



T. C.
SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTKİSEL YÖNTEM İLE KALAY OKSİT (SnO_2) NANOPARÇACIKLARININ
SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melek KURUTÇU
(20179226001)

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA GÜRER

SIVAS
MAYIS 2020

MELEK KURUTÇU'nun hazırladığı “**Bitkisel Yöntem ile Kalay Oksit (SnO₂) Nanoparçacıklarının Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA GÜRER**
Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA**
Ankara Üniversitesi

Dr. Öğretim Üyesi Duygu ANAKLI
Cumhuriyet Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANSTEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Özlem Pelin CAN

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M- 765 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.
Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

©Melek KURUTÇU, 2020

Çalışmam sırasında bana destek olan aileme ve tüm arkadaşlarıma...



ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

04.05.2020

Melek KURUTÇU

KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü desteği esirgemeyen, tezin hazırlanmasında değerli zamanını bana ayıran, engin bilgi birikiminden ve tecrübesinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Sevil Çetinkaya Gürer'e çok teşekkür ederim.

Tez Çalışma sürecimde yardımlarını esirgemeyen Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Arş.Gör.Nurşah Kütük'e ayrıca bu süreçte bana yardımcı olan ve manevi olarak yanımda olan arkadaşlarım Hasan Zeynel Endoğan, Dilek Biçer, Melih Özduran, Emre Erdoğan ve Zeynep Özserçe Haste'ye teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca beni maddi manevi destekleyen babam Yakup Kurutçu'ya, annem Nuran Kurutçu'ya ve ablalarım Nur Fatma Kurutçu ve Hüzeyya Demir'e sonsuz teşekkür ederim.

ÖZET
BİTKİSEL YÖNTEM İLE KALAY OKSİT (SnO₂)
NANOPARÇACIKLARININ SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Melek KURUTÇU

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA GÜRER

2020, 80+xvii sayfa

Metal oksitler elektronik cihaz yapımı, gaz sensörleri, ilaç sanayii gibi birçok farklı uygulama alanlarından dolayı önemli malzemelerdir. Metal oksit nanoparçacıklarının elde edilmesinde genellikle kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, toksik olmasından dolayı, insan sağlığına ve çevreye zararlıdır. Bu nedenle, son zamanlarda metal oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesinde bitkisel yöntemler tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, çevre dostu olarak bilinen, bitkisel yöntemle kalay oksit nanoparçacıkları (SnO₂-NPs) maydanoz, siyah çay ve ısırgan otu özütü kullanılarak sentezlendi. Kurutulmuş bu bitkilerin her birinin 4 g ile özütleri hazırlanarak içerdikleri toplam fenolik madde miktarları Folin-Ciocalteu Yöntemi ile hesaplandı. Bu bitki özütleri ile sentezlenen SnO₂-NPs'nin kalsine edilmeden önceki ve 500 °C'de 3 saat kalsine edildikten sonraki özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelendikten sonra sentezlenen numunelere kalsinasyon işlemi uygulanmasına karar verildi. Maydanoz, siyah çay ve ısırgan özütü ile yapılan sentez çalışmasında deney sıcaklığı ve deney süresi gibi en uygun deney şartları belirlendi. Elde edilen nanoparçacıkların özellikleri XRD, FTIR ve SEM-EDS teknikleri ile incelendi.

Maydanoz özütü ile hazırlanan SnO₂-NPs(M)'nin en uygun deney şartları: 100 °C tepkime sıcaklığı 1 saat tepkime süresi olarak bulundu. Nanoparçacığın kristal boyutu Scherrer Denklemi ile 9.20 nm olarak hesaplandı. Siyah çay özütü ile hazırlanan SnO₂-NPs(S)'nin en uygun deney şartları: 25 °C tepkime sıcaklığı 1 saat tepkime süresi olarak bulundu. Nanoparçacığın kristal boyutu 31.44 nm olarak hesaplandı. Isırgan otu

özütü ile hazırlanan SnO₂-NPs(I)'nın en uygun deney şartları: 100 °C tepkime sıcaklığı 1 saat tepkime süresi olarak bulundu. Nanoparçacığın kristal boyutu 14.58 nm olarak hesaplandı.

Bu çalışmada toksik olmayan ve maliyeti düşük bir yöntem olan yeşil sentez kullanılarak başarılı bir şekilde kalay oksit nanoparçacıkları sentezlendi. Sentezlenen kalay oksit nanoparçacıklarının gaz sensörlerinde, lityum iyon pillerlerde anot malzemesi olarak, sağlığa zararlı boyaların bozunumu gibi alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar kelimeler: Yeşil sentez, Kalay oksit, siyah çay, maydanoz, nanoparçacık.

ABSTRACT

GREEN SYNTHESIS OF SnO₂ NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

Melek KURUTÇU

Master of Science Thesis

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA GÜRER

2020, 80+xviiipages

Metal oxides are important materials due to many different application fields such as electronic device construction, gas sensors, pharmaceutical industry. Chemical and physical methods are generally used to obtain metal oxide nanoparticles. Chemicals used in experimental studies are harmful to human health and environment because of being toxic. Therefore, green method is preferred in the synthesis of metal oxide nanoparticles recently.

In this study, tin oxide nanoparticles (SnO₂-NPs) were synthesized by green method using parsley, black tea and nettle extract. Extracts of each of these dried plants with 4 g were prepared and the total amount of phenolic substances they contained were calculated by the Folin-Ciocalteu Method. The properties of SnO₂-NPs synthesized with these plant extracts were examined by FTIR and XRD techniques before calcination and after calcining at 500 °C for 3 hours. After that, it was decided to apply calcination to the synthesized samples. In the synthesis study with parsley, black tea and nettle extract, the most suitable experimental conditions such as experiment temperature and experiment time were determined. The properties of the nanoparticles obtained were examined by XRD, FTIR and SEM-EDS techniques. The optimum experimental conditions of SnO₂-NPs (M) prepared with parsley extract: reaction temperature of 100 °C and reaction time of 1 hour were found. The crystal size of the nanoparticle was calculated as 9.20 nm by Scherrer Equation. The optimum experimental conditions of SnO₂-NPs (S) prepared with black tea extract: reaction temperature of 25 °C and reaction time of 1 hour were obtained. The crystal size of the nanoparticle was calculated as 31.44 nm by Scherrer Equation. The optimum

experimental conditions of SnO₂-NPs (I) prepared with nettle extract: reaction temperature of 100 °C and reaction time of 1 hour were found. The crystal size of the nanoparticle was calculated as 14.58 nm by Scherrer Equation.

In this study, tin oxide nanoparticles were successfully synthesized using green synthesis, which is a non-toxic and low cost method. It is thought that the synthesized tin oxide nanoparticles can be used in gas sensors, lithium ion batteries as an anode material, in areas such as decomposition of paints harmful to health.

Key Words: Green synthesis, Tin oxide, black tea, parsley, nanoparticle.



İÇİNDEKİLER

ETİK.....	vii
KATKI BELİRTME VE TEŞEKKÜR.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Kaynak Özeti.....	3
2. KURAMSAL TEMELLER.....	12
2.1. Nanoteknoloji.....	12
2.2 Kalay Oksit Nanoparçacıklarının Üretim Yöntemleri.....	15
2.2.1 Sol- Jel yöntemi.....	15
2.2.2 Hidrotermal sentez.....	17
2.2.3 Poliol yöntemi.....	18
2.2.4 Ters misel yöntemi.....	20
2.3 Metal Oksit Nanoparçacıklar.....	21
2.4 Kalay Metali.....	22
2.5 Kalay Oksit Nanoparçacıkları ve Özellikleri.....	23
2.5.1. Kalay oksit nanoparçacıklarının kullanım alanları.....	25
2.6 Polifenoller.....	34
2.6.1 Flavonoidler.....	34
2.6.2 Fenolik asitler.....	36
2.6.3 Lignanlar.....	37
2.7. Yeşil Sentez.....	37
2.7.1 Isırgan otu.....	38
2.7.2 Siyah çay.....	40
2.7.3 Maydanoz.....	42
3.MATERYAL VE METOT.....	43
3.1. Materyaller.....	44
3.2 Metot.....	44
3.2.1 Bitkilerin polifenol içeriğinin belirlenmesi.....	44
3.2.2 Bitki özleri kullanılarak kalay oksit nanoparçacıklarının sentezi.....	45

3.3 Karakterizasyon.....	50
3.3.1 X-Işınları kırınımı (XRD)	50
3.3.2 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	51
3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	51
3.3.4 UV-VIS spektrofotometresi (UV).....	52
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	53
4.1 Bitkilerin Toplam Polifenol İçeriğinin Belirlenmesi	53
4.2 Isırgan otu özütü kullanarak hazırlanan SnO ₂ -NPs(I) üzerine hazırlama koşullarının etkisi	54
4.2.1 Kalsinasyonun etkisi	55
4.2.2 Tepkime süresinin etkisi	57
4.2.3 Tepkime sıcaklığının etkisi	59
4.3 Siyah çay özütü kullanarak hazırlanan SnO ₂ -NPs(S) üzerine hazırlama koşullarının etkisi	61
4.3.1 Kalsinasyonun etkisi	62
4.3.2 Tepkime süresinin etkisi	64
4.3.3 Tepkime sıcaklığının etkisi	66
4.4 Maydanoz özütü Kullanarak hazırlanan SnO ₂ -NPs(M) üzerine hazırlama koşullarının etkisi	69
4.4.1 Kalsinasyonun etkisi	70
4.4.2 Tepkime süresinin etkisi	72
4.4.3 Tepkime sıcaklığının etkisi	74
5.SONUÇLAR	77
KAYNAKÇA	80
ÖZGEÇMİŞ.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 SnO ₂ / C nanokapsüllerinin üretim süreci	4
Şekil 1.2 SnO ₂ nanoparçacıklarının oluşum mekanizması	8
Şekil 2.1 İngiliz Müzesi'ndeki Lycurgus Kupası	12
Şekil 2.2 Metre ölçeği baz alınarak farklı skaladaki maddelerin kıyaslanması.....	13
Şekil 2.3 Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya nanoparçacık üretimi.....	14
Şekil 2.4 Sol-jel teknolojisi ve ürünleri	16
Şekil 2.5 Ters misel sisteminin şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.6 Gaz sensörü için kullanılan en iyi metal oksitler.....	21
Şekil 2.7 Kalay Metali	23
Şekil 2.8 SnO ₂ 'nin kafes yapısı	24
Şekil 2.9 Farklı batarya türlerinin hacimsel ve ağırlıksal enerji yoğunlukları.....	31
Şekil 2.10 Lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması (Url-1).....	32
Şekil 2.11 Flavonoid Türleri ve Kimyasal Yapıları.....	35
Şekil 2.12 Isırgan otu bitkisi	38
Şekil 2.13 Siyah Çay.....	41
Şekil 2.14 Maydanoz Bitkisi.....	42
Şekil 3.1 Deney düzeneği ve aşamaları	43
Şekil 3.2 Farklı derişimlerde hazırlanmış gallik asit çözeltileri	45
Şekil 3.3 SnO ₂ Nanoparçacıklarının Sentez Düzeneği	46
Şekil 3.4 (a)Isırgan otu özütü, (b)100 ⁰ C 1 saat karışma sonrası.....	47
Şekil 3.5 (a)Siyah Çay özütü, (b)100 ⁰ C 1 saat karışma sonrası.....	48
Şekil 3.6 (a)Maydanoz kurusu özütü, (b)100 ⁰ C 1 saat karışma sonrası	49
Şekil 3.7 Bragg Yasası.....	50
Şekil 3.8 Nevşehir Hacı Bektaşî Veli Üniversitesi BTUAM XRD cihazı.....	51
Şekil 3.9 CÜTAM FTIR spektroskopisi	51
Şekil 3.10 CÜTAM SEM cihazı	52
Şekil 3.11 UV-VIS Cihazı	52
Şekil 4.1 Gallik Asit Absorbans Grafiği	54
Şekil 4.2 SnO ₂ -Nps(I)'lerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500 ⁰ C'de 3 saat kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları.....	55
Şekil 4.3 SnO ₂ -Nps(I) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500 ⁰ C'de 3 saat kalsinasyon sonrası XRD desenleri.....	56

Şekil 4.4 Farklı tepkime sürelerinde sentezlenen SnO ₂ -NPs(I)'nın FTIR Spektrumları	57
Şekil 4.5 Farklı tepkime sürelerinde sentezlenen SnO ₂ - NPs(I)'nın XRD desenleri	58
Şekil 4.6 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO ₂ -NPs(I) örneklerinin FTIR spektrumları	59
Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO ₂ -NPs(I) örneklerinin XRD desenleri	60
Şekil 4.8 SnO ₂ -NPs(I) SEM görüntüleri (a) 1µm ve (b) 100µm(Deney şartları; 1saat, 100 °C), (c) 100µm (Deney şartları; 1saat, 25 °C).....	61
Şekil 4.9 SnO ₂ -NPs(I) EDS spektrumu(1saat, 100 °C).....	61
Şekil4.10 Siyah çay özütü ile sentezlenen SnO ₂ -Nps(S) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500 ⁰ C'de 3 saat kalsinasyon sonrası FTIR spektrumları (Deney şartları: Sıcaklık 100 ⁰ C, Tepkime süresi 3saat).....	63
Şekil4.11 Siyah çay özütü ile sentezlenen SnO ₂ -Nps(S) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500 ⁰ C'de 3 saat kalsinasyon sonrası XRD desenleri (Deney şartları: Sıcaklık 100 ⁰ C, Tepkime süresi 3saat).....	64
Şekil 4.12 Farklı tepkime sürelerinde siyah çay özütü ile sentezlenen SnO ₂ -Nps(S) örneklerinin FTIR spektrumları	65
Şekil 4.13 Farklı tepkime sürelerinde siyah çay özütü ile sentezlenen SnO ₂ - NPs(S) örneklerinin XRD desenleri	66
Şekil4.14 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO ₂ -NPs(S)örneklerinin FTIR spektrumları.....	67
Şekil 4.15 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO ₂ -NPs(S) örneklerinin XRD diyagramı desenleri	68
Şekil 4.16 SnO ₂ -NPs(S) SEM görüntüleri (a) 1µm ve (b) 100µm(Deney şartları; 1saat, 25 °C), (c) 100µm (Deney şartları; 1saat, 100 °C).....	69
Şekil 4.17 SnO ₂ -NPs(S) örneğinin EDS spektrumu (Deney şartları: 1 saat, 25 °C)..	69
Şekil 4.18 Maydanoz özütü ile sentezlenen SnO ₂ -NPs(M) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500 ⁰ C'de 3 saat kalsinasyon sonrası FTIR spektrumları (Deney şartları: Sıcaklık 100 ⁰ C, Tepkime süresi 3saat).....	70
Şekil 4.19 Maydanoz özütü ile sentezlenen SnO ₂ -NPs(M) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500 ⁰ C'de 3 saat kalsinasyon sonrası XRD desenleri (Deney şartları: Sıcaklık 100 ⁰ C, Tepkime süresi 3saat).....	71
Şekil 4.20 Farklı tepkime sürelerinde maydanoz özütü ile sentezlenen SnO ₂ -NPs(M) örneklerinin FTIR spektrumları	72

Şekil 4.21 Farklı tepkime sürelerinde maydanoz özütü ile sentezlenen SnO ₂ - NPs(M) örneklerinin XRD desenleri	73
Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO ₂ -NPs(M) örneklerinin FTIR spektrumları.....	74
Şekil 4.23 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO ₂ -NPs(M) örneklerinin XRD desenleri	75
Şekil 4.24 Maydanoz özütü ile sentezlenen SnO ₂ -NPs(M)örneklerinin SEM görüntüleri (a) 1µm ve (b) 100µm (Deney şartları; 1saat, 100 °C), (c) 100µm (Deney şartları; 1saat, 25 °C)	76



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Farklı poliol tepkimeleri sentez parametreleri ve ürünleri	19
Çizelge 2.2 n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerin İndirgeyici gazlara ve oksitleyici gazlara karşı algılama davranışları	29
Çizelge 2.3 Yeşil Sentezlenmiş Bazı Metal Oksit Nanopartikülleri.....	37
Çizelge 2.4 Isırgan otu bitkisinin kimyasal bileşimi.....	39
Çizelge 2.5 Siyah Çayın flavonoid içeriği	41
Çizelge 4.1 Isırgan otu, siyah çay ve maydonoz özütleri ile sentezlenen SnO ₂ -NPs örneklerinin kodlanması.....	53

SİMGELER DİZİNİ

°C	Santigrat
2θ	XRD Ölçüm aralığı
D	Kristal Boyutu
d	Tabakalar arası mesafe değeri, nm
λ	X Işını Dalga boyu
mg	Miligram
mL	Mililitre
L	Litre



KISALTMALAR DİZİNİ

BET	:	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
CO	:	Karbon Monoksit
EDS	:	Enerji Dispersit x-Işınları Spektrometresi
eV	:	Elektrovolt
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
H₂S	:	Hidrojen Sülfür
LIB	:	Lityum İyon Piller
NH₃	:	Amonyak
NO₂	:	Azot Dioksit
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SnO₂	:	Kalay Oksit
SO₂	:	Kükürt Dioksit
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
UV	:	Ultraviyole
VOC	:	Uçucu Organik Bileşenler
XRD	:	X-Işını Difraktometresi
SnO₂-Nps(I)	:	Isırgan Otu Özütü İle Üretilen Kalay Oksit Nanoparçacıkları
SnO₂-Nps(S)	:	Siyah Çay Özütü İle Üretilen Kalay Oksit Nanoparçacıkları
SnO₂-Nps(M)	:	Maydanoz Özütü İle Üretilen Kalay Oksit Nanoparçacıkları

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji, özellikle optoelektronik, katalitik ve biyolojik özellikler de dahil olmak üzere kendine özgü özellikleri nedeniyle, nanoparçacıklar, nanokompozitler gibi malzemelerin geliştirilmesi için çeşitli mühendislik alanlarına uygulanmıştır (Makarov, 2014). Metal oksit nanopartiküllerinin antimikrobiyal ve antioksidan aktivitelerinin değerlendirilmesi, farmasötik bilimindeki önemli çalışmalardan biri olmuştur. Yüksek termal kararlılıkları, foto katalitik ve antimikrobiyal özellikleri nedeniyle yapay implantlar, genetik, ilaç, gıda dezenfeksiyonu gibi çeşitli sektörlerde kullanılabilirler (Beykaya, 2016; Iravani, 2011). Metal oksit nanopartiküllerinin üretiminde kullanılan fiziksel ve kimyasal teknolojiler sayesinde yüksek çözünürlüklü, istenilen küçüklükte parçacıklar, kısa sürede üretilmesine rağmen toksik içeriklerinin yüksek olması, parçacık kararlılığının iyi olmaması ve kullanılan teknolojilerin pahalı olması nedeniyle daha yeni teknolojiler araştırılmaya başlanmıştır. Metal oksitler, elektronik cihaz yapımı, gaz sensörleri, ilaç sanayii gibi birçok farklı uygulama alanlarından dolayı önemli malzemelerdir. Metal oksit nanoparçacıklarının elde edilmesinde genellikle kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar, toksik olmasından dolayı, insan sağlığına ve çevreye zararlıdır. Bu nedenle, son zamanlarda metal oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesinde bitkisel yöntemler tercih edilmektedir. Bu anlamda araştırmaların başlamasıyla doğada zaten var olan, mükemmel biçimde tasarlanmış nano boyutlar içeren maddelerin ve canlıların incelenmesi bilim adamlarına ilham kaynağı olmuştur. Ayrıca bu malzemelerin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar insan sağlığı ve çevre için zararlı olduğundan farklı metodlar kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan birisi de çevre dostu olarak bilinen Green Metot olarak adlandırılan bitkisel sentez yöntemidir. Bu metot toksik madde içeriği az, canlı hücrelerden nanopartikül üretimi esasına dayanır (Makarov, 2014; Beykaya, 2016; Iravani, 2011). Bu terim, atık ürün problemini azaltan, insan sağlığına zararı olmayan, kolay uygulanabilir ve nanoteknoloji bilimi kapsamında kullanılan çalışma yöntemleri olarak ifade edilmektedir. Bu metot özellikle, düşük üretim maliyeti ve süresinden dolayı, bitkileri nanoparçacık sentezi için önemli hale getirmiştir (Iravani, 2011).

Bitkiler, nanoparçacıkların büyük ölçekli biyosentezi için de oldukça elverişlidir. Bitkilerin özütleri kullanılarak üretilen nanoparçacıklar daha karardır ve sentez hızı, mikroorganizmalara kıyasla, daha yüksektir. Tohum, kök, gövde, yaprak, meyvelerin ve bitki parçalarının özleri nanoparçacıkların sentezinde sorumlu olan antioksidan bileşiklere sahiptir. Bu bileşikler polifenoller ve flavonoidler gibi ikincil metabolitler olup, yeşil sentezdeki aktiviteyi sağlarlar (Hong,2017; Stan,2015).

Kalay önemli bir metal olup, kalay katyonunun kalay oksit ve kalay dioksit olarak bilinen iki oksidasyon durumu vardır (Stan,2015). Nano ölçeğinde kalay oksitin (SnO_2), yüksek yüzey / hacim oranına bağlı olarak 3.6 eV'lik geniş bir bant aralığına sahip, yüksek kararlılıkta bir n-tipi yarı iletken olması onu eşsiz bir foto katalitik malzeme yapmaktadır. Kalay oksit nanoparçacıkları (SnO_2 -NPs) asidik veya bazik pH'da tekrar tekrar kullanıldıktan sonra orijinal foto katalitik özelliklerini ve morfolojisini koruyabilmektedir. Bu benzersiz özellikleri sayesinde, gaz sensörleri, güneş hücreleri, şeffaf elektrot, lityum iyon piller, ısı aynaları, cam kaplamaları, fotokataliz gibi önemli alanlarda kullanılmaktadır (Srivastava,2014; Ullah,2017; Wang vd,2017b).

Son yıllarda, çevre ve insan için ciddi bir tehdit oluşturan uçucu organik bileşiklerin (VOC) tespit edilmesine yönelik talepten dolayı yarı iletken gaz sensörlerinin tasarımı ve inşası kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Vidhu, 2015b). SnO_2 -NPs geniş bant aralığı nedeniyle gaz sensörü uygulamalarında yüksek hassasiyet göstermektedir (Bhattacharjee,2015). Parçacık boyutu küçülmesi, indirgeyici gaz türlerinin yüzeylerindeki oksijen alanlarının sayısını ve nanokristalin kalay oksitin duyarlılığını daha da artırmaktadır(Wang vd., 2017a). Bundan dolayı SnO_2 -NPs hava kirliliğini kontrol etmek, havadaki ve endüstriyel uygulamalarda düşük seviyelerdeki toksik veya kokulu gazları tespit etmek için araştırmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Sun,2016). Ayrıca SnO_2 -NPs'ı stirenin hidrojenasyonunda ve vinil ketonun sentezinde katalizör olarak da kullanılmıştır. SnO_2 -NPs'nın sentezi için hidrotermal, kimyasal çöktürme, lazer aşınması, mikrodalga ışınlama ve fotokimyasal sentez gibi kimyasal ve fiziksel yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır(Beykaya, 2016; Iravani, 2011).Bu nanoparçacıkların, nanoçubuklar, nanokapsüller, nanoteller, nanoşeritler, nanotüpler ve mezogözenekler gibi çeşitli yapılara sahip oldukları gözlenmiştir (Jia,2018; Elango vd., 2015).

1.1 Kaynak Özeti

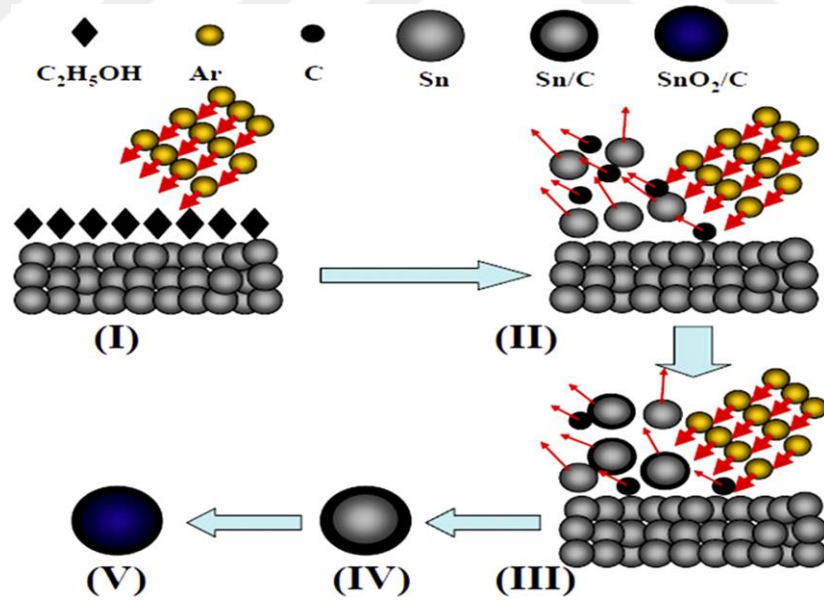
Hong vd.(2017) çalışmalarında SnO₂ nanoparçacıklarını bitkisel yöntem ile sentezlemişlerdir. Bu çalışmada kalay klorürün kalay oksit nanoparçacıklarına indirgenmesi için Litsea cubeba meyvesininin özütlerini bir indirgeyici madde olarak kullanmışlardır. Özütlerin konsantrasyonu, tepkime süresi, tepkime sıcaklığı ve pH değerleri de dahil olmak üzere, tepkime parametrelerinin, SnO₂ nanoparçacıklarının oluşum verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Özüt konsantrasyonu ve tepkime süresinin artmasıyla nanoparçacık oluşumunun arttığını ancak tepkime süresinin artmasıyla önemli ölçüde bir artış gözlenmediğini bildirmişlerdir. Bu sonuçlar ile Litsea cubeba meyve ekstraktının SnO₂ nanoparçacık oluşturma kapasitesine sahip olduğunu kanıtlamışlardır.

Elango vd.(2015) yapılan bu çalışmada kalay oksit (SnO₂) nanoparçacıklarını, yeşil sentez yöntemiyle, kalay klorür tuzlarını 300-500 ° C'de kalsine ederek Persia Americana tohumunun metanolik özütünü kullanarak hazırlamışlardır. Sentezlenen SnO₂ nanoparçacıklarını XRD, SEM ve EDS gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak teyit etmişler, sentezlenen nanoparçacıkların 4nm boyutunda olduğunu ve ayrıca fenolsülfonaftalin (fenol kırmızısı) adlı organik boya ile katalitik bozunuma uğradığını bildirmişlerdir.

Diallo vd.(2016) çalışmada Aspalathus linearis'in doğal özütünü etkili bir indirgeme maddesi olarak kullanarak tamamen bitkisel yöntemle n-tipi SnO₂ nanoparçacıklarının sentezini ve fiziksel özelliklerini rapor etmişlerdir. Aspalathus linearis özütü, diğerlerinin yanı sıra, iki eşsiz fenolik bileşik, yani bir dihidrokalkon C-glukozid olan asalpin, ve bir siklik dihidrokalkon olan aspalalinin içermektedir. Ayrıca flavonlar (orientin, izorientin, vitexin, izoviteksin, luteolin, klorselol), flavanonlar (dihidro-orientin, dihidro-izorientin, hemflorin) ve flavonoller (quercetin, hyperoside, isoquercitrin, rutin) de bulundurmaktadır. 400 ° C'nin üzerindeki bir termal tavlama sıcaklığı ile EDS, XRD, XPS ve PL incelemeleri tarafından doğrulanarak yüksek derecede kristalize olmuş tek fazlı SnO₂ nanoparçacıklarını elde etmişlerdir.

Sun vd.(2016) Çalışmada kavisli yapıya sahip grafit kabukları ile kaplanan 5 ila 35 nm boyutlarındaki SnO₂ nanoparçacıklarını Al₂O₃ pota yardımıyla 150 °C tavlama ile elde etmişlerdir. TEM görüntülerinin genel görünümü nanoparçacıkların küresel

şeklini doğrulamıştır. Lityum iyon piller için bir anot malzemesi olarak kullanıldığı haliyle, SnO₂/C nanokapsülleri, 5 devir / dakika'lık bir akım yoğunluğunda ve tersinir yüksek hızlı şarj-deşarj performansında, 500 döngüden sonra 1253 mAh g⁻¹'e kadar yüksek kararlı bir kapasiteye sahip olduğunu kanıtlamıştır. SnO₂/C elektrokimyasal performanslarını ölçmek için galvanostatik şarjdeşarjı ve dönüşümlü voltametri dahil olmak üzere elektrokimyasal testler yapılmıştır. Lityum iyon piller için bir anot materyali olarak kullanıldığında, SnO₂/C nanokapsüllerin sahip olduğu bozuk kavisli grafit tabakalar ve SnO₂ nanoparçacıklarının elektrot-elektrolit temasını ve elektron transferini kolaylaştırabileceğini ileri sürmüşlerdir. Nanoyapı, Lityum difüzyon yolunu azaltmak ve elektrotlar ile elektrolit arasındaki aktif yüzey alanını arttırmak için kullanılır bu da, döngü kararlılığı ve hız kapasitesini geliştirir. SnO₂/C nanokapsül elektrotu yüksek geri dönüşüm kapasitesi, yüksek hız kapasitesi ve mükemmel çevrim performansı ile üstün LIB performansı sergilemiştir. Yüksek performanslı Li-iyon piller için mükemmel bir anot materyali olarak kullanılabilmesine karar verilmiştir. SnO₂/C nanokapsüllerinin üretim süreci Şekil 1.1' deki gibi gösterilmiştir.



Şekil 1.1 SnO₂/C nanokapsüllerinin üretim süreci

Zhou vd.(2018) çalışmalarında 150 ± 50 nm boyutlarındaki Pt katkılı SnO₂ nanoçubuklarını 24 saat sürede 160°C'de basit hidrotermal yöntem kullanarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen nanoçubuklar, farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak morfolojik ve yapısal özellikleri ile karakterize edilmiştir. Pt katkılı SnO₂

nanoçubuklarının saflığını, EDS spektrumunda herhangi bir safsızlığa karşılık gelen başka hiçbir pikin gözlenmemesi ile kanıtlamışlardır. C_2H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , H_2 gibi çeşitli gazlara karşı $100^{\circ}C$ 'den $400^{\circ}C$ 'ye kadar farklı sıcaklıklarda duyarlılığı tespit edilen nanoçubuklar için sensörün en iyi çalışma sıcaklığı $250^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir. SnO_2 nanomateryallerinin kristal kafesindeki Pt'nin varlığının sensörlerin çalışma sıcaklığını önemli ölçüde azalttığı ve böylece sensörün CO gibi gazları azaltmaya karşı duyarlılığını artırdığı bildirilmiştir. Sonuçlar farklı gazlara karşı duyarlılığı belirlenen Pt katkılı SnO_2 nanoçubuk bazlı gaz sensörlerinin CO gazına karşı daha hassas ve seçici olduğunu göstermiştir.

Kumar vd.(2018) yapılan bu çalışmada kalay oksit (SnO_2) nanopartiküllerinin yeşil sentezi, ilk kez Psidium Guajava yaprak özütü kullanılarak 4 saat boyunca $60^{\circ}C$ sıcaklıkta, basit, çevre dostu ve düşük maliyetli bir süreçle gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen SnO_2 nanopartikülleri, FTIR, XRD, TEM, FE-SEM ve EDS teknikleri ile karakterize edilmiştir. TEM tarafından analiz edilen SnO_2 nanopartiküllerinin 8–10 nm boyut aralığında olduğu belirlenmiştir. Boyut aralığı 8–10 nm dahilindeki SnO_2 nanopartiküllerin fotokatalitik aktivitesi değerlendirilmiş, güneş ışığı altında reaktif sarı 186 boyasının bozunumu için $0,00476 \text{ min}^{-1}$ 'lik bir oran sabitinde boyanın % 90'ını 180 dakika içinde etkili bir şekilde bozduğu görülmüştür. Elde edilen nanopartiküllerin çevre dostu olması ile birlikte, yüksek yeniden kullanılabilirlik verimleri ile endüstriyel uygulamalar için kullanılabilceği rapor edilmiştir.

Haritha vd.(2016) bu çalışmada C. spinosa kök kabuğu, toz parçacıklarını çıkarmak için aromatikler, terpenoidler , aldehitler ve esterler gibi uçucu madde buharlaşmasını önlemek amacıyla 72 saat boyunca gölgede kurutmaya tabi tutmuşlardır. Diazo Kongo kırmızısının parçalanması için 49 nm boyutunda küresel biçime sahip SnO_2 NP'lerini sentezlemişler. Sentezlenen parçacıklar %89 bozulma ile iyi katalizör etkinliği sergilemiştir.

Tamma vd. (2017) Farklı büyüklükteki dörtgen kalay oksit nanopartikülleri Piper nigrum tohum özü kullanılarak sentezlemişler ve $300, 500, 900^{\circ}C$ olmak üzere üç farklı kalsinasyon sıcaklığı kullanarak karakterize etmişlerdir. Optik özellikler UV-Vis ve fotoluminesans(PL) spektrofotometreler kullanılarak çalışılmıştır. Reaktif oksijen türlerinin üretilmesi (ROS), bir floresans spektrofotometresi ve floresans

mikroskobu kullanılarak izlemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, sentezlenen kararlı nanoparçacıkların, kanserli hücre hatlarına yönelik güçlü bir terapötik ajan olabileceğini ifade etmişlerdir.

