

ÖZET

NANO SERYUMDİOKSİT PARTİKÜLLERİNİN SENTEZİ

VE

YÜZEY MODİFİKASYONU

Zerin YEŞİL

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Aralık 2011, 88 Sayfa

Bu çalışmada sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntem bir arada kullanılarak düşük sıcaklıkta saf olarak nano boyutta seryumdioksit (CeO_2) partikülleri sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentez sonucu elde edilen nano- CeO_2 partiküllerinin tamamı kristal formda olup suda kolayca disperse edilmiştir. Sentezlenen nano- CeO_2 polar çözücü ortamında şeffaf olarak disperse edilerek, yüzeylerinin Metiltrietoksisilan (MTEOS), 3-Aminopropiltrimetoksisilan (AMMO) ve 3-Glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GLYMO) modifikatörleriyle modifikasyonu sonucunda dispersiyonlar elde edilmiştir.

Sentezlenen partiküllerin yapıları X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile, tanecik boyutları ve tanecik dağılımları partikül boyut analizörü ile, zeta potansiyelleri zetametre ile, yüzey alanları Branauer-Emmett-Teller(BET) analizi ile, yüzey morfolojileri Fourier-Transform Infrared spektrometre(TEM) cihazı kullanılarak belirlendi. Nano-CeO₂ partiküllerine ait UV absorpsiyon özellikleri UV UV/VIS/NIR spektrofotometresi ile nano-CeO₂ partiküllerinin yüzey modifikasyonları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) tekniği ile incelendi.

ANAHTAR KELİMELER: Nano metal oksit, hidrotermal yöntem, sol-jel, yüzey modifikasyonu, UV absorban, Seryumdioksit

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)
Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK
Yrd. Dr. Murat AKARSU

ABSTRACT

SYNTHESIS and SURFACE MODIFICATION OF NANO-CERIUMDIOXIDE PARTICLES

Zerin YEŞİL

M.Sc. Thesis in Department of Chemistry

Adviser: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

December 2011, 88 Pages

In this study the nanoparticle of cerium dioxide (CeO_2) with high purity was synthesized via sol-gel method and then by hydrothermal treatment. The obtained CeO_2 nanoparticles are crystalline and can readily be dispersed in water without any additional processing. The surface modification of nanoparticles was performed with Methyltriethoxysilane (MTEOS), 3-Aminopropyltrimethoxysilane (AMMO) and 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GLYMO) in a polar solvent.

The structure of the nano- CeO_2 particles was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), the size-distribution and zeta potential measurements of the nano- CeO_2 particles were measured by Particle size Analyzer. Branauer-

Emmett-Teller (BET) analyzer was used to measure the surface of the powders. UV absorption properties of nano-CeO₂ particles were investigated by UV/VIS/NIR spectrophotometry. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used for surface modification.

KEY WORDS: Nano metal oxide, hydrothermal method, sol-gel, surface modification, UV absorber, Cerium dioxide

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Adviser)
Assoc. Prof. Dr. Meltem ASİLTÜRK
Assist. Prof. Dr. Murat AKARSU

ÖNSÖZ

Nanoteknolojinin yer almadığı bir endüstri kolunu düşünmenin neredeyse imkansız olduğu günümüzde daha az enerji ve daha az malzeme kullanımıyla alışıldan farklı ve üstün malzeme özellikleri/üretim proseslerinin eldesi ile istenilen amaca yönelmek mümkündür.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda, UV ışığı absorbe edebilen ve iyi mekanik dayanıma sahip ince filmlerin hazırlanmasına dayalı ilk adımın gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. İleride bir sonraki adıma geçiş ile bu malzemenin en çok değerlendirildiği kozmetik endüstrisinde özellikle güneş kremlerinde kullanılmasının yanı sıra ülkemizde başta tekstil, inşaat ve boya sektörlerinde ve özellikle de UV ışığı absorplama özelliği nedeniyle özel kaplamalarda, CeO₂'in kullanım fırsatı yakalayacaktır.

Tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan ve desteğini hiç esirgemeyen İnönü Üniversitesi'nden Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK'e, bu çalışma süresince bilgi birikiminden yararlandığım yol göstericilerimden Yrd. Doç. Nadir KİRAZ ve Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU'ya, yüksek lisansa ilk başladığım günden beri yanımda olduklarına hep inandığım çalışma arkadaşlarım Esin BURUNKAYA ve Ömer KESMEZ'e ve bu çalışmayı 2011.02.0121.030 proje numarası ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne ve ayrıca bugünlere gelmemde her konuda emeği olan annem Hatice YEŞİL'e, babam Ahmet YEŞİL'e, ablalarım Zekiye, İlkay ve Tülay YEŞİL'e ve manevi kardeşim Merve GÜNEL'e sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1.GİRİŞ	xiii
1.1. Nanoteknoloji	2
1.1.1. Nanoteknolojinin tarihçesi.....	2
1.1.2. Nanoteknolojinin avantajları	4
1.1.3. Nanoteknolojinin gelecekteki uygulama alanları	6
1.2. Nanoyapıları Elde Etme Yöntemleri	7
1.2.1. Sol-jel yöntemi.....	8
1.2.1.1.Sol-jel tepkimeleri.....	9
1.2.1.2.Sol-jel yönteminin uygulama alanları	16
1.2.2. Hidrotermal yöntem	19
1.2.2.1. Nanomalzeme işlenmesinde hidrotermal teknoloji kullanımının tarihi	23
1.2.3. Nanometal oksitler.....	26
1.2.3.1. Nanometal oksitlerin sentezi	26
1.2.3.2. Sol-jel yöntemle nanometal oksitlerin sentezi	26
1.2.3.3. Hidrotermal yöntem nano metal oksitlerin sentezi	27
1.2.3.4. Nano metal oksitlerin stabilizasyonu	27
1.2.3.5. Seryumdioksit (CeO ₂)	33
1.2.3.6. CeO ₂ 'nin kullanım alanları	38
1.3. UV Radyasyon	39
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI	46
3. MATERYAL VE METOT	49
3.1. Materyal	49

