Grafen gelen ışığın %2.3 ünü soğurması nedeniyle %97.7 şeffaflığa sahip bir malzemedir. Bu sebeple, cep telefonu tablet uygulamaları için gerekli olan ilet-

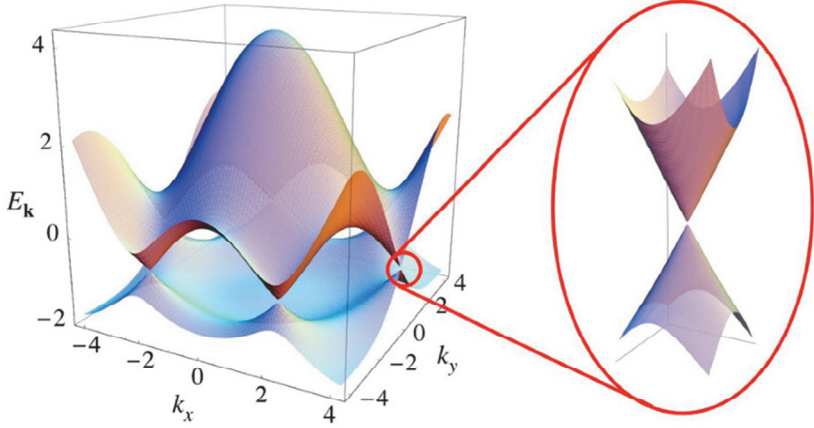
ken ekran uygulamaları için potansiyel bir malzeme olma özelliğine sahiptir. Bu şeffaflık özelliğinin sebebi grafenin tek tabakalı yapısıdır. Grafenin tabaka sayısı üzerinde yapılan deneylerde 10 tabakanın üzerindeki yapıların şeffaflığını kaybettiği belirtilmiştir.



Şekil 3.10.6. Graphenin optik mikroskop görüntüsü (Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene R. R. Nair,¹ P. Blake,¹ A. N. Grigorenko,¹ K. S. Novoselov,¹ T. J. Booth,¹ T. Stauber,² N. M. R. Peres,² A. K. Geim^{1*} Science 320 (5881), 1308)

Elektriksel Özelliği:

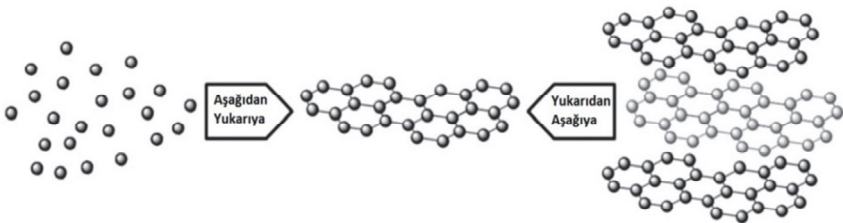
Grafen yarı metal ve sıfır yasak enerji aralığına sahip yarı iletken davranış gösteren bir malzemedir. Grafendeki valans ve iletkenlik bantlarının dirac noktası denilen sıfır durumların tek noktasında birleşmesi grafeni sıfır yasak enerji aralığına sahip yarıiletken malzeme yapmaktadır. Bu nedenle grafen çok iyi elektriksel iletken olarak tanımlanır. Grafenin taşıyıcı mobilitesi yaklaşık $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dir. Bu değer iyi iletken olarak bilinen altın ve bakırdan dahi daha yüksek bir değerdir.



Şekil3.10.1.7. Grafenin elektronik band yapısı (Appl. Sci. 2014, 4(2), 305-317; doi:10.3390/app4020305)

Üretim Yöntemleri:

Grafenin keşfinden sonra kaliteli ve geniş yüzey alanına sahip tek tabaka grafen üretebilmek için birçok yöntem geliştirilmiştir. Günümüzde farklı yöntemler ile daha kaliteli ve ucuz grafen elde edilmesi için araştırmalar devam etmektedir. Üretim yöntemlerinin birbirlerine göre pek çok avantaj ve dezavantajları vardır. Grafenin üretimi için, genel olarak tanımlanan nanomalzemelerin üretim yöntemlerine paralel olarak aşağıdan yukarı yöntemler ve yukarıdan aşağı yöntemler olmak üzere iki yaklaşım söz konusudur. Aşağıdan yukarı yöntemlerde madde- nin temel yapısı olan atomların tek tek inşa ederek yapıların elde edilmesidir. Bu yöntemde nano yapıların elde edilmesi oldukça karmaşık ve zor süreçler içermektedir.

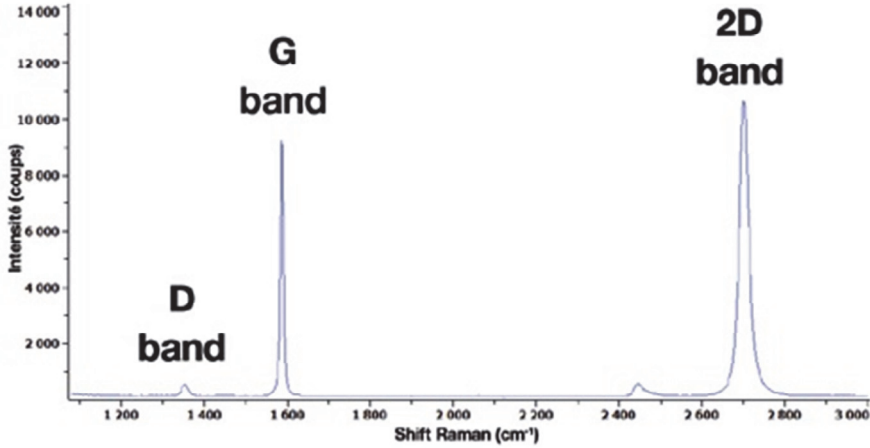


Şekil 1.8. Grafenin aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya süreçlerine göre üretim şematığı (Edwards, R. S. and Coleman, K. S., “Graphene synthesis: relationship to applications”, Nanoscale, 5 (1), 38-51, (2013)).

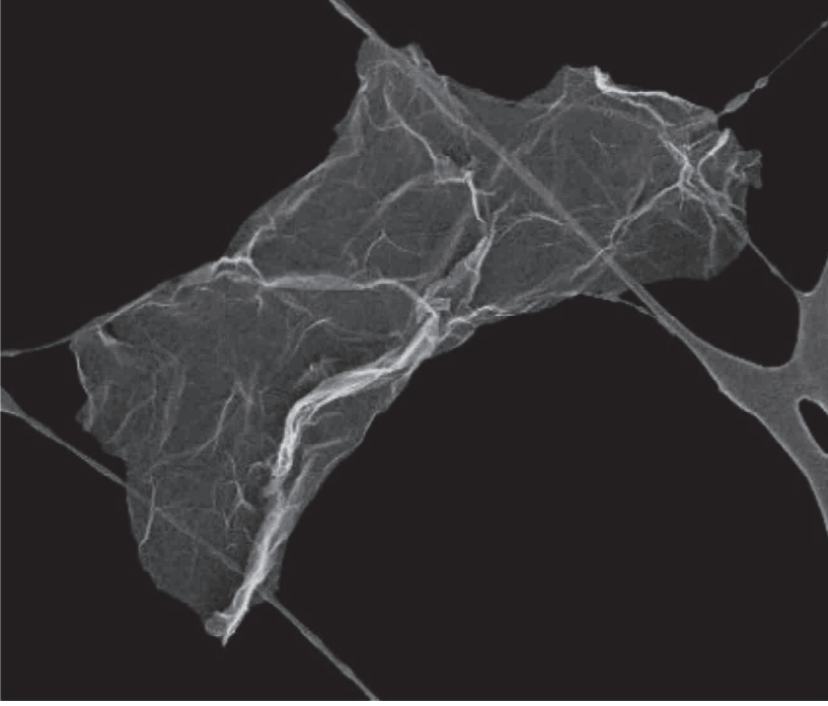
Yukarıdan aşağı yöntemlerde ise yığın halinde bulunan malzemeleri mekanik, fiziksel ve kimyasal olarak ayrıştırarak, nano boyuta indirgenmesi sürecidir. Bu yöntemler aşağıdan yukarı yöneme göre daha basit ve daha ucuz süreçler içerir. Grafenin keşfini sağlayan ve yukarıda anlattığımız mekanik soyma işlemide yukarıdan aşağı yöntemlere örnek bir üretim yöntemidir.

Bu yöntemlere örnek vermek gerekirse yukarıdan aşağıya yöntemler: mekanik soyma, grafit oksitin indirgenmesi, ark boşalma yöntemi, karbon nanotüplerin açılma yöntemi, kimyasal soyma yöntemleridir. Aşağıdan yukarı yöntemler ise: SiC üzerinde epitaksiyel büyütme, kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi yöntemlerdir. Bu yöntemler arasında geniş yüzey alanına sahip kaliteli grafen elde edilmesinde başarılı olmuş yöntem CVD yöntemidir.

Grafen üretimi sonrası grafenin varlığı ve yapısı Raman spektroskopisi, optik mikroskop, Elektron mikroskopisi, atomik kuvvet mikroskopisi yöntemleriyle kolayca belirlenebilir.



Şekil 3.10.9. Grafenin Raman spektrokopisi.
(<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10130>)



Şekil 3.10.10. Grafenin elektron mikroskop görüntüsü

(<http://www.megantech.pl/en/top/graphene/graphene-oxide/powders-flakes/single-layer-graphene-oxide/>)

3.11 İNCE FİLMLER

Dr. Volkan ONAR

vonar@pau.edu.tr

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Saf metallerin geçtiğimiz yüzyıllarda cam ve seramik malzemelerin üzerine kaplanması ile 1940 – 1950 ‘li yıllarda ince film teknolojisine olan ilgiyi arttırmış ve son yıllarda artarak devam etmektedir. İnce filmlerin kalınlıkları genellikle 1 µm’ dan daha küçük olan malzeme türüdür. Bu malzemeler farklı üretim teknikleri kullanılarak filmin oluşumuna destek olan bir yüzeye atomsal ya da moleküler olarak ince bir tabaka oluştururlar [1]. Oluşan ince tabaka yeni malzemelerin ve araçların mekanik, elektriksel ve optik gibi özelliklerinin önemli derecede artırılmasını sağlamaktadır. İnce filmleri oluşturan parçacık sayısının fazlalığı katı yapıdan molekül yapıya kademeli olarak geçtiği gözlenmektedir[2]. Günlük yaşantımızda kullandığımız her türlü cihaz içerisinde bulunmaktadır. İstenilen amaca yönelik ince filmlerin farklı özelliklerinden yararlanılır.