Archita vd.(2015) yaptıkları çalışmada 4-5 nm arasında bir ortalama çapa sahip olan SnO₂ nanoparçacıklarını mikrodalga ışınlama yöntemiyle bir amino asit olan arginin kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Araştırmacılar çeşitli yöntemler arasından, daha kısa tepkime süresi, partikül boyutu üzerinde iyi kontrol sağlama gibi avantajları nedeniyle mikrodalga ısıtma yöntemini tercih ettiklerini bildirmişlerdir. Amino asitler protein sentezinde yapı taşları olarak hareket ederek metabolizmada önemli rol oynamaktadırlar. Ayrıca arginin fonksiyonel grupları nanopartiküllerin sentezinde kalay ile bir ligand olarak hareket etmekte nanopartiküllerin büyüklüğünü ve morfolojisini etkilemektedir. Bu nedenle sentezi amino asit kullanarak tasarlamışlar ve böylece küçük boyutlu parçacıklar elde etmişlerdir. XRD ve SAED analizlerinin sonuçları, SnO₂ nanoparçacıklarının dörtgen rutil kristal yapısını ortaya çıkarmıştır. Tekstil ve diğer endüstrilerden gelen boyalar gibi çeşitli organik bileşikler suyu kirleterek ekosisteme bir tehdit oluşturmaktadır. Metilen mavisi, farmasötik ilaçlarda ve tekstil endüstrilerinde bir renklendirici olarak kullanılan suda çözünebilen, zehirli, anemiye, mesane irritasyonuna ve gastrointestinal sorunlara neden olabilen bir boyadır. SnO₂ gibi nanoyapılı yarı iletken metal oksitler, boyaların bozunmasında mükemmel bir fotokatalizör görevi görmektedir. Bu çalışmada sentezlenen SnO₂ nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesi, metilen mavisi boyasının güneş ışığı ile bozunmasında fotokatalizör olarak kullanılmasıyla ölçülmüştür. Metilen mavisi boyasının 663 nm' deki absorpsiyon bandı ve çözeltinin rengi SnO₂ nanoparçacıklarının eklenmesiyle 240 dakika sonra neredeyse kaybolmuştur. Bu sonuçlar ile boyanın kromofor yapısının tamamen bozulduğu gösterilmiştir.

Selvakumari vd. (2017) yapılan bu çalışmada kalay oksit nanoparçacıklarını, yeşil sentez metodu ile toksik olmayan kimyasallar ve yeşil çay ekstresi kullanılarak uygun maliyetli bir şekilde sentezlemişlerdir. Elde edilen nanopartiküllerin yapısal özellikleri, kristalit boyutunun 20 nm'den az olduğunu gösteren X-ışını kırınımı yöntemi ile çalışılmıştır. Morfolojik analiz 5 ila 30 nm arasında değişen aglomere edilmiş küresel nanoparçacıkları ortaya çıkarmıştır. TEM görüntüleri ise açıkça parçacık şeklinin artan tavlama sıcaklığıyla altıgen şekile dönüştüğünü göstermiştir.

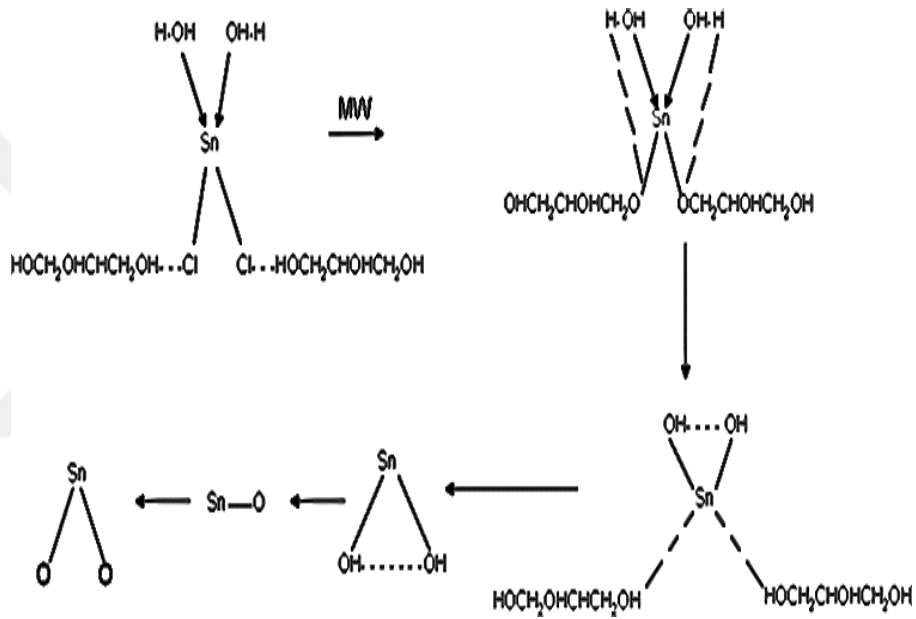
Genel olarak, bu çalışmada sunulan sonuçlarla yeşil sentezlenen SnO₂ nanopartiküllerinin gelecekte kataliz ve optoelektronikte uygulama için ümit verici adaylar olduğu sonucuna varılmıştır.

Elango vd. (2016) Cyphomandra Betacea bitkisinin metanolik ekstresi kullanılarak SnO₂ nanoparçacıklarının çevre dostu bir şekilde hazırlandığını bildirmişlerdir. Yazarlar SnO₂ nanaoparçacıklarını çeşitli karakterizasyon testlerine tabi tutulan basit ve zahmetsiz bir yaklaşımla sentezlemiştir. Elde edilen sonuçlar ile partiküllerin 21 nm büyüklüğünde çubuk şeklinde olduğunu göstermiş ve hazırlanan SnO₂ nanoparçacıkları, metilen mavisinin katalitik bozunmasını incelemek için de kullanılmıştır. Bu durum 70 dakika içinde % 75 bozunmayla sonuçlanmıştır.

Vidhu vd.(2015) Çalışmalarında latince adı Trigonella foenum-graecum olan çemen otu tohumlarındaki fitokimyasalları, indirgeyici madde olarak kullanarak oda sıcaklığında kararlı SnO₂ nanoparçacıklarını yeşil sentez yöntemiyle sentezlemiştir. Diyabet ve hiperkolesterolemi gibi hastalıklar çemen otu tohumu kullanılarak tedavi edilebilmektedir. Araştırmacılar bitkinin antitümör, antiviral, antimikrobiyal, anti-enflamatuar, hipotansif ve antioksidan aktivite gibi farmakolojik özellikler sergilediğini de bildirmiştir. 300 ° C, 600 ° C, 900 ° C olmak üzere farklı sıcaklıklarda tavlama sıcaklığının artmasıyla nanoparçacıkların boyutlarının sırasıyla 5.1 nm, 14.6 nm, 19.2 nm olduğunu, tavlama sıcaklığının artmasıyla nanoparçacığın kristalliğinin arttığını ve morfolojik yapılarının küresel olduğunu belirtmişlerdir. Ek olarak örneklerin sırasıyla 3.7, 3.62 ve 3.61 eV lık bant aralığına sahip olduğunu ve buna bağlı olarak yarı iletkenin bant aralığının partikül büyüklüğündeki azalma ile arttığını bildirmişlerdir.

Bhattacharjee vd.(2016) Çalışmalarında su ve gliserol kullanarak SnO₂ nanoparçacıklarının sentezini mikrodalga ısıtma yöntemi ile geliştirmişler. Bu yöntem, 8–30 nm'lik küresel yapıya sahip SnO₂ nanoparçacıklarının oluşumu ile sonuçlanmıştır. Karışımdaki gliserol oranındaki bir artışla, nanokristallerin tane büyüklüğünün büyümeye başladığı ve böylece yüksek bir kristallik derecesi sergilediğini bildirmişlerdir. Optik özellikler UV-vis spektroskopisi kullanılarak araştırılmıştır. Sentezlenen SnO₂ nanoparçacıklarının fotokatalitik aktivitesini doğrudan güneş ışığı altında, çok zehirli ve kanserojen olan metilen menekşe(MV6B) boyası ile tekstil endüstrilerinde renklendirici olarak kullanılan kanserojen bir boya

olan metilen mavisi(MB) üzerinde denenmiştir. SnO₂ nanoparçacıklarının tane büyüklüğünün artmasıyla bant boşluk enerjisi azalmaktadır. Güneş ışınımı altında, düşük bant boşluk enerjisine sahip olan fotokatalistler daha çok tercih edilmektedir. Bu sebeple boyaların bozulmasında düşük bant boşluk enerjisine sahip olan nanoparçacıklarını tercih etmişlerdir. İki boya içinde absorpsiyon bantlarının yoğunluğu, ışınlama süresinde bir artışla yavaş yavaş azalma göstermiş olup 270 dakika sonra boyaların yaklaşık %96 sının bozulduğunu gözlemlemişler. Bu sonuçlar ışığında üretilen SnO₂ nanoparçacıklarının boyaların bozunması için çok iyi bir aday olduğu rapor edilmiştir.



Şekil 1.2 SnO₂ nanoparçacıklarının oluşum mekanizması

Narsimulu vd.(2018) Bu çalışmada çiçek benzeri morfoloji ve rutil faza sahip SnO₂ nanoparçacıklarını, surfaktan veya organik solventler içermeyen akrilamid destekli mikrodalga-hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlemişlerdir. Hazırlanan örnek XRD, FTIR, FESEM, ve TEM teknikleri ile karakterize edilmiştir. Araştırmacılar elektriksel iletkenliği, analiz edilen empedans verisinden oda sıcaklığında değerlendirmiş, lityum iyon pil için bir anot olarak sentezlenen SnO₂ çiçeklerinin elektrokimyasal özellikleri, çevrimsel voltametri (CV), yük boşaltma ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ile incelenmiştir. Sürfaktanlar ve organik çözücüler kullanılmadan mikrodalga hidrotermal yöntemiyle sentezlenen rutil fazlı SnO₂ çiçeklerinin, ticari olarak kullanılan grafitten daha uzun

raf ömrüne sahip lityum iyon piller için daha iyi bir anot malzemesi olabileceğini bildirmişlerdir. İlk döngü için, deşarj ve şarj kapasiteleri 993 ve 643 mAh g^{-1} ve % 65' lik düşük kulombik verim ile sonuçlanmasına karşın, 5 döngüden sonra, deşarj kapasitesi yaklaşık % 98 oranında yüksek kulombik verim ile yaklaşık olarak 456 mAhg^{-1} bulunmuştur. SnO_2 çiçeklerinin geniş yüzey alanı, elektrot-elektrolit ara yüzündeki temas alanını artırır, elektrolit aracılığıyla elektrot içine daha fazla lityum iyonunun yayılmasını kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple kulombik verimin artışı yüksek kapasiteli SnO_2 nanoparçacıklarının geniş yüzey alanına ve gözenekli yapısına bağlanmıştır. Morfolojik analize dayanarak, elde edilen SnO_2 nanoparçacıklarının başlangıçta doğası gereği küresel olduğu ve daha sonra partiküllerin agregasyonunun çubuk ve levha benzeri morfolojiye ve daha sonra da bir çiçek benzeri yapıya yol açtığını bulmuşlardır. 200 , 400 , 600 ve 800 mA g^{-1} akım yoğunluğunda SnO_2 elektrodun ortalama deşarj kapasiteleri sırasıyla ticari olarak kullanılan grafitinkinden çok daha yüksek olan 564 , 488 , 399 ve 367 mAhg^{-1} olarak belirlemişlerdir. Bu nedenle, mikrodalga hidrotermal yöntemle sentezlenen saf rutil fazlı, oldukça gözenekli çiçek benzeri SnO_2 nanoparçacıklarının, uzun raf ömrüne sahip yüksek kapasiteli bir Li-iyon piller için ticari olarak kullanılan grafitten daha iyi bir anot malzemesi olabileceğini ifade etmişlerdir.

Srivastava vd.(2014) bu çalışmada tetragonal SnO_2 kararlı nanoparçacıklarını, Gram-negatif bakteriler *Erwinia herbicola* kullanılarak ve herhangi bir stabilize edici ajan kullanılmadan biyolojik sentez tekniğine göre 425 K üzerinde tavlama işlemi ile sentezlemişlerdir. Bakteriler, metal iyonlarını kendi metalik nanoparçacıklarına indirgeme yeteneğine sahip ekonomik potansiyel nanofaktörlerdir. Metal iyonları, elektrostatik etkileşim yoluyla bakteriler tarafından salgılanan enzimlerin yüzeyinde tutulur ve ardından metalik nanopartiküllerin oluşumuna yol açan ilgili enzimler tarafından metal iyonu indirgenmektedir. Biosentezlenmiş SnO_2 nanoparçacıklarının potansiyel fotokatalitik aktivitesini, sulu bir ortamda hazırlanan metilen mavisi (MB), metil turuncusu(MO) ve eritrom siyahı (EBT) boya için araştırmışlardır.

Wang vd.(2018) çalışmalarında etanol gaz sensörü için çiçek benzeri hiyerarşik CoO/SnO_2 nanokompozitlerini 12 saat sürede 180° C 'de iki aşamalı hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. İlk hidrotermal işlemde SnO_2 nanoparçacıkları sentezlenmiş daha sonra CoO nanoparçacıkları ikinci hidrotermal işlemde hiyerarşik

SnO₂ nanoparçacıklarının yüzeyine yerleştirilerek çiçek benzeri hiyerarşik CoO/SnO₂ nanoparçacıklarının sentezi gerçekleştirilmiştir. 100 ppm derişimde 250 °C’de aseton, etanol, formaldehit, karbonmonoksit, metanol, ve etanolün gazlarına karşı duyarlılığı değerlendirilmiştir. Hiyerarşik CoO / SnO₂ nanoparçacıklarının, hassas ve seçici bir etanol sensörü için iyi bir aday olduğunu bildirmişlerdir.

Fu vd. (2015) yapılan bu çalışmada Plectranthus amboinicus'un yaprak ekstresini indirgeme ve stabilizasyon maddesi olarak kullanarak SnO₂ nanoparçacıklarını (SnO₂ NPs') sentezlemişler ve ortalama büyüklüğü 63 nm olarak belirlemişlerdir. Sentezi 3 saat süreyle 200°C sıcaklıkta otoklav kullanarak gerçekleştirmişlerdir. EDX ve XRD karakterizasyonları ile önerilen yeşil sentez yönteminin SnO₂ NPs'lerinin yüksek saflığı ile sonuçlandığını ayrıca, yönetimin diğer yöntemlere göre avantajlara sahip olmakla birlikte ekonomik olarak uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir. Görünür ışık ışınması altında farklı fotokatalistlerin yokluğunda ve varlığında Rodamin B'nin (RhB) fotodegradasyonunu karşılaştırmışlardır.

Thakare vd.(2016) çalışmada SnO₂ nanoparçacıklarını otoklav kullanarak mekanik kimyasal bir yöntem kullanılarak sentezlemişlerdir. SnO₂ nanopartikülünün morfolojik, kompozit ve yapısal özellikleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağıtıcı spektroskopisi (EDX), (TGA) ile karakterize etmişler ve nanoparçacıkların gaz algılama performansını, farklı sıcaklıklarda çeşitli gazlar için test etmişlerdir. Bu çalışma, düşük sıcaklıkta tek fazlı malzeme üreten ve sentez süresini kısaltan mekanik kimyasal yöntemin olduğunu göstermektedir. X-Işını difraksiyonu sonuçlarının, elde edilen SnO₂ nanopartiküllerinin, yüksek kristallik ile tetragonal kafes yapısından oluştuğunu ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçlarına dayanarak, tanelerin eşit bir şekilde dağıldığını ve parçacıkların küresel olduğunu görmüşler ortalama kısmi boyutunu ise 19 nm olarak elde etmişlerdir. SnO₂ nanopartikülleri NH₃ gazına 300⁰C çalışma sıcaklığı üzerinde çok hızlı tepki (10 saniye) ve geri kazanımı (20 saniye) ile en yüksek yanıtı göstermiştir.

Felcia vd.(2017) yapılan bu çalışmada SnO₂ nanoparçacıkları mikrodalga destekli hidrotermal yöntem ile bir saat süreyle 250, 500 ve 750⁰C’ gibi farklı tavlama sıcaklıklarıyla sentezlenmiştir. Hazırlanan örneklerin XRD deseni, SnO₂'nin tetragonal yapısına bağlamışlar ve hesaplanan parçacık büyüklüklerinin sırasıyla

4.566nm, 12.181nm ve 19.497nm olarak hesaplamışlardır. Bu sonuçlardan, tavlama sıcaklığı arttığında partikül boyutlarının arttığını analiz etmişlerdir. FTIR spektrumunda, 620cm⁻¹'de ortaya çıkan güçlü tepe ile metal oksit nanopartiküllerinin oluşumunu ortaya koymuşlar, 250⁰C, 500⁰C ve 750⁰C'nin optik bant aralığı için hesaplanan değerleri 2.48, 2.79 ve 3.16 eV' olarak tauc eğrisinden tespit etmişlerdir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Nanoteknoloji

Nanoteknolojinin tarihsel gelişimi çok eski bir geçmişe sahip olan nanoteknolojik ürünlerin kullanımı ile 4.yüzyıla kadar dayanmaktadır. Buna en iyi örnek, Antik Roma döneminde cam endüstrisinin en büyük başarı örneği kabul edilen Lycurgus Kupasıdır. Renk değiştirme özelliği ile dikkat çeken 1600 yaşındaki bu kupa halen British Museum'da sergilenmektedir. Arkadan aydınlatıldığında kırmızı, önden aydınlatıldığında ise yeşil renge dönüşen kupanın sırrı ancak 1990 yılında çözülebilmiştir (Horikoshi, 2013).



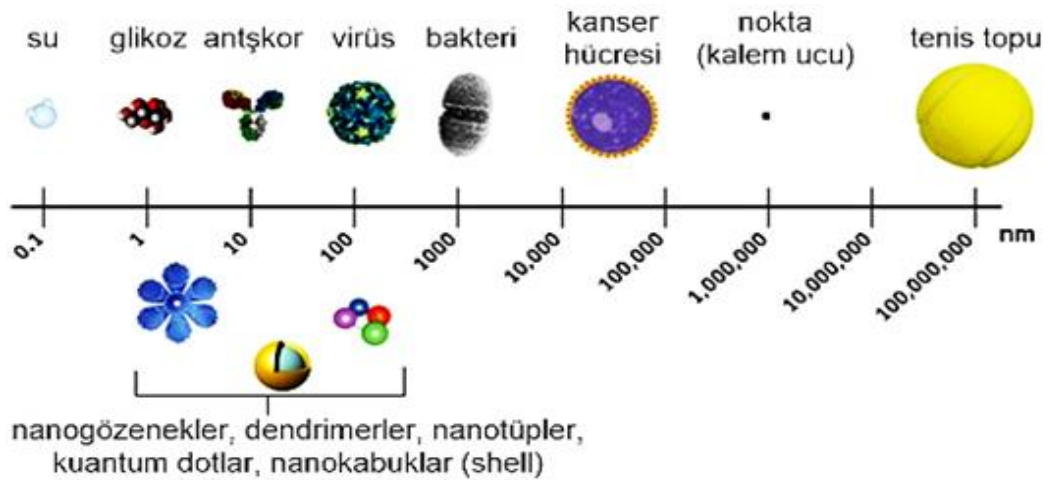
Şekil 2.1 İngiliz Müzesi'ndeki Lycurgus Kupası

Yapılan araştırmalar sonucunda, kupanın içeriğinde soda-kireç camı ve bu camın içinde de %1 oranında altın ve gümüş ayrıca, %0,5 oranında da manganez bulunduğu belirlenmiştir. Ardından araştırmacılar camın renk değiştirme ve yayma etkisini altın kolloidlerin varlığı ile açıklamıştır. Daha sonraki yıllarda araştırma tekniklerindeki ilerlemelerle bilim insanları, elektronik mikroskop ve radyograf kullanarak kupanın camında, kasenin olağandışı renklenmesinden sorumlu olan 50 ila 100 nanometre boyutlarında altın nanoparçacıklarının bulunduğunu keşfetmişlerdir. XVI. Yüzyılda çanak çömleklerde gümüş nanokristaller de bulunmuştur (Ersöz, 2018; Horikoshi, 2013). Modern nanoteknolojinin fikir babası olarak Richard Feynman kabul edilmektedir. 1965 yılında fizik alanında Nobel ödülü alan 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 (Ersöz, 2018).

Nanoteknoloji kelimesini ilk olarak 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Tanguchi kullanmıştır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise, Taramalı Tünelleme Mikroskopu (Scanning Tunnelling Microscopy)'nun 1981 yılında keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebilmiştir. Binnig G. ve Rohrer H. bu buluşlarıyla 1986'da Nobel Fizik Ödüllerini kazanmışlardır. 2000 yılında ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu birçok ülke de nanoteknoloji araştırmaları başlamıştır.

Nano kelimesi Yunanca nannos kelimesinden gelir 'cüce' anlamına gelir. Nanoteknoloji, metrenin 1 milyarda biriyle (yani 10^{-9} m = 1 nm) ilgilenen bilimdir. Bir nanoparçacık Newton'un hareket yasalarıyla tanımlanan günlük nesnelerin boyutlarından çok daha küçük fakat bir atomdan daha büyüktür. Genel olarak, bir nanoparçacık büyüklüğü 1 ila 100 nm arasındadır (Yazıcı, 2009; Horikoshi, 2013).



Şekil 2.2 Metre ölçeği baz alınarak farklı skaladaki maddelerin kıyaslanması

Nano malzeme ve teknolojilerinin genel anlamda kullanım alanları elektronik, opto-elektronik, enerji depolama, yeni malzeme geliştirme ve yarı iletkenler olmakla beraber nano teknoloji disiplinler arası Fizik, Kimya, Biyoloji, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Bilgi Teknolojileri, Makine ve Elektrik – Elektronik Mühendislikleri gibi bilimleri buluşturan bir bilim dalıdır(Ateş, 2015; Yazıcı, 2009).

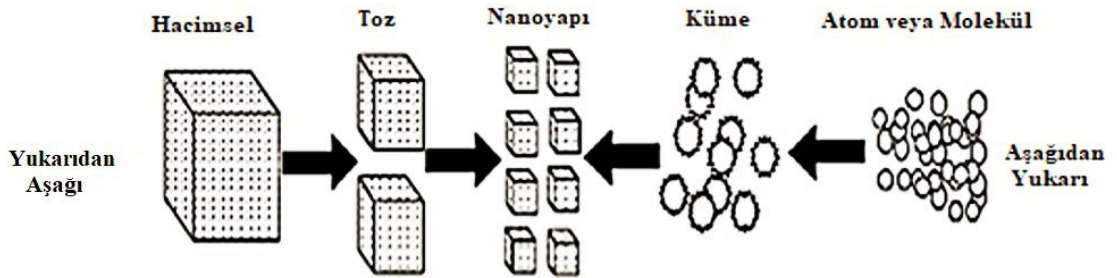
Nanoteknolojinin başlıca amaçları aşağıdaki gibi sıranabilir;

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

Temel olarak, herhangi bir tür nanoparçacık sentezi için bulunan farklı yöntemlerin çıkış yolu yukarıdan aşağı “Top Down” ve aşağıdan yukarı “Bottom Up” olarak iki genel grupta incelenir.

Yukarıdan aşağıya: Bu tür yaklaşımlarda hacimsel malzemeden başlanır, aşınma, öğütme ve mekanik işlemlerle dışarıdan enerji verilmesi sonucunda büyük malzemelerin parçalanması ile malzemenin istenen nanoboyuta indirilmesini hedefler.

Aşağıdan yukarıya: Atom ya da moleküllerin kimyasal tepkimeler ile büyütülmesi ile daha büyük nano boyutta parçacık oluşturmasını ifade eder (Arıç,2016).



Şekil 2.3 Aşağıdan yukarıya ve yukarıdan aşağıya nanoparçacık üretimi

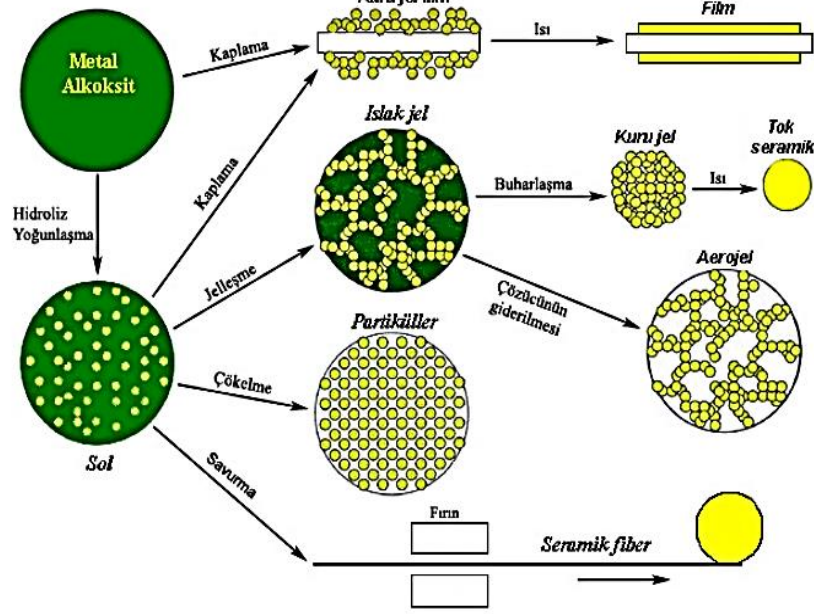
2.2 Kalay Oksit Nanoparçacıklarının Üretim Yöntemleri

2.2.1 Sol- Jel yöntemi

Sıvı içindeki koloidal katı partiküllerin kararlı süspansiyonu olarak da tanımlanan sol bir alkoksit ön başlatıcının, bir eş-çözücü ve asit ya da baz katalizör ile oda sıcaklığında karışımından oluşan ilk yapıdır. Sol oluşumu için katı parçacıklar, sıvının sardığı moleküllerden daha yoğun, fakat sıvı içerisinde yayılmayı sağlayan kuvvetlerden daha küçük kuvvette olmalı ve makroskopik olarak belirgin atomları içermelidirler. Soler parçacıkların etkileşimine göre tanımlanırlar. Liyofobik solerde parçacık çözücü etkileşimi zayıf, liyofilik solde ise parçacık çözücü etkileşimi kuvvetli olmaktadır.

Sol-jel prosesinde ilk aşamada sol oluşumu gerçekleşir. Peptizasyon, hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sırasında gerçekleşir ve çökeltilerin bir çözücü yardımı ile dağılması olarak tanımlanan bir dekoagülasyon olayıdır. Koagülasyon ise koloidal tanelerin elektrik yükünün sıfır olması sonucu büyüterek çökelmeleridir. Peptizasyon sonucu sol yapı oluşumu gerçekleşir. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri solün viskozitesini jel yapı oluşana kadar düşürür. Sonrasında sol üzerinde yoğunlaşma tepkimeleri gerçekleşir ve jelleşme işlemi parçalı kümelerde polimer ya da partiküllerin topaklaşmasıyla başlar sonrasında kümeler bir yere kadar birbirlerinin içine geçerler. Sonuçta son ağ yapıyı oluşturmak üzere birbirlerine bağlanırlar. Polimerizasyon boyutu ve polimerik moleküllerin çapraz bağlantıları uzayınca tüm çözelti katılaşır ve çapraz yapı oluşur (Ceylan, 2015).

Sol-gel yöntemi, metal oksit nanoparçacıkları ve ayrıca karışık oksit kompozitlerini hazırlamak için iyi bilinen sentetik yaklaşımlardan biridir. Bu yöntem, malzemelerin dokusal ve yüzey özellikleri üzerinde potansiyel kontrol sahibidir. Sol-gel yöntemi esas olarak son metal oksit nanoparçacıklarını üretmek için birkaç adımda uygulanmaktadır ve bunlar hidroliz, yoğunlaşma ve kurutma işlemidir. Metal oksit oluşumu ardışık farklı adımlar içerir, başlangıçta karşılık gelen metal öncüsü, metal hidroksit çözeltisi üretmek için hızlı hidrolize tabi tutulur, bunu takiben hemen üç boyutlu jellerin oluşumuna yol açan yoğunlaşma meydana gelir. Daha sonra elde edilen jel kurutma işlemine tabi tutulur ve kolayca kuru jel veya kurutma moduna göre aerogel elde edilir. Sol-gel yöntemi, kullanılan çözücünün yapısına bağlı olarak sulu sol-gel ve susuz sol-gel yöntemi gibi iki şekilde sınıflandırılabilir.



Şekil 2.4 Sol-jel teknolojisi ve ürünleri

Eğer tepkime ortamı olarak su kullanılırsa sulu çözelti metodu olarak bilinir ve organik çözücünün sol-gel işlemi için tepkime ortamı olarak kullanılması susuz sol-gel yolu olarak adlandırılır. Sulu sol-gel yönteminde, su çözücü tarafından tedarik edilen metal oksidin oluşması için oksijen gereklidir. Genellikle, metal asetatlar, nitratlar, sülfatlar, kloritler ve metal alkoksitler bu yöntem için metal öncülleri olarak kullanılır. Bununla birlikte, metal alkoksitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Alkoksitlerin su ile yüksek tepkime afinitesine bağlı olarak metal oksit nanopartiküllerinin üretimi için tercih edilirler.

Susuz veya hidrolitik olmayan sol-gel yöntemi, sulu sol-gel yöntemine göre daha avantajlıdır. Susuz çözelti işleminde, metal oksit oluşumu için gerekli olan oksijen, alkoller, ketonlar, aldehitler gibi çözücülerden sağlanır. Ayrıca, bu organik çözücüler yalnızca oksijen sağlayıcılar olarak hizmet etmez. Bunlar aynı zamanda morfoloji, yüzey özellikleri, parçacık büyüklüğü ve son oksit malzemesinin bileşimi gibi birkaç önemli bileşeni ayarlamak için önemli araçlardır. Her ne kadar susuz sol-gel yaklaşımı sulu sol-gel yöntemi kadar yaygın olmasa da susuz sol-gel yöntemi, sulu sol-gel yöntemine kıyasla nanooksitlerin üretimi üzerinde mükemmel bir etki göstermiştir. Susuz sol-gel yöntemi kendi içinde metal oksit nanoparçacıklarının üretimi için yüzey aktif madde kontrollü ve çözücü kontrollü yaklaşımlar olmak üzere

iki önemli yönteme ayrılabilir. Sürfaktan kontrollü strateji, sıcak enjeksiyon yönteminde yüksek sıcaklık aralığında metal öncülünün ilgili metal okside doğrudan dönüştürülmesi ile gerçekleşir. Bu yöntem, nanoparçacıkların şekli ve büyümesi üzerinde üstün kontrolu sağlayarak parçacıkların topaklanmasını önler. Sol-gel işlemi, bileşik nanotoz sentezi ve metal oksit nanoparçacıkları için iyi uyarlanmıştır. Sol-gel işlemi, geleneksel oksit füzyon işleminde farklı hazırlama teknikleriyle yüksek saflıkta ve homojenliğe sahip seramik malzemelerin sentezlenmesine izin verir(Ece,2012).

2.2.2 Hidrotermal sentez

Hidrotermal' terimi, ilk olarak İngiliz Jeolog Sir Roderick Murchison (1792-1871) tarafından, suyun yüksek sıcaklıkta ve çeşitli kaya ve minerallerin oluşumundaki yeryüzü kabuğundaki değişikliklerle basınç davranışını açıklamak için kullanılmıştır. Karl Josef Bayer'in 1892'de yaptığı mineral ekstraksiyonu hidrotermal sentezin ilk başarılı uygulamasıdır. Bu başarıyı takiben 1946'da Nacken tarafından büyük tek kuvars kristalleri ve 1948'de ise Barrer tarafından zeolitler sentezlenmiştir (Ece,2012).

Hidrotermal sentez, normal şartlar altında kısmen çözünmeyen malzemeleri eritmek ve yeniden kristalleştirmek için kapalı bir sistemde 100°C'nin üzerinde solventlerin varlığında ve 1 atm'den daha yüksek basınçlarda kimyasal bir tepkimedir (Ece,2012). Hidrotermal sentez yöntemi, genellikle yüksek buhar basıncı seviyesinde ve yüksek sıcaklıkta sulu bir çözelti kullanılır. Bu nedenle 'Hidro' + 'Termal' = Hidrotermal yöntem olarak adlandırılır. Nanomalzemelerin kristalleşmesi ve sentezi için, diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, hidrotermal nanoparçacık sentezinin kullanılmasının önemli avantajları vardır;

- Yeni bileşiklerin sentezi ve kararlılığı
- Tek kristallerin büyümesi
- İyi tanımlanmış ebat ve morfolojiye sahip ince bölünmüş materyallerin ve mikrokristalitlerin hazırlanması
- Metal ekstraksiyonunda cevherlerin filtrelenmesi

Tepkime sıcaklığının 200°C'nin altında olması kristal kalitesi m kemmел parçacıkların elde edilmesine imkân sağlar. Ayrıca,  zelti içerisinde yapılan bu

doğrudan sentez yöntemi, safsızlıklar olmadan yüksek kaliteli ince film oluşumunu sağlar. Otoklav sistemine ihtiyaç duyulması bu yöntemin dezavantajlarından biridir. Bu yöntem pek çok nanoparçacıkların üretimine olanak sağlamıştır. Hidrotermal sentezin proses kinetikleri ve üretilen ürünlerin özelliklerini belirleyen temel parametreleri ortamın başlangıç pH'ı, sentez sıcaklığı, süresi ve sistemin basıncıdır. Sol-jel yöntemi ile Hidrotermal yöntem arasındaki fark; hidrotermal yöntemde jelleşmeye geçmeden ara ürün yüksek basınç ve sıcaklık ortamına sokulmasıdır. Elde edilen ürün genellikle homojen ve nano boyuttadır. Ayrıca proses süresi kısadır. Dezavantajları; sentezleme ortamının hacmi küçüktür; yüksek basınç tehlike oluşturabilir. Tepkime hızlanması için katalizör kullanılabilir fakat bu durumda homojen yapı da bozulabilir. Sentez için kullanılan hammadde fiyatları yüksektir. Kullanılan organik hammaddeler sağlığa zararlı olabilmektedir(Tuncer, 2018).