3.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	49
3.2. Metot.....	51
3.2.1.Hidrotermal yöntemle nano-seryumdioksit (CeO ₂) partiküllerin sentezi.....	51
3.2.1.1.Tetra etil amonyum hidroksit kullanılarak nano-seryumdioksit (CeO ₂) partiküllerinin sentezi.....	51
3.2.1.2.Tetra n-bütül amonyum hidroksit kullanılarak seryumdioksit (CeO ₂) nanopartiküllerinin sentezi	51
3.2.1.3.Benzil tri metil amonyum hidroksit kullanılarak seryumdioksit (CeO ₂) nanopartiküllerinin sentezi	52
3.2.1.4. Benzil tri etil amonyum hidroksit kullanılarak seryumdioksit (CeO ₂) nanopartiküllerinin sentezi	52
3.2.1.5. Amonyak kullanılarak seryumdioksit (CeO ₂) nanopartiküllerinin sentezi.....	53
3.2.2. Sentezlenen nano-seryumdioksit partiküllerinin disperse edilmesi.....	55
3.2.3. Yüzey modifikasyonu.....	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	58
4.1. XRD Analizi.....	58
4.2. Partikül Boyutu ve Dağılımının Belirlenmesi	62
4.3. Zeta Potansiyelleri	67
4.4. BET Analizi	71
4.5. UV/VIS/NIR Analizi	72
4.6. TEM Analizi.....	74
4.7. FTIR Analizi	76
5. SONUÇ.....	78
6. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

UV	Ultraviyole
g	Gram
sa	Saat
EtOH	Etanol
MTEOS	Metiltrietoksisilan
AMMO	3-aminopropiltrietoksisilan
GLYMO	3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan
TEAH	Tetraetilamonyum hidroksit
TBAH	Tetra-n-bütül amonyum hidroksit
BTMAH	Benziltrimetilamonyum hidroksit
BTEAH	Benziltrietilamonyum hidroksit
FTIR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrokopisi
XRD	X-ışını kırınımı
TEM	Geçirimli elektron mikroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Asit ve baz katalizli hidroliz tepkimeleri.....	12
Şekil 1.2. Sol-jel yönteminde çeşitli basamaklar yardımıyla elde edilecek ürünler.....	14
Şekil 1.3. Sol-jel yönteminin uygulama alanları.....	17
Şekil 1.4. Nano metal oksitlerin yüzey modifikasyonu.....	29
Şekil 1.5. Nano metal oksit partiküllerinin karboksilat ligantları ile modifikasyonu.....	32
Şekil 1.6. Metal oksit yüzeyi üzerinden fosfonat ligantının tek, çift ve üç dişli bağlanması.....	33
Şekil 1.7. Enerji diyagramı.....	36
Şekil 1.8. Dalga boyuna göre elektromanyetik spektrum aralıkları.....	40
Şekil 1.9. UV ışığının yeryüzüne ulaşması.....	42
Şekil 3.1. Nano-CeO ₂ sentezi için deneysel aşamalar.....	56
Şekil 3.2. Nano-CeO ₂ partikül yüzeylerinin değişik modifikatörler ile modifiye edilmesi.....	57
Şekil 4.1. Farklı bazların kullanılmasıyla elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait XRD spektrumu.....	58
Şekil 4.2. Amonyak kullanarak pH'nın 8, 9 ve 10'a ayarlanmasıyla elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait XRD spektrumu.....	59
Şekil 4.3. Amonyak kullanımıyla (pH=8) 6sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait XRD spektrumu.....	59

Şekil 4.4. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 12sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait XRD spektrumu.....	60
Şekil 4.5. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 18sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait XRD spektrumu.....	60
Şekil 4.6. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 24sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait XRD spektrumu.....	61
Şekil 4.7. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) farklı sürelerde karıştırılıp hidrotermalde 180 ⁰ C'de 1sa muamele sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait XRD spektrumu.....	61
Şekil 4.8. Farklı bazların kullanılmasıyla elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği.....	62
Şekil 4.9. Amonyanın kullanımıyla pH'ın 8, 9 ve 10'a ayarlanmasıyla elde edilen CeO ₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği...	63
Şekil 4.10. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 6sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği.....	64
Şekil 4.11. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 12sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği.....	64
Şekil 4.12. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 18sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca	

dağılım grafiği.....	65
Şekil 4.13. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 24sa karıştırılıp hidrotermalde 120 ⁰ C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği.....	65
Şekil 4.14. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) farklı sürelerde karıştırılıp hidrotermalde 180 ⁰ C'de 1sa muamele sonucu elde edilen nano-CeO ₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği.....	66
Şekil 4.15. NH ₃ kullanılarak elde edile nano-CeO ₂ partiküllerinin %0.1'lik dispersiyonunun zeta potansiyeli.....	68
Şekil 4.16. NH ₃ kullanılarak elde edile nano-CeO ₂ partiküllerinin %0.1'lik dispersiyonunun zeta potansiyeli.....	68
Şekil 4.17. NH ₃ kullanılarak elde edile nano-CeO ₂ partiküllerinin %0.1'lik dispersiyonunun zeta potansiyeli.....	69
Şekil 4.18. NH ₃ kullanılarak elde edile nano-CeO ₂ partiküllerinin %0.1'lik dispersiyonunun zeta potansiyeli.....	69
Şekil 4.19. NH ₃ kullanılarak elde edile nano-CeO ₂ partiküllerinin %0.1'lik dispersiyonunun zeta potansiyeli.....	70
Şekil4.20. Farklı bazlar yardımıyla pH=10'da sentezlenen nano-CeO ₂ partiküllerinin UV absorpsiyon spektrumu.....	72
Şekil 4.21. Amonyak kullanılmasıyla pH 10, 9 ve 8'de sentezlenen nano-CeO ₂ partiküllerinin UV absorpsiyon spektrumu.....	73
Şekil 4.22. pH=10 da sentezlenen nano-CeO ₂ partiküllerine ait yüzey TEM görüntüsü.....	74