Optik özelliklerinden yararlanılarak yansıtma istenilen yüzeylerde, manyetik özelliklerinden dolayı elektronik devrelerin memory disklerinde, Elektriksel özelliklerinden dolayı da süperiletken/yarı iletken cihazların devre elemanlarında ve yalıtım istenilen yüzeylerin kaplanmasında, kimyasal üstünlükleri sayesinde korozyona karşı korunma istenilen yerlerde ve birçok uygulamada kullanılırlar [3,4]. Son zamanlarda ise maliyetinin uygulanacak malzemeye göre daha ucuz olması ile birlikte ince filmler, nanomalzeme endüstrisinde günden güne üretim olarak artmaktadır[5].

Anahtar Kelimeler: İnce Filmler

3.11.1 İnce Filmler

İnce filmler, ilk olarak, cam yüzeyinde vitray ve seramikler üzerinde dekorasyon amaçlı kullanılmıştır. Bu işlemlerden sonra gümüş tuzları kullanılarak, cam yüzeyinde gümüş film elde etmek için kullanılmıştır. Bilimsel açıdan ilk olarak 1838’de elektroliz yöntemi ile elde edilmiştir. Daha sonra sırasıyla 1852’de

kimyasal reaksiyon yöntemiyle Bunsen, asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemiyle Faraday, Joule ısıtması yöntemiyle Kundt ve Nahrwold ince film üretimini gerçekleştirmişlerdir[6].

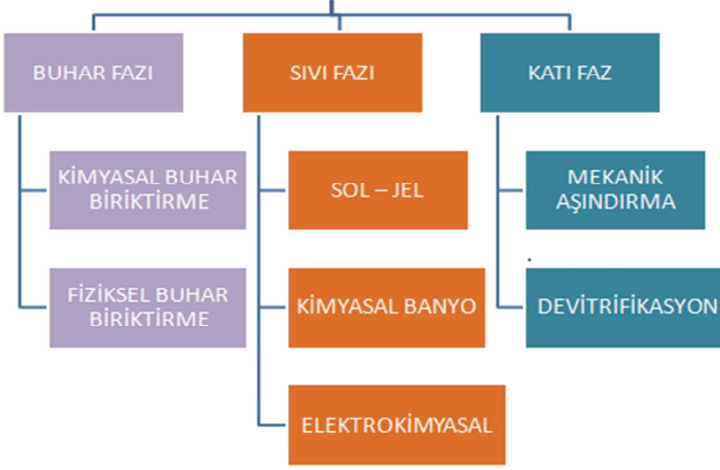
Günümüzde kullanılan malzemelerin türüne bağlı olarak ince film çeşitlerini şöyle sıralayabiliriz.

- ✓ Süper iletken filmler
- ✓ Yarı iletken filmler
- ✓ Şeffaf iletken filmler
- ✓ Organik filmler
- ✓ Amorf yapılı yarıiletken alaşımlı filmler
- ✓ Ferroelektrik filmler
- ✓ İnorganik polimerik filmler
- ✓ Payro elektrik filmler

1.7 İnce Film Üretim Teknikleri

İnce film üretim yöntemleri bütün nanomalzeme üretim yöntemlerini kapsar. Ancak, üretilen yönteme göre de ince film özellikleri birbirlerinden oldukça farklılıklar gösterilirler. İnce film üretiminde uygulanacak yöntem ince film kaplanacak yüzeyin cinsine ve boyutuna, mümkün olabilecek kaplama sıcaklığına, yüzeyi kaplanmak istenen malzemenin kaplama malzemesine, maliyete ve ince filmin kullanım amacına göre belirlenmelidir. Şekil 3.11.1' de ince film üretim yöntemleri sırasıyla verilmiştir.

İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ



Şekil 3.11.1. İnce film üretim teknikleri

Kaynakça

1. David A., Shah S.I., “Handbook of Thin Film Process Technology”, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 25, 1995.
2. Kiyotaka W., Shigeru H., “Handbook of Sputter Deposition Technology”, Hardcover, 1992.
3. Ekinci, H., “Metal-organik Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi ile Kristal Büyütme (MOCVD) Sisteminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2008
4. Pejova B., et al., “Structural and Optical Properties of Chemically Deposited Thin Films of Quantum-Sized Bismuth (III) Sulfide”, Materials Chemistry and Physics, 99, 39–49, 2006.
5. Eckertova, L., “Physics of Thin Films”, s. 340, Plenum Press, 340, Newyork and London , 1986.
6. Hass, G., Thun, R.E., “Physics of Thin Films Advances in Research and Development”, 341, Academic Press, USA, 1969.
7. Bilgin, V., “ZnO Filmlerinin Elektrik, Optik, Yapısal ve Yüzeysel Özellikleri Üzerine Kalay Katkısının Etkisi”, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2003.
8. Canci, U., “CBD Yöntemiyle Hazırlanmış Katkılı ve Katkısız CdS İnce Filmlerin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2009.
9. Özkan, İ., “Nanoteknolojik Yöntemler ile Malzemenin Yüzey Özelliklerinin İyileştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006.
10. Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S., “ İnce Film Üretim Teknikleri”, Erciyes University Journal of The Institute of Science and Technology, 28 /5, 389 – 401, Kayseri, 2012.

3.12 NANOPARÇACIK ŞEKİLLERİ

Dr. İmren HATAY PATİR

imrenhatay@gmail.com

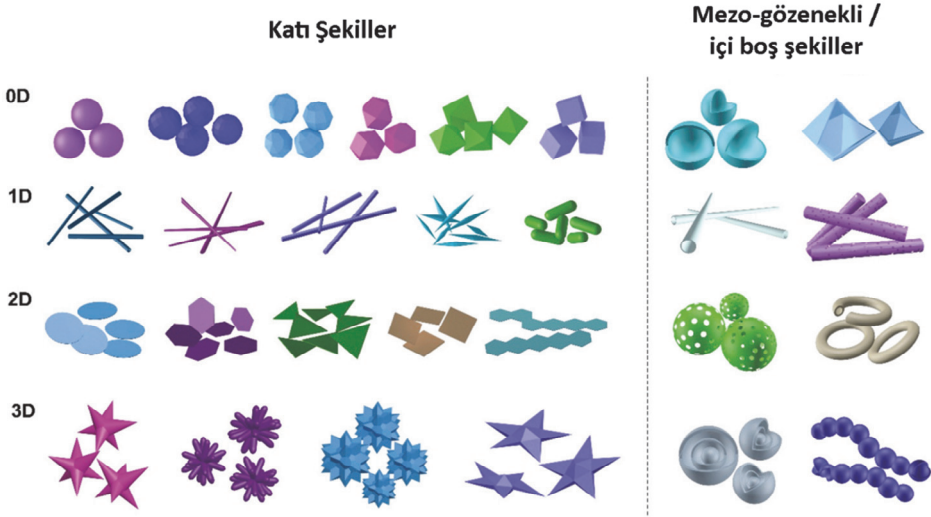
Dr. Emre ASLAN

emreaslan89@gmail.com

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Nanomalzemelerin yığınsal malzemelerden farklı şekillere sahip olması, onların biyotıp, kataliz, yakıt hücreleri, güneş pilleri ve manyetik veri depolaması gibi yaygın uygulamalar için kullanımını eşsiz kılmaktadır. Daha önce Bölüm X'de ayrıntılı olarak bahsedildiği gibi nanomalzemelerin sentezinde, aşağıdan yukarı ("bottom-up") ve yukarıdan aşağı ("top-down") olmak üzere iki temel yaklaşım söz konusudur. Farklı sentez yöntemlerinin uygulanması ile farklı boyut ve yapılar da nanomalzemeler elde etmek mümkündür. Nanomalzemelerin boyutları açısından şekiller 0D (izotropik yapı), 1D, 2D ve 3D (anizotropik yapı) olarak sınıflandırılabilir. Şekil 3.12.1'de boyuta dayalı nanoparçacıkların katı ve mezo-gözenekli / içi boş morfolojileri gösterilmektedir.