2.2.3 Poliol yöntemi

Poliol yöntemi glikol bir çözücü içinde, metal öncülünün süspansiyonu ve daha sonra geri akış sıcaklığına kadar çözeltinin ısıtılmasını içerir. Bu teknik metal oksit ve yarı iletken nanopartikülleri sentezlemek için kullanılmıştır. Çoğunlukla nanopartiküllerin aglomerasyonunu önlemek için solvent, indirgeyici madde ve ligand olarak bir poliol kullanılır. Poliol tipi seçimi, optimum geri akış sıcaklığı tarafından belirlenir. Konvektif ısıtma kullanıldığında nanopartikülleri üretmek için genellikle birkaç saat ısıtma gerekir. Mikrodalga ısıtma sadece ısıtma süresini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda nanopartiküllerin kalitesini de artırır. Önceki çalışmalarda metal ve metal oksit nanopartikülleri üretmek için poliol çözücü kullanılarak mikrodalga ısıtma başarıyla kullanılmıştır(Lee vd., 2014).

Poliol tepkimesi Fivet ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. 1980'lerde Fivet ve çalışma grubu mikron altı geçiş metal partiküllerinin üretimi için etilen glikolü çözücü ve redükleyici ajan olarak kullanmışlardır. Tepkimenin mekanizması halen tam olarak anlaşılmış değildir(Gençer, 2009). Fakat bilinen şudur ki; redüksiyon etilen glikolün parçalanması ve diasetile ($C_4H_6O_2$) dönüşmesi temellidir. Polyhidroksilik alkol çözeltisinde çözülebilen metal türleri çözülür. Bu tepkimeye genel olarak bakıldığında organik olmayan katı bileşenin çözünmesi, çözelti içinde indirgenmesi, homojen olarak çekirdeklenme ve metalik fazın büyümesi kademelerinden oluştuğu

görülmektedir. Metallerin indirgenmesi için birçok poliol kullanılabilir. Bunları arasında en çok kullanılanlar etilen glikol, dietilen glikol ya da bunların karışımlarıdır.

Çizelge 2.1 Farklı poliol tepkimeleri sentez parametreleri ve ürünleri

Malzeme	Prekürsörleri	Konsantrasyon Aralığı (mol/ L)	Ortalama kristal boyutu	Tepkime Süresi
Fe	Demir(II) Asetat	0.01-0.2	20	2
Ni	Nikel (II) asetat tetrahidrat	0.02-0.2	20	1
Cu	Bakır(II)asetat Tetrahidrat	0,2-0,25	10-80	2
Ru	Rutenyum(III) Klorür	0,021	5	1
Rh	Rodyum(III) Klorür	0,01	9	1
Pd	Paladyum(II) Klorür	0,02-0,15	10	1
Ag	Gümüş Nitrat	0,05-0,2	40	1
Sn	Kalay (II) Oksit	0,01-0,03	36	2

Tepkime sonucunda ortaya çıkan oksidasyon ürünleri arasında en baskın olan diasetildir. Poliol çözeltisi ortamdaki metali kademeli olarak indirgerken kendisi okside olur. Buna örnek olarak bakır oksiti metalik bakıra indirgenmesi sırasında ara ürün olarak Cu₂O oluşumu gösterilebilir. Eşitlik 1'de genel poliol tepkimesi gösterilmiştir. Partiküllerin oluşumu çekirdeklenme ve büyüme sonucu meydana gelir. Başlangıç maddesi olarak kullanılan metal tuzunun çözücüsü olarak poliol çözeltisi kullanılır.

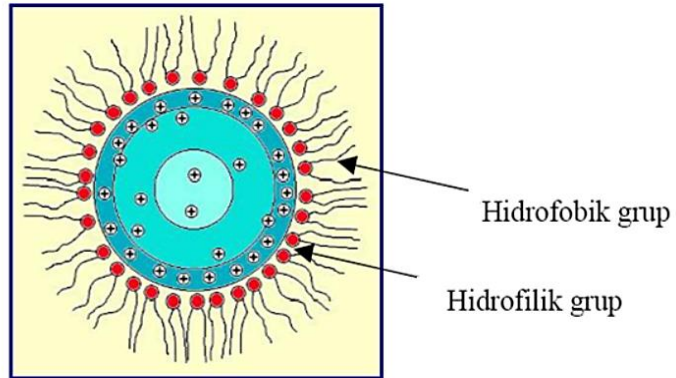


Poliol yönteminde partikül büyüklüğünü etkileyen en önemli parametreler başta sıcaklık olmak üzere, pH, poliol konsantrasyonu ve metal konsantrasyonudur. Bunun dışında bir diğer önemli parametre ise; başlangıç maddesi olarak kullanılan metal tuzu/poliol oranıdır. Debataraja ve arkadaşları poliol metodunu kullanarak

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ öncülü ile kalayoksit grafen nanokompozitlerini 5-8 nm boyut aralığında sentezlemiştir(Gençer, 2009; Debatara ja vd., 2018).

2.2.4 Ters misel yöntemi

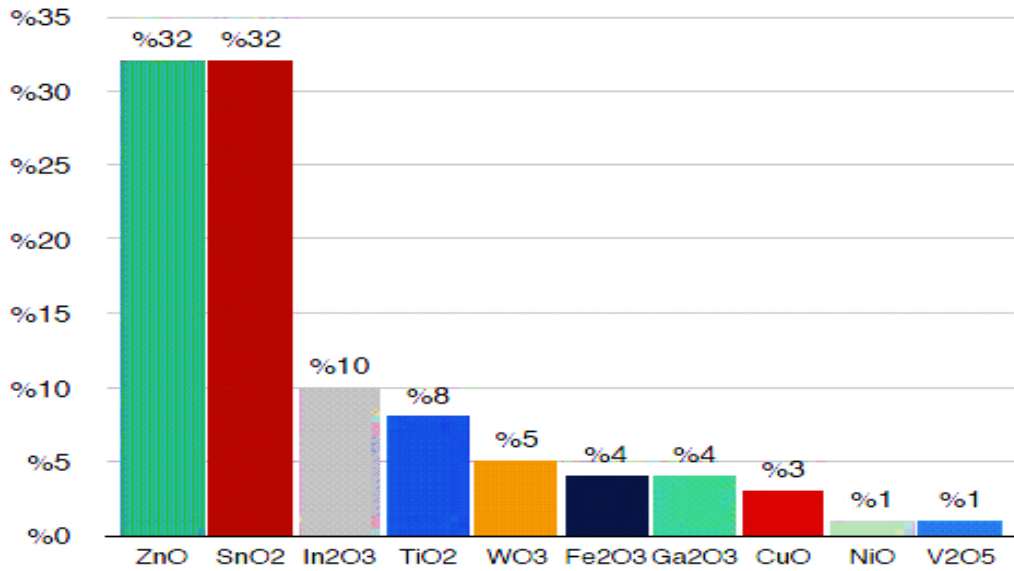
Ters misel yönteminde yüzey aktif maddeler yağ ortamına dağılmış bulunan nano boyuttaki su küreciklerinin su/yağ ara yüzeyinde kararlı hale gelmesini sağlar. Bu yöntem ile dar boyut dağılımı sağlanırken nano taneciklerin sentezi için su kürecikleri, nano-reaktör olarak görev alır ve uygun bir tepkime bu ortamda gerçekleşir. Yüzey aktif madde ters misel sisteminde ayrılmayı sağlar. Yüzey aktif maddeler genellikle uzun hidrofobik bir kuyruk ve yüklü hidrofilik baş gruptan oluşan iyonik ters misel maddelerdir. Yüzey aktif maddeler, iyonik ve non-iyonik olarak iki kısımda incelenir. İyonik yüzey aktif maddeler kendi içerisinde anyonik ve katyonik olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Mikro emülsiyon sistemlerinde; organik faz ortamına dağılmış olan ve organik faz/su ara yüzeyi yüzey aktif maddeleri tarafından kararlı duruma getirilmiş nano boyutta su küreleri bulunur. Bu yapılar, organik fazdaki su derişimi/yüzey aktif maddesi derişimin oranına göre isimlendirilmektedir. Bu oran 15'in altında olduğunda "ters misel", üstünde ise "mikro emülsiyon" sistem olarak nitelendirilir. Nano reaktör görevi gören su kürecikleri nano yapıda taneciklerin üretilebilmesi için gerekli olan ortamı oluşturmaktadırlar. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi ters misel sistemler polar olmayan sıvılar içinde kendiliğinden tersinir olarak oluşan küresel yapılardır. Bu küresel yapıların içi sulu mikro faz içerir ve polar olan amino asit, enzim protein gibi maddeleri çözer.



Şekil 2.5 Ters misel sisteminin şematik gösterimi

2.3 Metal Oksit Nanoparçacıklar

Metal oksitler, kimya, fizik ve malzeme bilimlerinin birçok alanında oldukça önemli rol oynamaktadır. Bunlar yapının büyüklüğüne ve kristal yapısına, dışardan sisteme bağlanan yabancı bir atomun yerine ve cinsine göre kimyasal ve fiziksel özellikler bakımından çok farklı davranışlar sergilemektedirler(Kaya, 2012). Bu parçacıklar yüksek yüzey/hacim oranları sayesinde oldukça iyi kütle ve ısı iletim özelliklerine sahiptir. Yarı iletken veya yalıtkan gibi çeşitli elektronik yapılara sahip olabilmektedirler. Sahip olduğu özelliklerinden dolayı özellikle metal oksit nanoparçacıklar teknolojik uygulamalar, mikroelektronik devreler, sensörler, katalizör, optoelektronik ve piezoelektrik cihazlar, yakıt hücreleri, manyetik birçok alanda uygulamaya sahiptir.(Garcia vd., 2007; Gao ve Zhang, 2018).



Şekil 2.6 Gaz sensörü için kullanılan en iyi metal oksitler

Metal oksit yarı iletken nanomalzemelere dayanan kimyasal dirençli sensörlerin, elektro-analitik, optik bazlı kimyasal sensörlerden daha üstün olduğu düşünülmektedir. ZnO, CuO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO, WO₃, SnO₂, Bi₂O₃ ve In₂O₃ gibi çeşitli metal oksit yarı iletkenleri gaz algılama uygulamaları için etkin ve potansiyel adaylardır. Bu metal oksitler arasında n-tipi SnO₂ yarı iletken nanomalzemeler, gaz algılama uygulamalarında toluen, HCHO, H₂, etanol, aseton, SO₂, H₂S, CO, NO₂, NH₃ ve izopropanolen gibi gazlara karşı sıklıkla tercih edilir(Zhou vd, 2018; Taşkıran, 2018).

Bir yarı iletkenin elektrik direncinin, hacmindeki veya yüzeyindeki yabancı maddelerin varlığına karşı çok hassas olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. 1953 yılında bu etki Ge için gösterilmiştir. Daha sonrasında, 300 ° C'ye ısıtılmış ZnO ince filmlerinin iletkenliğinin, havada reaktif gaz izlerinin varlığına duyarlı olduğu gösterilmiştir. SnO₂ için benzer özellikler daha yüksek kararlılık ile bildirilmiştir (Zhang, 2015). Çoğu metal oksit gazlara karşı duyarlılık göstermesine rağmen en çok tercih edilen kalay oksit nanoparçacıklarıdır

Kalay oksidin paladyum (Pd), Platin (Pt) gibi metallerle çok küçük oranlarda katkılanmasıyla üretilen kalayoksit sensörler, çok farklı uygulama alanları bulmuştur. Ayrıca gaz sensörü uygulamalarında titanyum dioksit (TiO₂), tungsten oksit (WO₃), ve Çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları da tercih edilmektedir. Çeşitli metal oksitler, lityum iyon piller için potansiyel anot malzemeleri olarak geliştirmek için yoğun çalışmalar yürütmüştür, çünkü bu malzemeler farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermektedir. Genellikle, metal oksit anotları yüksek geri dönüşümlü kapasiteler sağlayabilmektedir(Zhang, 2015).

Polimerde nanopartiküllerin varlığı, malzemenin mekanik, elektriksel ve optik özelliklerini iyileştirir ve kırılma endeksi de dahil olmak üzere bu özellikleri partiküllerin konsantrasyonu ve büyüklüğü ile kontrol etmek mümkündür. Polimerik nanokompozitlerde özellikle metal oksitlerin tercih edilmesinin sebebi her iki malzemenin de saydam olması ve soğurma özelliklerini değiştirmeden polimerlerin sadece kırılma indisini değiştirmesidir. Organik polimer çoğunluğu 1.35-1.5 aralığında kırılma indisine sahiptir. Kırılma indisini değiştirebilmek için kendisinden daha büyük ya da daha küçük kırılma indisine sahip metal oksitle karıştırılmaktadır. Böylece polimer-metal oksit nanokompozitlerinin kırılma indisi 1.46-1.78 aralığında elde edilebilmektedir. Bu değerler kullanılan metal oksit nanoparçacıkların derişimleri ya da boyutları değiştirilerek gerçekleştirilebilmektedir (Ayken, 2013; Obreja vd., 2007).

2.4 Kalay Metali

Kalay atom numarası 50, molekül ağırlığı 118.710 g/mol olan 231.93°C'de eriyen ve 2602°C'de buharlaşan, bilinen en eski metaldir. Antik çağlardan günümüze kadar kaplamalar, bileşikler, alaşımlar gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Endüstride birçok alanda az miktarda kullanımına rağmen önemli bir metaldir. Kalay, C, Si, Ge

ve Pb ile birlikte periyodik tablonun 14. grubuna ait metalik bir elementtir. Üç ana oksidasyon durumu (-2, +2 ve +4) bulunur. Bunlardan +4 durumu doğada en yaygın olanıdır ve en doğal olarak oluşan izotoptur.

Kalay metalinin birincil üretimi mineralden ikincil üretimi ise hurdadan olmak üzere iki üretim yöntemi bulunmaktadır. Kurşunlu kalay üretiminin %85'ten fazlası, Endonezya, Tayland, Brezilya, Bolivya, Malezya, ve Avusturalya'da gerçekleştirilir. Kasiterit, kalayın ekonomik açıdan en yaygın kullanılan mineralidir. % 0.1 gibi düşük kalay içeriği olan mineral diğer metallere kıyasla mekanik ve kimyasal işlemlere daha fazla dirençlidir. Yüksek saflıkta kabul edilen kalayın saflığı % 99.75–99.85 olması gerekir. Kalayın 13.2°C'nin altında α fazında 13.2°C'nin üzerinde ise β fazında iki allotropu bulunur. Gri kalay olarak bilinen α -kalay Si ve Ge gibi kübik bir yapıya sahipken beyaz kalay olarak bilinen β -kalay ise tetragonal yapıdadır. Buharlaşma ısısı 296.1 kJ/mol olan kalayın stanos hidroksit($\text{Sn}(\text{OH})_2$), stanik hidroksit($\text{Sn}(\text{OH})_4$), kalaydioksit(stanik oksit SnO_2), kalay(II)oksit(stanos oksit, SnO), kalay(II)klorür(SnCl_2), kalay(IV)klorür (SnCl_4) olarak farklı bileşikleri mevcuttur(Alaf, 2007).

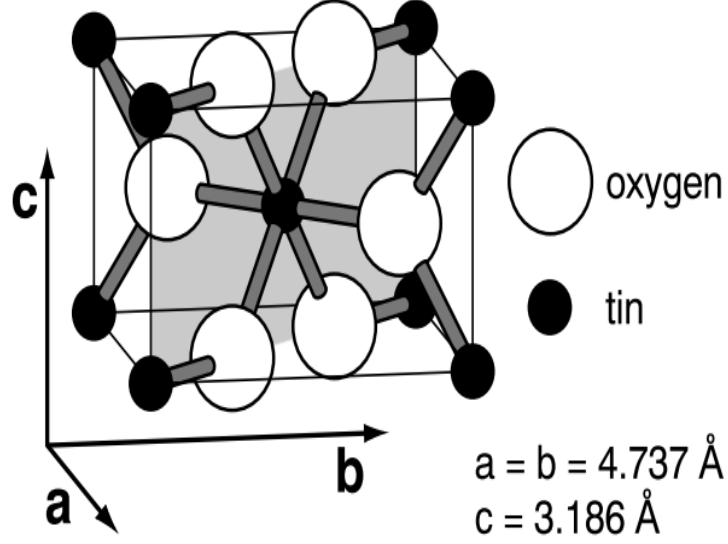


Şekil 2.7 Kalay Metali

2.5 Kalay Oksit Nanoparçacıkları ve Özellikleri

Kalay oksit oda sıcaklığında 3.6 eV bant aralığı olan bir n-tipi yarı iletkenidir. Kafes yapısı 2 kalay 4 oksijen atomu içeren kalayoksit tetragonal rutil yapıya sahip bir metal oksittir. Kalay atomu düzgün oktahedranların köşelerindeki 6 oksijen atomunun merkezinde yer alır. Her oksijen atomu eşkenar üçgenin köşelerindeki 3 kalay atomuyla çevrilidir. O-Sn mesafesi 3.7662 Å ve O-O mesafesi 4.6646 Å dur.

Latis parametreleri $a = b = 4.738 \text{ \AA}$ ve $c = 3.187 \text{ \AA}$ dur. Kalay oksit nanoparçacığının kafes yapısı Şekil2.8 'de gösterilmiştir(Alaf,2007, Zhou vd., 2018).



Şekil 2.8 SnO₂'nin kafes yapısı

Tamamıyla stokiometrik olan kalayoksit yalıtkan özelliğe sahiptir. Kafes yapısının kusursuz olmaması ve oksijen boşluklarının bulunması bu nanoparçacıklara iletkenlik özelliği kazandırmaktadır. Ayrıca iletkenlikleri In, Nb, Sb, F gibi farklı elementlerin dop edilmesiyle artırılabilir. Ticari olarak ilk kullanılan doplu kalay oksit malzemeleri İndiyum kalay oksit filmlerdir. İnce film yapısındaki kalay oksit geniş bant aralığından dolayı elektromanyetik spektrumun görülebilir bölgesinde yüksek geçirgenliğe sahiptir. Kalay oksit ince filmler genel olarak 400- 2000 nm dalga boyları arasında geçirgen özellik sergilerler. Kalayoksit geniş bant aralığına sahip olan bir n-tipi bir yarı iletken olmasının yanında birçok iyi özelliği bir arada bulundurur.

Elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde yüksek şeffaflık ve kızılötesi bölgedeki yüksek yansıtma, düşük elektiksel iletkenlik, yüksek optik geçirgenlik, yüksek mekanik sertlik ve çevresel kararlılığının iyi olması gibi benzersiz fiziksel özellikleri bunlardan bir kısmıdır.

Kalayoksit bu özellikleri ile geniş kullanım alanı bulmuştur. Bu alanlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Lityum iyon piller
- Gaz sensörleri
- Güneş hücreleri
- Mimari camlarda (kırmızı ışığı yansıtıcı olarak)
- Uçak camlarına (ısıtıcı elaman olarak)
- Electroluminescent ışık ve göstergelerinde (geçirgen elektrot olarak)
- Cam konteynırlarda (koruyucu ve aşınma dirençli kaplama olarak)

Bunlara ek olarak, kalayoksit uygulamalarını çeşitli elektronik, elektromanyetik ve optoelektronik cihazlarda da bulur. Kalayoksit kimyasal kararlılığı ve yarı iletken özelliklerinden dolayı gaz sensörleri üretiminde tercih edilir. Geçirgen ve iletken özelliğinden dolayı ise amorf Si güneş hücrelerinde F dop edilmiş kalayoksit üst elektrot olarak sıklıkla kullanılır. İnce kalayoksit filminin uçak pencerelerinde pencerenin üzerine uygulanır. Buhar ve buzu buharlaştırarak uzaklaştırılmasını sağlar(Alaf, 2007; Wang vd., 2012; Zhou vd., 2018). Son zamanlarda, çiçek benzeri hiyerarşik yapı araştırma odağı olmuştur ve sensörlerin gaz algılama özelliklerini büyük ölçüde geliştirebilmektedir. Birçok çiçek benzeri hiyerarşik oksit arasında, SnO₂'nin çiçek benzeri hiyerarşisi iyi gaz algılama performansları gösterir(Wang vd., 2018). Bu SnO₂ nanoparçacıkları sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntem gibi farklı yöntemlerle hazırlanmıştır. Bununla birlikte, gaz algılama uygulamalarındaki SnO₂ nanomateriyallerle ilgili olarak zayıf gaz algılama tepkisi, çok yüksek çalışma sıcaklığı, düşük seçicilik gibi bazı önemli sınırlamaların etkileri, altın (Au), gümüş (Ag), platin (Pt) ve paladyum (Pd) gibi metallerin katkılanmasıyla minimize edilebilir. Bu soy metaller, SnO₂ nanomateriyallerin elektronik hallerini değiştirir, kristal fazları ve yüzey kusurlarını yeniden tasarlar böylece düşük sıcaklıklarda bile gaz tepkisi, seçicilik ve yanıt-geri kazanım sürelerini iyileştirmek için aktivatör olarak hareket ederler(Zhou vd., 2018).

2.5.1. Kalay oksit nanoparçacıklarının kullanım alanları

2.5.1.1. Gaz sensörleri

Günümüzde yaygın sanayileşme, çevre üzerindeki olumsuz etkilerin yanı sıra insan sağlığına ciddi tehdit oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yakılmasından dolayı atmosfere

salınan gazlar, rafineriler, endüstriyel ve laboratuvar gibi kaynaklardan gelen hidrojen klorid(HCl), hidrojen sülfid(H₂S), amonyak(NH₃), karbon monoksit(CO), karbondioksit (CO₂), azot oksitler(NO_x), uçucu organik bileşikler(VOC'ler) gibi hava kirleticiler eşik sınır değerlerini ve önceden belirlenmiş limitleri aşmıştır. Bu toksik ve zararlı gazlara karşı insan sağlığına yönelik önlemler alınmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Ucuz, hızlı, kolay uygulanabilir, taşınabilir, yüksek hassasiyete sahip analitik araçların kullanımı ile uçucu organik bileşiklerin izlenmesi ve tespiti en uygun yöntemdir (Zhou vd., 2018; Kaushik vd., 2015).

Günlük hayatta sensörler pek çok alanda kullanılmaktadır. Örneğin Alkollü sensörler, sarhoş sürüşün neden olduğu trafik kazalarını azaltmak amacıyla sürücülerin durumunu tespit etmek için kullanılırken tıp alanında bir hastanın solunum sistemini izlemek için CO₂ ve O₂ sensörleri kullanılmaktadır. Sensörler için farklı şekillerde sınıflandırma yapılabilir. Reseptörün çalışma ilkesine göre yapılan sınıflandırma aşağıdaki gibidir(Çakır, 2014; Feng vd., 2014).

- Fiziksel sensörler
- Kimyasal sensörler
- Biyokimyasal sensörler

Fiziksel sensörlerde reseptörde kimyasal tepkime gerçekleşmez sinyal, kütle, absorbans, kırıcılık indisi, sıcaklık veya iletkenlik değişiminin bir sonucudur. Kimyasal sensörler reseptör ve transduser olmak üzere iki ana parçadan oluşurlar. Reseptörler, kimyasal bilgiyi enerjinin transduser tarafından algılanabilecek yapıya dönüştürür. Transduser ise enerjiyi elektriksel, analitik bir sinyale dönüştürür. Kimyasal sensörler, analit molekülleri ile reseptör arasında meydana gelen kimyasal tepkimeye dayanırlar. Fakat her zaman bir sensörü kimyasal ya da fiziksel olarak ayırtmak mümkün değildir. Buna en iyi örnek gaz sensörleridir. Bu tip sensörlerde oluşan sinyal kimyasal özellik taşıyan gaz tutunumunun (chemisorption) bir ürünüdür.

Gaz sensörleri dönüştürücünün tepkisini bir gaza maruz kaldığında ölçülebilir bir sinyale dönüştüren analitik cihazlardır. Zararlı ve çok tehlikeli birçok gaz için güvenlik kontrol sistemlerinde önemli bileşenlerdir. Gaz sensörleri genel olarak sanayi ve sivil kuruluşlarda toksik ve yanıcı gaz kaçağının izlenmesi, ev, işyeri, otomobil vb. yerlerin

havalandırma tesisatları, alkol kontrolleri, elektriksel işlemler, mikrodalga fırınlarda otomatik pişirme kontrolleri, otomobillerde yanma veriminin ve egzoz gazlarının kontrolü, hastalıkların bulunması ve tedavisi gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. (Feng vd., 2014; Graunke vd., 2016; Kaushik vd., 2015). Literatürde duyarlılık, tepki süresi, iyileşme süresi, optimum çalışma sıcaklığı ve tespit limiti bir sensörün ana performans parametreleri olarak rapor edilmiştir. Gaz sensörünün performansını karakterize etmek için kullanılan bu önemli parametreler ve tanımları aşağıda verilmiştir (Arafat vd., 2012).

Duyarlılık: Analit konsantrasyon birimi başına ölçülen sinyalin, yani bir kalibrasyon grafiğinin eğimidir.

Seçicilik: Bir sensörün seçici bir şekilde bir analit grubuna mı yoksa özellikle tek bir analite mi cevap verebileceğini belirleyen özellikleri ifade eder.

Algılama limiti: Belirli koşullar altında, özellikle belirli bir sıcaklıkta, sensör tarafından tespit edilebilecek en düşük analit konsantrasyonudur.

Kararlılık: Bir sensörün belirli bir süre için tekrarlanabilir sonuçlar sağlama kabiliyetidir. Bu terim hassasiyeti, seçiciliği, yanıtı ve iyileşme süresinin korunmasını içerir.

Dinamik aralık: Algılama sınırı ile en yüksek sınırlayıcı konsantrasyon arasındaki analit konsantrasyon aralığıdır.

Doğrusallık: Deneysel olarak belirlenmiş bir kalibrasyon grafiğinin ideal bir düz çizgiden göreceli sapmasıdır.

Çözünürlük: Sensör tarafından ayırt edilebilecek en düşük konsantrasyon farkının ölçüsüdür.

Tepki süresi: Sensörün sıfırdan belirli bir konsantrasyon değerine kadar bir adım konsantrasyon değişimine yanıt vermesi için gereken süredir.

Geri kazanma süresi: Belirli bir değerden sıfıra konsantrasyon değişikliği yapıldıktan sonra sensör sinyalinin başlangıç değerine dönmesi için geçen süredir.

Çalışma sıcaklığı: Maksimum hassasiyete karşılık gelen sıcaklıktır.

Ömür: Sensörün sürekli çalışacağı süredir (Bochenkov vd., 2010; Donarell ve Ottaviano, 2018).

Yüksek duyarlılık, düşük algılama limiti, seçicilik ve stabilite, dinamik algılama aralığı, iyi bir doğruluk ve tepki süresi ile uzun bir ömür ideal bir sensör için istenilen en iyi şartları sunar. Fakat bu özelliklerin tümünün tek bir sensörde aynı anda bulunması pek mümkün olmamakta ve uygulama alanında da tüm bu özelliklerin mükemmel olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Genellikle uygulama alanlarına göre önemli olan özellikler seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyesinde bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olması beklenir. Çevresel uygulamalarda kullanılan gaz sensörleri, analit konsantrasyonlarının değişimine göre daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalar mertebesinde bir tepki süresi kabul edilebilir görülürken, deteksiyon limitinin düşük olması arzu edilir (Bochenkov vd., 2010).

Yarıiletken esaslı metal oksit gaz sensörlerinin ticari olarak üretimi ilk kez 1960'larda Japonya'da Taguchi tarafından Figaro şirketi adı altında ev gaz alarmları olarak yapılmıştır. Bu tip sensörler oksidin elektrik direncinde bir değişikliğe yol açan yüzey üzerinde gaz adsorpsiyonu sayesinde çalışır. Tel ile ısıtılan ve bir metal oksit yarı iletken film ile kaplanmış seramik bir substrattan (yuvarlak veya düz) oluşur. Metal oksit kaplama, oksitleyici bileşiklere cevap veren n-tipinde kalay oksit, çinko oksit, titanyum dioksit, demir (III) oksit veya p-tipindeki kobalt oksit ya da nikel oksit ile gerçekleştirilir (Arafat vd., 2012; Cosio vd., 2012).

Yarı iletken metal oksitler, kolay üretim yöntemleri, düşük maliyet, birçok hedef gaza karşı yüksek hassasiyet gibi birçok avantaja sahip olması nedeniyle zehirli gazların tespiti ve yanıcı gaz algılama uygulamalarında kullanılırlar. Gaz algılama mekanizması yarıiletken malzeme üzerine serbest elektronların gaz molekülleri ile etkileşimi sonucunda olmaktadır. Bu etkileşimler yarıiletken malzemenin elektriksel olarak değişikliğe uğramasına sebep olur. O₃ veya NO₂ gibi gazlarla etkileşim

sonucunda n-tipi yarıiletken oksit gaz sensörlerinde oksidin direncinde artış olurken, CH₄, OH, CO gibi gazlarla etkileşimi sonucunda direncinde azalma gerçekleşir. Buna benzer ancak tam tersi bir durum p-tipi yarı iletkenler için geçerlidir. Çizelge 2.2’de yarıiletkenlerin direnç değişimleri verilmiştir (Barin, 2016).

Çizelge 2.2 n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerin İndirgeyici gazlara ve oksitleyici gazlara karşı algılama davranışları (Gao vd. 2018)

Yarı iletken tipi	n-tipi yarı iletken (ZnO, SnO ₂ vb.)	p-tipi yarı iletken (W ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ , vb.)
İndirgeyici Gazlar	Direnç azalır	Direnç artar
Oksitleyici gazlar	Direnç artar	Direnç azalır
Baskın yük taşıyıcı	Elektronlar	Delikler

Tipik olarak, oksitleyici gazlar SnO₂ algılama malzemesinin yüzeyinde havada emilir. Adsorbe edilen oksijen türü, SnO₂ filminin içinden elektronları yakalayabilir. Bu oksijen türlerinde sıkışmış olan negatif yük sensörler tükenme katmanına ve dolayısıyla iletkenliğin azalmasına neden olur. Sensör, indirgeyici gazlara maruz kaldığında, oksijen adsorbant tarafından tutulan elektronlar SnO₂ filmine geri dönerek potansiyel bariyer yüksekliğinde bir azalmaya ve dolayısıyla iletkenlikte bir artışa yol açar. Çalışma sıcaklığına bağlı olarak yüzeyde moleküler (O₂⁻) ve atomik (O⁻, O₂⁻) iyonları içeren farklı oksijen türleri vardır. Genel olarak, 150 ° C'nin altında moleküler form hakimdir, bu sıcaklığın üzerinde ise atomik türler bulunur (Sun vd., 2012).

Yarı iletken gaz sensörlerinin gaz algılama performansını arttırmak için birçok yöntem uygulanmış ve sensörlerin algılama performansları nanoparçacığın morfolojisi ve nanoyapıdan önemli ölçüde etkilendiği tespit edilmiştir. Gaz sensöründe nanopartiküller, nanoteller, nanoçubuklar, nanoküpler ve nanoküreler olmak üzere birçok yarı iletken oksit morfolojisi kullanılmıştır (Wang vd., 2016; Arafat vd., 2012).

2.5.1.2. Lityum iyon piller

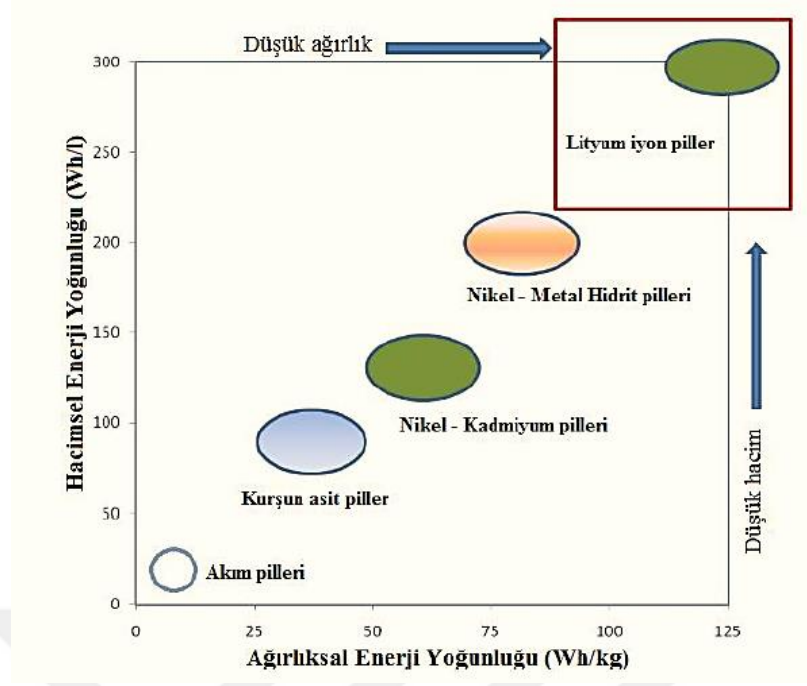
Elektrokimyasal enerjinin depolanması kavramı, 1800 yılında Alessandro Volta tarafından volta pilinin keşfedilmesinden bu yana bilinmektedir. (Zhang, 2015; North, 2015). Piller en genel tanımıyla iyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal hücrelerdir. Birincil ve ikincil piller olmak üzere

iki sınıfa ayrılmaktadır. Birincil piller, belli bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen, ekonomik ve ekolojik açıdan yetersiz oluşu ikincil pil kullanımını ihtiyacını doğurmuştur. Günümüzde kullanılan şarj olabilen piller aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir (Akın, 2015; Nordh, 2015).

- Kurşun-asit
- Nikel-kadmiyum
- Nikel-metal hidrür
- Lityum-İyon
- Li-polimer
- Çinko-Hava

Tersinir elektrokimyasal tepkimeleri sayesinde elektrik enerjisini kimyasal enerjiye çeviren ikincil piller yüksek çevrim potansiyeli ve tekrar kullanılabilirlik özellikleri ile enerji depolama uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır(Akın, 2015; Nordh, 2015). Lityum iyon pillerin diğer ticari ikincil pillerle karşılaştırıldığında olağanüstü bir başlangıç voltajı, uzun bir ömür ve yüksek bir enerji yoğunluğu gibi birçok avantajı vardır.