Şekil 4.23. pH=9 da sentezlenen nano-CeO ₂ partiküllerine ait yüzey TEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.24. pH=8 da sentezlenen nano-CeO ₂ partiküllerine ait yüzey TEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.25. Nano-CeO ₂ , MTEOS ve MTEOS ile modifiye edilen nano-CeO ₂ partiküllerine ait FTIR spektrumu.....	77
Şekil 4.26. Nano-CeO ₂ , GLYMO ve GLYMO ile modifiye edilen nano-CeO ₂ partiküllerine ait FTIR spektrumu.....	77
Şekil 4.27. Nano-CeO ₂ , AMMO ve AMMO ile modifiye edilen nano-CeO ₂ partiküllerine ait FTIR spektrumu.....	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Seryum, seryum klorür ve seryumdioksitin seçilmiş kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	35
Çizelge 1.2. Bulk ve nano ölçekli CeO ₂ 'e ait özelliklerin karşılaştırılması.....	37
Çizelge 1.3. Bulk ve nano ölçekli CeO ₂ 'in belirlenen toksik etkileri.....	37
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	49
Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan cihazlar.....	50
Çizelge 3.3. Nano-CeO ₂ sentezi için NH ₃ ile pH=8'e ayarlanan karışımlara uygulanan farklı karıştırma süresi, hidrotermal süre/sıcaklık değerleri.....	55
Çizelge 4.1. Farklı bazların kullanılmasıyla elde edilen nano-CeO ₂ partiküllerine ait partikül boyutunun sayıca dağılımı.....	62
Çizelge 4.2. Amonyanın kullanımıyla pH'ın 8, 9 ve 10'a ayarlanmasıyla elde edilen nano-CeO ₂ partiküllerine ait partikül boyutunun sayıca dağılımı.....	63
Çizelge 4.3. Farklı karıştırma süresi, hidrotermalde çalışılan sıcaklık/ çalışılan süre sonucu elde edilen nano-CeO ₂ partikül boyutları.....	67
Çizelge 4.4. Farklı bazların kullanılmasıyla pH=10'da hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano-CeO ₂ partiküllere ait izoelektrik nokta ve zeta potansiyelleri.....	70
Çizelge 4.5. Farklı bazların kullanılmasıyla sentezlenen nano-CeO ₂ partiküllerine ait yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve partiküllerin çapları.....	71
Çizelge 4.6. Farklı baz kullanılmasıyla elde edilen nano-CeO ₂ partiküllerine ait bant boşluk enerjileri.....	73

1.GİRİŞ

Dünyamız güneşten kaynaklanan elektromanyetik radyasyona maruz kalmakta ve bu radyasyonun büyük bir kısmı yeryüzüne ulaşmadan atmosferin farklı tabakaları tarafından filtrelenmektedir. Özellikle ozon tabakası tarafından UV radyasyonun insan cildine zararlı kısmı önemli oranda tutulmaktadır. Fakat Dünya da 19. yüzyılın sonlarındaki ve 20. yüzyıldaki hızlı bir nüfus artışı ile birlikte hızlı sanayileşme ve daha farklı etkenlerle 'Ozon Tabakasında' incelmeye ve delinme olmuştur. Bunun sonucunda da dünyaya gelen UV radyasyonun etkinliği artmıştır (Fössel vd 1997, Urbach 1992, Sambandan vd 2011).

Yeryüzüne ulaşan, insan sağlığı ve çevre açısından zararlı filtrelenemeyen UV radyasyonunun dağılması ve yansıtılması ile engellenmesi ve/veya belirli yüzdelere kadar absorbe edilmesi amacıyla günümüzde UV absorbanlar kullanılmaktadır (Fössel vd 1997, Houbertz vd 2003). Bu tür malzemeler inorganik ajanlar ve organik ajanlar olarak literatürde yerini almıştır. İnorganik olarak kullanılan UV absorbanların başında CeO_2 da gelmektedir. (Houbertz vd 2003, Somiya vd 2000).

İleri teknolojik malzemelerden UV absorbanların günlük yaşamdaki önemli kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır (Somiya vd 2000).

Bu çalışmada inorganik UV absorbanların başında gelen seryumdioksit (CeO_2) sol-jel yöntemi ve hidrotermal yöntem bir arada kullanılarak düşük sıcaklıkta saf olarak nano boyutta sentezlenmiştir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano- CeO_2 partiküllerinin tamamı kristal formda olup suda kolayca disperse edilmiştir. Sentezlenen nano seryumdioksitler (CeO_2) polar çözücü ortamında şeffaf olarak disperse edilerek, yüzeylerinin farklı modifikatörlerle modifikasyonu ile de dispersiyonlar elde edilmiştir.

Burada amaç, UV ışığı absorbe edebilen ve iyi mekanik dayanıma sahip ince filmlerin hazırlanmasına dayalı ilk adımın gerçekleştirilmesidir. İleride bu malzemenin en çok değerlendirildiği kozmetik endüstrisinde özellikle güneş

kremlerinde kullanılmasının yanı sıra başta tekstil, inşaat ve boya sektörlerinde ve özellikle de UV ışığı absorplama özelliği nedeniyle özel kaplamalarda, seryumdioksitin kullanım fırsatı yakalamasıdır.

1.1. Nanoteknoloji

"Nano" sözcüğü (yunanca nano=cüce, bodur), bir birim miktarın milyarda birini gösteren bir ölçübirimdir. Genel anlamıyla nanoteknolojinin anlamı ise nanoölçek üzerine gerçek dünyada uygulamaya sahip herhangi bir teknolojinin uygulanmasıdır. Yani nanoteknoloji, teknolojinin birkaç nanometreden submikrona kadar ölçeklerde fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlere uygulanması ve üretimi ile ilgilidir. Aynı zamanda büyük sistemler içerisinde nanoyapıların özelliklerinin ilişkilendirilmesi ile de ilgilidir. Corbett ve diğerlerine (2007) göre nanoteknolojinin konusu fonksiyonlarını yerine getirmek veya farklı özellikleri elde etmek için nano ölçekli inşa edilmiş herhangi bir malzeme veya cihazı da içerir. Malzemenin boyutları makro boyuttan nano boyuta azaldığı zaman malzemenin başta yüzey özellikleri olmak üzere birçok özelliğinde kaydadeğer değişimler söz konusu olmaktadır (Kuchibhatla 2008).