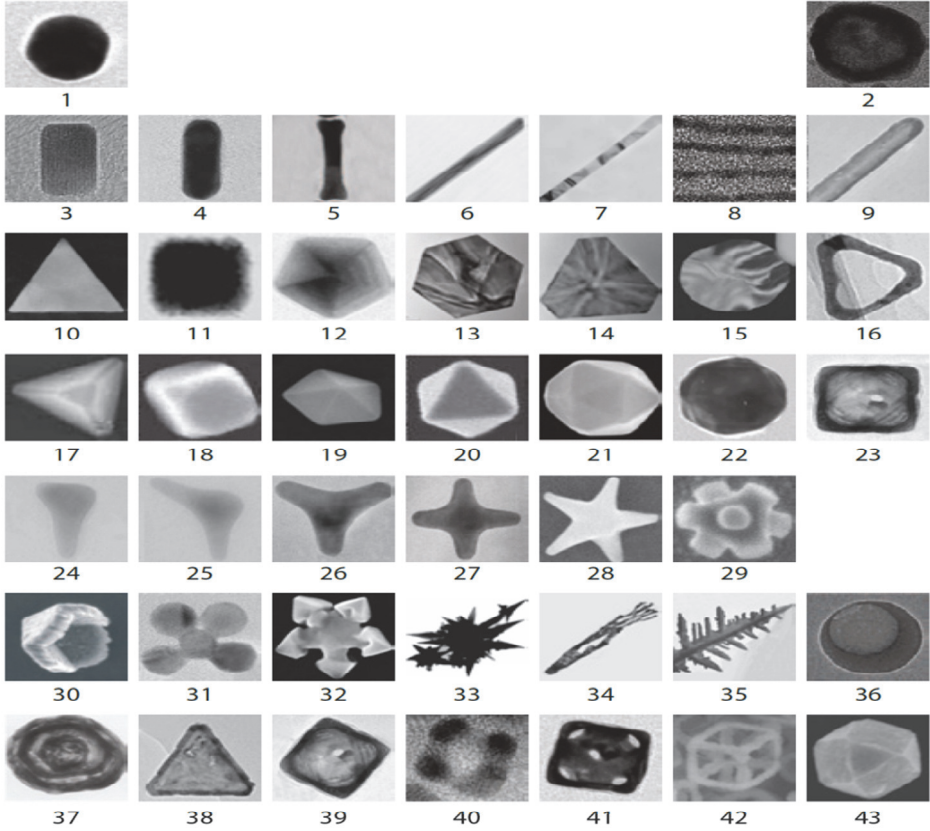
Şekil 3.12.1. 0D, 1D ve 2D şekilleri ve diğer 3D karmaşık yapıları olan katı ve mezo-gözenekli / içi boş nanoparçacıkların tipik morfolojileri [Wu, 2016].

0D nanoparçacıklarındaki başlıca şekiller küresel, psedo-küresel, dodekedral, tetrahedral, oktahedral, kübik ve bunlara karşılık gelen içi boş yapı morfolojileri olarak sayılabilmektedir. 1D şekilleri nanotüpler, nanoığneler, nanorodlar veya nanoteller, nanomekikler (nanoshuttles), nanokapsüller ve bunların içi boş yapıları olmak üzere sınıflandırılabilir [Zhang, 2014; Lu, 2015]. Yuvarlak diskler, altıgen / üçgen / dörtgen plakalar veya tabakalar, kemerler, mezo-gözenekli içi boş nanoküreler, oyuk halkalar vb. 2D şekil sınıfı olarak bilinmektedir [Li, 2012]. Nanoparçacıkların 3D morfolojileri karmaşıktır ve nanodiken, nanoçiçek, nanoyıldız, çok yüzeyli nanoçerçeve, çoklu içi boş kabuklu, içi boş demet ve benzeri nanoparçacıkları içermektedir [Lv, 2015; Lin, 2012; Wu, 2016].

Aynı zamanda Şekil 3.12.2’de nanoparçacıkların 0D,1D, 2D ve 3D şekillerinin sınıflandırılmasına örnekler verilmiştir [Tan, 2011]. Her sırada soldan sağa doğru parçacıklar; en-boy oranları, kenar ve yüzey sayıları veya dal sayısı açısından geometrik olarak daha üst düzey yapılar haline gelmektedir. Her sıradaki son parçacık içi boş bir yapıyı göstermektedir. Altıncı sıra çeşitli kompleks nanoparçacıklarını, yedinci sıra, çeşitli içi boş çokgen ve çok yüzlü nanoparçacıkları içermektedir.

Şimdiye kadar nanoparçacıkların şeklini kontrol etmek için yoğun bir çaba sarf edilmiştir [Ho, 2011; Radi, 2010]. Genellikle, nanoparçacıkların şekil oluşumu çözelti halinde termodinamik veya kinetik olarak kontrol edilmektedir. Nanoparçacıkların termodinamik kontrollü şekilleri, reaksiyon çözeltisinin sıcaklığı ve aşırı doygunluğuna bağlı olarak kimyasal potansiyel yürütücülüğünde üretilmektedir.

Farklı boyutlarda kinetik kontrollü morfolojiler ise çekirdeklenme teorisine göre reaksiyon koşulları değiştirilerek elde edilebilmektedir. Kinetik kontrollü süreçlerdeki çekirdeklerin büyümesi, anizotropik şekillere sahip nanoparçacıkların oluşumuna katkıda bulunmaktadır [Nyugen, 2013]. Böylece, nanoparçacıkların son şeklinin belirlenmesinde termodinamik ve kinetik faktörlerin sinerjik etkilerinin kritik roller oynadığı görülmektedir [Zhang, 2013]. Nanoparçacıkların şeklini etkileyen faktörlerden aşağıda kısaca bahsedilmiştir.



Şekil 3.12.2. Nanoparçacıkların geometrik parametrelere dayalı olarak sınıflandırılması (1-nanoküre, 2-içi boş küre, 3-nanobar, 4-nanorod, 5-nanokemik, 6-nanokiriş, 7-nanokemer, 8-nanotel, 9-içi boş nanorod, 10-üç kenarlı, 11-dört köşeli, 12-beş köşeli, 13-altı köşeli, 14-kesik üçgen, 15-disk, 16-nanohalka, 17-dört yüzlü, 18-küp, 19-on yüzlü, 20-sekiz yüzlü, 21-yirmi yüzlü, 22- eşkenar dörgensel on iki yüzlü, 23-içi boş nanokafes, 24-tek ayak, 25-çift ayak, 26-üç ayak, 27-dört ayak, 28-yıldız-şekilli, 29-sekiz ayak, 30-nanopiramit, 31-nanoyonca, 32-nano kar tanesi, 33-nanodiken, 34-nanodendrit, 35-nanoağaç, 36-nanohilal, 37- nanokabuk(halka), 38-gözenekli üçgen, 39-nanokabuk(küp), 40-kesik sekiz yüzlü, 41-nanokafes, 42-nanoiskelet, 43-nanokutu) [Tan, 2011].

3.12.1 Nanoparçacıkların Şekil Kontrolünü Etkileyen Faktörler

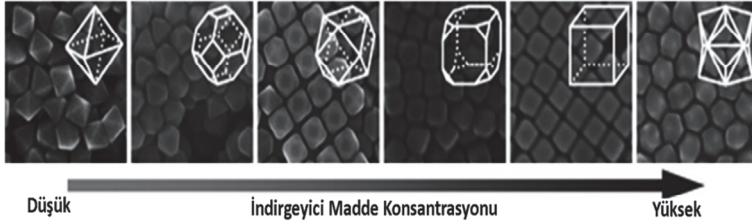
Aşırı Doygunluk

Nanoparçacık sentez işlemlerinde reaksiyon çözeltisi, başlatıcı monomerler, indirgeyici maddeler, çözücü, stabilizatörler ve diğer katkı maddelerini içermektedir. Aşırı doygunluk başlangıç monomer konsantrasyonu veya birden fazla

monomer varlığında monomer oranları anlamına gelmektedir. Klasik çekirdeklenme ve büyüme teorisine göre, aşırı doygunluk çekirdeklenme ve büyüme oranının belirlenmesinde doğrudan ve büyük bir rol oynamaktadır [Chang, 2014; Do, 2011]. Bu nedenle aşırı doygunluk nanoparçacıkların şeklini etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır.

Başlatıcı Monomer ve Katkı Maddelerinin Konsantrasyonu

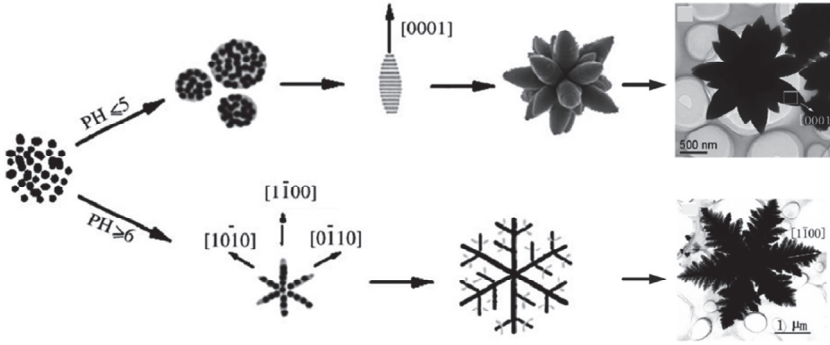
Aşırı doygunluk; başlatıcı monomer konsantrasyonu, indirgeyici madde konsantrasyonu [Ho, 2011] veya oranı [Wang, 2014] gibi faktörlere doğrudan ve önemli bir şekilde bağlıdır. Şekil 3’de görüldüğü üzere, indirgeyici madde olarak kullanılan askorbik asitin konsantrasyonunun artmasıyla oluşan nanoparçacıkların şeklinin değiştiği görülmektedir.



Şekil 3.12. 3 İndirgeyici madde konsantrasyonuyla Au nanoparçacıklarının şeklinin değişimini gösteren SEM görüntüleri [Eguchi, 2012]

pH Etkisi

Asit veya baz (H^+ , OH^- veya NH_3) eklenerek pH'ın değiştirilmesi çözeltildeki kimyasal türlerin durumunun değişmesine ve bir kompleks oluşturmak üzere başlatıcı monomer çözeltisindeki iyonlarla koordinasyon bağına neden olabilmektedir. Bu nedenle pH, nanoparçacıkların şeklini kontrol etmede önemli bir faktör olarak rol oynamaktadır (şekil 4).



Şekil 4. pH değişimi ile farklı şekillerde oluşan α -Fe₂O₃'ün TEM görüntüleri [Jia, 2006]

Çözücü

İyonik sıvılar gibi farklı işlevsel gruplara sahip çözücüler, başlatıcı monomer ile koordinasyon sağlamaktadır. Bu durum aşırı doymunluk artışı nedeniyle nanoparçacıkların termodinamik veya kinetik kontrol altında oluşumu için oldukça avantajlıdır [Wagle, 2004; Niederberger, 2006; Kobayashi, 2012]. Ayrıca farklı çözücü karışımları ve çözücü bileşenleri nanoparçacıkların şekil kontrolüne olanak sağlamaktadır [Han, 2009; Liu, 2012].