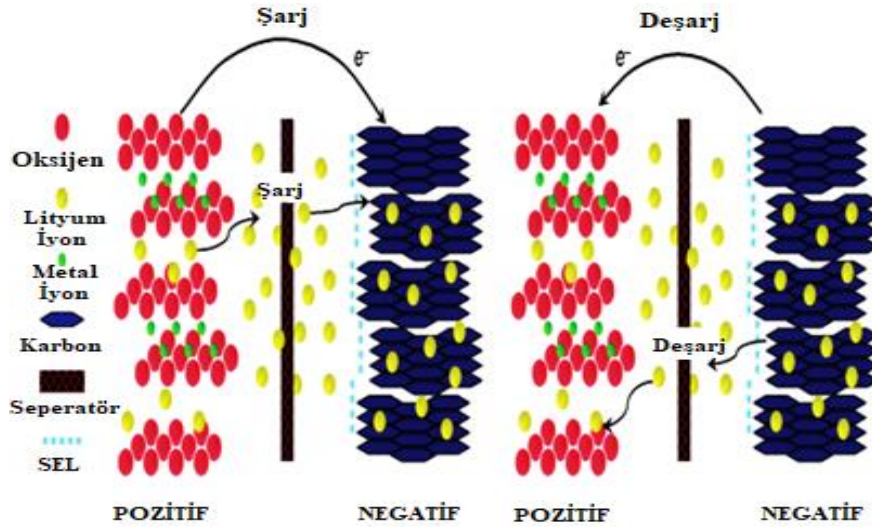
Şekil 2.9 bazı ikincil batarya sistemlerinin hacim ve ağırlık bazında enerji yoğunluklarının karşılaştırılmasını grafiksel olarak göstermektedir(Wang, 2018). Lityum metali, $0,53 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığı, $6,941 \text{ g/mol}$ atom ağırlığı olan en hafif ve elektronegatifliği en düşük alkali metaldir. Lityum yüksek elektrokimyasal potansiyeli ile en yüksek enerji-ağırlık oranına sahiptir (Akın, 2015). Bu nedenle yüksek enerji yoğunluklu piller üzerine yapılan çalışmalarda araştırılmaya başlanmıştır. Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun kullanım ömrü nedeniyle, taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar ve mobil cihazlarda kullanılan elektrokimyasal enerji depolama cihazlarıdır. İlk lityum pil ise 1958'de yaptığı doktora tezinde Harris tarafından önerilmiştir (Zhang, 2015; Ming vd., 2018).



Şekil 2.9 Farklı batarya türlerinin hacimsel ve ağırlıksal enerji yoğunlukları

Bir Li-iyon hücre temel olarak anot, katot ve elektrolit olarak üç ana bileşenden oluşur. Değişen anot ve katot katmanları, gözenekli bir film (ayırıcı) ile ayrılır. Organik bir çözücü ve çözünmüş lityum tuzundan oluşan elektrolit, lityum iyon taşınması için ortam sağlar. Lityum-iyon hücre ayırıcıları genellikle gözenekli polietilen, polipropilen veya kompozit polietilen / polipropilen filmlerdir. Ayırıcının işlevi ise anot ve katot arasında doğrudan teması önlemektir. Ayırıcıdaki gözenekler, lityum iyonlarının yüklenme ve boşalma sırasında difüzyonla aktarılmasına izin verirler (Mikolajczak vd, 2011).

Bir şarj döngüsü boyunca, Lityum iyonları katottan anotlara elektrolit yoluyla taşınırlar deşarj sırasında Li iyon akışı tam tersine döner. Li-iyon anotları şarjdan deşarja kadar değişir, anot şarj sırasındaki pozitif elektrotken deşarj sırasındaki negatif elektrotur. Şekil 2.10'da lityum iyon pillerin şarj-deşarj mekanizması verilmiştir (Url-1; Güler, 2017). Son yıllarda toplumsal ve teknolojik gelişmeler, geleneksel lityum iyon pillere kıyasla daha yüksek şarj kapasitesi ve daha uzun ömür gibi gelişmiş elektrokimyasal performansa sahip pillere olan ihtiyacı arttırmıştır (Url-1). Günümüzde enerji yoğunluğunu ve güç yoğunluğunu arttırmak ve maliyetleri düşürmek için katot malzemeleri oldukça önemlidir. Katot materyallerinin Li-iyon pillerin çalışma voltajı, kapasitesi ve hız kapasitesi üzerinde önemli rolü bulunur (Zhang, 2015).



Şekil 2.10 Lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması (Url-1).

Geleneksel lityum-iyon hücrelerinde kullanılan negatif elektrotta olduğu gibi pozitif elektrot materyallerinin de çeşitleri bulunmaktadır. Bu malzemeler iletkenlik arttırıcılar (karbon) ve bağlayıcı ile birleştirilen akım toplayıcıya ince bir tabaka halinde kaplanmış tozlardır. Li-iyon hücrelerde en yaygın katod materyali olarak genellikle “kobalt oksit” olarak adlandırılan katmanlı bir oksit materyali olan kobalt dioksit kullanılır (Mikolajczak, 2011). Anot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan grafit anotları, 1980'lerin sonunda ortaya çıktıklarından bu yana, son derece düşük maliyetleri, yüksek çevrim kararlılıkları, güvenilirliği ve çevre dostu olması nedeniyle ticari Li-iyon pillerin temel anot malzemeleri olarak hala kullanılmaktadır. Geleneksel anot olan grafitin kapasitesinin (372 mAh g^{-1}) yeterince yüksek olmaması üzerine daha yüksek kapasiteye sahip anot malzemeleri elde etmek amacıyla çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu amaçla kalay (1000 mAh g^{-1}) ve silikon (3600 mAh g^{-1}) gibi grafitten daha büyük yük kapasitesine sahip çeşitli yeni aktif maddeler, analiz edilip değerlendirilmiştir. Aşağıda grafit anot için tepkime 1' de ve lityum-kobalt oksit katodu için tepkime 2'de yarı hücre tepkimeleri sunulmuştur. Tepkime 1 ve 2 geri dönüşümlüdür ve şarj çevrimlerinde ileri ve deşarj durumunda geriye doğru ilerler(Zhang, 2015; Mikolajczak, 2011; Url-1).



Kalay, anot materyali olarak oldukça dikkat çekmiştir çünkü grafitten daha büyük bir şarj kapasitesine sahiptir. Fakat yüksek kapasiteli anotlar genellikle kısa bir çevrim ömrü ile sınırlıdır. Kalay anotlarının da karşı karşıya kaldığı ana sınırlama, malzemenin çatlaması ve ufalanmasının bir sonucu olan kısa çevrim ömrüdür. Düşük erime noktasının (273°C) kristalleşmeyi kolaylaştırdığı ve kırılğan bir $Li_{17}Sn_4$ kompleksi oluşturduğu düşünülmektedir(Url-1). Geçiş metal oksitleri, malzemelerin lityum depolama kapasitesinin 600 mAh/ g'ın üzerinde olması nedeniyle en çok tercih edilen anotlardır. Kalay anotlarının çevrim ömrünü artırmak için de oksit kullanımına odaklanılmıştır. SnO_2 'den oluşan anotlar, tipik olarak, metalik kalay anotlarından daha büyük bir kapasite ve çevrim ömrüne hatta grafit anotlarının iki katı kapasiteye sahiptir. SnO_2 'nin Sn' ye elektrokimyasal olarak indirgenmesi, tepkime 3'te gösterildiği gibi Li_2O 'i oluşturur. Kalay partiküllerinin etrafındaki inert Li_2O oluşumu Sn topaklanmasını engeller ve küçük partikül büyüklüğünü korur. Bununla birlikte, SnO_2 'nin Sn'ye indirgenmesi büyük ölçüde tersinmez bir tepkimedir, bu da ilk döngüde SnO_2 atomu başına 4 Li iyonun geri dönüşsüz kaybına neden olur ikinci döngüde ise lityum ile kalayın alaşımlanmasıyla sonuçlanır(Url-1; Wang,2018).



2.5.1.3. Boyaların bozunumu

Evsel ve endüstriyel kaynaklardan gelen kirleticiler su kütlelerine boşaltılmadan önce patojenleri ve organik kimyasalları içermektedir. Bunlar dünyanın her yerinde, insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olan en büyük tehditlerden biri olarak kabul edilmiştir. Bu tür kirletici maddeler yüzey suyunda ve yeraltı suyunda insan ve sucul yaşam için geri dönüşü olmayan tehlikelere neden olurlar. Nanoteknoloji doğrudan çevreye ilaç, kimya ve tekstil endüstrilerinden atılan çevreye ciddi zararlar veren organik toksik atıkların azaltılmasında büyük rol oynar. Bu toksik atıkların üstesinden gelmek için, araştırmacıların çoğu çevreden toksik bileşiklerin uzaklaştırılmasına yardımcı olan nanopartiküllerin çeşitli yöntemlerle sentezine odaklanmıştır.

Fotokatalitik aktivite yüzeyde gerçekleşen fotokatalitik tepkimenin bağıl hızı olarak tanımlanır. Metal oksit bileşikleri genellikle fotokatalitik degradasyon sistemlerinde yarı iletken fotokatalizör olarak kullanılırlar. Yarı iletken metal oksitler kimyasal maddeleri oksitleme özelliğine sahiptir (Saribel, 2017; Kanchi, 2018). Metal oksit nanoparçacıkları çok küçüktür bu sayede zehirli kimyasal yüzeylere kolayca bağlanarak çevre ve insan sağlığı için çeşitli tehlikelere neden olan toksik kimyasal kirleticileri taşıyabilirler (Elango vd., 2016).

2.6 Polifenoller

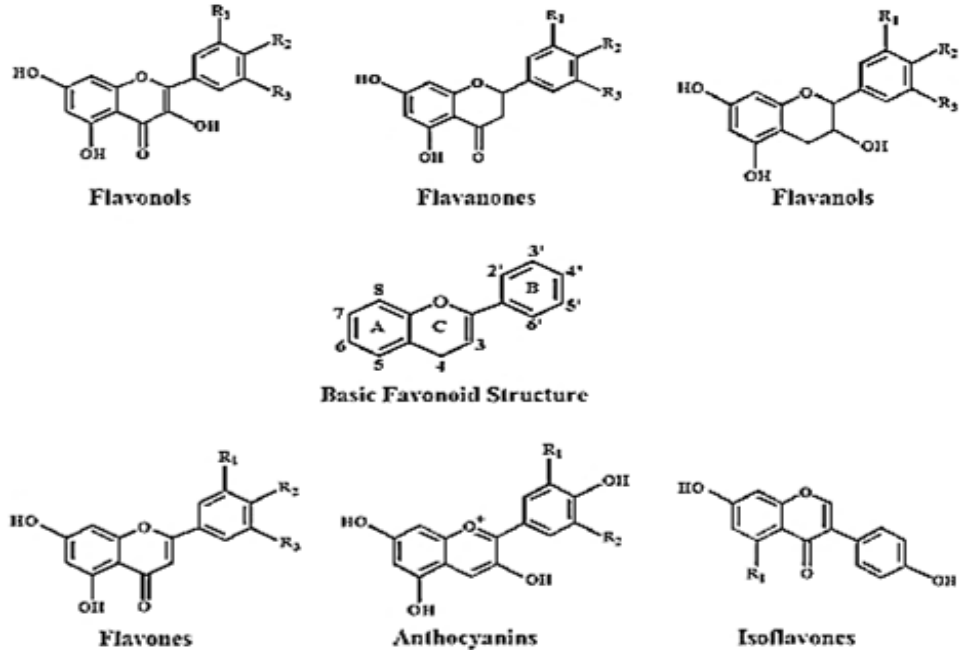
Polifenoller bitkilerde bulunan sekonder bileşiklerdir. Bu fenolik bileşikler, içerdikleri fenol halkalarının sayısının ve bu halkaları birbirine bağlayan yapısal elemanların bir fonksiyonu olarak farklı gruplarda sınıflandırılabilirler. Bunlar fenolik asitler (hidroksibenzoik asitler ve hidroksisinasamik asitler), flavonoidler, stilbenler ve liganlardır. Fenolikler, meyvenin tadına, rengine ve besleyici özelliklerine katkılarından dolayı meyve kalitesinin önemli bir bileşenidir. Fenolik bileşikler, hem yenilebilir hem de yenemeyen bitkilerde yaygın olarak bulunur ve antioksidan aktivite dahil olmak üzere çoklu biyolojik etkilere sahiptir (Gharras, 2009).

2.6.1 Flavonoidler

Flavonoidler fenolik bir benzopirran yapıya sahip moleküllerdir. Flavonoidlerin dahil oldukları heterosiklik yapının bir fonksiyonu olarak flavonoller, flavonlar, izoflavonlar, flavanonlar, antosiyanidinler ve flavanoller olmak üzere altı alt sınıfa ayrılabilirler. Flavonoidler ve fenolik asitler, stilbenler, tanenler ve liganlar gibi diğer bitki fenoliklerinde olduğu gibi özellikle yapraklarda, çiçeklenme dokularında, sap ve kabuk gibi odunsu kısımlarda bulunur. Ayrıca flavonoidler çiçeklerde, meyvelerde ve yapraklarda bulunan bitki renklerini sağlar. Çiçeklerde bulunan bu flavonoidler genellikle antosiyaninlerden daha kısa dalga boylarında ışığı emer ve bu nedenle insan gözüyle görülemez. Bitkilerde 4000'den fazla flavonoid tanımlanmıştır ve günden güne bu liste sürekli büyümektedir. Türkiye'de bulunan bitkilerde, bitki ekstraktlarının toplam fenol içeriği 117.20 ile 1.27 mg gallik asit eşdeğeri arasında değişmektedir (Gharras, 2009; Özeker, 1999).

Flavonoller, gıdalardaki en yaygın flavonoidlerdir ve ana temsilcileri kaempferol ve kersetindir. En bol miktarda bulunan diyet flavonolu olarak kabul edilen quercetin, güçlü bir antioksidandır, çünkü bunlar serbest radikal temizleme aktivitesi için gerekli tüm yapısal özelliklere sahiptir. En zengin kaynaklar soğan, kıvrıkcık lahana, pırasa, brokoli ve yaban mersinidir. Ayrıca kırmızı şarap ve çay, 45 mg'a kadar flavonol içerir.

Flavonlar ise meyve ve sebzelerde flavonollerden çok daha az bulunur. Flavonlar başlıca luteolin ve apigenin glikozitlerinden oluşur. Bugüne kadar tanımlanan yenilebilir flavon kaynakları, maydanoz ve kerevizdir. Darı ve buğday gibi tahıllar, flavonların C-glikozitlerini içerir. İnsan gıdalarında flavanonlar domateslerde ve nane gibi bazı aromatik bitkilerde bulunur ancak sadece narenciye meyvelerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Ana glikonlar (glikozit flavanonların hidrolizinden kaynaklanan şeker olmayan bileşen) greyfurtta narenin, portakalda hesperetin ve limonlarda eriodiktoldür. Narenciye meyvesinin katı kısımları, özellikle albedo olarak bilinen beyaz süngerimsi kısım ve segmentleri ayıran zarlar çok yüksek bir flavanon içeriğine sahip olduğundan, bütün meyve bir bardak portakal suyunun beş katına kadar flavanon içerebilir.



Şekil 2.11 Flavonoid Türleri ve Kimyasal Yapıları

Flavanoller, hem monomer formunda (kateşinler) hem de polimer formunda (proantosiyanidinler) bulunur. Kateşinler birçok meyve türünde bulunurlar ancak 250 mg kg⁻¹ taze ağırlık içeren kayısılar en zengin kaynaktır. Ayrıca kırmızı şarabın içinde de 300 mgL⁻¹'e kadar bulunurlar fakat en zengin kaynakları yeşil çay ve çikolatadır. Kateşin ve epikateşin meyvelerin başlıca flavanolleridir, ancak gallokateşin, epiglo-kateşin ve epigallokateşin gallat bazı baklagil bitkilerinin tohumlarında, üzümde ve daha da önemlisi çaylarda bulunur.

Son yıllardaki çalışmalara bakıldığında, flavanoller elmadaki ana polifenoller olduğu, toplam polifenol içeriğinin % 65-85'ini ise flavanollerin oluşturduğu ifade edilmiştir. Yoğunlaştırılmış tanenler olarak da bilinen proantosiyanidinler, dimerler ve oligomerler arasındaki bağlantılar ile birbirine bağlanan kateşinlerin polimerleridir. Proantosiyanidinler üzümdeki başlıca polifenollerdir, çoğunlukla kabuk ve tohumlara yerleşirler. Tohum proantosiyanidinleri, 1 ila 20 monomer aralığında polimerizasyon derecelerine sahip proantosiyanidinlerdir.

2.6.2 Fenolik asitler

Fenolik asitler gıdalarda bol miktarda bulunur ve benzoik asit türevleri ve sinamik asit türevleri olarak iki sınıfa ayrılır. Hidroksisinamik asitler, hidroksibenzoik asitlerden daha yaygındır ve sterilizasyon veya fermentasyona uğramış işlenmiş gıdalar dışında, serbest formda nadiren bulunur. Bağlanmış formlar, glikosile edilmiş türevler, kinik asit ve tartarik asit esterleridir. Fenolik asit içeriği en yüksek olan meyve türleri yaban mersini, kivi, erik, kiraz ve elma yaklaşık 5-2 g hidroksisinamik asit taze ağırlık içerir (Gharras, 2009 ; Pandey vd., 2009). Hem serbest hem de esterleştirilmiş olan kafeik asit, genellikle en bol bulunan fenolik asittir ve çoğu meyvenin toplam hidroksisinamik asit içeriğinin % 75 ila % 100'ünü temsil eder. Hidroksisinamik asitler meyvenin tüm kısımlarında bulunur, ancak en yüksek konsantrasyonlar olgun meyvenin dış kısımlarında görülür. Konsantrasyonlar genellikle olgunlaşma sırasında azalır, ancak meyvelerin büyüklüğü arttıkça toplam fenolik asit miktarları artar. Ferulik asit ise tahıl hücrelerinin duvarlarında en bol bulunan ana polifenoldür. Buğday tanesinin ferulik asit içeriği, toplam polifenollerin %90'ını oluştururken 0,8–2 g kg⁻¹ kuru ağırlığa karşılık gelmektedir (Gharras, 2009).

2.6.3 Lignanlar

Lignanlar iki sinnamik asit kalıntısının dimerleştirilmesiyle oluşan 2,3-dibenzilbütan yapısını içeren difenolik bileşiklerdir. Tahıllar, meyveler ve bazı sebzeler de lignanların izlerini taşır, ancak keten tohumu içindeki konsantrasyonlar, bu diğer besin kaynaklarındaki konsantrasyonların yaklaşık 1000 katı kadar yüksektir. Yağlı tohumlardan keten tohumu en zengin kaynak iken baklagillerden mercimek, sebzelerden sarımsak, kuşkonmaz, havuç ve meyvelerden armut, kuru erik az bulunduğu kaynaklardandır (Gharras, 2009; İşleroğlu vd., 2005).

2.7. Yeşil Sentez

Nanopartiküller, aşağıdan yukarıya veya , yukarıdan aşağıya kimyasal ve biyolojik yöntemler veya fiziksel stratejiler olarak adlandırılan çok çeşitli teknikler kullanılarak üretilirler (Iqbal vd., 2017). Yeşil sentez doğanın sırlarını ve doğal ürünlerini kullanmanın ve bunları nanoparçacıkların sentezinde uygulamanın bir yoludur. Zehirli ve maliyetli kimyasal ve fiziksel yaklaşımların yerine geçen yeşil sentez yaklaşımı çok güvenilir, toksik olmayan, yüksek sıcaklıkların ve pahalı ekipmanların kullanımını ortadan kaldıran, temiz, biyoyumlu ve en önemlisi de çevre dostu bir yöntemdir (Kumar vd., 2018).

Çizelge 2.3 Yeşil Sentezlenmiş Bazı Metal Oksit Nanopartikülleri (Vanı vd., 2017; Iravani, 2011)

Metal Oksit	Bitki Özütü	Boyut (nm)	Morfoloji
Seryum Oksit	Gloriosa superba L.	24	Küresel
Kobalt Oksit	Calotropis gigantea	60	Küresel
Titanyum	Caricaya papaya	33	Nano
Oksit	Aeromonas hydrophila	45	plakalar
Titanyum	Cinnamomum tamala	8.9	Küresel
Oksit	Hibiscus flower	7	Küresel
Bakır Oksit	Acalypha indica	26±4	Küresel
Bakır Oksit	Andean blackberry	43.3	-

Bu yöntemle metal nanopartiküllerin üretiminde kullanılan pahalı kimyasalların yerini bitki özleri alır. Kök, yaprak, lateks, tohum gibi bitki kısımları, metal bazlı nanoparçacık sentezi için yaygın olarak kullanılır. Bitki özleri, öncelikle metalik iyonlarının azaltılmasında ve daha sonra stabilize edilmesinde önemli bir role sahip olan biyoaktif polifenoller, alkaloidler, proteinler, şekerler, fenolik asitler, terpenoidler vb. yapıları içeriğinde bulundurlar. Çeşitli bitki türleri kullanılarak metal oksit nanoparçacıklarının üretimi farklı boyut ve şekillerde gerçekleştirilebilir (Haritha vd., 2016).

2.7.1 Isırgan otu

Urtica cinsi, başlıca Angiospermiler (çiçekli bitkiler) grubundaki Urticaceae familyasına aittir. *Urtica* cinsinin 46 çiçekli bitki türü vardır. Isırgan otu bu cinsin en göze çarpan üyesidir. Isırgan otu şifalı bitki olmasının yanında içeriğinde bulundurduğu fitokimyasal bileşenler nedeniyle yaygın şekilde kullanıma sahiptir. Köklerin ve yaprakların özleri, dünyanın pek çok bölgesinde geleneksel tıpta yaygın olarak kullanıldığı için tıbbi açıdan oldukça önemlidir (Cvitanovic, 2015)



Şekil 2.12 Isırgan otu bitkisi

Isırgan otu önemli sayıda biyolojik olarak aktif bileşikler içerir. Örneğin, yapraklar terpenoidler, karotenoidler ve yağ asitlerinin yanı sıra çeşitli esansiyel amino asitler, klorofil, vitaminler, tanenler, karbonhidratlar, steroller, polisakkaritler, izolektinler ve mineraller bakımından zengin kaynaklardır. Isırganın yaprak kısımlarından elde edilen ekstraktlar zengin polifenol kaynakları iken köklerde oleanol asit, steroller ve steril glikozitler bulunur. Bu özellikler, ısırgan otlarını fonksiyonel gıdalar, diyet takviyeleri ve farmakolojik formülasyonlar dahil olmak üzere bir dizi uygulama için uygun kılar. Ayrıca *Urtica dioica*, topraktaki ağır metal içeriğini azaltabilmesinin yanında, tekstil ve enerji sektörleri için yeni yüksek kaliteli tarımsal hammaddeleri üretmek için

kullanılabilmektedir. “Isırgan” kelimesinin “iğne” anlamına gelen “noedl” kelimesinden kaynaklandığı söylenirken, Latince adı “urtica” “yakmak” anlamına gelir. Tırtıklı, tüylü yapraklar ve acı hissi genellikle bitkinin en bilinen özellikleridir. Gövde ve yapraklar üzerindeki bu küçük kılların acı etkileri, cilde sürüldüğünde yanma hissi ve geçici döküntü şeklinde gözlenir. Çıplak gözle neredeyse görünemeyecek kadar küçük olan tüyler, “trikom” olarak adlandırılır. Yapraklarda sap ve köklerden daha fazla miktarda protein bulunur. Yapraklardaki proteinlerin içeriği, numunenin kaynağına bağlı olarak 16.08 ± 38 – 26.89 ± 39 arasında değişebilirken gövde ve köklerde en yüksek protein içeriği sırasıyla 14.54 ± 27 ve 189 ± 11 dir. Isırgan otunun bileşimi hakkında yapılan çalışmalarda, bitkilerin önemli sayıda biyolojik olarak aktif bileşik içerdiği bulunmuştur. Yaprakları p-karoten, neoxanthin, violaxanthin, lutein ve likopen, özellikle palmitik asit olmak üzere yağ asitleri, terpenoidler, karotenoidler içerir.

Çizelge 2.4 Isırgan otu bitkisinin kimyasal bileşimi

Parametre	İçerik
Nem(%)	7.04 ± 77
Ham Protein(%)	33.77 ± 35
Ham Lif(%)	9.08 ± 14
Doymuş Yağ(%)	3.55 ± 06
Toplam Kül(%)	$16.21 \pm 0,54$
Karbonhidrat(%)	37.39 ± 72
Kalsiyum (mg/ 100g)	168.77 ± 1.47
Demir(mg/ 100g)	227.89 ± 21
Tanenler(%)	93 ± 01
Polifenoller (mg GAE/g)	128.75 ± 21
Karotenoidler (μ g/g)	3496 ± 56
Kalori Değeri (kcal/100g)	307.24 ± 3

Farklı polifenolik bileşikler esansiyel amino asitler, klorofil, vitaminler, tanenler, karbonhidratlar, steroller, polisakaritler, izolektinler ve mineraller barındırmaktadır. Bunların arasında en önemlisi demirdir. *Urtica* Yaprakları iklim ve çevre koşullarına bağlı olarak yaklaşık 4,8 mg/g klorofil içerir. İlginç bir şekilde, gölgeli yerlerden toplanan bitkilerde genellikle daha fazla klorofil ve karotenoid bulunur. Büyüyen

yapraklarda klorofil konsantrasyonu artar ve bitki yaşlanması sırasında düşer. Taze yapraklar yüksek konsantrasyonlarda A, C, D, E, F, K ve P vitaminlerinin yanı sıra B vitaminleri de içerir. Yaprakların ayrıca özellikle selenyum, çinko, demir ve magnezyumdan büyük miktarda metal içerdiği bilinmektedir. Rafajlovska ve diğerleri yaptıkları bir çalışmada Isırgan otunun yapraklarının, gövdelerinin ve köklerinin magnezyumdan daha fazla miktarda kalsiyum içerdiğini belirtmişlerdir. Kuru kütle ile ilgili olarak ifade edilen kalsiyum içeriği, yapraklarda % 2.63-09, saplarda % 76-1.42, köklerde % 61-92 arasında değişmiştir. Isırgan otlarının bireysel polifenollerde diğer vahşi bitkilerden daha zengin olduğu gösterilmiştir (Rafajlovska vd., 2013).

Ghaima ve arkadaşları, ısırgan otu yapraklarında acı veren fenolik bileşiklerin içeriğinin karahindiba yapraklarından önemli ölçüde daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Isırgan otunun yapraklarında acı veren baskın fenolik bileşiğin rutin olduğu tespit etmişlerdir (Ghamia vd., 2013). Köklerin niceleyici ve kalitatif bileşimi ise bitkilerin hava kısımlarından farklıdır. Kök özütlerindeki fenollerin çoğunluğunun içeriği önemli ölçüde düşüktür ve tek belirgin bileşik sekoizolariciresinol'dür. Bu nedenle, ısırgan köklerinin biyoaktif bileşikler açısından en fakir kısım olduğu düşünülmektedir. Taze ısırgan otu yaprakları az miktarda sterol ve daha yüksek konsantrasyonlarda flavonol glikozit içerir. Bitkinin yaprakları ayrıca başlıca β -karoten, violaxanthin, ksantofil, zeaksantin, luteoksantin ve lutein epoksit başta olmak üzere karotenoidleri de içerir.(Kregiel, 2018).

2.7.2 Siyah çay

Dünyada sudan sonra en çok tüketilen içecek olan çayın anavatanı Hindistan olarak bilinir. Familyası Theacea veya Camellia cinsi Thea ve türü sinensis'dir. Çayın temelde dört farklı çeşiti vardır. Bunlar Beyaz, yeşil, oolong ve siyah çaydır (Butt vd., 2014). E ve C vitaminleri, karotenoidler ve fenolik maddeler gibi antioksidan fonksiyonları ile ön plana çıkan maddelerdir. Çay bitkisindeki polifenoller gallik asit ve kateşinin türevleri halinde bulunurlar. Çaydaki polifenollerin yaklaşık 3/4'ünü flavanoller, flavanollerin de % 60-70'ini (-)-epi gallokateşin-3-gallat oluşturur (Tosun, 2005).



Şekil 2.13 Siyah Çay

Siyah çay Dünyadaki toplam çay üretiminin yaklaşık % 72'sini oluşturan fenolik maddelerce zengin içeceklerden birisidir ve antioksidan aktivitesi esas olarak içerdiği fenolik maddelerden kaynaklanmaktadır. Çay kateşinleri yanında oksidasyon ile oluşan teaflavin monogallat gibi sekonder fenolik maddeler de antioksidan özelliğe sahiptirler. Siyah çay üretimi sırasında oksidasyonla oluşan bu maddeler polimerizasyon nedeniyle monomerik kateşinlerden daha çok fenolik hidroksiller içerirler ve önemli ölçüde hidroksil radikalini yok etme yeteneğine sahiptirler (Tosun, 2005; Yang vd., 2011).

Çizelge 2.5 Siyah Çayın flavonoid içeriği (Maat vd., 2000)

Flavonoid Türleri	Siyah Çay(mg/g)
Total kateşin	80
Kateşin	2.6
Gallokateşin	2.4
Gallokateşingallat	0
Epikateşin	21.2
Epikateşingallat	28
Epigallokateşin	8.3
Epigallokateşingallat	24.7
Flavonoller	17.4
Teaflavin	11.4

2.7.3 Maydanoz

Maydanoz bitkisi Latince’de ‘*Petroselinum crispum*’ olarak bilinen birçok antioksidan özelliği içeriği bakımından luteolin, flavonoid, kumarinler, tokoferol, miristisin, uçucu yağlar ve fenolik bileşikler, karotenoidler, A, B ve C vitamini, demir, çinko, kalsiyum gibi minerallerin yanında yapraklarında fosfor bulunduran fenolik bileşiklerce zengin bir bitkidir. *Petroselinum crispum* bitkisi kanser, yaşlanma, ateroskleroz, iskemik hasar, ağrı ve sinir bozucu hastalıklar ile ilişkili oksidatif hasarı azaltan başlıca bileşenlerdir. Ayrıca yaprakları linolenik ve palmitik asit gibi omega-3 yağ asitlerini içerir. Yapılan pek çok bilimsel çalışma yapısında flavonoidleri, karotenoidleri, luteolin, apigenin, askorbik asidi içerdiğini, göstermiştir (Chauhan ve Aishwarya, 2018).

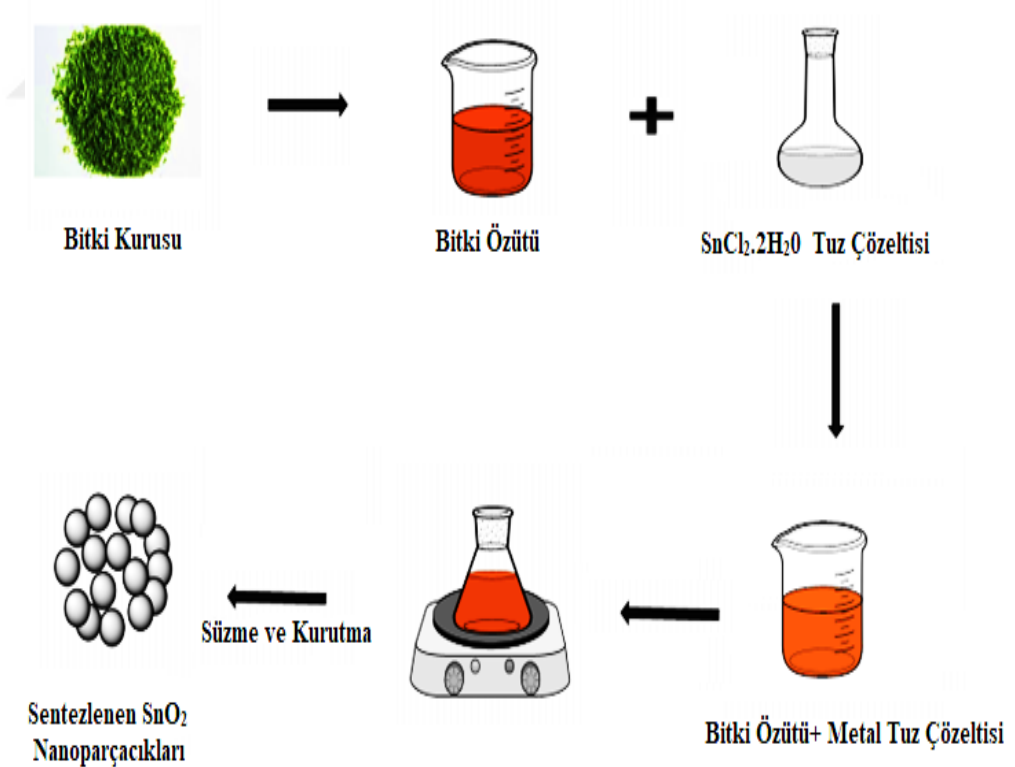


Şekil 2.14 Maydanoz Bitkisi

Maydanoz bitkisi 30-100 cm yüksekliğe kadar büyüyen Apiaceae familyasına ait şifalı bir bitkidir. Avrupa ve batı Asya'ya özgü olmasına rağmen, bitki şimdi tüm dünyada ekilmekte ve tüketilmektedir. Tohumların yanı sıra taze veya kurutulmuş yapraklar ve saplar gıda, ilaç ve kozmetik endüstrisinde kullanılmıştır (Tang vd., 2014).

3. MATERYAL VE METOT

Farklı sektörlerde kullanımı hızla artmaya devam eden metal nanopartiküllerin üretimi ve sonrasında yaratabileceği olası çevresel etkileri de artan merak konusudur. Bunun nedeni nanopartiküllerin üretiminde genellikle çevreye zararlı olabilecek kimyasal ve fiziksel metotların kullanılmasıdır. Genel olarak, nanopartikülleri sentezlemek için kullanılabilir fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere üç yöntem vardır. Yeşil sentezin, kimyasal ve fiziksel yöntemlere göre daha uygun maliyetli, çevre dostu ve kolayca ölçeklendirilebilmesi gibi birçok avantajı vardır. Tohum, kök, gövde, yaprak ve meyvelerin özleri de dahil olmak üzere çeşitli bitki parçalarının özleri, nanoparçacıkların sentezinden sorumlu olan antioksidan bileşiklere sahiptir. Bitkilerin gövdelerinin yüzeylerinde, yapraklarında ve dokularında metal iyonlarını indirgeyebildikleri uzun zaman öncesinden bilinmekle birlikte bitki özütleri kullanarak nanoparçacıkların sentezine imkân veren yeşil sentez metodu ile yapılan çalışmalar nanopartikül üretiminde daha başarılı sonuçlar vermiştir (Makarov, 2014). Yapılan bu çalışmada yeşil sentez yöntemiyle nanoparçacık üretimi yapılmıştır. Kullanılan deneysel sistem ile bütün deney aşamaları Şekil 3.1 ile verilmiştir.