1.1.1. Nanoteknolojinin tarihçesi

Nanoteknoloji terimi ilk olarak 1974'te Norio Taniguchi tarafından kullanılmasına rağmen ilk olarak 1959'da California enstitüsünde nobel ödülü kazanan ünlü fizikçi Richard P. Feynman tarafından verilen malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilecekler üzerine yapmış olduğu ünlü konferansında yer vermiş olduğu "There is plenty of room at the bottom." cümlesi ile literatürde de yerini almıştır. O tarihten itibaren geçtiğimiz 52 yıl boyunca fizik, kimya ve biyoloji alanlarında devrimci gelişmeler olmuştur. Bu gelişmeler Feynman'ın oldukça küçük ölçekli maddelerin hatta nano ölçekli molekül ve atom seviyesindekilerin bile manipülasyonu ve düzenlenmesi fikrini ispatlamıştır (Patıl 2006, Paul 2009).

Bu konuşmasında Feynman minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nanometre büyüklüğünün ölçülebileceğini ve bunun yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğinin altını çizmiştir. “2000’li yıllarda insanlar geriye dönüp baktıklarında neden 1960’lara kadar bu konu ile ilgili ciddi çalışmaların başlamadığını merak edecekler” diyen Feynman’ın başlattığı akım, günümüze kadar inanılmaz bir hız ve bilgi birikimi ile gelmiştir.

1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan nanoteknoloji mevcut teknolojilerin küçültülmesine dayalı olarak daha ileri düzeyde duyarlılık kazanan, hızla ortaya çıkan bir teknoloji olarak değerlendirilmiştir. 80’lerde geliştirilen taramalı tünelleme mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile nano boyutta ölçüm ve modelleme yapılması mümkün hale gelmiştir (Corbette 2007).

Araştırmacıların daha küçük boyutlarda çalışmaya başlamasıyla birlikte birçok problem de ortaya çıkmaya başlamıştır. Boyutlar küçüldükçe, yapılan çalışmaları izlemek zorlaşmıştır. 1981 yılında IBM tarafından yeni bir mikroskop türü “Taramalı Tünelleme Mikroskobu” (TTM) geliştirildi. Bu önemli ilerlemede pay sahibi olan araştırmacılar bu buluşları ile 1986’da Nobel Fizik ödülünü aldılar. Aynı zamanlarda taramalı tünelleme mikroskopunun bir türevi olan “Atomik Kuvvet Mikroskobu” (AKM) geliştirildi. Feynman’ın bahsetmiş olduğu enstrümanların (taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu vb.) 1980’lerde geliştirilmesi ve eşzamanlı olarak gelişen bilgisayar kapasiteleri ile nano skalasında ölçüm ve modelleme yapılması mümkün olmuştur.

1990’ların başında Rice Üniversitesinde Richard Smalley öncülüğündeki araştırmacılar, karbon 60 atomunun simetrik biçimde sıralanmasıyla elde edilen futbol topu şeklindeki “fulleren” molekülleri geliştirdiler. Elde edilen molekül 1 nanometre büyüklüğünde ve çelikten daha güçlü, plastikten daha hafif, elektrik ve ısı geçirgen bir yapıya sahipti. Bu araştırmacılar 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü aldılar. 1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından birinin, Sumio Lijima’nın, karbon nano tüpleri bulunduğunu duyurdu. Karbon nano tüpler,

fullerene molekülünün esnetilmiş bir şekli olup benzer şekilde önemli özelliklere sahipti; çelikten 100 kat daha güçlü ve ağırlığı çeliğin ağırlığının 6'da 1'i kadardı.

90'larda ayrıca Feynman'ın fikirleri Eric Drexler tarafından yazılan "Engines of Creation" adlı kitapta geliştirildi. Drexler'in fikirleri şüpheyle karşılanmasına karşın 1992 yılında yayınlamış olduğu "Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation" adlı kitabında genel kavram ve düşüncelerini detaylı analiz ve tasarımlar ile ayrıntılı olarak anlatmıştır.

1999 yılında ABD'de Bill Clinton hükümeti nanoteknoloji alanında yürütülen araştırma, geliştirme ve ticarileştirme faaliyetlerinin hızını artırma amacını taşıyan ilk resmi hükümet programını, Ulusal Nanoteknoloji Adımını (National Nanotechnology Initiative) başlattı. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programına Nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli alan olarak dahil etti. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre benzer programlar başlatarak 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlere yer almak için çalışmalarına hız verdi.

1.1.2. Nanoteknolojinin avantajları

Nanoteknolojinin önemi, atomik ve moleküler seviye de (1 ila 100 nanometre (nm) skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkan sağlamasından kaynaklanmaktadır. Teknik açıdan açıklamak gerekirse; malzeme özellikleri ve cihazların çalışma prensipleri, genel olarak 100 nm'den büyük boyutları temel olarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100nm'nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır.

Nano ölçekli malzemeler onların eşsiz ve ümit vaad edici özelliklerinden dolayı büyüyen ilgi almaktadır. Nano malzemelerin özelliklerindeki önemli farklılık onların benzer hacimli yapıları ile kıyaslandığında oldukça arttırılmış

yüzey alanı/hacim oranına ve nano ölçekli malzemelerin kristal örgü parametreleri ve simetrisindeki değişmelerle ilişkili özelliklerine dayandırılır (Wang 2009). Bu nokta da nanoteknoloji biliminde yer bulmaktadır. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürizasyon olarak tanımlanabilecek bu olgu birçok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürizasyonun sadece kullanılan parçaların daha az yer kaplamasından çok daha önemli getirileri vardır. Minyatürizasyon üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir. Küçük ölçeklerde çalışmak malzemelerin küçük miktarlarını gerektirebilirken pahalı başlangıç malzemeleri ile yürüyen deneylerin maliyetini azaltır. Birçok durumda küçük ölçeklerde deneyler daha az zaman ve daha az enerji harcamayı sağlar (Zimmerman 2009).

20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren birçok endüstride kullanılan nanoteknolojinin sağladığı kolaylıklar sürekli iyileştirilmiş, üstün kalite anlayışı geliştirilmiştir. Mikroteknoloji ürünü olarak tanımlayabileceğimiz parçalar otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır olmuştur. Günümüzde mikroteknolojilerden daha küçük teknolojilerin, nanoteknolojinin, kullanımı yaygınlaşmaktadır.