Sıcaklık

Sıcaklık, reaksiyon çözeltisinin termodinamik bir parametresidir. Nanoparçacıkların sentezinde reaksiyon sıcaklığındaki artış, aşırı doymunluğun veya çözeltideki başlangıç maddesinin indirgeme hızının artmasına neden olmaktadır. Sıcaklık artışı nanoparçacıkların termodinamik kontrollü çekirdeklenme ve büyüme hızının artmasına ve böylece reaksiyon süresinin kısalmasına neden olacaktır [Guy-Lopez, 2008].

Yüzey Aktif ve Katkı Maddeleri

Çoğu nanoparçacık, nano boyutta yüksek yüzey serbest enerjisinden dolayı düzensiz ve istenmeyen şekillere sahip büyük parçacıklar halinde bir araya gelme eğilimindedir. Yüzey aktif ve katkı maddeleri nanoparçacıkların yüzey enerjilerini azaltarak istenilen şekilleri elde etmede kullanılacak en uygun araçlar olarak kabul edilmektedir. Bunun yanında, yüzey aktif veya katkı maddelerinin nanoparçacıkların yüzeyinde oluşturduğu kararlı katmanlar, çözelti halindeki parçacıkları bir araya toplanmaya karşı korumaktadır [Xing, 2014; Wang, 2010].

Özet

- Nanomalzemelerin sentezinde, aşağıdan yukarı (“bottom-up”) ve yukarıdan aşağı (“top-down”) olmak üzere iki temel yaklaşım söz konusudur.
- Nanomalzemelerin boyutları açısından şekiller 0D (izotropik yapı), 1D, 2D ve 3D (anizotropik yapı) olarak sınıflandırılabilir.
- Nanoparçacıkların şekil oluşumu çözelti halinde termodinamik veya kinetik olarak kontrol edilmektedir.
- Nanoparçacıkların şekil kontrolünü etkileyen faktörler; aşırı doygunluk, başlatıcı monomer ve katkı maddelerinin konsantrasyonu, pH etkisi, çözücü, sıcaklık, yüzey aktif ve katkı maddeleri olarak sıralanabilmektedir.

Kaynakça

- Chang J., Waclawik E. R., 2014, Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media, *RSC Adv.*, 4(45), 23505–23527.
- Do T. O., Nguyen T. D., Dinh C. T., 2011, A general procedure to synthesize highly crystalline metal oxide and mixed oxide nanocrystals in aqueous medium and photocatalytic activity of metal/oxide nanohybrids, *Nanoscale*, 3(4), 1861–1873.
- Eguchi M., Mitsui D., Wu H. L., Sato R., Teranishi T., 2012, Simple reductant concentration-dependent shape control of polyhedral gold nanoparticles and their plasmonic properties, *Langmuir*, 28(24), 9021–9026.
- Goy-Lopez S., Castro E., Taboada P., Mosquera V., 2008, Block copolymer-mediated synthesis of size-tunable gold nanospheres and nanoplates, *Langmuir*, 24(22), 13186–13196.
- Han Y. C., Liu S. H., Han M., Bao J. C., Dai Z. H., 2009, Fabrication of hierarchical nanostructure of silver via a surfactant-free mixed solvents route, *Cryst. Growth Des.*, 9(9), 3941–3947.
- Ho C. H., Tsai C. P., Chung C. C., Tsai C. Y., Chen F. R., Lin H. J., Lai C. H., 2011, Shape-controlled growth and shape-dependent cation site occupancy of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles, *Chem. Mater.*, 23(7), 1753–1760.
- Ho C. H., Tsai C. P., Chung C. C., Tsai C. Y., Chen F. R., Lin H. J., Lai C. H., 2011, Shape-controlled growth and shape-dependent cation site occupancy of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles, *Chem. Mater.*, 23(7), 1753–1760.
- Jia C., Cheng Y., Bao F., Chen D. Q., Wang Y. S., 2006, pH value-dependant growth of α -Fe₂O₃ hierarchical nanostructures, *J. Cryst. Growth*, 294(2), 353–357.
- Kobayashi M., Kato H., Kakihana M., 2012, Synthesis of spindle and square bipyramid-shaped anatase-type titanium dioxide crystals by a solvothermal method using ethylenediamine, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 120(1407), 494–499.
- Li X. L., Zhang F. Q., Ma C., Deng Y., Wang Z. F., Elingarami S., He N. Y., 2012, Controllable synthesis of ZnO with various morphologies by hydrothermal method, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12(3), 2028–2036.

- Lin X. H., Ji G. B., Liu Y. S., Huang Q. H., Yang Z. H., Du Y. W., 2012, Formation mechanism and magnetic properties of hollow Fe₃O₄ nanospheres synthesized without any surfactant, *CrystEngComm*, 14(24), 8658–8663.
- Liu J., Xu B., Song C., Luo H. D., Zou X., Han L. X., Yu X. B., 2012, Shape-controlled synthesis of monodispersed nano-/micro-NaY(MoO₄)₂ (doped with Eu³⁺) without capping agents via a hydrothermal process, *CrystEngComm*, 14(8), 2936–2943.
- Lu Z. X., Huang Y. F., Zhang L. M., Xia K., Deng Y., He N. Y., 2015, Preparation of gold nanorods using 1,2,4-Trihydroxybenzene as a reducing agent, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 15(8), 6230–6235.
- Lv H. L., Ji G. B., Liu W., Zhang H. Q., Du Y. W., 2015, Achieving hierarchical hollow carbon@Fe@Fe₃O₄ nanospheres with superior microwave absorption properties and lightweight features, *J. Mater. Chem. C*, 3(39), 10232–10241.
- Niederberger M., Garnweitner G., Buha J., Polleux J., Ba J., Pinna N., 2006, Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: Review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 40, 259–266.
- Radi A., Pradhan D., Sohn Y., Leung K. T., 2010, Nanoscale shape and size control of cubic, cuboctahedral, and octahedral Cu-Cu₂O core-shell nanoparticles on Si(100) by one-step, templateless, capping-agent-free electrodeposition, *ACS Nano*, 4(3), 1553–1560.
- Tan S. J., Campolongo M. J., Luo D., Cheng W., 2011, Building plasmonic nanostructures with DNA, *Nature Nanotechnology*, 6, 268–276.
- Wagle, D. V. Zhao H., Baker, G. A., 2014, Deep eutectic solvents: Sustainable media for nanoscale and functional materials, *Acc. Chem. Res.*, 47(8), 2299–2308.
- Wang J., Hou S. C., Zhang L. Z., Chen J. C., Xiang L., 2014, Ultra-rapid formation of ZnO hierarchical structures from dilution-induced supersaturated solutions, *CrystEngComm*, 16(30), 7115–7123.
- Wang W., Howe J. Y., Li Y. A., Qiu X. F., Joy D. C., Paranthaman M. P., Doktycz M. J., Gu B. H., 2010, A surfactant and template-free route for synthesizing ceria nanocrystals with tunable morphologies, *J. Mater. Chem.*, 20(36), 7776–7781.
- Wu Z., Yang S., Wu W., 2016, Shape control of inorganic nanoparticles from solution, *Nanoscale*, 8, 1237.

- Xing R. M., Xu F. L., Liu S. H., Niu J. Y., 2014, Surfactant free fabrication of Fe₃O₄ nanospheres with selective shape, *Mater. Lett.*, 134, 71–74.
- Zhang L. M., Xia K., Lu Z. X., Li G. P., Chen J., Deng Y., Li S., Zhou F. M., He N. Y., 2014, Efficient and facile synthesis of gold nanorods with finely tunable plasmonic peaks from visible to Near-IR range, *Chem. Mater.*, 26(5), 1794–1798.

3.13 NANOMALZEMELERİN YÜZEY MODİFİKASYONU

Dr. Arzu YAKAR

ayakar@aku.edu.tr

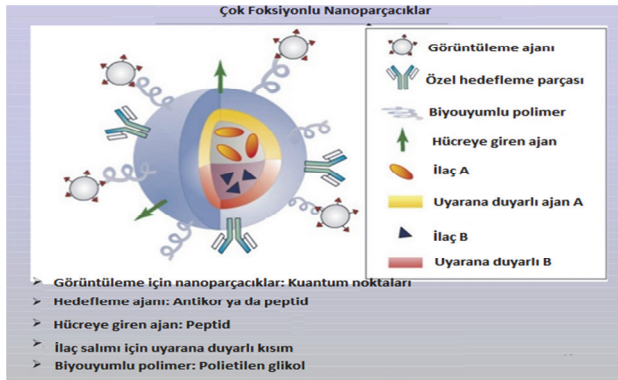
AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

Giriş

Nanoparçacıklar (NP) yüksek yüzey enerjisi ve geniş yüzey alanları nedeniyle çok kolay bir araya gelirler. Bunun yanında, NP nispeten düşük yüzey enerjisine sahip maddelere karşı ise zayıf ilgi gösterirler. Bu iki tür malzeme karıştırıldığında, birbirleri içinde uyumlu olmadıkları için bu durum faz ayrımı olayına yol açar. Malzemedeki nanoparçacıkların toplanmasını engelleyen bir çözüm bulunduğu takdirde nanoparçacıklar özel malzemelerde değişik ve iyi uygulamalar için kullanılabilir ve böylece, mekanik, optik, termal ve diğer unsurlardaki malzeme performansları büyük ölçüde iyileştirilebilir. Bu nedenle, nanoteknoloji alanında malzemedeki NP'nin nano ebatının varlığını koruma çabası, yüzey modifikasyonu işleminin amaçlarından biridir. NP yüzey modifikasyonu, yüzey mühendisliğinin en önemli parçasıdır.