Şekil 3.1 Deney düzeneği ve aşamaları

3.1. Materyaller

Kalay klorür ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Sigma firmasından temin edildiği gibi kullanıldı. Gallik Asit, Sodyum Karbonat (NaCO_3), Folin Reaktifi Merck firmasından alındığı gibi kullanıldı. Siyah çay, maydanoz ve ısırgan otu bitkilerinin kuruları aktardan temin edildiği gibi kullanıldı.

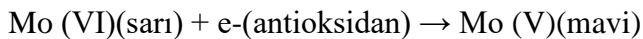
3.2 Metot

3.2.1 Bitkilerin polifenol içeriğinin belirlenmesi

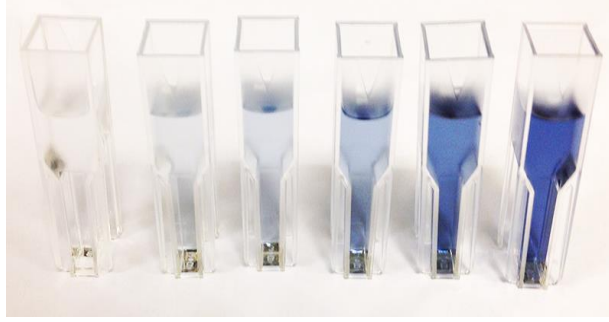
Spektrofotometrik elektron transferine dayanan metotlar bir tepkime karışımında antioksidan ve oksidan olmak üzere iki bileşen içerir. Oksidan antioksidandan bir elektron alır ve bu oksidanda renk değişimine neden olur. Renk değişiminin derecesi, antioksidan derişimiyle orantılıdır. Söz konusu denklem aşağıdaki gibidir;



Folin-Ciocalteu tepkimesi, bir antioksidanın indirgeme kapasitesini ölçen elektron transferine dayalı antioksidan testidir. Bitkilerin toplam polifenol içeriğini belirlemek için kullanılır. Folin-Ciocalteu reaktifi (FCR) kimyasal formülü $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{WO}_3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olan molibdofosfotungstik heteropoliasittir. Varsayılan aktif merkezi Mo(VI) dır. İlgili tepkime aşağıdaki gibidir;



FCR, vitamin C, aromatik aminler, Cu(I) gibi fenolik olmayan pek çok bileşik tarafından indirgenebileceği için, fenolik bileşiklere spesifik değildir. Folin-Ciocalteu (FC) metodu aslında bir örneğin indirgeme kapasitesini ölçer. FCR'nin Ph'ı sodyum karbonat çözeltisiyle ayarlanır. Bunun sebebi FCR ile fenolik bileşiklerin sadece bazik koşullar altında tepkimeye girmesidir. Fenolik bir protonun ayrılması ile FCR'yi indirgeme yeteneğine sahip olan fenolat anyonu oluşur. Mavi renkli kompleks oluşumu 720 nm'de spektrofotometrik olarak ölçülür. Standart olarak genellikle gallik asit kullanılır ve sonuçlar gallik asit eşdeğeri olarak (mg/L) ifade edilir (Kütük, 2019, Büyüktuncel, 2013)



Şekil 3.2 Farklı derişimlerde hazırlanmış gallik asit çözeltileri (Url-2)

Yapılan bu çalışma sırasında siyah çay, ısırgan otu ve maydanoz bitkilerinin toplam fenolik asit miktarı belirlenirken, hazırlanan özütten 1 mL alınarak üzerine 10 mL aşırı doymuş sodyum karbonat çözeltisi, 5 mL FC reaktifi eklenip karıştırıldı. Üzerine 100 mL'ye tamamlayana kadar distile su ilave edildikten sonra, karıştırılan çözelti 1 saat karanlık ortamda bekletildi ve mavi renk çözelti oluşumu gözlemlendi. 720 nm'de UV-VIS spektroskopisinde absorbans ölçümü yapıldı. Isırgan otu, siyah çay ve maydanoz örneklerinin sulu özütlerinde GA miktarının kantitatif ölçümlerini gerçekleştirmek amacıyla GA'in etil alkol ile farklı derişimlerde (1, 10, 20, 100, 250 ve 375 mg/L) çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerin absorbans değerleri 720 nm'de Uv-Visible spektrofotometresinde ölçülerek Gallik Asit-Absorbans grafiği oluşturuldu. Her bir derişime karşılık absorbans verisine dayanarak hazırlanan R^2 değeri 0.9903 olan kalibrasyon doğrusu Şekil 4.1'de gösterilmektedir. FC Yöntemi'ne göre absorbans değeri ölçülen bitki özlerinin polifenol içeriği gallik asit grafiğinden mg/L cinsinden belirlendi.

3.2.2 Bitki özleri kullanılarak kalay oksit nanoparçacıklarının sentezi

3.2.2.1 Isırgan otu özütü ile kalay oksit nanoparçacıklarının sentezi

4 g ısırgan otu kurusu üzerine 110 ml kaynatılmış su ilave edilerek üzeri kapatıldıktan sonra 15 dk demlenmesi sağlandı. Demlenme süresi sonunda ayırma hunisi ve süzgeç kağıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilerek ısırgan otu özütü hazırlandı. Daha sonra 0,1 M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun oda sıcaklığında, 100 ml deiyonize su ile çözeltisi hazırlandı. Çözelti ile ısırgan otu özütü 50ml/50ml hacimsel oranda karıştırılarak dört boyunlu cam balona aktarıldıktan sonra ısıtıcı karıştırıcıya alınarak 100°C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı (Şekil 3.3). Sonrasında 5000 rpm de 5 dk santirifüj edildikten sonra numuneler, özüt kalıntısı kalmayacak şekilde, saf su ile yıkandı. Nihai ürün 60°C de 24 saat kurutuldu ve 500°C de 3 saat kalsine edildi.



Şekil 3.3 SnO₂ Nanoparçacıklarının Sentez Düzeneği

3.2.2.1.1 Isırgan otu özütü ile hazırlanan kalay oksit nanoparçacıklarının (SnO₂-NPLs) özellikleri üzerine hazırlama koşullarının etkisi

3.2.2.1.1.1 Kalsinasyonun etkisi

Çalışmada kalsinasyonun SnO₂-NPLs'nin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Tepkime süresi 3 saat, sıcaklık ise 100 °C'de sabit tutulularak sentezlenen numunelerin kalsinasyon yapılmayan ile 500 °C'de 3 saat kalsine edilen arasında kıyaslama yapılmıştır.

3.2.2.1.1.2 Tepkime süresinin etkisi

Çalışmada tepkime süresinin SnO₂-NPLs'nin özellikleri üzerine etkisi incelendi. Tepkime süreleri 1, 2 ve 3 saat aralığında değiştirilerek en uygun tepkime süresine karar verilerek deneylere bu sürede devam edildi.

3.2.2.1.1.3 Sıcaklığın etkisi

Uygun süreye karar verildikten sonra diğer parametreler sabit tutulup tepkime süresinin SnO₂-NPLs'nin özellikleri üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla tepkime sıcaklığı 25 ve 100°C olarak uygulandı. En uygun tepkime sıcaklığına karar verildi ve deneysel çalışmalara o sıcaklıkta devam edildi.



Şekil 3.4 (a) Isırgan otu özütü, (b) 100°C 1 saat karışma sonrası

3.2.2.2 Siyah çay özütü ile SnO₂-NPLs'nin sentezi

Siyah çay 4 g alınarak üzerine 110 ml kaynatılmış su ilave edilerek üzeri kapatıldıktan sonra 15 dk demlenmesi sağlandı. Demlenme süresi sonunda ayırma hunisi ve süzgeç kağıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilerek siyah çay özütü hazırlandı. Daha sonra 0,1M SnCl₂.2H₂O'nun oda sıcaklığında, 100 ml deiyonize su ile çözeltisi hazırlandı. Çözelti ile bitki özütü 50ml/50ml hacimsel oranda karıştırılarak dört boyunlu cam balona aktarıldıktan sonra ısıtıcı karıştırıcıya alınarak 25°C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı (Şekil 3.3). Sonrasında 5000 rpm de 5 dk sentrifüj edildikten sonra numuneler özüt kalıntısı kalmayacak şekilde saf su ile yıkandı. Nihai ürün 60°C de 24 saat kurutuldu ve 500 °C de 3 saat kalsine edildi.

3.2.2.2.1 Siyah çay özütü ile hazırlanan SnO₂-NPLs özellikleri üzerine hazırlama koşullarının etkisi

3.2.2.1.1 Kalsinasyonun etkisi

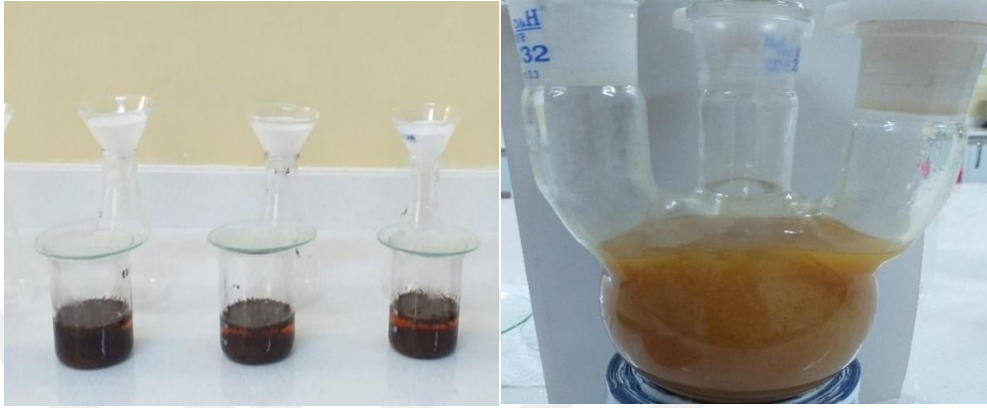
Çalışmada kalsinasyonun SnO₂-NPLs'nin özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Tepkime süresi 3 saat, sıcaklık ise 100 °C'de sabit tutularak sentezlenen numunelerin kalsinasyon yapılmayan ile 500 °C'de 3 saat kalsine edilen arasında kıyaslama yapılmıştır.

3.2.2.2.1.1 Tepkime süresinin etkisi

Çalışmada SnO₂-NPLs'nin özellikleri üzerine tepkime süresinin etkisi incelendi. Tepkime süreleri 1, 2 ve 3saat aralığında değiştirilerek hangi tepkime süresinin uygun olduğuna karar verilerek deneylere bu sürede devam edildi.

3.2.2.2.1.2 Tepkime sıcaklığının etkisi

Uygun tepkime süresine karar verildikten sonra diğer parametreler sabit tutulup tepkime süresinin SnO₂-NPLs'nın özellikleri üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla tepkime sıcaklığı 25⁰ ve 100⁰C olarak alınarak bu sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda en uygun tepkime sıcaklığına karar verildi.



Şekil 3.5 (a)Siyah Çay özütü, (b)100⁰C 1 saat karışma sonrası

3.2.2.3 Maydanoz özütü ile SnO₂-NPLs'nın sentezi

Maydanoz kurusundan 4g alındı. Üzerine 110 ml kaynatılmış su ilave edilerek üzeri kapatıldıktan sonra 15 dk demlenmesi sağlandı. Demlenme süresi sonunda ayırma hunisi ve süzgeç kâğıdı yardımıyla süzme işlemi gerçekleştirilerek bitki özütü elde edildi. Daha sonra 0,1M SnCl₂.2H₂O 'nun oda sıcaklığında, 100 ml deiyonize su ile çözeltisi hazırlandı. Çözelti ile bitki özütü 50ml/50ml hacimsel oranda karıştırılıp dört boyunlu cam balona aktarıldıktan sonra ısıtıcı karıştırıcıya alınarak 100⁰C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldı (Şekil 3.3). Sonrasında 5000 rpm de 5 dk santirifüj edildikten sonra numuneler, özüt kalıntısı kalmayacak şekilde, saf su ile yıkandı. Nihai ürün 60⁰C de 24 saat kurutuldu ve 500 ⁰C de 3 saat kalsine edildi.

3.2.2.3.1 Maydanoz özütü ile sentezlenen özütü ile SnO₂-NPLs'nın özellikleri üzerine hazırlama koşullarının etkisi

3.2.2.3.1.1 Kalsinasyonun etkisi

Çalışmada SnO₂-NPLs'nın özellikleri üzerine kalsinasyonun etkisi incelenmiştir. Tepkime süresi 3 saat, sıcaklık ise 100⁰C'de sabit tutulmuştur. Kalsinasyon yapılmayan numune ile 500 ⁰C'de 3 saat kalsine edilen ürün arasında kıyaslama yapıldı.

3.2.2.3.1.2 Tepkime süresinin etkisi

Çalışmada tepkime süresinin SnO₂-NPLs'nin özellikleri üzerine etkisi incelendi. Tepkime süreleri 1, 2 ve 3 saat aralığında değiştirilerek en uygun tepkime süresi belirlendi. Uygun tepkime süresine karar verildikten sonra bütün deneylerin o sürede devamı gerçekleştirildi.

3.2.2.3.1.3 Sıcaklığın etkisi

Uygun deney süresine karar verildikten sonra diğer parametreler sabit tutulup tepkime sıcaklığının SnO₂-NPLs'nin özellikleri üzerine etkisi incelendi. Bu amaçla tepkime sıcaklığı 25 ve 100°C olarak seçildi. Uygun tepkime sıcaklığına karar verildi.



Şekil 3.6 (a)Maydanoz kurusu özütü, (b)100°C 1 saat karışma sonrası

Burada θ Scherrer sabiti, λ X ışınının dalga boyu, B pikin yarı maksimumdaki tepe genişliği ve Θ Bragg kırınım açısıdır (Vikram, 2014; Gürakar, 2019).

Bu tez kapsamında XRD analizleri Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilim Teknoloji ve Uygulama (BTUAM) Merkezinde, Rigaku Miniflex 600 marka Cu anotlu, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu, $\lambda = 0,154$ nm olan XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.7). Cihazda ölçüm 0.02° adım aralığı artacak şekilde ve $2\theta = 5-80^\circ$ aralığında yapılmıştır. Scherrer formülüyle kristaller arası mesafe (d) hesaplandı.



Şekil 3.8 Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi BTUAM XRD cihazı

3.3.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Bütün numuneler Bruker marka TensorII-Atr Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile, katı fazda $400-4500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında analiz edilmiştir.



Şekil 3.9 CÜTAM FTIR spektroskopisi

3.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Tescan Mira 3 XMU marka SEM cihazı ile 10 kV voltaj ile yüzey görüntüleri elde edilmiştir.



Şekil 3.10 CÜTAM SEM cihazı

3.3.4 UV-VIS spektrofotometresi (UV)

Folin-Ciocalteu yöntemiyle toplam fenolik asit miktarının hesabı için kullanılmıştır. Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde bulunan Shimadzu 1601 marka UV-VIS cihazı kullanılarak yapıldı.



Şekil 3.11 UV-VIS Cihazı

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 Bitkilerin Toplam Polifenol İçeriğinin Belirlenmesi

Farklı derişimlerde standart gallik asit çözeltilerinden hazırlanan örnekler 720 nm de UV-VIS spektroskopisinde analiz edilmiştir. Öncelikle spektrofotometrik olarak kalibrasyon grafiğinin oluşturulması amacıyla 1, 10, 20, 100, 250 ve 375 mg/L derişimlerde gallik asit çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin 720 nm de verdikleri absorpsiyon değerlerinden Şekil 4.1'deki kalibrasyon grafiği hazırlandı. Grafikten ulaşılan denklem [4.1]'e göre polifenol miktarı mg/L olarak hesaplanabilmektedir.

$$y = 0.0049x + 0.0945 \quad [4.1]$$

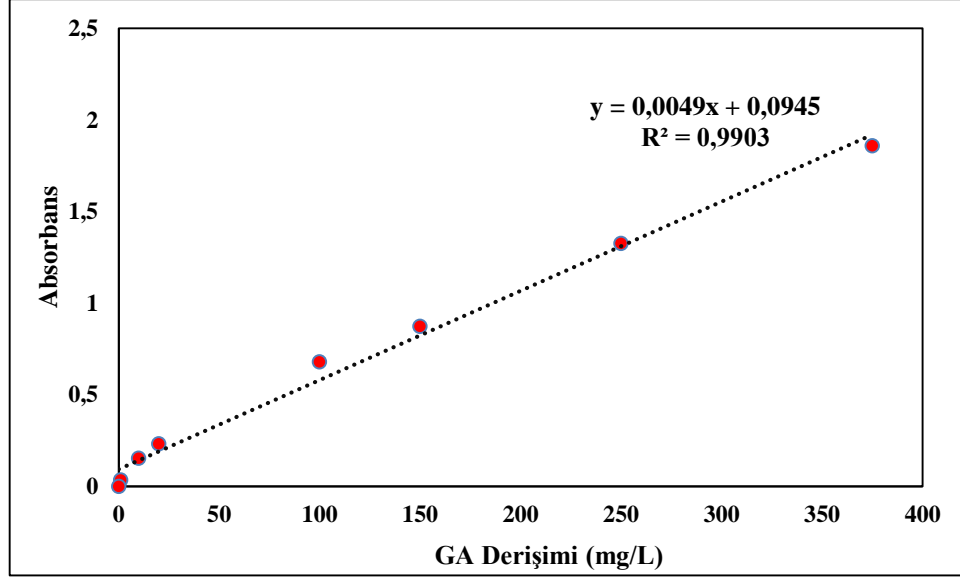
y: absorpsiyon ve x: toplam fenolik asit derişimi

Gallik asit grafiğinde elde edilen denkleme göre, absorpsiyon değerinden faydalanılarak hesaplanan bitki özütlerinin toplam fenolik madde miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu sonuçlardan en yüksek toplam fenolik madde miktarı 68.26mg/L ile ısırgan özütünün olduğu gözlenmektedir. Maydanoz özütünün de toplam fenolik madde miktarı ısırgan özütününkine (66.0 mg/L) çok yakındır. Siyah çay özütünün toplam fenolik miktarı diğerlerinden düşük olsa da bu fark ihmal edilebilecek kadar azdır.

Bu üç farklı bitki özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs örnekleri, toplam fenolik madde miktarları ile birlikte aşağıda çizelgede verildiği şekliyle kodlanmıştır.

Çizelge 4.1 Isırgan otu, siyah çay ve maydanoz özütleri ile sentezlenen SnO₂-NPs örneklerinin kodlanması

Bitki özütü	Toplam fenolik madde içeriği (mg/L)	Sentezlenen SnO ₂ -NPs kodu
Isırgan otu özütü	68.26mg/L	SnO ₂ -NPs(I)
Maydanoz özütü	66.02 mg/L	SnO ₂ -NPs(M)
Siyah çay özütü	61.53 mg/L	SnO ₂ -NPs(S)



Şekil 4.1 Gallik Asit Absorbans Grafiği

4.2 Isırgan Otu Özütü Kullanarak Hazırlanan SnO₂-NPs(I) Üzerine Hazırlama Koşullarının Etkisi

Jyoti vd (2016), yaptıkları bir çalışmada AgNPs'leri üretmek amacıyla 20 g ısırgan otunun ince kesilmiş yapraklarını saf su ile yıkamışlar ve bu yıkanan yaprakları 100 ml saf suda 15 dakika kaynatarak özütünü elde etmişlerdir. Soğutulan özütü filtre kâğıdında süzdükten sonra 4 °C'de saklayarak indirgeyici ajan olarak kullanmışlardır. Ag⁺ iyonlarını indirgemek amacıyla AgNO₃ çözeltisi içerisine U. Dioica özütünü 40 °C'de 60 dakika bekletmelerinin sonucunda 25nm boyutundaki AgNPs'lerini elde ettiklerini ispatlamışlardır (Jyoti, 2016).

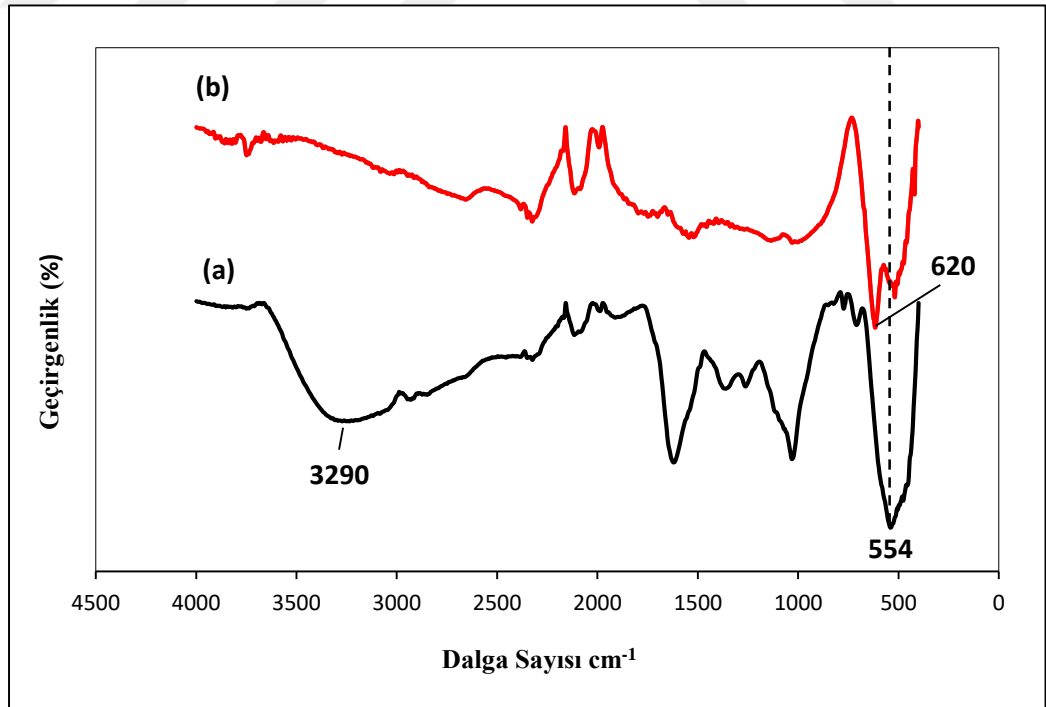
Literatürde henüz ısırgan otu özütü kullanılarak SnO₂-NPs(I) sentezlenmesine dair bir çalışma bulunmamaktadır.

Yapılan bu çalışmada ısırgan otu özütü kullanılarak, yeşil sentez yöntemi ile 100 °C sıcaklık ve 3 saat deney süresinde sentezlenen, kalsinasyon edilmeyen ve kalsinasyon edilen, SnO₂-NPs (I) örneklerinin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelenerek sonuçlar aşağıda verildi.

4.2.1 Kalsinasyonun etkisi

4.2.1.1 FTIR

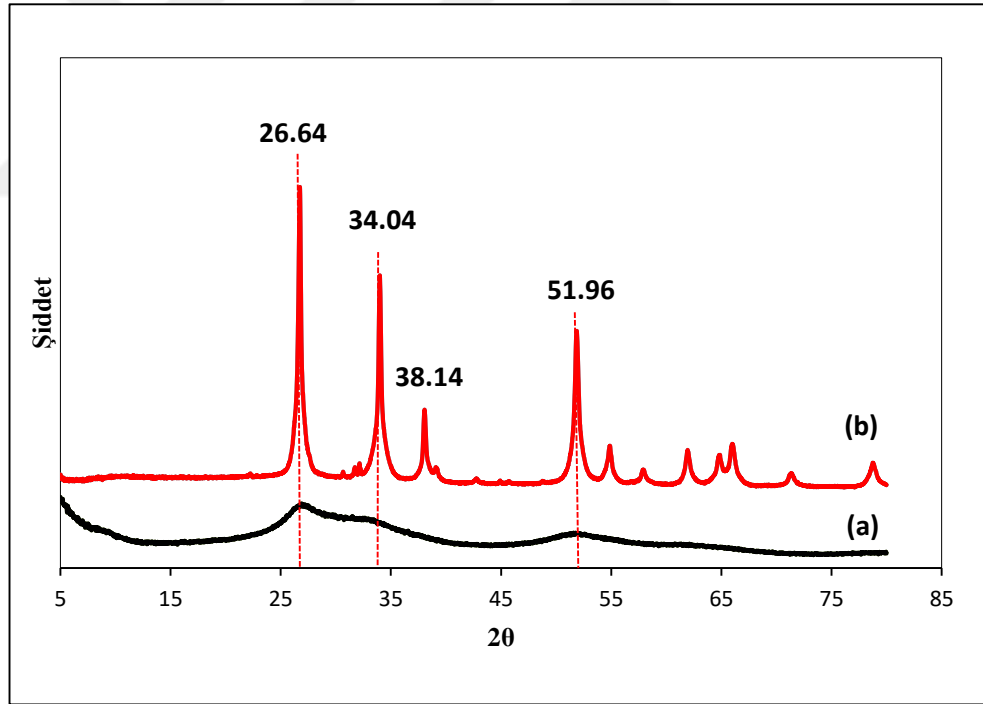
Isırgan otu özütü ile hazırlanan SnO₂-NPs(I) örneklerinin kalsinasyon edilmeden ve 500 °C'de (3 saat) kalsine edildikten sonraki FTIR analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.2 (a) ve (b) ile verilmiştir. Kalsine edilmeyen örneğin FTIR spektrumunda (Şekil 4.2 (a)), SnO₂-NPs(I)'nın 3000 ila 3500 cm⁻¹ arasında görülen güçlü titreşim piki örnekte adsorbe edilen su ve Sn-OH gruplarından kaynaklanan O – H gruplarındaki hidrojen bağlarının varlığını göstermektedir (Elango vd., 2015). Kalsinasyon edilmeyen örnekte bu pik geniş ve belirgin olmasına rağmen kalsinasyon edilen örnekte (Şekil4.2(b)) kaybolduğu gözlenmiştir. Kalsinasyonsuz örnekte görülen 554 cm⁻¹'de görülen absorpsiyon piki Sn-OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu absorpsiyon pikinin kalsinasyon yapılan örnekte de var olduğu görülmüştür. Ancak bu pikin keskinliğinin kalsinasyon sonrası giderek düştüğü çok düşük şiddette varlığını sürdürdüğü görülmektedir. Bu durum Sn-OH gruplarının azalması olarak değerlendirilebilir. Kalsinasyon işlemi öncesinde gözlenmeyen 620 cm⁻¹'deki pik kalsine edilen örnekte keskin bir şekilde görülmüştür. Bu pik SnO₂ nanoparçacıkların oluşumuna işaret eden Sn-O-Sn grubuna aittir (Haritha vd., 2016).



Şekil 4.2 SnO₂-Nps(I)'lerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500⁰C'de 3 saat kalsinasyon sonrası FT-IR spektrumları

4.2.1.2 XRD

Isırgan özütü ile sentezlenen SnO₂- Nps(I)'lerinin kalsinasyon işlemi yapılmayan ve 500 °C'de kalsinasyon işlemi yapılan örneklerin XRD desenleri, sırasıyla, Şekil4.3 (a)ve (b)'de gösterilmiştir. Şekilden kalsinasyon öncesi nanoparçacıkların geniş spektrumu, ürünün amorf benzeri davranışını ve ayrıca nanoparçacıkların gelişmemesini göstermektedir. 500⁰C'de kalsinasyonun ardından görülen pikler SnO₂ nanoparçacık oluşumunu gösterirken, kalsinasyondan sonra elde edilen örneğin piklerinin şiddetinin arttığı görülmüştür. Bu durum sıcaklık etkisi ile nanopartiküllerin kristalleştiğini göstermektedir. Kalsinasyondan sonraki örneğin XRD sonucundan gözlenen pikin keskinliği SnO₂-Nps(I)'larının son derece kristal bir yapıda olduğunu gösterir. Bu sonuçlar literatür ile karşılaştırılan SnO₂ kristal varlığını doğrulamıştır (Elango,2015; Hada vd., 2018). Şekil4.3 'te verilen XRD diyagramından SnO₂'in nanoyapısına ait 2 Θ = 26.64, 34.04, 38.14, 51.96° de kırılma tepeleri net bir şekilde görülmüştür (Hada vd., 2018).



Şekil4.3 SnO₂-Nps(I) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500⁰C'de 3 saat kalsinasyon sonrası XRD desenleri

Isırgan otu özütü ile hazırlanan SnO₂-Nps(I)'nın incelenmesinin sonucu olarak sentezlenen örneklerin 500⁰C'de 3 saat kalsinasyon işlemine tabii tutulmasının gerektiğine karar verilerek, bundan sonraki çalışmalarda bütün örnekler kalsinasyon işlemi uygulanarak bu örneklerin özellikleri incelendi.

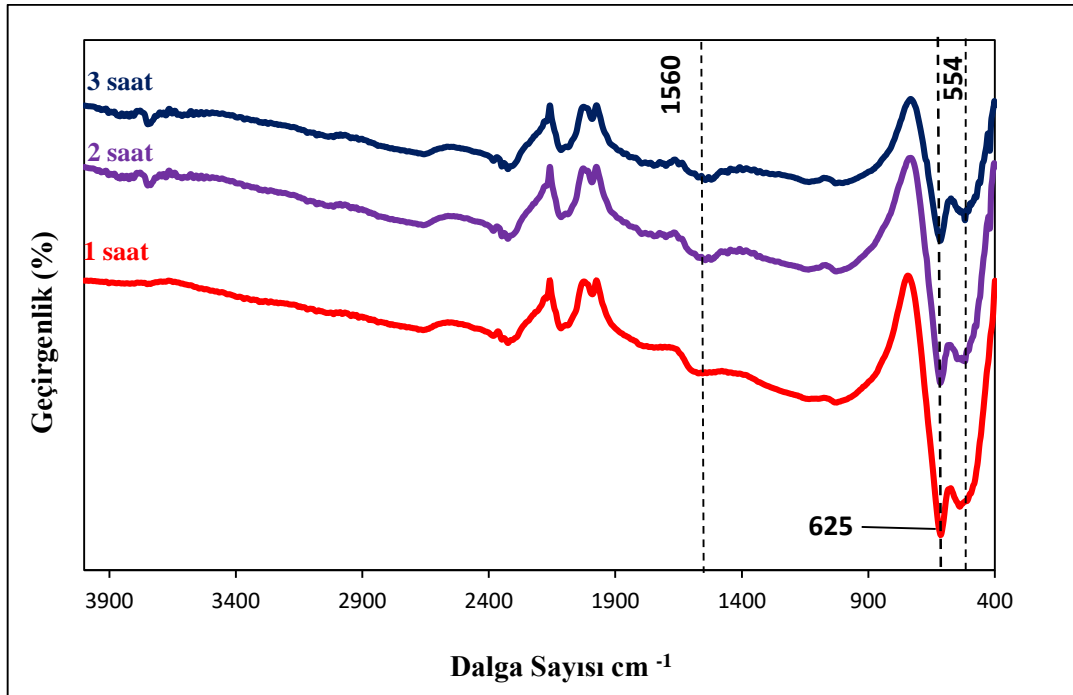
Bu işlemlerin sonucuna göre örnekler sentezlendikten sonra, kristal yapı elde etmek için, kalsinasyon işlemi (500 °C’de, 3saat) uygulanarak incelenmesine karar verildi. Uygun deney şartlarını belirlemek için farklı tepkime süresi ve sıcaklıklarında deneyler yapılarak numunelerin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelendi.

4.2.2 Tepkime süresinin etkisi

Çalışmanın bu bölümünde ısırgan otu özütü kullanarak 1, 2 ve 3 saat tepkime sürelerinde 100 °C tepkime sıcaklığında hazırlanan SnO₂-NPs(I) örneklerine kalsinasyon (500°C, 3saat) işlemi uygulandıktan sonra özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelenerek sonuçlar Şekil 4.4. de verildi.

4.2.2.1 FTIR

Farklı tepkime sürelerinde (1, 2 ve 3 saat), 100°C sıcaklık sabit tutularak sentezlenen SnO₂- NPs(I) örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.4’de verilmiştir. SnO₂- NPs(I)’nın kristal yapısına ait olan 625 cm⁻¹ ‘deki Sn-O-Sn emilim bant yoğunluğu tepkime süresi arttıkça azalma göstermiştir. 554 cm⁻¹’deki absorpsiyon piki Sn-OH grubundan kaynaklanmaktadır. 1560cm⁻¹’deki geniş bant, SnO₂ örneğinde hapsolmuş su moleküllerinin bükülme titreşimine atfedildi(Akram vd., 2016; Tazikeh vd., 2014).