Günümüzde nanoteknoloji kavramı iyi bilinmesine rağmen ön araştırma basamağında olup temel araştırmadan endüstriyel uygulamalara yönelim de ilerleme söz konusudur. Nanoteknoloji alanında daha fazla araştırma, malzeme ve üretim, nanoelektronik, tıp ve sağlık, enerji, biyoteknoloji ve bilgi teknolojisi dahilindeki buluşlar umut vermekte olup araştırma için teoriksel teknikler ve yeni deneysel gelişmenin yanı sıra nanoölçekte yeni geliştirilmiş malzeme, süreç ve olgunun keşfetilmesi yenilikçi nanosistemlerin ve nanoyapılı malzemelerin geliştirilmesi için yeni fırsatlar sunar. (Patıl 2006, Paul 2009).

1.1.3. Nanoteknolojinin gelecekteki uygulama alanları

Malzeme ve İmalat Sektörü: Malzemelerin atomik ve moleküler boyutlardan başlayarak inşa edilmesi, konvansiyonel metotlar ile elde edilen malzemelere oranla daha sağlam ve hafif maddelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Bu malzemeler, daha düşük hata seviyeleri ve eşsiz dayanıklılıkları ile hali hazırdaki birçok endüstriyel süreç için devrimsel yenilikler getirecektir. Benzersiz ve alışılmamış özellikleri ile nano tüpler, elyaflar, lifler ve kaplama malzemelerin imalat yönteminin ve tekniklerinin gelişmesine imkân sağlayacaktır.

Nano Elektronik ve Bilgisayar Teknolojileri: Elektronik araçların nanometre ölçeklerinde elde edilmesi ile halen kullanılan sistemlerinin işlem güçleri ve kapasiteleri bir kaç kat artacaktır. Nano teknolojilerin kullanım alanlarından biri olarak önerilen kuantum bilgisayarların geliştirilmesi ile günümüzün en modern bilgisayarları olan Pentium bilgisayarlar ile kıyaslanamayacak seviyelerde işlem gücü elde etmek mümkün olacaktır. Bunlara ek olarak elektronik araçlar için geliştirilen sensör, gösterge sistemleri ve sinyal iletimi alanlarında ciddi ilerlemeler kaydedilecektir.

Tıp ve Sağlık Sektörü: Nanoteknoloji yaşayan sistemlere moleküler seviyelerde müdahale etme imkânı yaratabilir. Yaşayan organizmalar ile etkileşime geçebilecek boyutlarda araçlar üretilmesi ile birçok yeni teşhis ve tedavi yöntemlerinin gelişmesi olasıdır. Sadece hastalığın bulunduğu ve veya yayıldığı bölgelere saldırarak ilaç veren makineler, insan vücudu içinde hareket edilmesine imkân sağlayan teşhis araçları, nano-teknolojinin tıp ve sağlık sektörü üzerindeki potansiyel uygulamaları olarak gösterilebilir.

Havacılık ve Uzay Araştırmaları: Havacılık ve uzay araçları çok maliyetli teknolojilerdir. Bu araçların imalatı sırasında kullanılan malzemelerin ağırlığı maliyetlerin yüksekliğinde çok önemli bir yer tutar. Nanoteknoloji bu malzemelerin ağırlığının önemli ölçüde azaltılması ile maliyetlerin düşürülmesini sağlayabilir. Ayrıca çekme direnci çelikten kat kat yüksek nano tüpler sayesinde dünya yüzeyinden atmosfere kadar yükselebilecek yapılar inşa edilmesi

potansiyel uygulama alanları içinde yer alabilir. Böylece uzay araştırma maliyetlerinin büyük bir kısmını meydana getiren fırlatma maliyetleri düşürülebilir.

Çevre ve Enerji: Nano malzemelerin ve nano kompozitlerin fosil yakıt endüstrilerinin verimliliğini geliştirme potansiyeli bulunmaktadır. Nano kompozitlerin yaygın olarak kullanılması ile daha yüksek verimliliğe sahip motorların ve dolayısı ile daha temiz, çevre dostu ulaşım sistemlerinin kurulması mümkün olacaktır.

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

Savunma Sektörü: Nano teknoloji askeri uygulamalar konusunda bir çok alanda potansiyel vaatmektedir. Geliştirilmiş elektronik savaş kapasitesi, daha iyi silah sistemleri, geliştirilmiş kamuflaj ve akıllı sistemler bir çok Ar-Ge çalışmasının gerçekleştirildiği alanlardır.

1.2. Nanoyapıları Elde Etme Yöntemleri

Nanoyapılar elde edimesinde iki ana yöntem bulunmaktadır. Aşağıdan yukarıya (“bottom-up”) ve yukarıdan aşağıya (“top down”) olarak adlandırılan bu iki yaklaşımı şu şekilde özetleyebiliriz:

- Aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknolojiyi belirtir ve organik veya inorganik yapıları, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder. Yani bottom-up strateji seçici olarak

izin verilen atomların veya moleküllerin bir araya gelerek birleşmesini ele alan bir kavramdır.

- Yukarıdan aşağı yaklaşımı (büyükten küçüğe), büyük birimlerin dağıtma, öğütme gibi işlemlerle nano ölçekli yapılar elde edilmesi işlemi top-down strateji (büyükten küçüğe) kavramına dayandırılır (Sepeur 2007).

Teknolojinin bu günkü seviyesi sebebi ile yapılan çalışmaların birçoğu yukarıdan aşağıya (top-down) sınıfında değerlendirilir. Ancak çok küçük partikül boyutuna, büyük spesifik yüzey alanına, yüksek yüzey aktivitesine sahip partiküllerin yüksek sıcaklardan kaçınarak kolayca elde edebilmesi adına aşağıdan yukarı sınıfında yer alan sol-jel ve hidrotermal yöntem bir arada kullanılmıştır.