3.13.1 Nanoparçacıkların Yüzey Modifikasyonu

Yüzey mühendisliği; bir sistem yüzeyi ve bu yüzeye entegre edilmiş substrat malzemelerden oluşan bir tasarımdır. Yüzey mühendisliği, malzemenin kendinde var olmayan, ancak istenen performansa sahip olması için malzemenin yüzeyinde istenen değişikliğe imkan veren yüzey teknolojilerinin bir çeşidinin kullanımını içeren sistem mühendisliğidir (Şekil 3.13.1).



Şekil 3.13.1. Yüzey modifikasyonu yapılmış nanoparçacık örneği

(https://www.slideshare.net/Reset_co/surface-modification-of-nanoparticles-for-biomedical-applications sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Nano yüzey mühendisliği teknolojisi, geleneksel yüzey teknolojileri ve modern fiziksel ve kimyasal metotların birleşiminden türetilmiş bir ileri teknolojidir. Bu teknoloji, metal ve metal olmayan, seramik, kompozit vb. geniş malzeme yelpazesini kapsar ve bu malzemelerin ara yüzeyleri dahil yüzeylerin tüm alanlarıyla ilgilenir. Nano yüzey mühendisliği denildiğinde, yüzey kaplama, yüzey ince film ve yüzey modifikasyon teknolojileri akla gelir. Nanoteknolojinin gelişimi, mikroelektromekanik sistemlerin tasarımı ve imalatı ile birleşince imalat teknolojisi, mikronaltı seviyesinden nanometreye ve hatta atomik veya moleküler seviyeye taşınmıştır. Nanomalzemeler; güç, elektrik, ses, ışık, ısı ve manyetizma bakımından makro malzemelerinkinden farklı özelliklerle sunulduğundan, yüzey özelliklerinin değiştirilmesi ve ebat küçültme çalışmaları gerçekleştirilirken geleneksel yüzey işleme ve tasarım metodlarının daha fazla kullanılamayacağı anlaşılmıştır. Nanoteknolojik yüzeyler geleneksel malzemeler için özellikle önemlidir ve nano yüzey mühendisliğinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Nano yüzey mühendisliği, özel işlemlerle malzemeyi nanoteknolojik yüzey ile donatan bir mühendislik alanıdır. Nanoyapı işlemi, yüzeyi modifiye etmek ya da yeni bir özellik kazandırmak veya güçlendirmek için uygulanan işlemler dizisidir. Nano-yüzey mühendisliği elde edilmek istenen yüzey özelliklerine bağlı olarak, havacılık, denizcilik, bilgisayar teknolojisi, elektronik gibi yüksek teknoloji alanlarda bunun dışında endüstriyel yani ulaşım, petrol, kimya, inşaat, sulama ve makine endüstrileri gibi insan hayatının diğer önemli tüm alanlarında ve sivil kullanımın neredeyse her alanını kapsayan geniş bir uygulama sahasına sahiptir.

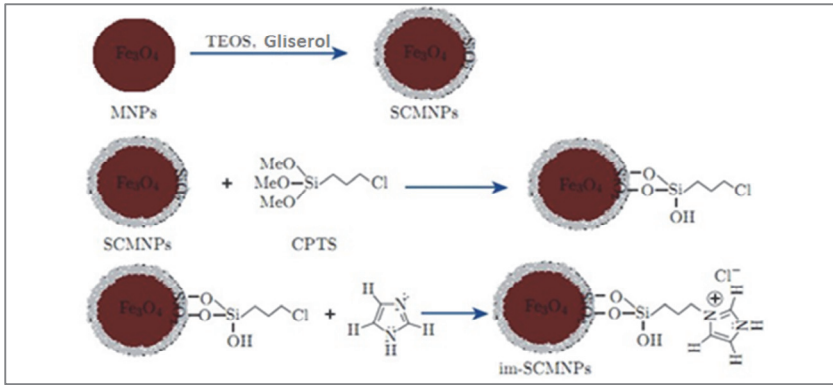
Nanomalzemelerde yüzey düzenleyici olarak inorganik malzemeler (örneğin; Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO vb.), organik malzemeler (alkil aminler, oleik asit ve stearik asit gibi yağ asitleri, sodyum laurat, sodyum dodesil benzen sülfonat vb.) ve polimerler (polietilen glikol, polivinil alkol, polioksipropilen eter vb.) kullanılabilir.

3.13.2 Nanoparçacıkların Yüzey Modifikasyon Mekanizması

Nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu kavramı ile ortamda bulunan nanoparçacıkların ara yüzey uyumluluğunu arttırmak ve onların çözünürlüğünü iyileştirmek için yüzey ile yüzey düzenleyici arasında gerçekleştirilen reaksiyon kas-

tedilir. Böylece nanoparçacıklar organik bileşiklerde veya suda kolayca dağılıbilir. Bir yüzey düzenleyicinin moleküler yapısı, nanoparçacıkların yüzeyi ile kolayca reaksiyona girebilen substrat grubunun özelliklerine sahip olmalıdır. Bu özel grup yüzey düzenleyicinin moleküler yapısının tasarımından elde edilebilir. Yüzey düzenleyici ve nanoparçacıklar arasındaki reaksiyon şekline göre kaplama modifikasyonu ve birleştirme modifikasyonu olarak ikiye ayrılabilir.

Kaplama uygulaması, nanoparçacıkların bir araya gelmesini (aglomerasyonunu) engellemek ya da azaltmak amacıyla organik veya inorganik bileşiklerle nanoparçacıkların yüzeyinin kaplanarak iyileştirilmesi işlemidir (Şekil 3.13.2). Kaplanmış malzemeler, modifikasyonun amacına ulaşması için parçacıkların bir araya gelmesini oldukça zorlaştıran bir sterik engelleme etkisi sağlamaktadır. Kaplamada meydana gelen mekanizma; adsorpsiyon, tutturma, basit kimyasal reaksiyon veya kaplamanın yüzeyde birikmesi şeklinde gerçekleşebilir.



Şekil 3.13.2. İmidazol kullanılarak manyetik nanoparçacıkların yüzey modifikasyon reaksiyonlarının şematik gösterimi

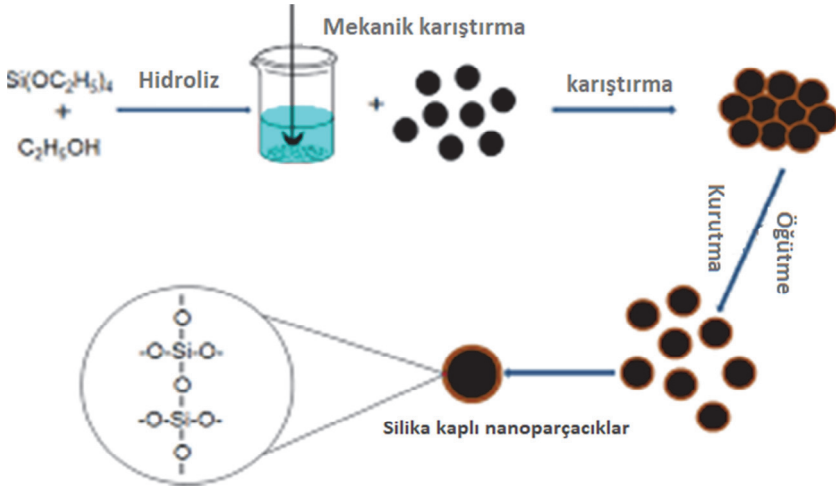
(<http://nmstr.org/2015/08/05/preparing-modified-silica-coated-magnetite-nanoparticles-by-co-precipitation-method-and-the-application-in-removal-of-iodine-from-water-samples/> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Birleştirme mekanizması nanoparçacıkların yüzeyinde meydana gelen kimyasal eşleşme reaksiyonuna karşılık gelir. Koordinasyon bağları, hidrojen bağları ya da van der Waals kuvvetlerinin yanı sıra iki bileşen arasında iyonik bağların veya kovalent bağların birleşimi de söz konusu olabilir. Birleştirme ajanları yardımıyla gerçekleştirilen işlemde nanoparçacıkların yüzeyi organik maddelerle çok iyi uyum sağlar. Birleştirme ajan molekülleri iki gruba sahip olmak zorundadır: biri inorganik nanoparçacıkların yüzeyi ile kimyasal reaksiyon yapabilen gruplar ve

diğeri reaktif veya organik substarlarla uyumlu olabilen organik fonksiyonel gruplardır, örneğin; dioksin acetat titanat, vinil trietoksisilan vb.. Birleştirme modifikasyonu işlemi, birleştirme ajanları açısından çok seçeneğe sahiptir ve diğer yönteme göre daha kolay gerçekleştirilebilir. Bu yüzden yöntem, nano-kompozit malzemelere daha çok uygulanır.

Nanoparçacıkların modifikasyonunda; mekaniksel dağıtım, ultrasonik dağıtım ve yüksek-enerjili işleme metotları olmak üzere üç metot kullanılır.

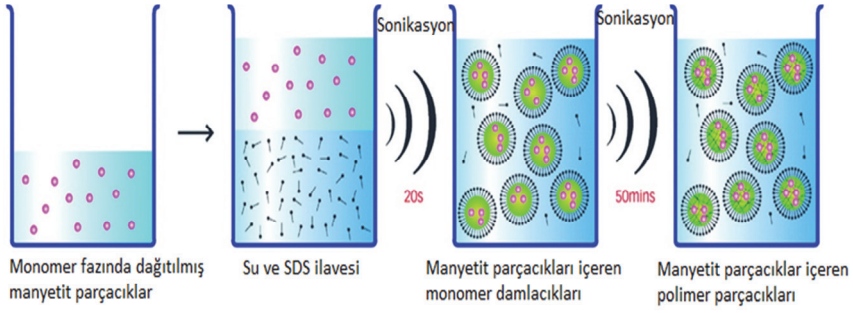
Mekaniksel kuvvet kullanılarak yapılan uygulamada çoğunlukla dışsal kesme kuvveti ya da çarpma kuvveti yardımıyla oluşturulan mekanik etkilerden faydalanılır (şekil3.13. 3). Bu etki altında bulunan nanoparçacığın yüzeyi etrafındaki ortamla kimyasal reaksiyon vermek üzere kimyasal değişikliklere uğrar. Ya yüzeyde zincir yapılı organik bileşiklerden dallanmalar oluşur ya da nanoparçacıkların dağılmasını kolaylaştırmak amacıyla yüzeyde koruyucu tabaka oluşur.