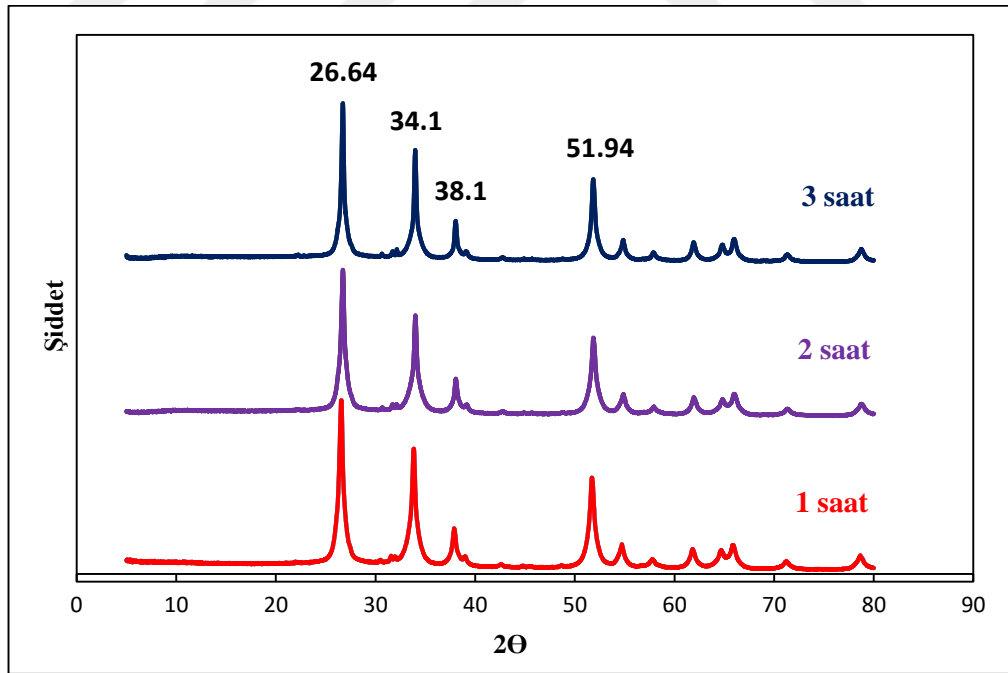


Şekil 4.4 Farklı tepkime sürelerinde sentezlenen SnO₂-NPs(I)’nın FTIR Spektrumları

4.2.2.2 XRD

Farklı tepkime sürelerinde (1, 2 ve 3 saat), 100⁰C sıcaklık sabit tutularak sentezlenen. Şekilden $2\Theta = 26.64, 34.1, 38.1, 51.94^{\circ}$ de gözlenen pikler SnO₂'in nanoyapısına aittir. Tepkime süresi arttıkça piklerin şiddetinin ve yerlerinin değişmediği gözlenmiş olup tepkime süresinin SnO₂-NPs(I)'nin kristal yapısında belirgin bir etki yaptırmadığı gözlenmiştir. Ancak, kristalin boyutlarında etkili olmuştur (Tazikeh vd., 2014; Bhattacharjee vd., 2016).

1, 2 ve 3 saat'lik tepkime sürelerinde 100⁰C sıcaklıkta sentezlenen SnO₂-NPs(I)'lerin ortalama kristalit boyutları, sırasıyla, 14.58, 17.28 ve 23.35 nm olarak Sherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tepkime süresindeki artış nanoyapının büyümesine neden olmuştur. Bu durum sıcaklığa maruziyet süresinin uzamasının aglomerasyona neden olduğuna işaret etmektedir. Bu sonuçlar tepkime süresinin artmasıyla nanoparçacık boyutunun arttığını göstermektedir (Pawar vd., 2012; Du vd., 2015). Bu sonuçlara göre nanoparçacıkların boyutunun ve çalışma süresinin kısa olmasından dolayı 1 saat deney süresi alınarak bundan sonraki deneyler bu sürede yapıldı.



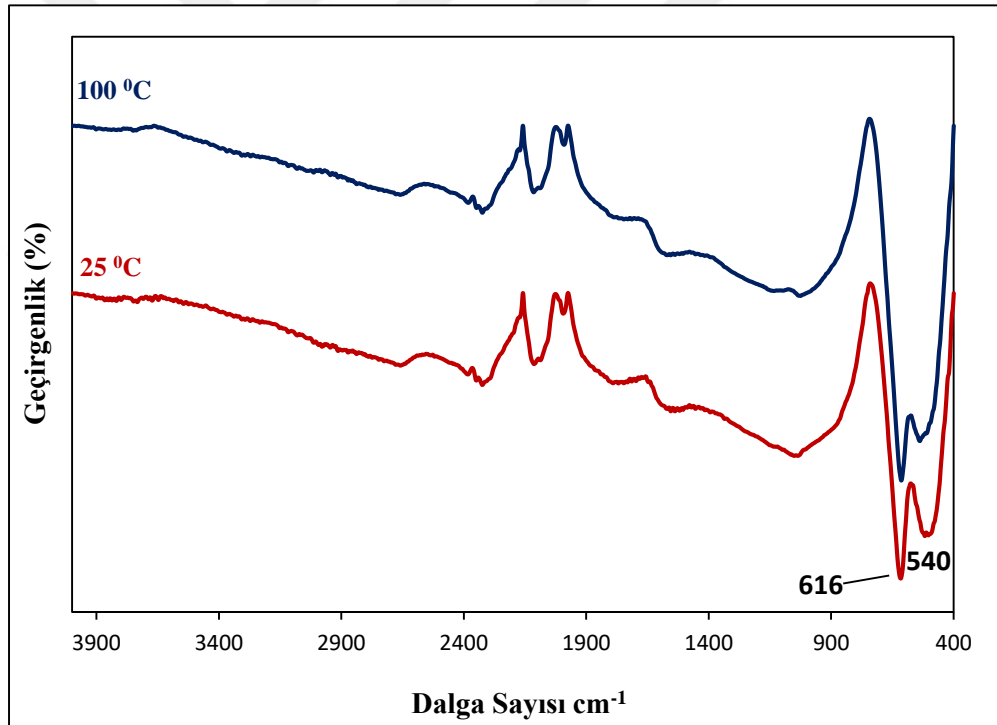
Şekil 4.5 Farklı tepkime sürelerinde sentezlenen SnO₂- NPs(I)'nin XRD desenleri

4.2.3 Tepkime sıcaklığının etkisi

Isırgan otu özütü kullanarak SnO₂-NPs(I) sentezlenmesinde 25 ve 100 °C tepkime sıcaklıklarında çalışıldı. Tepkime süresi 1 saat olarak sabit tutuldu. Bu deney şartlarında hazırlanan SnO₂- NPs(I) örneklerinin özellikleri XRD ve FTIR teknikleri ile incelendi.

4.2.3.1 FTIR

Tepkime süresi sabit tutularak (1 saat) 25 ve 100°C sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(I)'nın FTIR spektrumları Şekil 4.6'da gösterildi. Örneklerin FTIR spektrumlarında yaklaşık 616 cm⁻¹'de gözlenen pik O-Sn-O grubunun oluşumunu gösterir. 100°C' sıcaklıkta çalışılan örnekte 540 cm⁻¹'deki Sn-OH grubuna ait pik şiddetinde çok az bir düşüş olmuştur. Bu durum Sn-O-Sn gruplarının daha fazla oluşumunu göstermekle beraber SnO₂ nanoparçacıklarının yüzeyine bağlanan O-H gruplarının azalmasına yol açtığını da göstermiştir (Babar, 2010; Omar,2013).

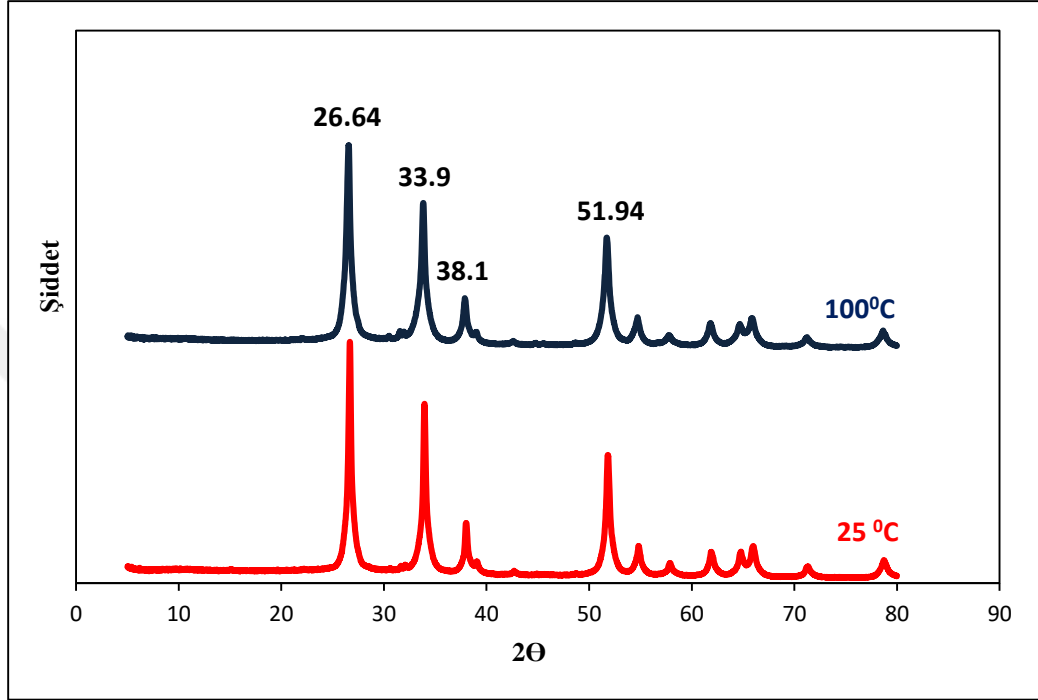


Şekil 4.6 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(I) örneklerinin FTIR spektrumları

4.2.3.2 XRD

Tepkime süresi sabit tutularak (1 saat) 25 ve 100°C sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(I)'nın XRD desenleri Şekil 4.7'de gösterildi. 100°C sıcaklıkta sentezlenen SnO₂-NPs(I)'in ortalama kristal boyutu 14.58 nm hesaplanırken, 25°C'de sentezlenen nanoparçacıkların kristal boyutu 28.50 nm olarak Sherrer denkleminde

hesaplanmıştır (Ratchagar ve Jagannathan, 2016). XRD diyagramından kalay oksit nanoyapısına ait karakteristik pikler $2\Theta = 26.64, 33.9, 38.1$ ve 51.94° 'de gözlenmiştir (Şekil 4.7). Sonuç olarak ısırgan özütü kullanarak SnO_2 - NPs(I) sentezi için en uygun deneysel koşullar 1 saat tepkime süresi ve 100°C tepkime sıcaklığı olarak tercih edilmiştir.

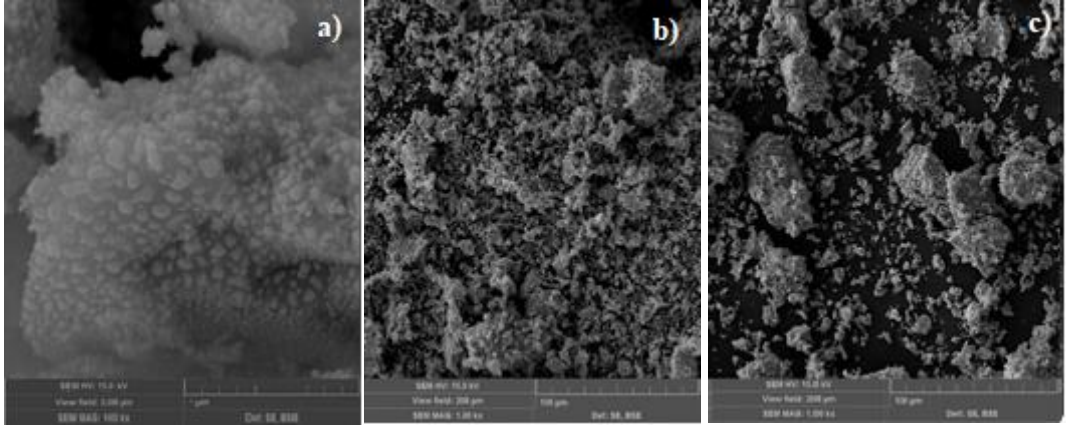


Şekil 4.7 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO_2 -NPs(I) örneklerinin XRD desenleri

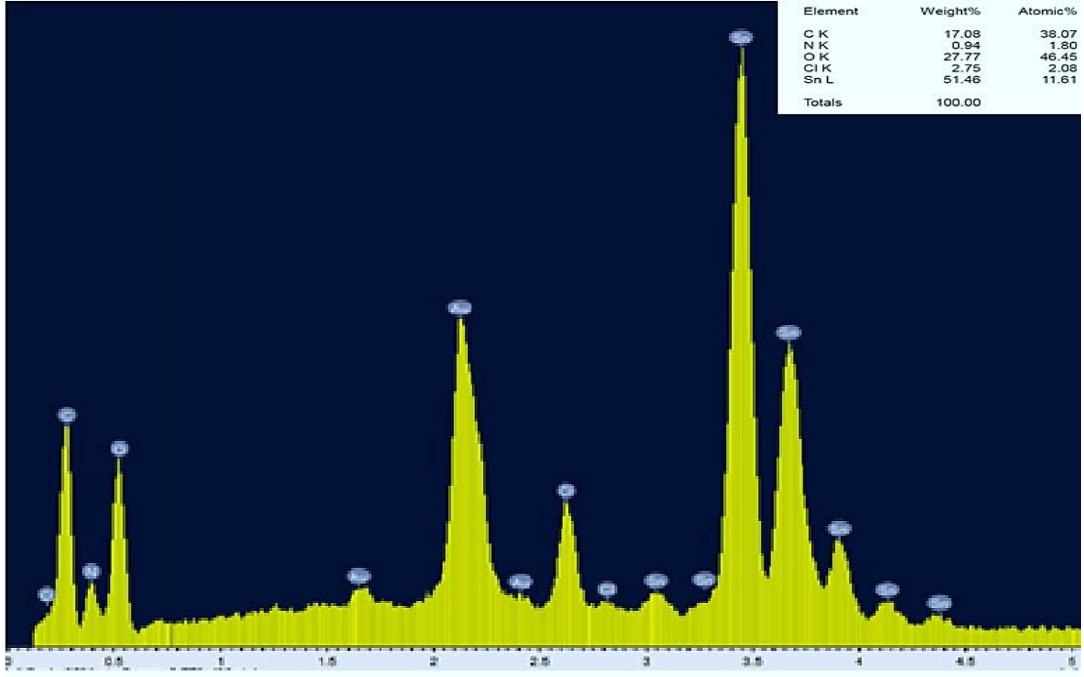
4.2.3.3 SEM

100°C sıcaklıkta (1 saat deney süresi) sentezlenen SnO_2 -NPs(I)'nın SEM görüntüleri Şekil 4.8'te farklı büyütmelerde ((a) $1\mu\text{m}$ ve (b) $100\mu\text{m}$ gösterilmiştir. Farklı sıcaklıkta sentezlenen SnO_2 -NP(I)'nın $100\mu\text{m}$ büyütme ile SEM örneği de kıyaslama amacı ile Şekil 4.8 (c) ile verildi. SEM görüntülerine göre 100°C sıcaklıkta sentezlenen örneklerin boyutlarının nano ölçekte ve daha düşük olduğu gözlenirken topaklanmaların da 25°C 'de sentezlenenden daha az ve homojen dağıldığı gözlenmektedir. Örneklerin morfolojileri çoğunlukla küreseldir fakat sonuçlar homojen bir görüntü oluşmadığını ortaya koymuştur. Görüntülerden nanoparçacıkların yanında mikro boyutta SnO_2 'nin oluşumunun da mevcut olduğu belirlenmiştir.

EDS analizi incelendiğinde SnO_2 - NPs(I)'a ait olan Sn ve O atomlarının varlığı görüldü (Şekil 4.9). Örnekte C atomu ile birlikte Cl atomunun da bulunduğu gözlemlendi.



Şekil 4.8 SnO₂-NPs(I) SEM görüntüleri (a) 1μm ve (b) 100μm (Deney şartları; 1saat, 100 °C), (c) 100μm (Deney şartları; 1saat, 25 °C)



Şekil 4.9 SnO₂-NPs(I) EDS spektrumu(1saat, 100 °C)

4.3 Siyah Çay Özütü Kullanarak Hazırlanan SnO₂-NPs(S) Üzerine Hazırlama Koşullarının Etkisi

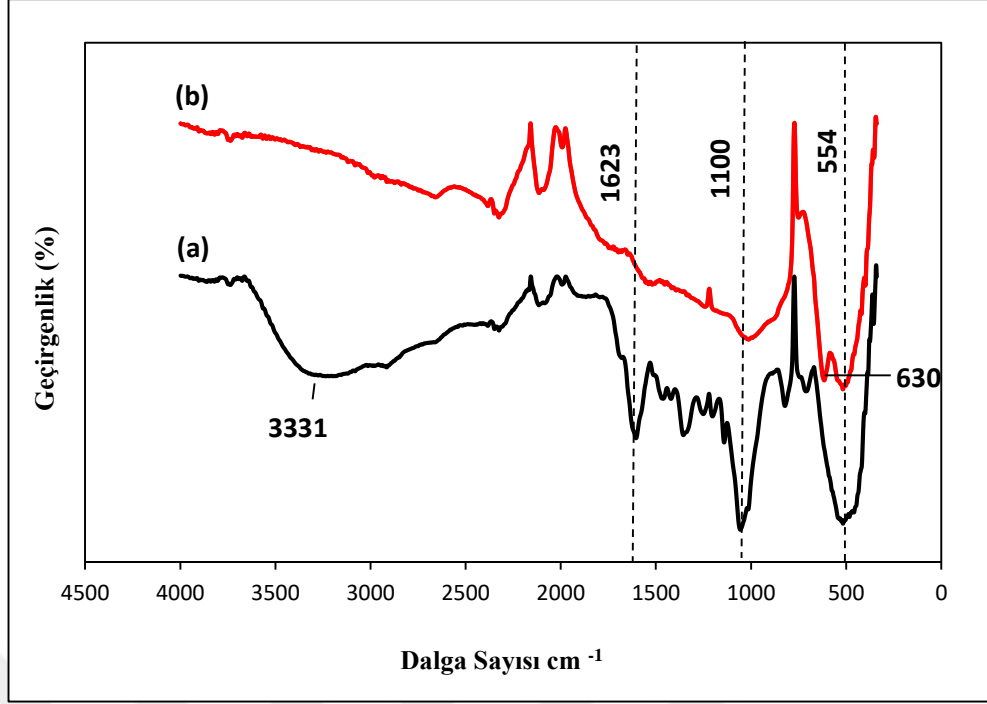
Al-Ogaid ve arkadaşları (2017), yapmış oldukları çalışmada siyah çay özütlerinin alkaloidler, flavonoidler, saponinler, fenoller ve steroidler gibi fitokimyasallar içerdiğini doğrulayarak siyah çaydaki bu fitokimyasalların AgNO₃'ü kullanarak AgNP'in mikrodalga destekli sentezi için indirgeyici ve stabilize edici ajanlar olarak hizmet ettiklerini bildirmişlerdir (Al-Ogaidi vd., 2017). Çalışmanın bu bölümünde siyah çayın bu özelliğinden yararlanarak, siyah çay özütü ile 100 °C deney sıcaklığında

ve 3 saat deney süresinde sentezlenen SnO₂-NPs(S) örneklerinin kalsine edilmeden ve 500⁰C’de 3 saat kalsine edildikten sonraki özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelendi.

4.3.1 Kalsinasyonun etkisi

4.3.1.1 FTIR

Hazırlanan SnO₂-NPs(S) örneklerinin kalsine edilmeden ve edildikten sonra çekilen FTIR analiz sonuçları, sırasıyla, Şekil 4.10 (a) ve (b)’de verildi. Bu spektrumda 3331 cm⁻¹’deki geniş absorpsiyon piki SnO₂-NPs(S)’nin ortam atmosferinden adsorbe edilmiş belirli suyu tutması nedeniyle OH grubunun titreşimine bağlanmıştır. 1100 cm⁻¹ ‘deki pik C-OH gerilme titreşimine aittir. Bu pikin bitki özütünden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Kalsinasyon yapılan örnekte de çok düşük şiddette varlığını devam ettirdiği görülmektedir (Şekil 4.10b). 1623 cm⁻¹’de görülen pik ise H₂O bandına aittir. 500⁰C’de 3saat kalsinasyon yapılan örnekte 630 cm⁻¹’de görülen bant özellikli olarak bitişik yüzey OH grubu titreşimlerinin yoğunlaşması ile oluşan yüzey köprüleme oksidinin antisimetrik Sn-O-Sn gerilme titreşiminden kaynaklanır. Sentezlenen numunelerde bu tür bir titreşimin varlığı SnO₂’nin oluştuğunu doğrulamıştır (Aziz ve Abbas, 2012; Haritha vd., 2016; Hong, 2017).

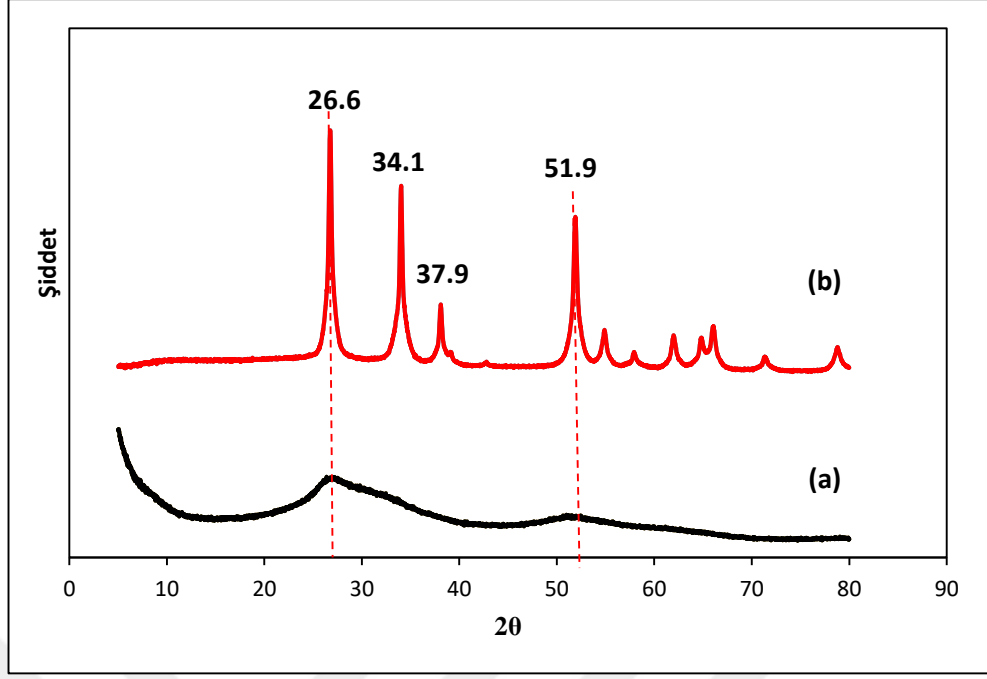


Şekil4.10 Siyah çay özütü ile sentezlenen SnO₂-Nps(S) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500⁰C’de 3 saat kalsinasyon sonrası FTIR spektrumları (Deney şartları: Sıcaklık 100⁰C, Tepkime süresi 3saat)

4.3.1.2 XRD

Siyah çay özütü ile sentezlenen SnO₂-Nps(S) örneklerinin kalsinasyon yapılmadan ve kalsinasyon işlemi (500 ⁰C’de 3 saat) uygulandıktan sonraki XRD analiz sonuçları Şekil 4.11’de verildi. Kalsinasyon işlemi uygulanan örneğin XRD deseninde SnO₂’in 2θ=26.6°, 34.1°, 37.9° ve 51.9°’de görülen keskin karakterizasyon pikleri örneğin kristal yapısına işaret eder (Vidhu vd., 2015). Kalsinasyon işlemi uygulanmayan SnO₂-Nps(S) örneğinin XRD deseninde SnO₂ 2θ=26.6° ve 51.9°’deki hafif piklerin oldukça geniş olması bu örneğin amorf yapıya sahip olduğunu gösterir (Srivastava vd., 2014).

Bu işlemlerin sonucuna göre örnekler sentezlendikten sonra, kristal yapı elde etmek için, kalsinasyon işlemi uygulanarak incelenmesine karar verildi. Uygun deney şartlarını belirlemek için farklı tepkime süresi ve sıcaklıklarında deneyler yapılarak numunelerin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelendi.



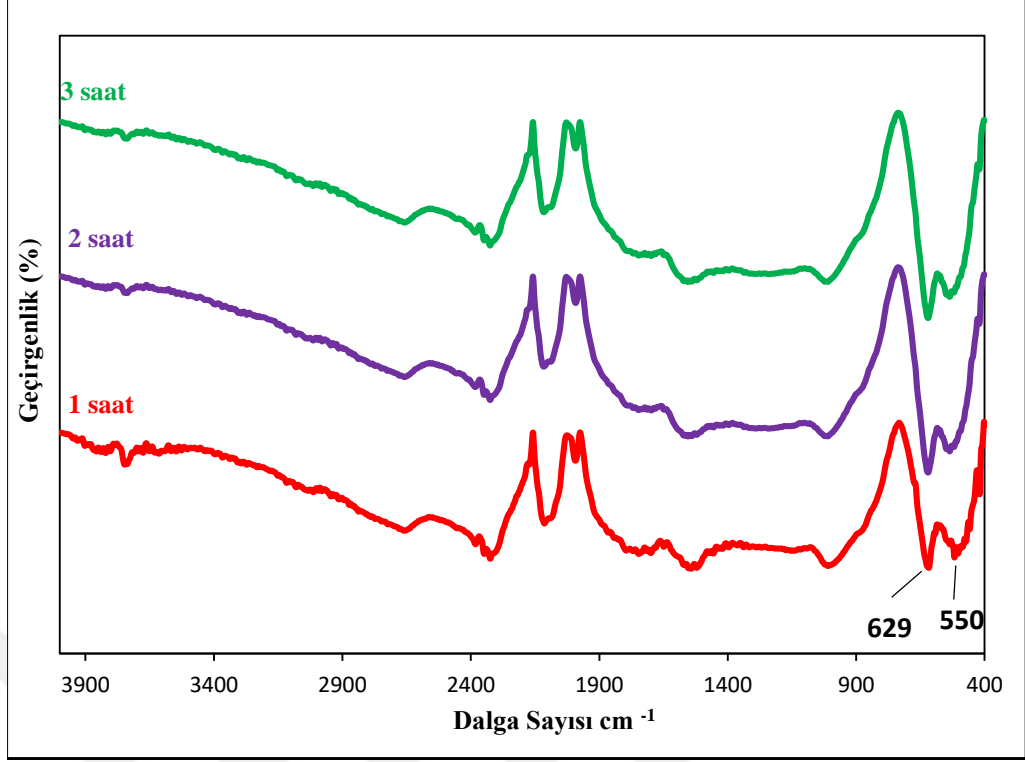
Şekil4.11 Siyah çay özütü ile sentezlenen SnO₂-Nps(S) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500⁰C’de 3 saat kalsinasyon sonrası XRD desenleri (Deney şartları: Sıcaklık 100⁰C, Tepkime süresi 3saat)

4.3.2 Tepkime süresinin etkisi

Siyah çay özütü ile SnO₂-NPs(S) sentezi için 100 ⁰C sabit sıcaklıkta tutularak 1, 2 ve 3 saatlik tepkime süreleri kullanıldı. Hazırlanan bütün numunelere 500⁰C’de 3 saat kalsinasyon işlemi uygulandı. Daha sonra bu örneklerin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelenerek en uygun sentez koşullarına karar verildi.

4.3.2.1 FTIR

Farklı sürelerde sentezlenen SnO₂-NPs(S) örneklerinin FTIR spektrumu Şekil 4.12’de gösterilmiştir. FTIR spektrumu 4000-400 cm⁻¹ toz formunda kaydedilmiştir. 550cm⁻¹’deki tepe noktası Sn-OH gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 629 cm⁻¹’deki keskin pik SnO₂-NPs(S)’nin karakteristik bandı olan Sn-O-Sn antisimetrik titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu durum SnO₂’nin kristal faz olarak varlığını doğrulamaktadır. (Begum vd., 2018; Özer vd., 2011). Farklı sürelerde sentezlenen numunelerin FTIR spektrumlarında farklılık olmadığı şekilden görülmektedir.

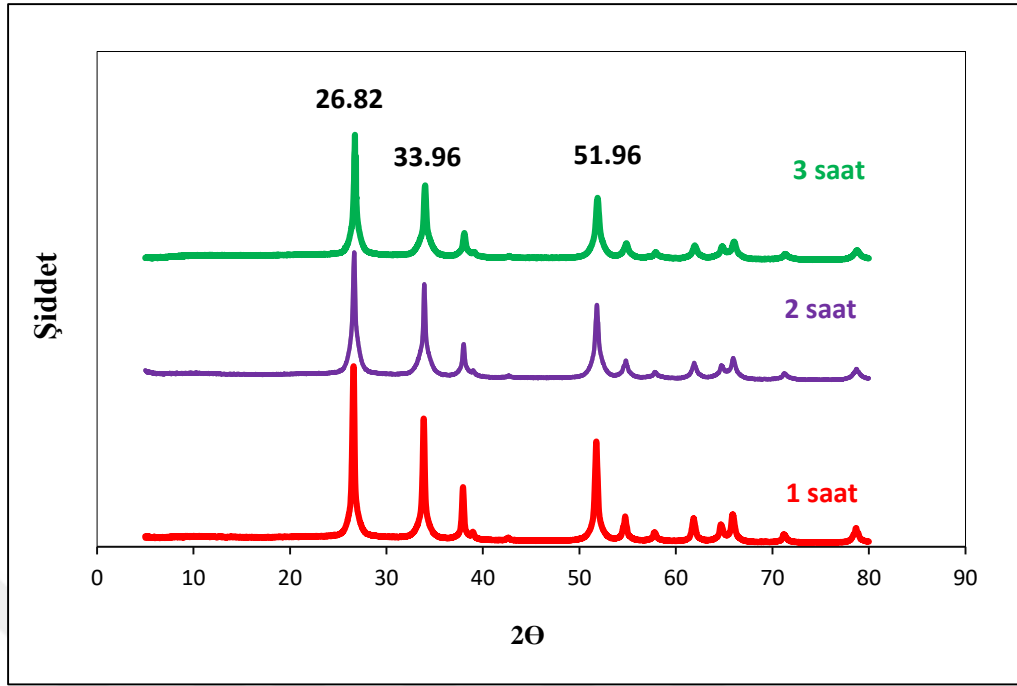


Şekil 4.12 Farklı tepkime sürelerinde siyah çay özütü ile sentezlenen SnO₂-Nps(S) örneklerinin FTIR spektrumları

4.3.2.2 XRD

Farklı tepkime sürelerinde 100^oC sıcaklıkta siyah çay özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs(S) örneklerinin XRD desenleri Şekil 4.13’de verilmiştir. Buna göre, SnO₂-NPs(S)’nin karakteristik pikleri olan 2 Θ = 26.82, 33.96 ve 51.96^o’deki SnO₂’nin karakteristik piklerini göstermektedir. Bu da SnO₂-NPs(S)’nin oluşumunu açıkça ortaya koymaktadır (Kumar vd.,2018; Selvakumari vd., 2017). Farklı tepkime sürelerinde (1, 2 ve 3 saat) elde edilen numunelerin ortalama kristalit boyutları sırasıyla 29.17, 24.66 ve 21.23 nm olarak hesaplanmıştır. Tepkime süresinin artmasıyla parçacık boyutunun küçüldüğü görülmüş ancak, boyutlardaki küçülmenin az miktarda olup önemli bir fark oluşturmadığı belirlenmiştir (Diallo vd., 2016).

FTIR ve XRD analizleri sonuçlarından tepkime süresinin nanoparçacıkların yapısal özellikleri ile boyutunda çok fazla bir etkisi olmadığına karar verilerek bundan sonraki siyah çay özütü ile yapılacak deneylerde tepkime süresi 1saat olarak alındı.



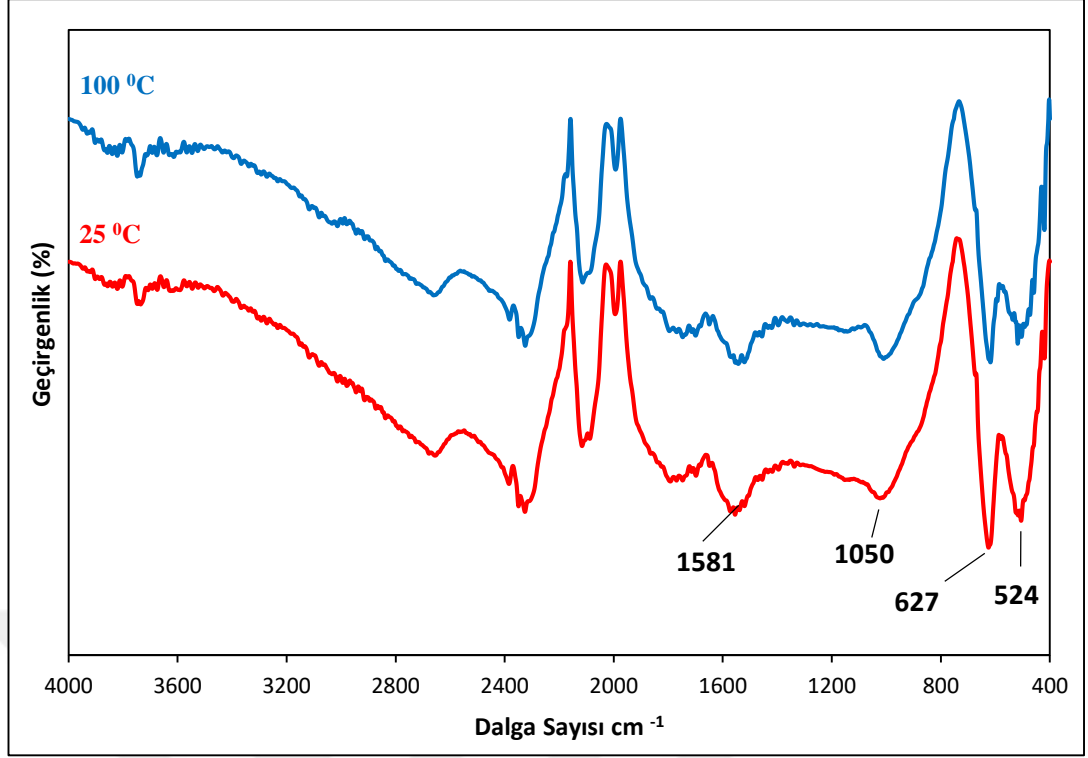
Şekil 4.13 Farklı tepkime sürelerinde siyah çay özütü ile sentezlenen SnO₂- NPs(S) örneklerinin XRD desenleri

4.3.3 Tepkime sıcaklığının etkisi

Siyah çay özütü kullanarak, tepkime süresi sabit (1 saat) tutularak, farklı tepkime sıcaklıklarında (25 ve 100 °C) sentezlenen SnO₂-NPs(S)'nın özellikleri XRD ve FTIR teknikleri ile incelendi.