1.2.1. Sol-jel yöntemi

Cam ve inorganik seramik malzemelerin sol-jel yöntemiyle elde edilme merakı 1800'lu yılların ortaları gibi erken bir tarihte başlamıştır. İlk araştırmacılardan Ebelman ve Graham tetraetilortosilikatın asidik koşullar altında camsı yapı formunda SiO_2 ürününü verdiğini gözlemlemişlerdir. Bu nedenle de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ camsı bileşikler için ilk başlangıç maddesi olarak bilinir.

Roy ve çalışma arkadaşları oldukça yüksek seviyede kimyasal olarak homojen koloidal jel elde etmeyi başardılar ve 1950'lerde sol-jel metodunu kullandılar; geleneksel seramik tozu üretim metotlarının kullanımı söz konusu olmaksızın alışılmışın dışında Al, Si, Ti, Zr vb. içeren çok sayıda seramik oksit kompozisyonlarını 1960'da sentezlediler. Aynı dönemde Iler'in öncülüğünde silika kimyasındaki çalışmaları ile bulunan koloidal silika tozları (Du Pont koloidal Ludox küre) ticari anlamda gelişmeye neden olmuştur. Iler'in buluşlarını genişleten Stober küresel silika olarak isimlendirdiği tozların hem yapısını hem de boyutunu $\text{Si}(\text{OEt})_4$ in hidroliz reaksiyonunun katalizör olarak amonyak kullanımı ile kontrol edildiğini göstermiştir (Hench ve West 1989).

Sol-jel terimi, koloidal süspansiyonların jelleştirilmesi ile katı bir fazın oluşumu anlamına gelmektedir (Sanchez vd 1990). Bu terimleri daha da açmak istersek; kolloid, van-der waals kuvvetleri ve yüzey yükleri tarafından etkileşimlerin baskınlaştırıldığı ve yerçekimi kuvvetlerinin ihmal edildiği oldukça küçük(1-1000nm) disperse süspansiyona denir. Disperse faz oldukça küçük olduğundan çözücü moleküllerinin koloidal taneciklere devamlı ve gelişigüzel vurmaları sonucu brownian hareket sergiler. Koloidal taneçiklerin dibe çökmeden çözeltide asılı durmaları brownian hareket ile açıklanabilir. Sol; sıvı içerisinde katı parçacıkların koloidal süspansiyonuna denir. Aerosol, gaz içerisinde parçacıkların koloidal süspansiyonudur ve emülsiyon ise bir sıvı içerisinde diğer sıvı damlacıklarının süspansiyonudur (Brinker ve Scherer 1990). Kolloidlerin bütün bu tipleri seramik malzemelerinin yapıldığı partiküllerin veya polimerlerin üretilmesi için kullanılır. Soller çözücü-partikül etkileşimlerine göre liyofobik (zayıf çözücü-partikül etkileşimi) ve liyofilik (güçlü çözücü-partikül etkileşimi) olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Jel; sıvı içeren bir katıdır, yani katı ile sıvının oldukça iyi karıştığı bir ağ yapısıdır. Tüm soller jele dönüştürülemez. Jel oluşumu için güçlü çözücü-partikül etkileşimi olması önemli bir kriterdir (Turner 1991).

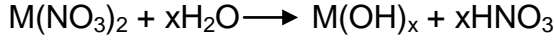
1.2.1.1.Sol-jel tepkimeleri

Yöntemin temelini, anorganik polimerizasyon tepkimeleri ile sol'un jel fazı olarak isimlendirilen asit ve baz katalizör varlığında metal oksitlerin birbirine bağlanması sonucu ağ oluşumu oluşturur (Brinker vd 1985).

Sol-jel prosesinde kolloidin hazırlanması için başlangıç maddesi olarak metal alkoksit ve metal tuzları kullanılır. Örneğin alüminyum oksit için yaygın kullanılan başlangıç maddesi karbon içermeyen $Al(NO_3)_3$ inorganik tuzlar ve $Al(OC_4H_9)_3$ gibi organik bileşiklerdir.

Sol-jel prosesinin ilk basamağı, bir metal tuzun sulu çözeltisinden veya bir metal alkoksitinden sol hazırlamaktır. Bu basamağı hidroliz reaksiyonları takip etmektedir.

Metal tuzların metal oksitlere dönüşümünü gösteren hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları genel gösterimleri:



şeklindedir.

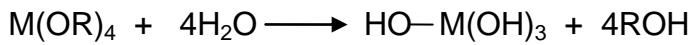
Sol-jel araştırmalarında çok yaygın olarak kullanılan başlangıç maddesi sınıfı alkoksitlerdir. Alkoksitlerin kullanılmasının üç önemli nedeni vardır:

1. Destilasyon ile safsızlıklarından kolayca ayrılabilen uçucu bileşiklerdir.
2. Alkol gibi organik çözücülerde çözünürler.
3. Isıtma veya hidroliz ile oksitlenirler.

Popüler başlangıç maddelerinden metal alkoksitler yukarıda sayılanların dışında su ile hızlıca reaksiyon verirler. Bu reaksiyon hidroksil iyonları metal atomlarına atak yaptığından hidroliz olarak adlandırılır. Bu reaksiyon aşağıda gösterildiği gibidir:

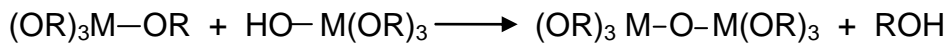


Su ve katalizör miktarına bağlı olarak alkoksit gruplarının(-OR) tamamı hidroliz olabilir:



Veya $M(OR)_{4-n}(OH)_n$ şeklinde formülüne edildiği gibi -OR gruplarının bir kısmı hidroliz olabilir.