şekil 3.13.3. Karbonil demir tozunun yüzeyinin mekanik yolla modifikasyonu

(<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0964-1726/25/11/115005> sayfasında yayımlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

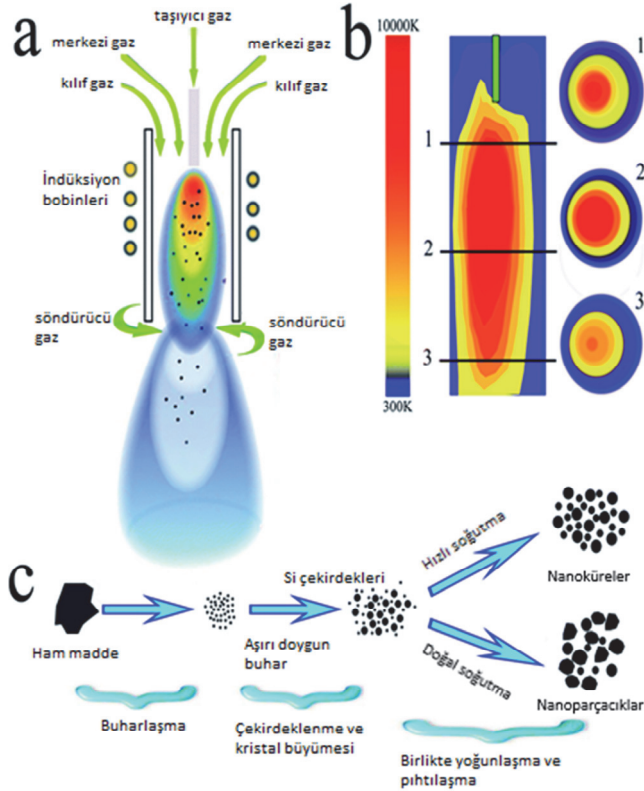
Ultrason, parçacıklı yapıların dağıtılması, polimer bozunması, bileşiklerin sentezlenmesi gibi önemli etkileri nedeniyle kimyada yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (şekil 3.13.4).



Şekil 3.13.4. Demir oksit nanoparçacıklarının yüzey ultrasonik yolla modifikasyonu

(<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/16/2/023501> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

Yüksek enerji yaklaşımı nanoparçacıkların yüzeyinin modifikasyonu için kullanılan plazma radyasyonu, elektrik boşalması, kızılötesi ve morötesi kullanımı kapsamaktadır (Şekil 3.13.5).



Şekil 3.13.5. Yüksek enerji kullanarak nanoparçacık üretimi

(<http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2015/ra/c4ra14212h/unauth#divAbstract> sayfasında yayınlanan bu fotoğraf Google görsellerinden alınmıştır.)

ÖZET

Nanoparçacıklar (NP) yüksek yüzey enerjisi ve geniş yüzey alanları nedeniyle çok kolay bir araya gelirler. NP'ın bir araya gelmesi nano ebatının korunmasına engel olduğu için önemli birçok alanda kullanımını engellemektedir. Eğer NP'ın bir araya gelmesi, engellenebilirse, bu önemli uygulamalar mümkün olabilecektir. NP'ın bir araya gelmesi yüzey modifikasyon yöntemleri ile önlenabilir. Bu nedenle, yüzey mühendisliği ortaya çıkmıştır. Bu mühendislik alanı değişik çalışmalarla NP'ın uygulamalardaki ebatının nano ölçekte kalmasını sağlayacak yöntemleri araştırmaktadır. Bu amaçla ortaya üç farklı yöntem ileri sürülmüştür. Bir mekanik kuvvet ya da ultrasonik etki ya da yüksek enerjili kaynak yardımıyla nanoparçacıkların yüzey modifikasyonu yapılarak ebatının nano ölçekte kalması sağlanabilmektedir.

Kaynakça

- Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R., 2013, Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review, *Progress in Polymer Science*, 38, 1232-1261.
- Neouze, MA. and Schubert, U., 2008, Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 139, 183–195.
- Shi D., Guo Z., Bedford, N., 2015, *Nanomaterials and Devices*, Tsinghua University Press, Elsevier.
- Sperling R.A. and Parak W.J., 2010, Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368, 1333–1383.
- Zhang, Y., Kohler, N. and Zhang, M., 2002, Surface Modification of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles and Their Intracellular Uptake, *Biomaterials*, 23, 7, 1553–1561.

SORULAR

SORU 1) Eğer malzemenin....., bu tür malzemeler nanopar-
tikül, quantum dots, nanoshell, nanoring ve mikro kapsül olarak isimlendirilir.

- a) her üç boyutu da 100 nm'den küçükse
- b) her iki boyutu da 100 nm'den küçükse
- c) bir boyutu 100 nm'den küçükse
- d) her üç boyutu da 100 μ m'den küçükse

SORU 2) Eğer malzemenin....., nanotüp, nanotel ve fiber
nanotüp, nanotel ve fiber olarak isimlendirilir.

- a) her üç boyutu da 100 nm'den küçükse
- b) her iki boyutu da 100 nm'den küçükse
- c) bir boyutu 100 nm'den küçükse
- d) her üç boyutu da 100 μ m'den küçükse

SORU 3) Eğer malzemenin....., ince film, katman ve kapla-
ma olarak isimlendirilir.

- a) her üç boyutu da 100 nm'den küçükse
- b) her iki boyutu da 100 nm'den küçükse
- c) bir boyutu 100 nm'den küçükse
- d) her üç boyutu da 100 μ m'den küçükse

SORU 4)arttıkça, düşük moleküler ağırlığa sahip maddeler oluş-
turulabilir.

- a) Hacim/yüzey alanı oranı
- b) Sıcaklık
- c) Sıcaklık ve zaman
- d) Yüzey alanı/hacim oranı

SORU 5) Mikroelektromekanik sistemler (MEMS) mikrosensörler, mikroaktü-
törler ve mikroelektronik bileşenlerinin entegre
edilmesidir.

- a) bir emülsiyon içine
- b) ultrason dalgalarıyla
- c) bir silisyum çipe
- d) Hiçbiri

SORU 6) Aşağıdakilerden hangisi Nanoteknolojinin ürünlerindedir?

- a) Lycurgus Kupası
- b) Kiliselerdeki Vitral Pencereleler
- c) Dımışkı Kılıçları
- d) Yukarıdakilerin hepsi

SORU 7) Nanoteknoloji terimini ilk kim ve ne zaman kullandı?

- a) Richard Feynman, 1959
- b) Norio Taniguchi, 1974
- c) Eric Drexler, 1986
- d) Sumio Iijima, 1991

SORU 8) “Buckyball nedir?

- a) Bir Karbon molekülü (C60)
- b) Mercedes Benz’in modern araba tasarımı (C111)
- c) Plastik patlayıcı nanoparçacık
- d) Altın nanoparçacıkları

SORU 9) Modern nanoteknolojinin fikir babası olarak kabul edilen Richard Feynman’ın 29 Aralık 1959’da yaptığı ünlü konuşmanın başlığı nedir?

- a) Aşağıda Nanoskopik Şeyler Olur
- b) Aşağıda Daha Çok Yer Var
- c) Aşağıda Keşfedecek Çok Şey var
- d) Altta Küçük Bir Oda Var

SORU 10) Nano ölçeği görüntüleyebilen taramalı tünel mikroskopu (SEM) hangi ülkede icat edildi?

- a) Almanya
- b) Amerika Birleşik Devletleri
- c) İsviçre
- d) Japonya

SORU 11) Aşağıdakilerden hangisi Nanoteknolojinin günümüzdeki uygulamalarına bir örnektir?

- a) Leke tutmayan kumaşlar
- b) Çizilmeyen yüzeyler
- c) Renk değiştiren boyalar
- d) Yukarıdakilerin hepsi

SORU 12) Nanoteknoloji nasıl çalışır?

- a) Nanoölçekteki yapıları kontrol ederek üretim yapar.
- b) Bileşiminde metal bulunan maden filizlerini işleyerek üretim yapar.
- c) Polimerleri kontrol ederek üretim yapar.
- d) Malzemelerin kimyasal yapılarını, enerji içeriklerini veya fiziksel hallerini değiştirerek üretim yapar.

SORU 13) Çevre için nanoteknolojinin beklenen yararları aşağıdakilerden hangisi değildir?

- a) Enerjinin verimli kullanılma, depolanması ve üretilmesi
- b) Çevresel kirleticilerin tespit edilmesi
- c) Bitkileri böceklere karşı korumak için moleküler seviyede kimyasalların geliştirilmesi
- d) Sürdürülebilir bir çevre yaratılması

SORU 14) Yiyecek ile ilgili geliştirilmiş nanoteknoloji uygulamaları aşağıdakilerden hangisidir?

- a) Nanotellerin kullanıldığı piller
- b) Nanoparçacıklara gömülen ilaçlar
- c) Çürümeyi ve bakteri oluşumunu engelleyen kil nanotüpleri
- d) Nano boyutlara getirilmiş gübreler

SORU 15) Nanoteknolojinin tıptaki uygulamaları aşağıdakilerden hangisidir?

- a) Nanoparçacıklara yüklenmiş ilaçlar
- b) Demir oksit nanoparçacıkları ile tümörlü dokuların tespiti
- c) Nanokabuklarla (nanoshells) kanser hücrelerinin yok edilmesi
- d) Yukarıdakilerin hepsi

SORU 16) Aşağıdakilerden hangisi nanometroloji için söylenemez?