4.3.3.1 FTIR

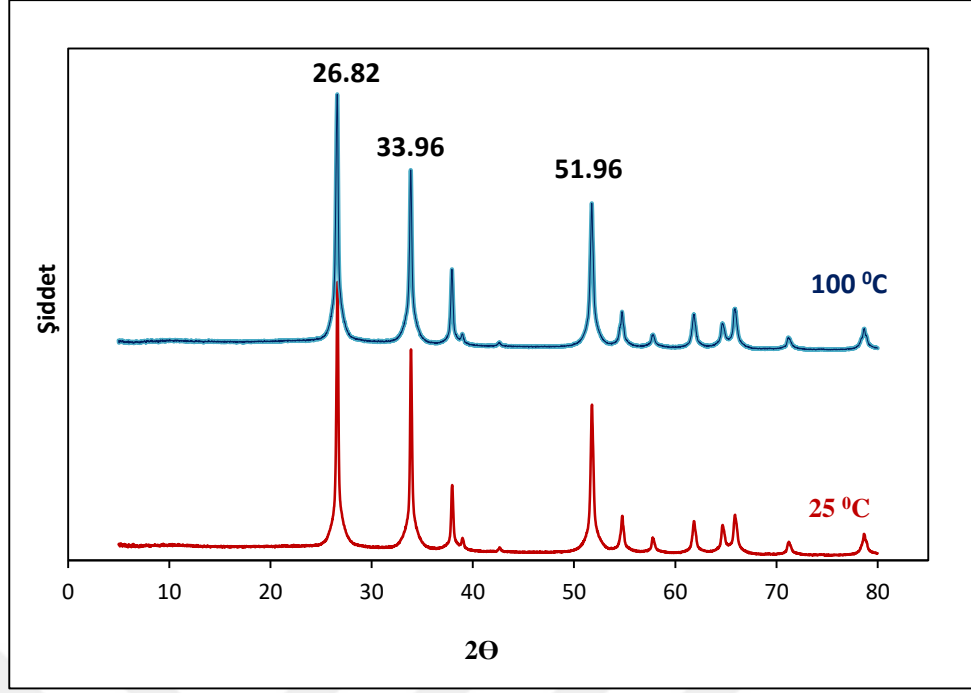
Siyah çay özütü kullanarak farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(S)'ın FTIR analizi Şekil 4.14'de verildi. 25 °C sıcaklıkta sentezlenen örneğin 627 cm⁻¹'de görülen bandı Sn-O-Sn antisimetrik titreşimlerden kaynaklanmaktadır. 1581'deki tepe noktasının, adsorbe edilmiş suya bağlı olduğu düşünülmektedir. 1050 cm⁻¹'de C-OH gerilme titreşimi pikleri gözlenerek bu pikin oda koşullarında sentezlenen nanoparçacıklarda nispeten zayıf olduğu şekilden görüldü. (Hong vd., 2017). Sonuçlar sıcaklık değişiminin kafes titreşimlerinde bir değişikliğe yol açmadığını yani kristal yapısında bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir (Rajeswari vd., 2019; Rahmi vd., 2017).



Şekil 4.14 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(S)örneklerinin FTIR spektrumları

4.3.3.2 XRD

Siyah çay özütü kullanarak farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(S)'ın XRD analiz sonuçları Şekil 4.15'de verildi. Bu sonuçlardan tepkimeye girmemiş Sn veya SnO gibi safsızlıklardan oluşabilecek yansıma pikleri görülmemiştir. Her iki sıcaklıkta da sentezlenen SnO₂-NPs(S)'nın karakteristik pikleri $2\theta = 26.82, 33.96$ ve 51.96° 'de gözlemlendi. Bu numunelerin kristalit boyutu Scherrer denklemi ile hesaplanarak 100°C sıcaklıkta sentezlenen örnek için ortalama 29.17 nm, 25°C 'de hazırlanan numune için de 31.44 nm olarak hesaplandı. Süre ve Sıcaklık değişimlerini incelediğimizde kristalit boyutlarında büyük bir fark olmadığı belirlenerek, siyah çay özütü ile hazırlanacak numuneler için uygun deney koşulları 25°C tepkime sıcaklığı ve 1 saat tepkime süresi olarak seçildi.

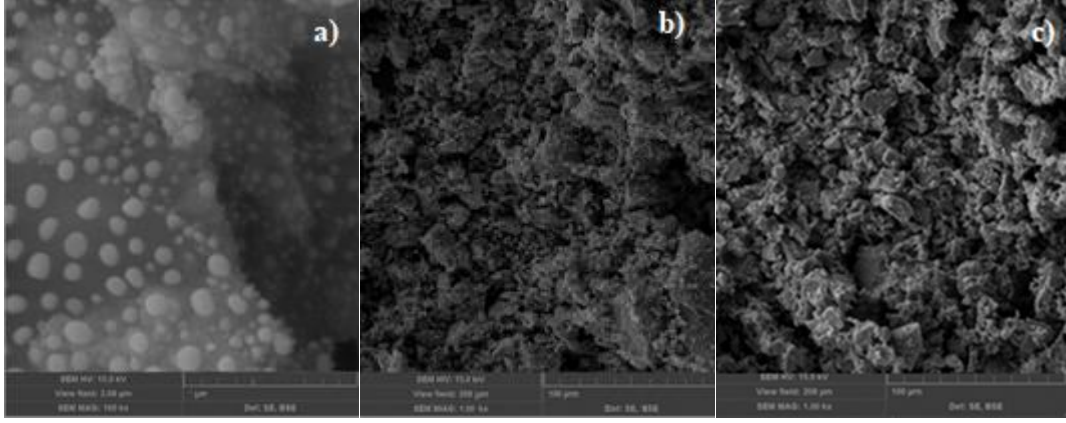


Şekil 4.15 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(S) örneklerinin XRD diyagramı desenleri

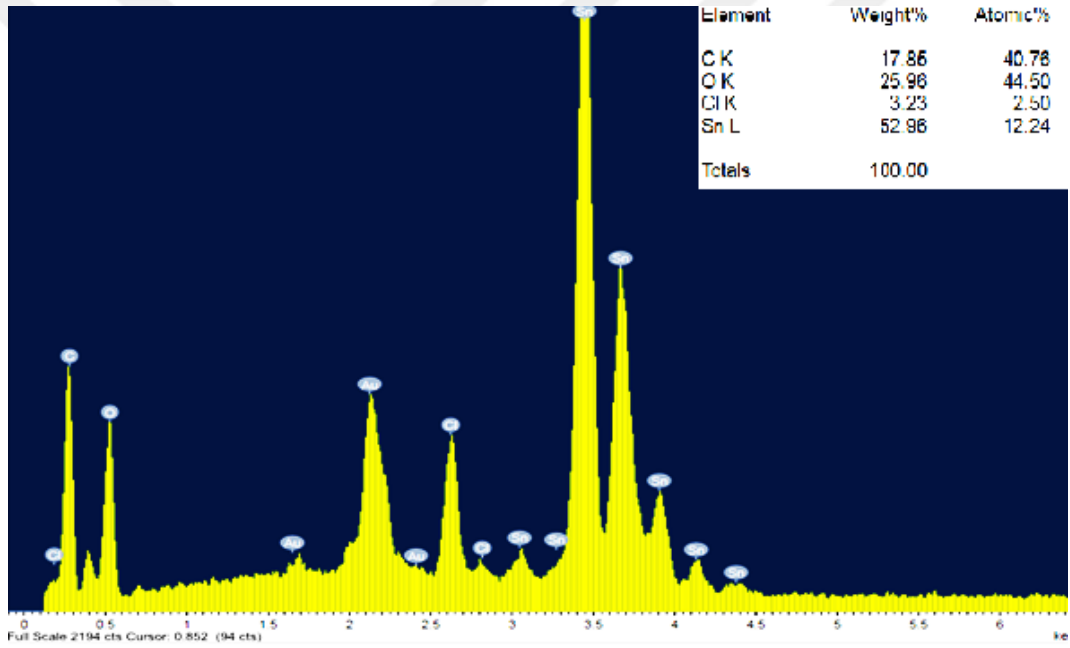
4.3.3.3 SEM

100 °C sıcaklıkta (1 saat deney süresi) sentezlenen SnO₂-NPs(S)'nin SEM görüntüleri Şekil 4.16'de farklı büyüklükte ((a) 1µm ve (b)100µm) gösterilmiştir. Kıyaslama yapmak amacıyla 25 °C'de sentezlenen örneğin SEM görüntüsü de Şekil 4.15-(c) ile verildi. Analiz sonuçlarından nanoparçacıkların çoğunlukla küresel yapıya sahip olduğu, fakat homojen bir dağılıma sahip olmadığı ve 100°C 'de sentezlenen SnO₂-NPs(S)'in, 25 °C'de sentezlenenden, dağılım ve boyut açısından önemli bir fark göstermediği anlaşılmaktadır. Bu durum XRD sonuçlarını doğrulamaktadır.

EDS spektrumunda (Şekil 4.17) Sn ve O elementlerinin piklerinin yoğunluğu gözlenirken, %2.5 oranında da Cl ortamda görülmüştür. Bunun başlangıç malzemesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. EDS analiz sonuçları hazırlanan SnO₂-NPs(S)'nin elementel Sn ve O varlığını doğrulamıştır.



Şekil 4.16 SnO₂-NPs(S) SEM görüntüleri (a) 1μm ve (b) 100μm(Deneş şartları; 1saat, 25 °C), (c) 100μm (Deneş şartları; 1saat, 100 °C)



Şekil 4.17 SnO₂-NPs(S) örneğinin EDS spektrumu (Deneş şartları: 1 saat, 25 °C)

4.4 Maydanoz Özütu Kullanarak Hazırlanan SnO₂-NPs(M) Üzerine Hazırlama Koşullarının Etkisi

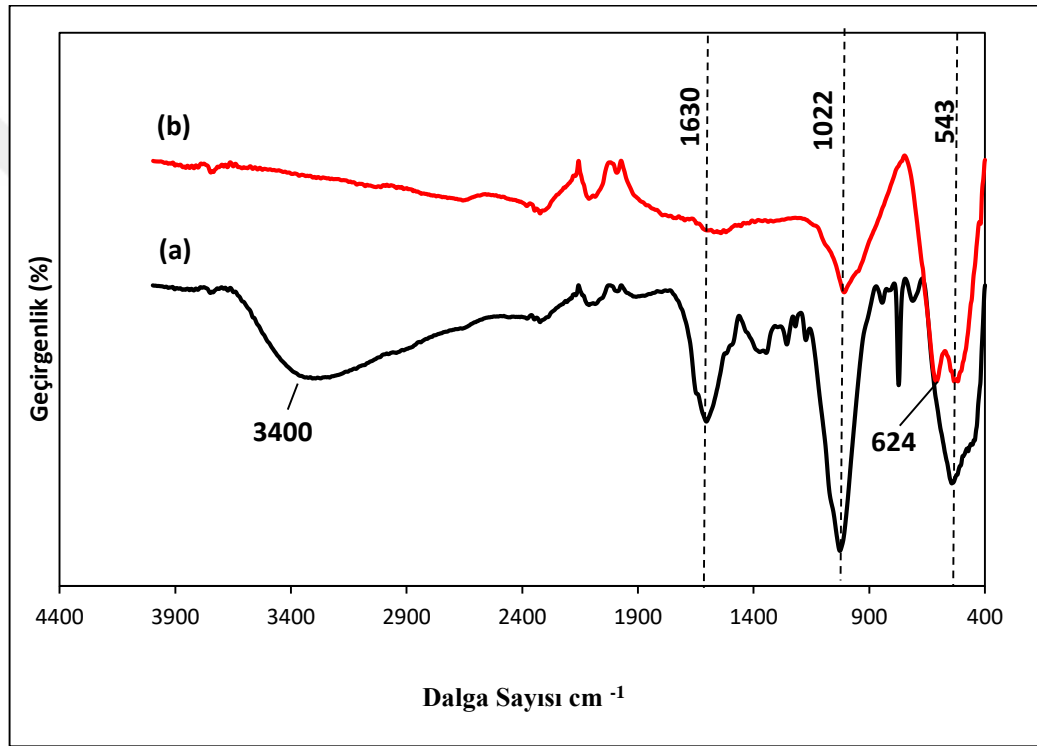
Zagal Padilla ve Gambao(2018) yaptıkları çalışmada maydanoz bitki özütünü kullanarak çinko oksit nanoparçacıklarını sentezlemişlerdir. Yeşil sentezle elde edilen ZnO'nun yapısal ve morfolojik özelliklerini XRD ve EDS, teknikleriyle incelemişler ayrıca, maydanoz bitkisinin metal tuzlarını indirgeme kapasitesine sahip olduğunu bildirmişlerdir (Zagal Padilla ve Gambao, 2018).

Çalışmanın bu bölümünde kurutulmuş maydanoz özütü kullanarak 100 °C deney sıcaklığında ve 3 saat deney süresinde sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin kalsine edilmeden ve 500⁰C’de 3 saat kalsine edildikten sonraki özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelendi.

4.4.1 Kalsinasyonun etkisi

4.4.1.1 FTIR

Hazırlanan SnO₂-NPs(M) örneklerinin kalsine edilmeden ve edildikten sonra çekilen FTIR analiz sonuçları, sırasıyla, Şekil 4.18 (a) ve (b)’de verildi.



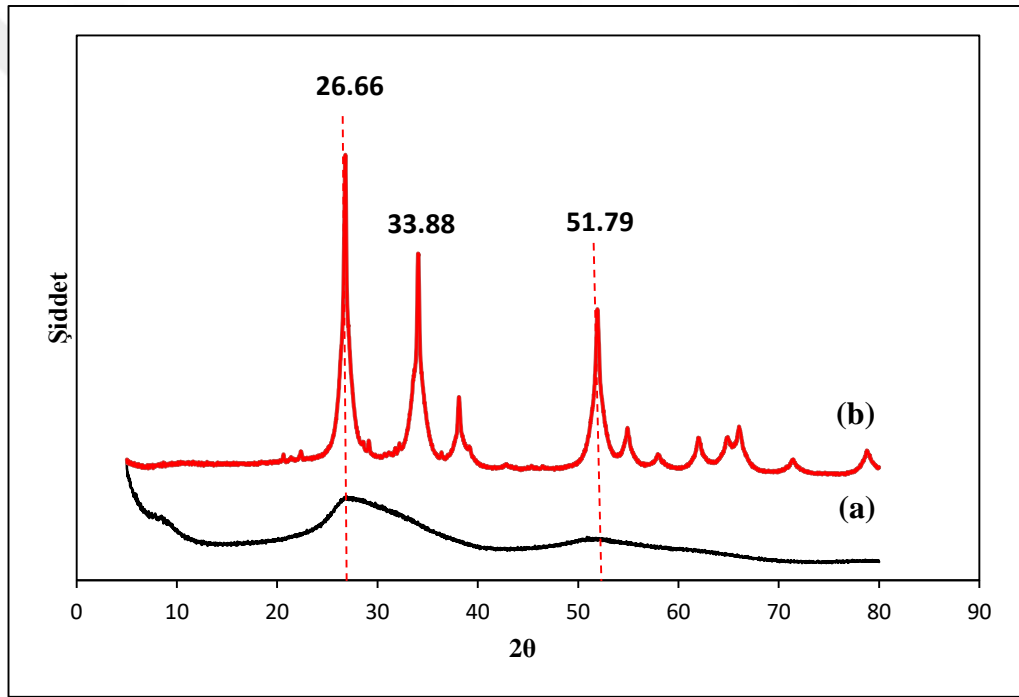
Şekil 4.18 Maydanoz özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500⁰C’de 3 saat kalsinasyon sonrası FTIR spektrumları (Deney şartları: Sıcaklık 100⁰C, Tepkime süresi 3saat)

Kalay oksit yüzeyinde adsorbe edilen su moleküllerinin veya OH gruplarının varlığını gösteren gerilme titreşimleri 1618-1635 cm⁻¹ ve 3200-3600 cm⁻¹ bölgelerinde görülebilir. Kalsinasyon olmayan örneğe ait spektrumda(Şekil 4.18 (a)) yaklaşık 3400 cm⁻¹ geniş bant ile 1630 cm⁻¹’deki pik sırasıyla SnO₂-NPs(M) yüzeyinde emilen su moleküllerinin OH grubunun gerilme ve bükülme titreşimleriyle ilişkilendirmiştir. (Hada vd., 2018). Şekil4.18’de kalsinasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarını incelediğimizde 1618-1635 cm⁻¹ ve 3200- 3600 cm⁻¹’deki bantların yoğunluğu kalsinasyon işlemi sonrasında suyun uzaklaşması nedeniyle azalmıştır. 1022 cm⁻¹’deki

büyük ve yoğun bant, düzlemde C-H bükülmesinden kaynaklanır. Bu bandın şiddeti kalsine edilen örnekte önemli ölçüde azalmıştır. Kalsine edilmemiş numunede, Sn-OH grubuna atfedilen yaklaşık 543 cm^{-1} 'de bir tepe noktası görüldü. Numune 500°C 'de 3 saat kalsine edildiğinde yaklaşık 543 cm^{-1} 'deki tepe noktası kaybolurken 624 cm^{-1} 'de keskin bir tepe noktası oluşmuştur, bu da kalsinasyon ile SnO₂-NPs üretimi için yoğunlaşma tepkimesinin meydana geldiğini gösterir (Farrukh vd., 2012; Vidhu ve Philip, 2015).

4.4.1.2 XRD

Hazırlanan SnO₂-NPs(M) örneklerinin kalsine edilmeden ve edildikten sonra çekilen XRD analiz sonuçları, sırasıyla, Şekil 4.19 (a) ve (b)'de verildi.



Şekil 4.19 Maydanoz özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin (a) kalsinasyon öncesi, (b) 500°C 'de 3 saat kalsinasyon sonrası XRD desenleri (Deney şartları: Sıcaklık 100°C , Tepkime süresi 3saat)

Şekilden kalsine edilmemiş numunenin belirgin bir kırınım tepesi göstermemiş olduğu gözlenmekte olup, numunenin amorf olduğuna işaret eden oldukça geniş iki hafif pik 26.64° ve 51.76° 'de görülmüştür. Hazırlanan SnO₂-NPs(M) örneğinin 500°C 'de 3 saat kalsinasyonundan sonra kristal bir yapının olduğu ve kalay oksitinin karakteristik piklerinin $2\theta = 26.66^{\circ}$, 33.88° , 37.99° ve 51.79° 'de ortaya çıktığı gözlenerek, SnO₂-NPs(M) oluşumu doğrulanmıştır. Ayrıca, ürünlerin yüksek saflıkta olmadığını gösteren hiçbir belirgin yansıma zirvesi tespit edilmemiştir (Razeghizadeh vd., 2018;

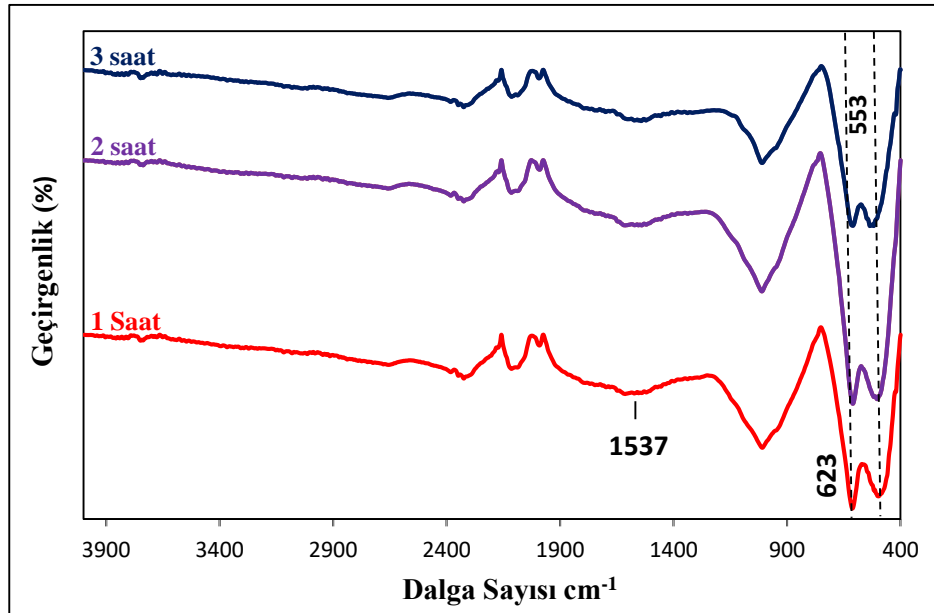
Asghar vd., 2018). Bu işlemlerin sonucuna göre örnekler sentezlendikten sonra, kristal yapı elde etmek için, kalsinasyon işlemi uygulanarak incelenmesine karar verildi. Uygun deney şartlarını belirlemek için farklı tepkime süresi ve sıcaklıklarında deneyler yapılarak numunelerin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelendi.

4.4.2 Tepkime süresinin etkisi

Maydanoz özütü ile 100 °C sıcaklıkta, SnO₂-NPs(M) sentezi için 1, 2 ve 3 saatlik tepkime süreleri kullanıldı. Hazırlanan bütün numunelere 500⁰C'de 3 saat kalsinasyon işlemi uygulandı. Daha sonra bu örneklerin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelenerek en uygun sentez koşullarına karar verildi.

4.4.2.1 FTIR

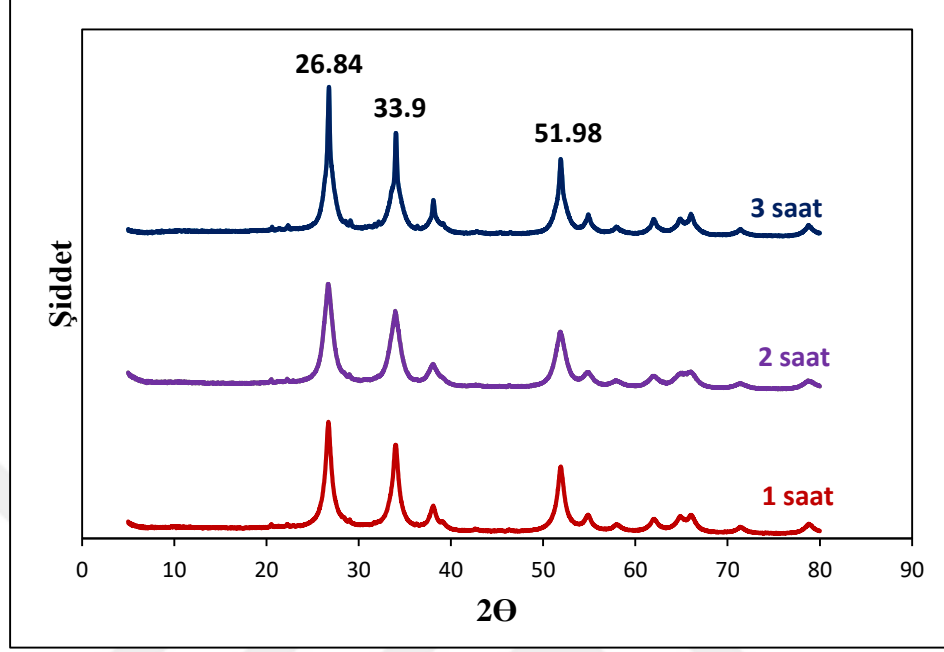
Maydanoz özütü kullanarak farklı sürelerde sentezlenen SnO₂-NPs(M)'ın FTIR analizi Şekil 4.20'de verildi. 553 cm⁻¹'deki gözlenen tepe noktası Sn-OH gerilme titreşiminden kaynaklanırken, 623 cm⁻¹'deki bant Sn-O-Sn antisimetrik titreşimlerden kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumlarında 1537cm⁻¹ 'deki pik yüzey tarafından emilen suyun hidroksil grubu gerilmesine atfedilmiştir. Tepkime süresi ile yapılan denemelerde 1saat tepkime süresinde 623 cm⁻¹'deki Sn-O-Sn antisimetrik titreşim bandının daha keskin olduğu görülmüştür (Bouarroudj vd., 2016; Hong vd., 2017).



Şekil 4.20 Farklı tepkime sürelerinde maydanoz özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin FTIR spektrumları

4.4.2.2 XRD

Maydanoz özütü kullanarak farklı sürelerde sentezlenen SnO₂-NPs(M)'in XRD analizi Şekil 4.21'de verildi.



Şekil 4.21 Farklı tepkime sürelerinde maydanoz özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin XRD desenleri

Şekilden SnO₂-NPs(M) ait karakteristik pikler $2\theta = 26.84, 33.9$ ve 51.98° de gözlenmiştir. 1, 2 ve 3 saat'lik tepkime sürelerinde ortalama kristalit boyutları sırasıyla 9.2; 6.47; 16.32 nm olarak Scherrer denkleminde hesaplanmıştır. XRD piklerinin genişlemesi parçacık boyutunun küçüldüğüne işaret etmektedir. Nitekim bu durum Şekil 4.21'de açıkça görülmüştür. Kristal boyutları da bu durumu doğrulamaktadır. Süre değişimlerini incelediğimizde 1 ve 2 saat tepkime süreleri arasında kristalit boyutlarında büyük bir fark olmadığı görülmüş ancak 3 saat tepkime süresinde önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. (Vidhu vd., 2015; Kumar vd., 2018).

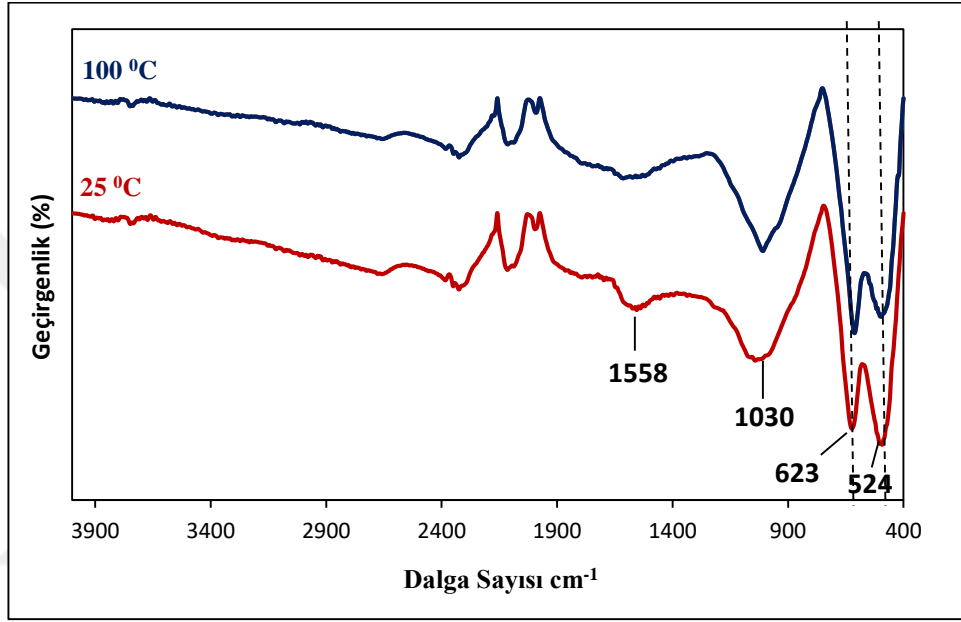
Farklı sürelerde sentezlenen örneklerin yapısında bir değişiklik olmadığı FTIR spektrumundan gözlenmiş, XRD sonuçlarıyla da bu desteklenerek, 1 saat deney süresinin uygun olduğuna karar verilmiş ve bundan sonraki deneyler bu sürede devam edilmiştir.

4.4.3 Tepkime sıcaklığının etkisi

Maydanoz özütü kullanılarak farklı tepkime sıcaklıklarında (25 ve 100°C), 1 saat deney süresinde hazırlanan SnO₂-NPs(M) örneklerinin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelendi.

4.4.3.1 FTIR

Farklı sıcaklıklarda hazırlanan SnO₂-NPs(M) örneklerinin FTIR analiz sonuçları Şekil 4.22’de verildi.

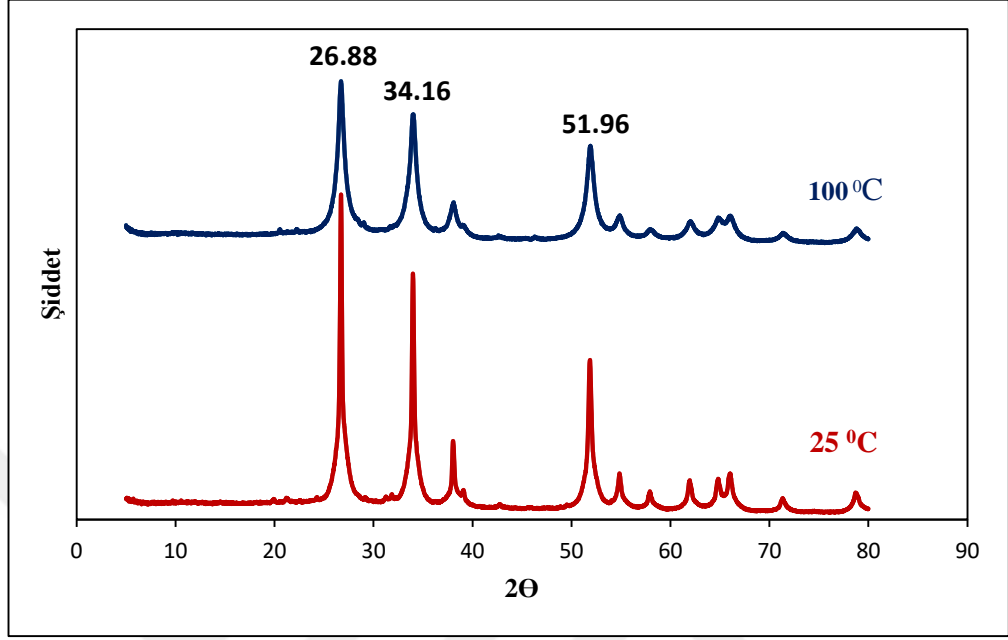


Şekil 4.22 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin FTIR spektrumları

Sentezlenen SnO₂-NPs'(M)'nin spektrumlarından Sn-O-Sn antisimetrik titreşimlerden kaynaklanan karakteristik bandı 623 cm⁻¹'de görülmektedir. 1558 cm⁻¹'deki bant çoğunlukla adsorbe edilen neme bağlı olarak emilen su moleküllerinin SnO₂-NPs yüzeyindeki bükülme titreşiminden kaynaklanır. Tepkime sıcaklığı 25°C'den koşullarından 100°C'ye çıkarıldığında bu bandın neredeyse kaybolması sıcaklığın artmasıyla su moleküllerinin örnekten uzaklaştığını gösterir. Bununla birlikte 524 cm⁻¹'deki Sn-OH gerilme titreşiminin şiddeti 100°C koşulunda azalmıştır. Bu durum ise yüzeye tutunan O-H gruplarının azalması ayrıca düşük sıcaklık değerlerinde Sn-OH grubunun oluştuğu ve yüksek sıcaklık değerlerinde Sn-OH grubunun kaybolarak Sn-O-Sn'ye dönüşmesiyle açıklanabilir (Akram, 2016; Begum ve Ahmaruzzaman, 2018). 1030 cm⁻¹'deki büyük ve yoğun bant, düzlemde C-H bükülmesinden kaynaklanır (Fritea vd., 2017).

4.4.3.2 XRD

Farklı sıcaklıklarda hazırlanan SnO₂-NPs(M) örneklerinin XRD analiz sonuçları Şekil 4.23’de verildi.



Şekil 4.23 Farklı sıcaklıklarda sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin XRD desenleri

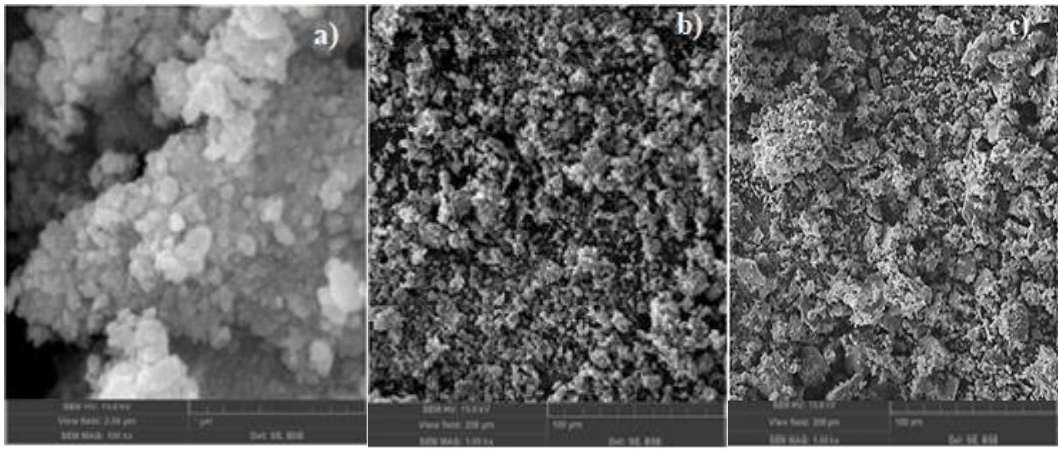
25 ve 100 °C koşullarda sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneklerinin parçacık boyutları sırasıyla 30.54, 9.2 nm olarak Scherrer denkleminde hesaplandı. En küçük parçacık boyutu 100 °C’de elde edilmiştir. SnO₂-NPs(M)’nin karakteristik pikleri dışında pik gözlenmediği için örneğin yüksek saflıkta elde edildiği söylenebilir. En küçük parçacık boyutu 100 °C’de elde edildiğinden optimum tepkime sıcaklığı 100 °C olarak seçilmiştir.

4.4.3.3 SEM

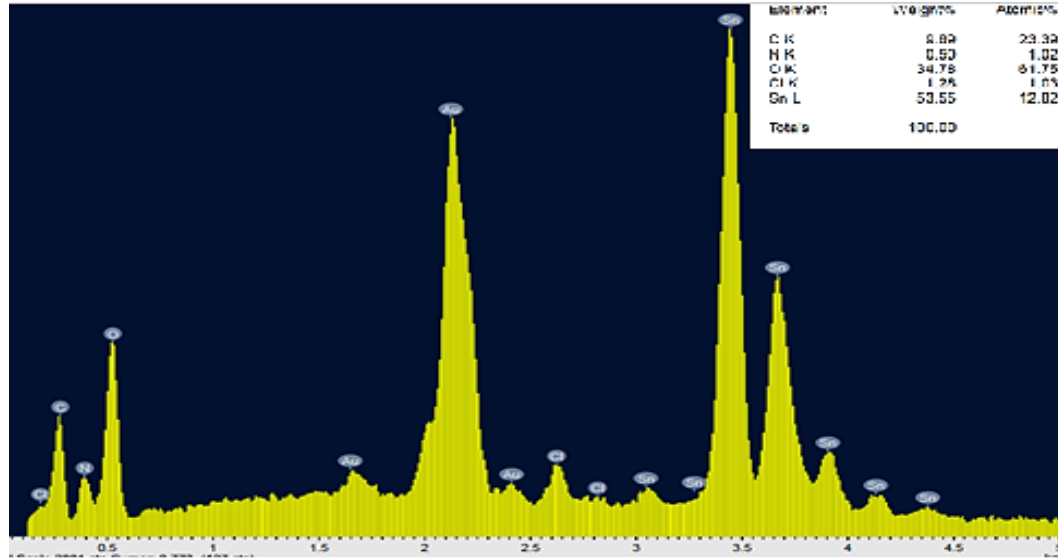
100 °C’de, 1 saat deney süresinde sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneğinin 1 µm ve 100 µm büyütmede SEM görüntüleri alınarak Şekil 4.24’de verildi. Şekil 4.24-(c) ile de 25 °C sıcaklıkta sentezlenen örneğin SEM görüntüsü verildi. Görüntülerden nanoparçacıkların homojen bir dağılım gösterdiği, 100 nm’den küçük boyutlarda nanopartiküllerin küresel morfolojiye sahip olduğu görüldü. 25 °C tepkime sıcaklığında sentezlenen SnO₂-NPs(M)’nin SEM görüntüleri Şekil 4.24’de (c) 100 µm büyüklükte gösterilmiştir. Bu görüntülerden yola çıkarak 100 °C’de sentezlenen SnO₂-NPs(M)’nin, 25 °C’de sentezlenen SnO₂-NPs(M)’a kıyasla daha homojen bir dağılım göstermekle beraber nanoparçacık boyutunun da önemli ölçüde daha küçük olduğu

şekilden görülmektedir. XRD sonuçlarından, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan kristal boyutları da bunu desteklemektedir.

100 °C sıcaklıkta sentezlenen SnO₂-NPs(M) örneğinin EDS sonucuna göre (Şekil 4.25) Cl oranı % 1.08 olarak görülmüş diğer bitkilerle kıyaslandığında dönüşmeyen başlangıç malzemesinden kaynaklanan Cl atomlarının neredeyse yarıya düştüğü belirlenmiştir. EDS Spektrumu sonucundan Sn ve O oranlarının yüksek olduğu gözlenerek C atomlarının maydanoz bitkisinin içeriğinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir(Fritea vd., 2017).



Şekil 4.24 Maydanoz özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs(M)örneklerinin SEM görüntüleri (a) 1µm ve (b) 100µm (Deney şartları; 1saat, 100 °C), (c) 100µm (Deney şartları; 1saat, 25 °C)



Şekil4.25 Maydanoz özütü ile sentezlenen SnO₂-NPs(M)örneklerinin EDS spektrumu

5.SONUÇLAR

- Bu çalışmada kalay klorür tuzunu indirmek için ısırgan otu özütü, siyah çay, maydanoz özütleri kullanıldı. En iyi indirgenmenin gerçekleştiği şartları bulmak amacıyla, kalsinasyon, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresi gibi parametreler değiştirilerek en iyi indirgenmenin sağlandığı parametreler belirlendi.
- Maydanoz, siyah çay ve ısırgan otu özütünün polifenol miktarlarını belirlemek için gallik asit grafiği oluşturuldu. Bu grafikten polifenol içerikleri gallik asit cinsinden sırasıyla 66.02 mg/L, 61.53 mg/L, 68.26 mg/L olarak belirlendi. En yüksek polifenol içeriği ısırgan otu bitkisinin özütünden elde edildi.
- Isırgan otu, siyah çay ve maydanoz özütü ile 3 saat tepkime süresinde ve 100 °C sıcaklıkta sentezlenen SnO₂-NPs'nin kalsinasyon yapılmadan ve 500 °C'de, 3 saat kalsinasyon yapıldıktan sonra sentezlenen numunelerin özellikleri FTIR ve XRD teknikleri ile incelenerek, kalsinasyon uygulanan numunelerin kristal yapıya sahip olduğu görüldü. Bundan sonra hazırlanan bütün SnO₂-NPs numunelerine 500 °C'de, 3saat kalsinasyon işlemi uygulanarak özellikleri FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile incelendi.
- Isırgan otu özütüyle sentezlenen SnO₂-NPs(I)'nin 1, 2 ve 3 saat'lik tepkime sürelerinde ortalama (100 °C deney sıcaklığı) kristalit boyutları sırasıyla 14.58, 17.28 ve 23.35 nm olarak Scherrer denkleminde hesaplandı. Bu sonuçlara göre en küçük nanoboyut 1 saat deney süresinde elde edildiği için bundan sonraki deneyler bu sürede yapıldı. Bu süre sabit tutularak, farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda; 25⁰C'de hazırlanan SnO₂-NPs(I)'in ortalama kristalit boyutu 28.50 nm hesaplanırken, 100⁰ C'de hazırlananları 14.58nm olarak hesaplandı. Isırgan otu özütü ile hazırlanan numuneler için 1 saat tepkime süresi ve 100⁰C tepkime sıcaklığı en uygun deney koşulları olarak belirlendi.
- Siyah çay özütü ile 100⁰C tepkime sıcaklığında 1, 2 ve 3 saat tepkime sürelerinde sentezlenen SnO₂-NPs(S)'nin kristal boyutları sırasıyla 29,17, 24.66 ve 21,23 nm olarak Scherrer denkleminde hesaplandı. Bu sonuçlardan nanoparçacıkların boyutlarının birbirine çok yakın olduğu gözlemlendiği için en kısa deney süresi 1 saat alınarak deneylere devam edildi. Bu süre sabit tutularak, farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda; 25⁰C'de hazırlanan SnO₂-NPs(S)'in ortalama kristalit boyutu 31.44 nm hesaplanırken, 100⁰ C'de

hazırlanan örneklerin kristalit boyutu 29.17 nm olarak hesaplandı. Siyah çay özütü ile hazırlanan numuneler için deney şartları; 25°C tepkime sıcaklığı, 1 saat tepkime süresi olarak belirlendi.

- Maydanoz ile sentezlenen SnO₂-NPs(M) 1, 2 ve 3 saat'lik tepkime sürelerinde ortalama kristalit boyutları sırasıyla 9,20, 6,47, 16,32 nm olarak Scherrer denkleminde hesaplandı. Bu sonuçlardan en küçük parçacık boyutuna 2 saat'te ulaşılmasına karşın 1 saatlik deney süresinde elde edilen parçacık boyutu ile çok yakın olmasından dolayı bundan sonraki deneyler 1saat sürede yapıldı. Bu süre sabit tutularak, farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda; 25°C'de hazırlanan SnO₂-NPs(M) 'ın ortalama kristalit boyutu 30,54 nm hesaplanırken, 100° C'de hazırlanan örneklerin kristalit boyutu 9.20 nm olarak hesaplandı. Maydanoz özütü ile hazırlanan numuneler için deney şartları; 100°C tepkime sıcaklığı, 1 saat tepkime süresi olarak belirlendi.
- XRD sonuçlarını incelediğimizde 1 saat tepkime süresinde ve 100°C sıcaklıkta ısırgan otu özütüyle sentezlenen SnO₂-NPs(I)'lerinin kristal boyutu 14.58 nm, siyah çay özütüyle sentezlenen SnO₂-NPs(S)'lerinin boyutu 29,17 nm, maydanoz özütüyle sentezlenen SnO₂-NPs(M)'lerinin boyutu ise 9,20 nm'dir. Bu sonuçlar en küçük kristal boyuta sahip olan SnO₂-NPs'ın maydanoz özütleri ile gerçekleştiğini ortaya koydu. En büyük nanoparçacık boyutu ise siyah çay özütüyle sentezlenen SnO₂-NPs(S)'lerde görüldü. Tüm bitkiler için 1saat tepkime süresi seçildikten sonra 25 °C'de gerçekleştirilen deneylerde ise boyutlar SnO₂-NPs(I)'ler için 28.50 nm, SnO₂-NPs(S)'lerde 31,44 nm, SnO₂-NPs(M)'lerde ise 30,54 nm'dir.
- FTIR sonuçlarında yaklaşık 620cm⁻¹'deki SnO₂-NPs'ın oluşumunu gösteren Sn-O-Sn gerilme titreşimi tüm bitki özütleriyle sentezlenen nanoparçacıklarda görülmüştür. Bu pik kalsinasyon öncesinde kullanılan üç bitkide de görülmemiş olup kalsinasyon işlemi ile varlığını göstermiştir. Ayrıca örneklerde Sn-OH grubunun var olduğu görülmektedir. Bu gruplar kalsine edildikten sonra SnO₂-NPs(I), SnO₂-NPs(S), SnO₂-NPs(M)'in üçünde de önemli ölçüde keskinliğini kaybetmiştir.
- SEM analizinde 1 saat tepkime süresinde 100 °C sıcaklıkta sentezlenen SnO₂-NPs(I), SnO₂-NPs(S), SnO₂-NPs(M)'lar arasında en iyi homojen dağılım gösteren ve en küçük parçacık boyutuna sahip olduğu görülen nanoparçacıklar

SnO₂-NPs(M) olarak belirlendi. En büyük kristal boyutuna sahip örneğin de SnO₂-NPs(S) olduğu ve ayrıca bu örneğin SEM görüntülerinden homojen bir dağılım göstermediği anlaşıldı.

- Bu çalışmadan elde edilen verilere göre yeşil sentez yöntemiyle ısırgan otu, siyah çay ve maydanoz bitkilerinin özütleri kullanılarak kalay oksit nanoparçacıkları başarılı bir şekilde sentezlendi.
- Yeşil Sentez metodunun diğer kimyasal ve fiziksel metodlara göre sentezlenmesinin daha kolay ve az maliyetli olduğu görüldü. Bu çalışmada sentezlenen SnO₂-NPs'nın gaz sensörlerinde, lityum iyon pillerlerde anot malzemesi olarak, sağlığa zararlı boyaların bozunumu gibi alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Akın, N.** (2015). Modifiye Edilmiş Grafitin Lityum İyon Pillerde Anot Malzemesi Olarak Kullanımının İncelenmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 105s, İstanbul.
- Akram, M., Saleh, A. T., Ibrahim, W. A. W., Awan, A. S., Hussain, R.** (2016). Continuous microwave flow synthesis (CMFS) of nano-sized tin oxide: Effect of precursor concentration. *Ceramics International*, 42(7), 8613-8619.
- Alaf, M** (2007). Kalay (Sn) ve kalayoksit (SnO₂) ince filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi), 70s, Sakarya.
- Al-Hada, N., Kamari, H., Baqer, A., Shaari, A., Saion, E.** (2018). Thermal Calcination-Based Production of SnO₂ Nanopowder: An Analysis of SnO₂ Nanoparticle Characteristics and Antibacterial Activities. *Nanomaterials*, 8(4), 250.
- Al-Hada, N., Kamari, H., Baqer, A., Shaari, A., Saion, E.** (2018). Thermal Calcination-Based Production of SnO₂ Nanopowder: An Analysis of SnO₂ Nanoparticle Characteristics and Antibacterial Activities. *Nanomaterials*, 8(4), 250.
- Al-Ogaidi, I., Salman, M. I., Mohammad, F. I., Aguilar, Z., Al, M., Hadi, Y. A., Al-Rhman, R. M. A.** (2017). *Antibacterial and Cytotoxicity of Silver Nanoparticles Synthesized in Green and Black Tea*. 5(1), 8.
- Arafat, M. M., Dinan, B., Akbar, S. A., Haseeb, A.** (2012). Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review. *Sensors*, 12, 7207-7258.
- Arıĝ, E.** (2010). Nanoyapıda Çinko Oksit Partüküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 53s, İstanbul.
- Asghar, M. A., Zahir, E., Shahid, S. M., Khan, M. N., Asghar, M. A., Iqbal, J., Walker, G.** (2018). Iron, copper and silver nanoparticles: Green synthesis using green and black tea leaves extracts and evaluation of antibacterial, antifungal and aflatoxin B1 adsorption activity. *LWT*, 90, 98-107.
- Ates, H., Bahceci, E.** (2015). Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 483-499.
- Ayken, A.** (2013). Titanyum Oksit (TiO₂) Nanokompozitlerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikler. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 73s, Ankara.
- Aziz, M., Abbas, S. S., Baharom, W. R. W., Mahmud, W. Z. W.** (2012). Structure of SnO₂ nanoparticles by sol-gel method. *Materials Letters*, 74, 62-64.
- Babar, A. R., Shinde, S. S., Moholkar, A. V., Rajpure, K. Y.** (2010). Electrical and dielectric properties of co-precipitated nanocrystalline tin oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2), 743-749.
- Babar, A. R., Shinde, S. S., Moholkar, A. V., Rajpure, K. Y.** (2010). Electrical and dielectric properties of co-precipitated nanocrystalline tin oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 505(2), 743-749
- Barin, Ö.** (2016). Ultraviyole Işık Altında HfO₂ Yarıiletken Numunelerinin Gaz Algılama Özelliklerinin Belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 75s, Ankara.

- Begum, S., Ahmaruzzaman, Md.** (2018). Green Synthesis of SnO₂ Nanoparticles loaded on Activated Carbon and its Application as Photocatalyst in the Degradation of Alizarin Red S Dye. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2314-2320.
- Beykaya, M., Çağlar, A.** (2016). Bitkisel Özümler Kullanılarak Gümüş-Nanopartikül (AgNP) Sentezlenmesi ve Antimikrobiyal Etkinlikleri Üzerine Bir Araştırma. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 631-641.
- Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M.** (2015). A green and novel approach for the synthesis of SnO₂ nanoparticles and its exploitation as a catalyst in the degradation of methylene blue under solar radiation. *Materials Letters*, 145, 74-78.
- Bhattacharjee, A., Ahmaruzzaman, M., Devi, T., Nath, J.** (2016). Photodegradation of methyl violet 6B and methylene blue using tin-oxide nanoparticles (synthesized via a green route). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 325, 116-124.
- Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B.** (2010). Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures, American Scientific Publishers, Chapter 2, 31-52.
- Bouarroudj, T., Benloucif, M. R., Mekki, D. E., Djekoun, M., Benamara, M., Berrebbeh, H.** (2016). Cytotoxic Effect Of SnO₂ Nanoparticles On Alternative Cellular Model: Paramecium Tetraurelia. 26(3), 9.
- Büyüküncel, E.** (2013). Toplam fenolik içerik ve antioksidan kapasite tayininde kullanılan baslıca spektrofotometrik yöntemler. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 2(17), 93-103.
- Ceylan, S.** (2012). Kimyasal İndirgenme Yöntemi İle Gümüş Nanopartikül Sentezinde Partikül Boyutuna Tepkime Parametrelerinin Etkisi, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 74s, Sivas.
- Chauhan, E. S., Aishwarya, J.** (2018). Nutraceuticals Potential of Petroselinum Crispum: A Review. *Journal of Complementary Medicine & Alternative Healthcare*, 7(2), 1-6.
- Cosio, M. S., Scampicchio, M., Benedetti, S.** (2012). Electronic Noses and Tongues. İçinde *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, 219-247.
- Cosio, M., Scampicchio, M., Benedetti, S.** (2012). Electronic Noses and Tongues.
- Cvitanovic, A. B., Komes, D., Durgo, K., Vojvodic, A., Busic, A.** (2015). Nettle (*Urtica dioica* L.) extracts as functional ingredients for production of chocolates with improved bioactive composition and sensory properties. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 7723–7734.
- Çakır, C.M.** (2014). Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 88s, Ankara.
- Çetin, C. E.** (2011). Mikrodalga Işınlaması ile Çeşitli Metal-Kükürt Yarı İletken Nanoparçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 76s, Ankara.
- Debataraja, A., Manurung, R. V., Asri, L. A. T. W., Yulianto, B., Nugraha, N., Sunendar, B.** (2018). Synthesis and Characterization of Nanocomposites Tin Oxide-Graphene Doping Pd Using Polyol Method. *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(2), 344-348.

- Diallo, A., Manikandan, E., Rajendran, V., Maaza, M.** (2016). Physical enhanced photocatalytic properties of green synthesized SnO₂ nanoparticles via *Aspalathus linearis*. *Journal of Alloys and Compounds*, 681, 561-570.
- Donarelli, M., Ottaviano, L.** (2018). 2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS₂, WS₂ and Phosphorene. *Sensors*, 18, 2-45.
- Du, J., Zhao, R., Xie, Y., Li, J.** (2015). Size-controlled synthesis of SnO₂ quantum dots and their gas-sensing performance. *Applied Surface Science*, 346, 256-262.
- Ece, Ö.** (2012). Hydrothermal Synthesis And Structural Characterization Of Open-Framework Metal Phosphates Templated With Organic Diamines, *İzmir Institute Of Technology*, (Master Of Science), 81s, İzmir
- El Gharras, H.** (2009). Polyphenols: Food sources, properties and applications - a review: Nutraceutical polyphenols. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(12), 2512-2518.
- El Gharras, H.** (2009). Polyphenols: Food sources, properties and applications - a review: Nutraceutical polyphenols. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(12), 2512-2518.
- Elango, G., Kumaran, S. M., Kumar, S. S., Muthuraja, S., Roopan, S. M.** (2015). Green synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 145, 176-180.
- Ersöz, M., Işıtan, A., Balaban, M.,** (2018). Nanoteknoloji 1. *Bilal Ofset Yayıncılık*, Denizli.
- Farrukh, M. A., Tan, P., Adnan, R.** (2012). Influence of reaction parameters on the synthesis of surfactant-assisted tin oxide nanoparticles. *Turkish Journal Of Chemistry*, 36 (2012) , 303 – 314.
- Felcia, E.B., Gnanam, B.D.** (2017). Synthesis and Characterization of SnO₂ Nanoparticle by Microwave Assisted Hydrothermal Method. *Journal of Applied Physics*, 98-104.
- Feng, P., Shao, F., Shi, Y., Wan, Q.** (2014). Gas Sensors Based on Semiconducting Nanowire Field-Effect Transistors. *Sensors*, 14, 17406-17429.
- Fernández-García, M., Rodríguez, J. A.** (2007). *Metal Oxide Nanoparticles*. 60.
- Fritea, L., Laslo, V., Cavalu, S., Costea, T., Vicas, S. I.** (2017). Green Biosynthesis Of Selenium Nanoparticles Using Parsley (*Petroselinum Crispum*) Leaves Extract. 27(3), 7.
- Gao, X., Zhang, T.** (2018). An overview: Facet-dependent metal oxide semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators: B. Chemical*, 277, 604-633.
- Gençer, Ö** (2009). Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroiliz (Usp) Yöntemi İle Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (Yüksek Lisans Tezi), 89s, İstanbul.
- Ghaima, K. K., Hashim, N. M., Ali, S. A.** (2013). Antibacterial and antioxidant activities of ethyl acetate extract of nettle (*Urtica dioica*) and dandelion (*Taraxacum officinale*). *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 3(5), 96-99.
- Graunke, T., Schmitt, K., Raible, S., Wöllenstein, J.** (2016). Towards Enhanced Gas Sensor Performance with Fluoropolymer Membranes. *Sensors*, 16, 1605-1625.

- Güler, M. O.** (2017). Lityum iyon piller için kalay (II) oksit kompozit anot elektrotlarının üretimi ve karakterizasyonu. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(2), 150-156.
- Haritha, E., Roopan, S. M., Madhavi, G., Elango, G., Al-Dhab, N. A., Arasu, M. V.** (2016). Green chemical approach towards the synthesis of SnO₂ NPs in argument with photocatalytic degradation of diazo dye and its kinetic studies. *Journal of Photochemistry Photobiology, B: Biology*, 162, 441–447.
- Hong, G., Jiang, C.** (2017). Synthesis of SnO₂ nanoparticles using extracts from Litsea cubeba fruits. *Materials Letters*, 194, 164-167.
- Horikoshi, S., Serpone, N.** (2013). Introduction to Nanoparticles. İçinde S. Horikoshi & N. Serpone (Ed.), *Microwaves in Nanoparticle Synthesis* (ss. 1-24).
- Iqbal, T., Tufail, S., Ghazal, S.** (2017). Synthesis of Silver, Chromium, Manganese, Tin and Iron Nano Particles by Different Techniques. *International Journal Nanoscience Nanotechnology*, 13, 19-52.
- Iravani, S.** (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13, 2638-2650.
- İşleröğlü, H., Yıldırım, Z., Yıldırım, M.** (2005). Fonksiyonel Bir Gıda Olarak Keten Tohumu. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22(2), 23-30.
- Jia, C., Dong, T., Li, M., Wang, P., Yang, P.** (2018). Preparation of anatase/rutile TiO₂/SnO₂ hollow heterostructures for gas sensor. *Journal of Alloys and Compounds*, 769, 521-531.
- Jyoti, K., Baunthiyal, M., Singh, A.** (2016). Characterization of silver nanoparticles synthesized using *Urtica dioica* Linn. Leaves and their synergistic effects with antibiotics. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(3), 217-227.
- Kanchi, S., Ahmed, S.** (2018). Green Metal Nanoparticles Synthesis Characterization and Their Applications. *Scrivener Publishing*, Hyderabad.
- Kaushik, A., Kumar, R., Jayant, R. D., Nair, M.** (2015). Nanostructured Gas Sensors for Health Care: An Overview. *J Pers Nanomed*, 1, 10–23.
- Kaya, S.** (2012). Metal Nanoparçacıkların Termal Özellikleri: Moleküler Dinamik Simülasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 68s. Denizli.
- Kırmızıgül, F.** (2008). Cdo İnce Filmlerin Püskürtme Yöntemi İle Hazırlanması, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 108s, Adana.
- Kohli, R.** (2012). Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces. *Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants*, 107-178.
- Kregiel, D., Pawlikowska, E., Antolak, H.** (2018). *Urtica* spp.: Ordinary Plants with Extraordinary Properties. *Journal molecules*, 23, 7-21.
- Kumar, M., Mehta, A., Mishra, A., Singh, J., Rawat, M., Basu, S.** (2018). Biosynthesis of tin oxide nanoparticles using Psidium Guajava leave extract for photocatalytic dye degradation under sunlight. *Materials Letters*, 215, 121-124.
- Kurniawan, F., Rahmi, R.** (2017). Synthesis of SnO₂ Nanoparticles by High Potential Electrolysis. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12(2), 281.

- Kütük, N.**(2019). İndirgenmiş Grafen Oksit-Kil Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve İlaç Salım Özelliklerinin İncelenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Doktora Tezi), 140s, Sivas.
- Lee, G. H., Chang, Y., Kim, T.J.** (2014). Ultrasmall Lanthanide Oxide Nanoparticles for Biomedical Imaging and Therapy, 43-67.
- Maat, M., Pijl, H., Kluff, C., Princen, H.** (2000). Consumption of black and green tea has no effect on inflammation, haemostasis and endothelial markers in smoking. *European Journal of Clinical Nutrition*, 54, 757-763.
- Makarov, V. V., Love, A. J., Sinitsyna, O. V., Makarova, S. S., Yaminsky, I. V., Taliany, M.E., Kalinina, N. O.** (2014). “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Acta Naturae*, 20, 35-44.
- Mikolajczak, C., Kahn, M., White, K., Long, R. T.** (2011). *Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment*.
- Ming, L., Zhang, B., Zhang, j.-f., Wang, X.-w., Li, H., Wang, C.-H.** (2018). SnO₂/C expanded graphite nanosheets as high performance anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 752, 93-98.
- Narsimulu, D., Srinadhu, E.S., Satyanarayana, N.** (2018). Surfactant-free microwave-hydrothermal synthesis of SnO₂ flower-like structures as an anode material for lithium-ion batteries. *Materialia*, 4, 276-281.
- Nordh, T.** (2015). Lithium titanate as anode material in lithium-ion batteries, Uppsala University Ångström Advanced Battery Centre(Licentiate thesis), 46s, Uppsala
- Obreja, P., Cristea, D., Purica, M., Gavrilă, R., Comanescu, F.** (2007). Polymers doped with metal oxide nanoparticles with controlled refractive index. *Polimery*, 52, 679-685.
- Omar, K.** (2013). Tin Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Study their Particle Size at Different Current Density. *ARO, The Scientific Journal of Koya University*, 17-21.
- Özeker, E.** (1999). Phenolic Compounds And Their Importance. *Anadolu*, 9, 114-124.
- Özer, M. O., Suvaci, E., Doğan, A.** (2011). Formation Mechanism Of Nanosized Tin Oxide (SnO₂) Powder During Hydrothermal Synthesis. *Anadolu University Journal Of Science And Technology –A*, 1 : 25-36
- Pandey, K.B., Rizvi, S. I.** (2009). Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2, 270-278.
- Pawar, B. G., Pinjari, D. V., Kolekar, S. S., Pandit, A. B., Han, S. H.** (2012). Effect of Sintering Temperatures on the Synthesis of SnO₂ Nanospheres. *ISRN Chemical Engineering*, 2012, 1-7.
- Rafajlovska, V., Kavrakovski, Z., Simonovska, J., Srbinoska, M.** (2013). Determination of protein and mineral contents in stinging nettle. *Journal Quality of Life Research*, 4, 26-30.
- Rajeshkumar, S., Kumar, S.V., Ramaiah, A., Agarwal, H., Lakshmi, T., Roopan, S. M.** (2018). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using *Mangifera indica* leaves and evaluation of their antioxidant and cytotoxic properties in lung cancer. *Enzyme and Microbial Technology*, 117, 91-95.
- Rajeskumar, S., Bharath, L., Geetha, R.** (2019). Broad spectrum antibacterial silver nanoparticle green synthesis: Characterization, and mechanism of action. *Micro and Nano Technologies*, 429-444.

- Rajeswari, S., Maheswari, J.U., Muthuraj D., Kumar, E., Veeraputhiran, V.** (2019). Synthesis and Investigation of Antimicrobial Activity of Tin Oxide Nanoparticles by Microwave Assisted Solution Method. *Journal of Nanoscience and Technology*, 5(1), 637-639.
- Ramrakhiani, M.** (2012). Nanostructures and their applications. *Research in Science and Technology*, 4, 14-19.
- Ratchagar, V., Jagannathan, K.** (2016). Synthesis and characterization of SnO₂ nanoparticles for carbon absorbing applications. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(1), 207-212.
- Razeghizadeh, A. R., Kazeminezhad, I., Zalaghi, L., Rafee, V.** (t.y.). Effects of Sol concentration on the structural and optical properties of SnO₂ Nanoparticle. 14.
- Sarıbel, M.** (2017). SnO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 60s. Konya.
- Selvakumari, J., Ahila, M., Malligavathy, M., Pathinettam Padiyan, D.** (2017). Structural, morphological, and optical properties of tin(IV) oxide nanoparticles synthesized using Camellia sinensis extract: a green approach. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 24, 1043-1051.
- Srivastava, N., Mukhopadhyay, M.** (2014). Biosynthesis of SnO₂ Nanoparticles Using Bacterium Erwinia herbicola and Their Photocatalytic Activity for Degradation of Dyes. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 53, 13971–13979.
- Stan, M., Popa, A., Toloman, D., Dehelean, A., Lung, I., Katona, G.** (2015). Enhanced photocatalytic degradation properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by using plant extracts. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39, 23-29.
- Sun, Y., Liu, S., Meng, F., Liu, J., Jin, Z., Kong, L., Liu, J.** (2012). Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*, 12, 2610-2631.
- Sun, Y., Zhao, C., Shen, M., Pan, Z., Liu, X.** (2016). SnO₂ nanoparticles encapsulated by curved graphite layers as anode materials for Li-ion batteries with high performances. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 191-197.
- Tamma, S. K., Mandal, B. K., Ranjan, S., Dasgupta, N.** (2017). Cytotoxicity study of Piper nigrum seed mediated synthesized SnO₂ nanoparticles towards colorectal (HCT116) and lung cancer (A549) cell lines. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 166, 158-168.
- Tang, E.L., Rajarajeswaran, J., Fung, S. Y., Kanthimathi, M.** (2015). Petroselinum crispum has antioxidant properties, protects against DNA damage and inhibits proliferation and migration of cancer cells. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95, 2763–2771.
- Taşkıran, İ.** (2018). Çok Tabakalı Kalay Oksidin (SnO₂) Polimer Kaynaklı Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 65s, Sivas.
- Tazikeh, S., Akbari, A., Talebi, A., Talebi, E.** (2014). Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via the Co-precipitation method. *Materials Science-Poland*, 32(1), 98-101

- Thakare, M.G., Dighavkar, C. G., Borhade, A. V., Aher, J. S.** (2016). Synthesis, Characterization and Application of SnO₂ Nanoparticles. *International Journal of Recent Trends in Engineering Research*, 2, 114-124.
- Tosun, İ., Karadeniz, B.** (2005). Çay Ve Çay Fenoliklerinin Antioksidan Aktivitesi. *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(1), 78-83.
- Tuncer, C.** (2018). Hidrotermal sentez ve sol-jel yöntemleri ile farklı morfolojilerde CdS partikül üretimi ve atık su uygulamalarında kullanımları. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 22 (3), 888-897, 2018
- Ullah, H., Khan, I., Yamani, Z.H., Qurashi, A.** (2017). Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of SnO₂ nanoparticles: Growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 484-490.
- Vani, P., Mamkandan, N., Vmitha, G.** (2017). A Green Strategy To Synthesize Environment Friendly Metal Oxide Nanoparticles For Potential Applications: A Review. *Asian journal of pharmaceutical and clinical research*, 337-343.
- Vidhu, V.K., Philip, D.** (2015a). Biogenic synthesis of SnO₂ nanoparticles: Evaluation of antibacterial and antioxidant activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 134, 372-379.
- Vidhu, V.K., Philip, D.** (2015b). Phytosynthesis and applications of bioactive SnO₂ nanoparticles. *Materials Characterization*, 101, 97-105.
- Vikram, S., Dhakshnamoorthy, M., Vasanthakumari, R., Rajamani, A. R., Rangarajan, M., Tsuzuki, T.** (2014). Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles from Co-precipitation: Composition, Size, and. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 1–9.
- Wang, J., Wu, W., Wang, W., Bao, M.** (2017a). Expedient synthesis of SnO₂ nanoparticles through controlled hydrolysis and condensation of Tin alkoxide in reverse microemulsion. *Ceramics International*, 43, 4702-4705.
- Wang, K.** (2018). The Incorporation of Graphene to Lithium Cobalt Oxide as a Cathode to Improve the Performance of Lithium Ion Batteries. *University of Arkansas*, (Master's thesis), 72s, Arkansas.
- Wang, L., Yan, J., Xu, Z., Wang, W., Wen, J., Bai, X.** (2017b). Rate mechanism of vanadium oxide coated tin dioxide nanowire electrode for lithium ion battery. *Nano Energy*, 42, 294-299.
- Wang, Q., Kou, X., Liu, C., Zhao, L., Lin, T., Liu, F., Lu, G.** (2018). Hydrothermal synthesis of hierarchical CoO/SnO₂ nanostructures for ethanol gas sensor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 513, 760-766.
- Yang, C.S., Chung, J. Y., Yang, G.-y., Chhabra, S. K., Lee, M.** (2015). Tea and Tea Polyphenols in Cancer Prevention. *The journal of nutrition*, 422-478.
- Yazıcı, E.** (2009). Ultrasonik Sprey Proliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nano-Partiküllerinin Üretimi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (Yüksek Lisans Tezi), 85s. İstanbul.
- Yunusa, Z., Hamidon, M., Kaiser, A., Awang, Z.** (2014). Gas Sensors: A Review. *Sensors Transducers*, 168, 61-75.
- Zagal-Padilla, C. K., Gamboa, S. A.** (2018). Optoelectronic characterization of ZnO obtained by green synthesis of Zn-salt precursor in parsley extract. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 932-937.

Zhang, X., Huang, X., Geng, X., Zhang, X., Xia, L., Zhong, B., Wen, G. (2017). Flexible anodes with carbonized cotton covered by graphene/SnO₂ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 794, 15-22.

Zhou, Q., Xu, L., Umar, A., Chen, W., Kumar, R. (2018). Pt nanoparticles decorated SnO₂ nanoneedles for efficient CO gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 656-664.

URL-1-<repository.lib.ncsu.edu>, alındığı tarih: 08.01.2020

URL-2-< en.wikipedia.org/wiki/Folin-Ciocalteu_reagent >, alındığı tarih: 16.02.2020



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

İsim: Melek Kurutçu

Doğum Yeri: Pendik

Doğum Tarihi: 19/06/1995

E-Posta: melekkurutcu4@gmail.com



Eğitim ve Akademik Durumu

Yüksek Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi- İş Sağlığı ve Güvenliği Tezsiz 2017-2018

Lisans: Cumhuriyet Üniversitesi – Mühendislik Fakültesi – Kimya Mühendisliği 2013-2017

Sertifikalar

B Sınıfı İş Güvenliği Uzmanlık Belgesi

Iso 14001 Çevre Yönetim Eğitimi

Iso 18001 İş Güvenliği ve İş Sağlığı Eğitimi

Iso 22000 Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi

İş Tecrübesi

HD İlaç Kozmetik AŞ

Arge Sorumlusu (2019-)

Dermoclean Laboratories