- a) Atom ve molekül seviyesindeki madde çalışmalarını yürütmek için gereklidir.
- b) Metrenin milyarda biri ya da daha küçük yapıların ölçümünde kullanılır.
- c) 10^{-12} ve daha küçük yapıların ölçümünde kullanılır.
- d) Ölçüm bilimidir.

SORU 17) Nanoölçek hangi ölçekteki ölçümlerle ilgilenir?

- a) 1-100 nm
- b) 1-10 nm
- c) 1-100 µm
- d) 1-10 µm

SORU 18) Nanoölçekte:

- a) Metaller daha sert hale gelir.
- b) Kimyasal direnç artar.
- c) Seramikler daha yumuşak olur
- d) Yukarıdakilerin hepsi doğrudur

SORU 19) Molar kütlesi 40,08 olan bir elementin 1 ng daki atom sayısı hangi formülle hesaplanır?

- a) $\left(\frac{6,022 \times 10^{23}}{40,08}\right) \times 10^{-9}$
- b) $\left(\frac{40,08}{6,022 \times 10^{23}}\right) \times 10^{-9}$
- c) 6.022×10^{23}
- d) $\left(\frac{40,08}{6,022 \times 10^{23}}\right)$

SORU 20) Aşağıdakilerden hangisi nanoölçekli ölçüm gereksinimi değildir?

- a) İnce filmin kalınlığı ve yoğunluğu
- b) Yapısal yüzeyde yükseklik
- c) Tasarlanmış nanoparçacıklarda çap
- d) Mikroelektronik ölçümler

SORU 21) Var olan tüm teknolojiler gibi aşağıdaki konularda topluma olumsuz da etki edebilir:

- a. gizlilik;
- b. toplumsal bölünme;
- c. iletişim;
- d. riskleri.

SORU 30) Çevre dostu kimya ile amaçlanan.....

- a) Karlılığı arttıracak kimyasal ürün ve işlemleri tasarlamaktır.
- b) Tehlikeli maddelerin kullanımı ve üretimini azaltacak veya sonlandıracak daha güvenli kimyasal ürünler ve işlemler tasarlamaktır.
- c) Daha verimli çalışan kimyasal ürünler ve işlemler tasarlamaktır.
- d) Yenilenemeyen enerji kullanmaktır.
- e) Hiçbiri

SORU 31) Dr. Paul Anastas ve Dr. John Warner "Çevre Dostu Kimyanın" 12 prensibini tehlikeli maddelerin kullanım ve üretimini azaltmak veya ortadan kaldırmak için yazmışlardır.

- a) Doğru
- b) Yanlış

SORU 32) Aşağıdakilerden hangisi Çevre Dostu Kimyanın 12 prensibi arasındadır?

- a) Ticari olarak uygulanabilir ürünler tasarlamak
- b) Sadece yeni çözümler kullanmak
- c) Stokiyometrik reaktifler değil, katalizörler kullanmak
- d) Atıkları geri kullanmak
- e) Hiçbiri

SORU 33) Çevre dostu kimya geleneksel kimyaya göre daha pahalıdır.

- a) Doğru
- b) Yanlış

SORU 34) Bir çevre dostu kimyaya örnek aşağıdakilerden hangisi olabilir?

- a) Geri kazanılmış halı
- b) Dünya gününde hazırlanmış bir ürün
- c) Bir süblimleşme reaksiyonu
- d) Biyoplastikler
- e) Hiçbiri

SORU 35)Aşağıdakilerden hangisi SOL – GEL yönteminin başlıca faydalarından değildir?

- a) Yüksek saflıkta ürün eldesi
- b) Düşük sıcaklıkta ürün eldesi
- c) Yüksek sıcaklıkta ürün eldesi
- d) Yüksek oranda homojenlik

SORU 36) Aşağıdakilerden hangisi kondenzasyon işlemi ile ilgili değildir?

- a) Yapıda bulunan suyun dışarı atılması
- b) Yapıda bulunan küçük moleküllerden daha büyük molekül elde edilmesi
- c) Yapıda bulunan alkolün dışarı atılması
- d) Yapıda bulunan oksitin dışarı atılması

SORU 37) Aşağıdakilerden hangisinde SOL –GEL işlemi sıralaması doğru olarak verilmiştir?

- a) Kurutma + jelleşme + ön başlatıcının hidrolizi +yüksek sıcaklık işlemi + yaşlanma + kondenzasyon
- b) Ön başlatıcının hidrolizi + kondenzasyon +jelleşme + yaşlanma +kurutma + yüksek sıcaklık işlemi
- c) Kondenzasyon + ön başlatıcının hidrolizi + jelleşme + yaşlanma + kurutma + yüksek sıcaklık işlemi
- d) Jelleşme + yaşlanma + ön başlatıcının hidrolizi + kurutma + yüksek sıcaklık işlemi + kondenzasyon

SORU 38)Aşağıdakilerden hangisi SOL- GEL yöntemi ile yapılan kaplama işlemlerinden değildir?

- a) Açığa bağlı daldırma ile kaplama
- b) Daldırarak kaplama işlemi
- c) Dönerek kaplama işlemi
- d) Elektroliz yöntemi ile kaplama işlemi

SORU 39)Aşağıdakilerden hangisi SOL – GEL yönteminin avantajlarından değildir?

- a) Proses kolaydır.
- b) Laboratuar ortamında proses gerçekleşebilir
- c) Proses yüksek sıcaklıkta gerçekleşmez
- d) Farklı türlerde nanomalzeme üretimine imkan vermez

SORU 40)Aşağıdakilerden hangisi bir litografi tekniği değildir?

- a) Elektron demeti
- b) Spin-döndürme
- c) Nano-damga
- d) Mikro-kontakt baskılama
- e) Fotolitografi

SORU 41) bir görüntüdür ve taşın üzerine desen oluşturulup taşın mürekkeplenmesi ve mürekkepli taşın kağıt üzerine baskı yapılması ile oluşturulur.

- a) Kuantum nokta
- b) Nanofotonik kristal
- c) Litografi
- d) Mikrofabrikasyon
- e) Aşındırma

SORU 42) Aşağıdakilerden hangisi(leri) doğrudur?

- (I) Pozitif rezistler - UV ışınına maruz kaldığında bunlar daha az çözünür hale gelmektedir.
- (II) Negatif rezistler - UV ışınına maruz kaldığında bunlar daha çok çözünür hale gelmektedir.
- (III) Fotorezistler genellikle ultra viyole (UV) veya görünür ışıkla reaksiyona başlatır ve bu yüzden bunlar optik rezistler olarak adlandırılır.

- a) Yalnız I
- b) Yalnız II
- c) I ve II
- d) Yalnız III
- e) II ve III

SORU 43) Aşağıdakilerden hangisi bir fotorezistin bileşenlerinden değildir?

- a) Katalizör
- b) Polimer
- c) Duyarlaştırıcı
- d) Çözücü
- e) Boya gibi katkı maddeleri

SORU 44) Aşağıdakilerden hangisi fotolitografinin kullanıldığı alanlardan biri değildir?

- a) entegre devreleri
- b) dahili bilgisayar parçaları
- c) mikrodevrelerin üretimi (NEMler, MEMler)
- d) organik hafıza aletleri
- e) taramalı elektron mikroskopu (SEM)

SORU 45) Aşağıdakilerden hangisi nanoparçacıkların oluşmasına neden olan sebeplerden değildir?

- a) Volkanik patlama
- b) Biyomineralizasyon
- c) Kuyruklu yıldız
- d) Çöl tozları
- e) Hümk maddenin agglomerasyonu

SORU 46) Aşağıdakilerden hangisi organik doğal nanoparçacıklara örnek verilemez.

- a) Hümk asit
- b) Fülvik asit
- c) CdS
- d) Peptidler
- e) Proteinler

SORU 47) Üretilen nanoparçacıkların DNP'dan en dikkat çeken farkı nedir?

- a) İstenilen oranda üretilebilmesi
- b) Kimyasallar kullanılarak üretilmesi
- c) Doğaya bırakılabilmesi
- d) Toksik etkilerinin henüz tam olarak bilinmemesi
- e) Birçok uygulamada kullanılıyor olması

SORU 48) Aşağıdakilerden hangisi günümüzde sentezlenen nanopartiküllerin morfolojik yapısına sahip değildir?

- a) Çekirdek-kabuk
- b) Sandviç
- c) Katkılı
- d) Boşluklu
- e) 4D yapısı

SORU 49) Aşağıdakilerden hangisi farklı morfolojik nanopartikül şekillerini sergilemektedir?

- a) Metal alaşım
- b) Seramik
- c) Polimer esaslı
- d) Metal kompozit
- e) Bitkisel esaslı

SORU 50) Aşağıdaki ortamların hangileri ile nano alaşımlar hazırlanabilir?

- I. Gaz fazı
 - II. Çözelti fazı
 - III. Bir matrisle desteklenerek
- a) Yalnız I
 - b) Yalnız II
 - c) I ve II
 - d) I, II ve III
 - e) Hiçbiri

SORU 51) Aşağıdakilerden hangisi metal nanopartikül sentezinde kullanılan bir yöntem değildir?

- a) Bakteri türleri
- b) Mantarlar
- c) Mayalar
- d) Bitki özütleri
- e) Atık sular

SORU 52) Aşağıdakilerden hangisi nanopartiküllerin kullanım alanlarındanıdır?

- a) Süt endüstrisi
- b) Meyve suyu
- c) İlaç salınımı
- d) Ekmek yapımı
- e) Tuz üretimi

SORU 53) Doğal ve sentetik polimerik nanoparçacıkları ve dendrimerleri hangi uygulamalarda kullanmayı tercih edersiniz. Sebepleri ile açıklayınız.

SORU 54) Mesleki alanınızla ilgili bir nanomalzeme üretmek isteseyiz hangi malzemeyi seçersiniz? Nedeniyle birlikte açıklayınız. Seçtiğiniz malzemenin kullanımında karşılaşılabilecek dezavantajlar nelerdir? Bu dezavantajları gidermek için malzemenizi hangi malzeme ve hangi yöntem ile yüzeyini iyileştirmeyi düşüyorsunuz? Açıklayınız.

SORU 55) Elektriksel delinme nedir?

SORU 56) Meissner etkisi nedir?

SORU 57) Güneş pillerinin çalışma prensibi nedir?

SORU 58) Uzunlukları aynı ama çapları farklı olan iki iletkenin, çapları dışında diğer tüm şartlarının da aynı olduğunu farz ederek bu iletkenlerin dirençleri hakkında ne söyleyebilirsiniz?

SORU 59) Sadece boyları farklı olan iki iletkenin, diğer tüm şartlarının aynı olduğunu farz ederek bu iletkenlerin dirençleri hakkında ne söyleyebilirsiniz?

SORU 60) Aşağıdakilerden hangisi kuantum noktaların sahip olduğu özelliklerden biri değildir?

- a) Geniş ve sürekli absorpsiyon spektrumu gösterirler
- b) Dar emisyon spektrumu gösterirler
- c) Yüksek ışık kararlılığı gösterirler
- d) Lüminesans ve elektronik özellikleri oldukça iyidir
- e) Kuantum noktaların boyutları mikrometre skalasındadır

SORU 61) Farklı boyutlardaki kuantum nokta yapılarının farklı renklerde ışımaya yapması aşağıdakilerden hangisi ile açıklanabilmektedir?

- a) Kuantum sınırlama etkisi
- b) Yüzey özellikleri
- c) Kuantum nokta yapıların sentezinde farklı yüzey aktif maddelerin kullanılması
- d) Kuantum nokta yapıların farklı kristal yapısında olması
- e) Kuantum noktaların çekirdek/kabuk yapısında sentezlenmesi

SORU 62) Kuantum nokta yapılarının sentezlenmesinde kullanılan metotlardan, aşağıdakilerden hangisi yukarıdan-aşağı sentez yöntemi olarak kullanılamaz?

- a) Elektron demeti litografisi
- b) X-ray litografi
- c) Sol-Jel metodu
- d) Moleküler demet epitaksi
- e) İyon aşılama

SORU 63) Aşağıdakilerden hangisi kuantum nokta yapıların fotokataliz uygulamalarında kullanılmasının nedenleri arasında yer almamaktadır?

- a) Düşük maliyet
- b) Düşük toksisite
- c) Ayarlanabilir floresans emisyonları
- d) Boyutlarının nanometre skalasında olması
- e) Kimyasal olarak inert yapıları

SORU 64) Aşağıdakilerden hangisi “floresans kuantum verimi” olarak ifade edilmektedir?

- a) Absorblanan fotonların sayısının yayılan emisyonların sayısına oranı
- b) Yayılan emisyonların sayısının absorblanan fotonların sayısına oranı
- c) Yayılan emisyonların sayısı ile absorblanan fotonların sayısının farkı
- d) Absorblanan fotonların sayısı
- e) Yayılan emisyonların sayısı

SORU 65) Aşağıdakilerden hangisi günümüzde sentezlenen nanopartiküllerin morfolojik yapısına sahip değildir?

- a) Çekirdek-kabuk
- b) Sandviç
- c) Katkılı
- d) Boşluklu
- e) 4D yapısı

SORU 66) Aşağıdakilerden hangisi farklı morfolojik nanopartikül şekillerini sergilemektedir?

- a) Metal alaşım
- b) Seramik
- c) Polimer esaslı
- d) Metal kompozit
- e) Bitkisel esaslı

SORU 67) Aşağıdaki ortamların hangileri ile nano alaşımlar hazırlanabilir?

- I. Gaz fazı
- II. Çözelti fazı
- III. Bir matrisle desteklenerek

- a) Yalnız I
- b) Yalnız II
- c) I ve II
- d) I, II ve III
- e) Hiçbiri

SORU 68) Aşağıdakilerden hangisi metal nanopartikül sentezinde kullanılan bir yöntem değildir?

- a) Bakteri türleri
- b) Mantarlar
- c) Mayalar
- d) Bitki özütleri
- e) Atık sular

SORU 69) Aşağıdakilerden hangisi nanopartiküllerin kullanım alanlarındandır?

- a) Süt endüstrisi
- b) Meyve suyu
- c) İlaç salınımı
- d) Ekmek yapımı
- e) Tuz üretimi

SORU 70) Karbon atomundaki farklı hibritleşmelerin önemini tartışınız.

SORU 71) Nano düzeydeki çalışmalar üzerine Dünya'nın en çok patent sahibi olan şirket hangisidir? İlgili şirketin logosundaki nanoteknoloji tabanlı tasarımı açıklayınız.

SORU 72) Dünyanın en çok nanotüp üretimini yapan ülkesi hangisidir? İlgili ülkenin günlük hayata dair nanoteknoloji temelli üretimlerinden bahsediniz.

SORU 73) Bucky ball nedir?

SORU 74) Aşağıdakilerden hangisi nanomalzemelerin boyutları açısından şekiller sınıflandırılmasında yer almamaktadır?

- a) İzotropik yapı
- b) 1D yapısı
- c) 2D yapısı
- d) Anizotropik yapı
- e) 4D yapısı

SORU 75) Aşağıdakilerden hangisi nanoparçacıkların 1D şekilleri arasında yer almaktadır?

- a) Küresel yapı
- b) Nanorodlar
- c) Yuvarlık diskler
- d) Nanoyıldız
- e) Nanoçiçek

SORU 76) Aşağıdaki parametrelerden hangisi nanoparçacıkların kinetik kontrollü şekillerinin oluşumuna katkıda bulunmaktadır?

- a) Sıcaklık
- b) Konsantrasyon
- c) Kimyasal Potansiyel
- d) Çekirdeklenme teorisi
- e) pH etkisi

SORU 77) Aşağıdakilerden hangisi nanoparçacıkların şekillerini etkileyen faktörlerden biri değildir?

- a) Aşırı doygunluk
- b) Konsantrasyon
- c) Işık
- d) Çözücü etkisi
- e) pH etkisi

SORU 78) Nanoparçacıkların şekil kontrolünü etkileyen faktörlerden hangisi nanoparçacıkların yüzey enerjilerini azaltmaya yöneliktir?

- a) Yüzey aktif ve katkı maddeleri
- b) Sıcaklık
- c) Başlatıcı monomer konsantrasyonu
- d) Aşırı doygunluk
- e) pH etkisi

SORU 79) Aşağıdakilerden hangisi nanoseramik malzemelerden değildir?

- a) SiO₂

- b)TiO₂)
- c)Ca(OH)₂
- d) Al₂O₃
- e) ZrO₂

SORU 80) Aşağıdakilerden hangisi olabildiğince küçük tanecik boyut elde etmek için nanoseramiklere uygulanabilir?

- a) hızlı ısıtma
- b) yüksek basınç,
- c) büzülme hızlandıran ajanların ilavesi
- d) tanecik büyümesini engelleyen ajanların ilavesi
- e) ani soğutma

SORU 81) Aşağıdakilerden hangisi istenilen nanoseramiklerin sentezlenmesi için ileri sinterleme teknikleri arasında sayılabilir?

- a) elektron demet litografisi
- b) yüksek basınçta sıkılaştırma
- c) ark-plazma sinterleme
- d) şok sıkılaştırma,
- e) yüksek-frekanslı indüksiyon ısıtma

SORU 82) Nanoseramiklerin kullanıldığı en az 3 uygulama alanını sıralayınız.

SORU 83) Aşağıdakilerden hangisi(leri) geleneksel sinterleme yönteminin dezavantajları arasında sayılabilir?

- (I) sıklıkla tanecik irileşmesi
 - (II) seramiğin bozunması,
 - (III) seramiğin mekanik özelliklerinin kötüleşmesi
- a) I ve II
 - b) I, II, III
 - c)Yalnız I
 - d) Yalnız III
 - e) II ve III

SORU 84) Aşağıdakilerden hangisi ince filmin üstün özelliklerinden değildir?

- a) Optik özellikler
- b) Kimyasal özellikler
- c) Elektriksel özellikler

d) Fiziksel özellikler

SORU 85) Aşağıdakilerden hangisi ince filmin boyut aralığına girmez

- a) 1 mμ' dan daha küçük boyutlu malzemeler
- b) 5 mμ' dan daha büyük boyutlu malzemeler
- c) 1 mμ' dan daha büyük boyutlu malzemeler
- d) 10 mμ' dan daha küçük boyutlu malzemeler

SORU 86) Aşağıdakilerden hangisinde ince film üretim yöntemlerindedir?

- a) Fiziksel aşındırma yöntemi
- b) Kimyasal aşındırma yöntemi
- c) Sol – Jel yöntemi
- d) Kimyasal sıvı biriktirme yöntemi

SORU 87) Aşağıdakilerden hangisi ince film çeşitlerindedir?

- a) Double iletken filimler
- b) Mega iletken filimler
- c) Süper yalıtkan filimler
- d) Süper iletken filimler

SORU 88) Aşağıdakilerden hangisi ince film üretim yönteminin avantajlarından değildir?

- a) Proses kolaydır.
- b) Her türlü üretim yönteminin kullanımına izin verir
- c) Kaplama kalınlığı üretim yöntemine göre değişir
- d) Optik özellikleri iyi değildir



Erasmus+ Programı kapsamında Avrupa Komisyonu tarafından desteklenmektedir. Ancak burada yer alan görüşlerden Avrupa Komisyonu ve Türkiye Ulusal Ajansı sorumlu tutulamaz.

ISBN 978-975-6992-80-7



9 789756 992807