Kısmen hidroliz olmuş moleküller kondenzasyon reaksiyonu ile birbirleri ile bağlanabilirler:



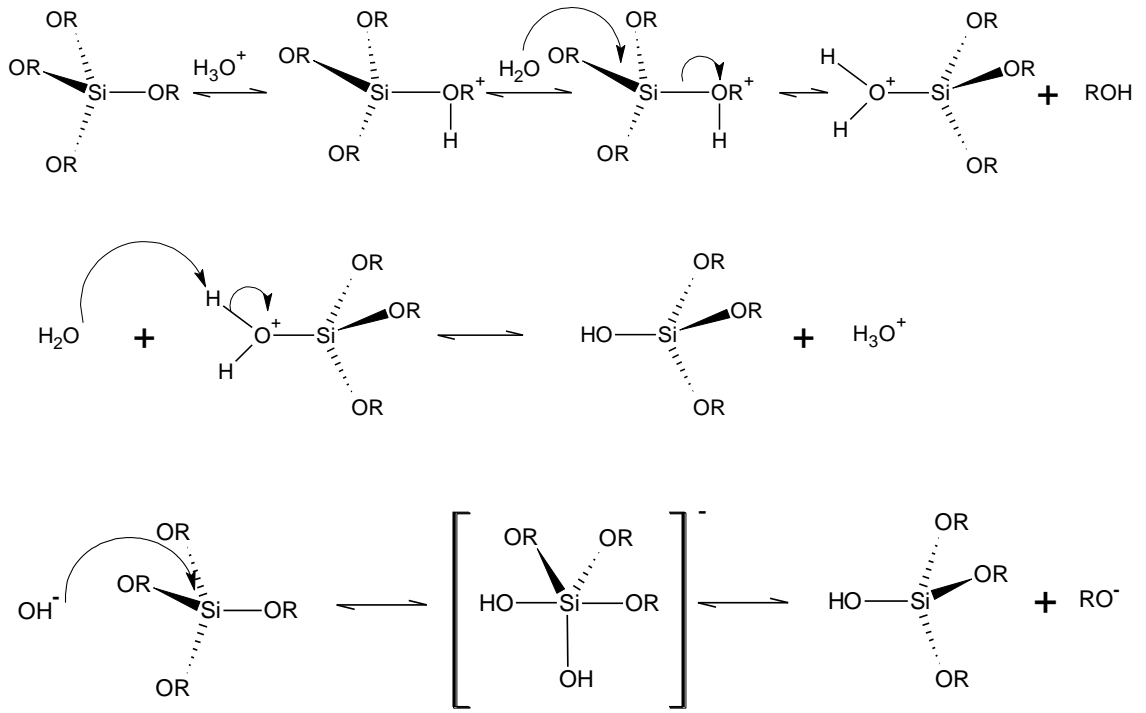
Doğası gereği kondenzasyon su veya alkol gibi küçük molekül açığa çıkarır. Reaksiyonun bu tipi daha büyük moleküllerin oluşumunu devam ettirir ve bu moleküller polimerizasyon süreci ile gittikçe büyür (Brinker ve Scherer 1990).

Metal alkoksitlerin reaktifliği, metal atomunun elektronegatifliğine ve doymamışlığına bağlıdır. Düşük elektronegatifliği ve koordinasyon sayısının tamamen dolu olması nedeniyle silisyum alkoksitler, yaygın olarak kullanılan diğer tetravalent metal alkoksitlerle kıyaslandığında oldukça düşük reaktiviteye sahiptir (Sanchez ve Ribot 1994). Bazı tetravalent alkoksitlerin reaktivlik sıralaması aşağıdaki gibidir;



Metal alkoksitlerden silisyum alkoksit hidrolize karşı oldukça karardır. Dolayısıyla hidroliz basamağı olarak isimlendirilen 1.basamak asit veya baz kullanımını gerektirir. Özetle katalizör olarak bazın kullanıldığı durumda hidroliz reaksiyonu su molekülündeki oksijen atomunun metal atomuna nükleofilik saldırısı ile 5 koordinasyon sayısına sahip silikon atom ihtiva eden SN2 mekanizması üzerinden gerçekleşir.

Diğer taraftan katalizör olarak asit kullanımı söz konusu olduğunda oksijen atomunun protonlanmasıyla ilişkili sınırlayıcı basamağı içeren SN1 mekanizması vasıtasıyla ilerler. Asidik katalizör baz katalizörden daha hızlı hidrolize yol açar. Sonuç olarak jel ağları için farklı final yapılarına neden olur (Nedelec 2007). Aşağıda sırasıyla asit ve baz katalizli hidroliz reaksiyonları yer almaktadır:



Şekil 1.1. Asit ve baz katalizli hidroliz tepkimeleri

Asidik koşullar altında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda -OR grubunun protonlanması gerçekleşir ve bu basamak oldukça hızlıdır. Protonlanmış -OR grubu merkez metal atomunun elektron yoğunluğunu düşüreceğinden elektrofilik karakterini artırarak su molekülündeki oksijen atomunun nükleofilik saldırısını kolaylaştırır. Bazik koşullarda baz kaynağı vasıtasıyla artan hidroksil anyonu anyonu nükleofilik olarak silisyum metaline saldırarak -OR grubunun ayrılmasını sağlar.

Su ve alkol karışımları içerisinde yer alan silisyum alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyonları için amonyum hidroksit ve sodyum hidroksit baz katalizör, hidroklorik asit ve nitrik asit asit katalizör olarak kullanılır (Brinker vd 1985).

Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile polimerize oksit yapı oluşur. Çözeltideki polimerler kondenzasyon reaksiyonu ile büyürler. Bir süre sonra tek ve büyük bir polimer kütlesi bütün çözeltiyi kaplar. Bu nokta sol'den jele geçiş noktasıdır. Bu sol'den geçiş noktası çözeltinin viskozitesinin artışından belli olur. "Jel", katı ve sıvı faz arasında bir faz olup amorf ve amorfa yakın bir katı

görünümde. Oluşan jelin uygun ısı işlemlerden geçirilmesiyle tasarlanan malzemeye (cam, seramik vb) ulaşılır. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan jeller koloidal ve polimerik olmak üzere iki türdür:

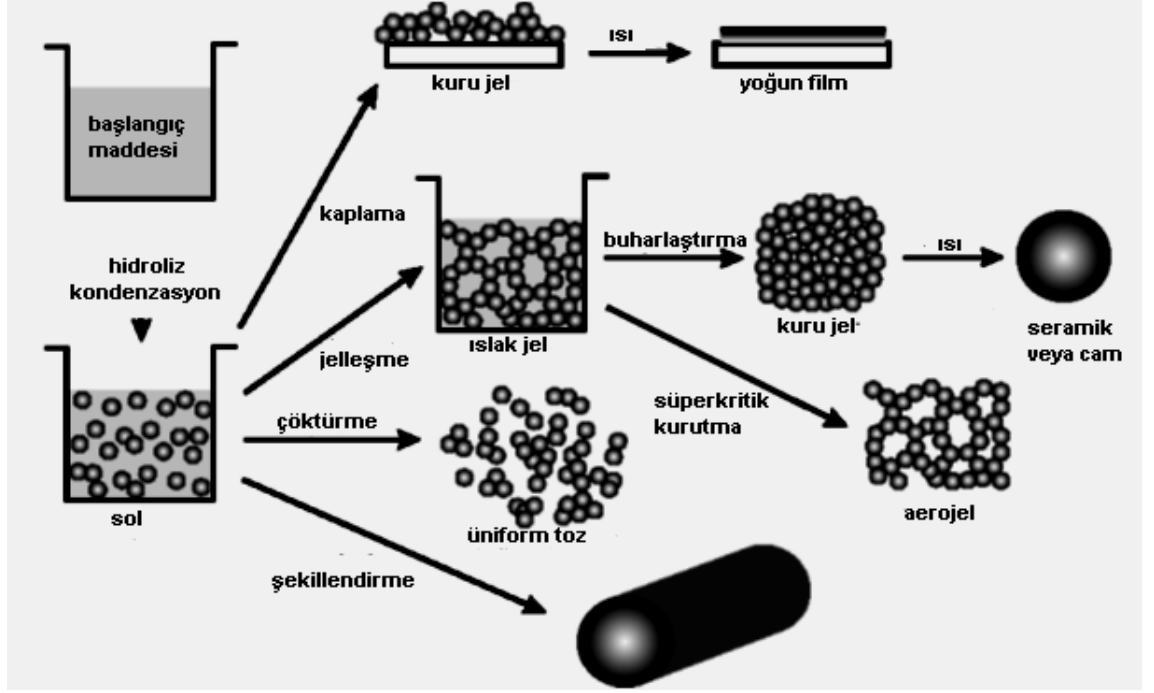
❖ Kolloidal jeller

Kolloidal sistemler, birbiri içinde çözünmeyen farklı iki faz içerir. Bunlar; sistemler içinde sürekli askıda kalan sıvı, katı ve gaz fazlardır. Bu fazlardan çoğunlukta olanı ana faz, diğeri ise çok ince tanelerden oluşan disperse fazdır. Disperse faz, ana faz içerisinde homojen bir dağılım gösterir. Kolloidal olarak kullanılan taneciklerin boyutu 500 nm'nin altındadır.

❖ Polimerik jeller

Polimerik oksit jeller tamamen alkoksitlerin kullanıldığı sistemlerdir. Bu sistemlerde jelleşme, su ilavesi ile önce kısmen hidrolize olan metal alkoksitlerin sonradan polimerleşmesi ve oluşan polimerlerin tüm sistemi sarması sonucu oluşur (Çağlar 1999).

Özetle; başlangıçta hammadde olarak inorganik metal tuzları ve metal alkoksitler gibi metal organik bileşikler kullanılır. Sol-jel prosesinde, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonu sonucu sol yapı ardından jel elde edilir. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi solün farklı işlemlerden geçirilmesiyle seramik malzemenin değişik formları oluşturulur.



Şekil 1.2. Sol-jel yönteminde çeşitli basamaklar yardımıyla elde edilecek ürünler

Örneğin; püskürtmeli kaplama yöntemleri ile ince filmler elde edilebilir. Eğer 'sol' kalıp içine dökülürse, ıslak jel form elde edilir. Elde edilen ıslak jel süperkritik koşullar altında kurutulur. Çok gözenekli ve düşük yoğunluklu malzeme elde edilir. Bu yapı 'aerojel' olarak bilinir. Çöktürme, püskürtmeli piroliz ya da emülsiyon teknikleri kullanılarak ultra ince ve uniform seramik tozları elde edilebilir.

Sol-jel yönteminin kullanımında en önemli faktör daha yüksek saflık ve homojenlik ve ayrıca geleneksel cam eritme ve seramik toz metotları ile kıyaslandığında sol-jele daha düşük süreç sıcaklığının eşlik ediyor olmasıdır (Hench ve West 1989).

Çözeltinin erken gelişen jelleşme reaksiyonlarını engellemek veya tanecik oluşum reaksiyonlarını ayarlamak için gerekli miktarda baz veya asit katalizörü kullanılır. Çözeltilerdeki tanecikler arasındaki uzaklıkların kısaltılması, var olan uzaklıkların korunması ve monodisperse taneciklerin çökeltmesi ile aglomerasyonun önlenmesi için sol-jel iyi bir metottur.

Sol-jel yöntemi, özellikle organik olmayan ince film kaplamaların oluşturulmasında kullanılmaktadır. Ayrıca sol-jel yönteminin teknolojik olarak en önemli noktası; katılaşmadan önce çözeltinin, daldırma, döndürme ve püskürtme yaygın yöntemleri ile ince film hazırlanması için ideal olmasıdır. İnce film oluşturmada sol-jel yöntemi, geniş alanların kolayca kaplanabilmesi ve de çok katlı filmlerin homojen şekilde oluşturulabilmesi bakımından geniş kullanım alanına sahiptir. Sol-jel yönteminin diğer yöntemlere kıyasla bilimsel ve teknolojik çalışmalarda aşağıdaki kolaylıkları sağlamaktadır:

1. Yüksek sıcaklık reaksiyonlarından kaçınarak kararlı yapının sağlanması,
2. İstenildiği biçimde moleküler dizaynın mümkün olması,
3. Yapıların düşük sıcaklıkta kararlılığını koruması,
4. Çok küçük ölçüde bileşiklerin kullanılması,
5. Moleküler ve mikro düzeyde gözeneklerin şekil ve oluşması,
6. İstenildiğinde farklı yüzey özelliklerine sahip kaplama elde edilmesi,
7. Kaplanan filmin yüzey alanı, boşluklu yapının istenen boyutu istenilen şekilde ayarlanması,
8. Tepkime süresince süre gelen yöntemle ait basamakların kontrol edilebilmesi.

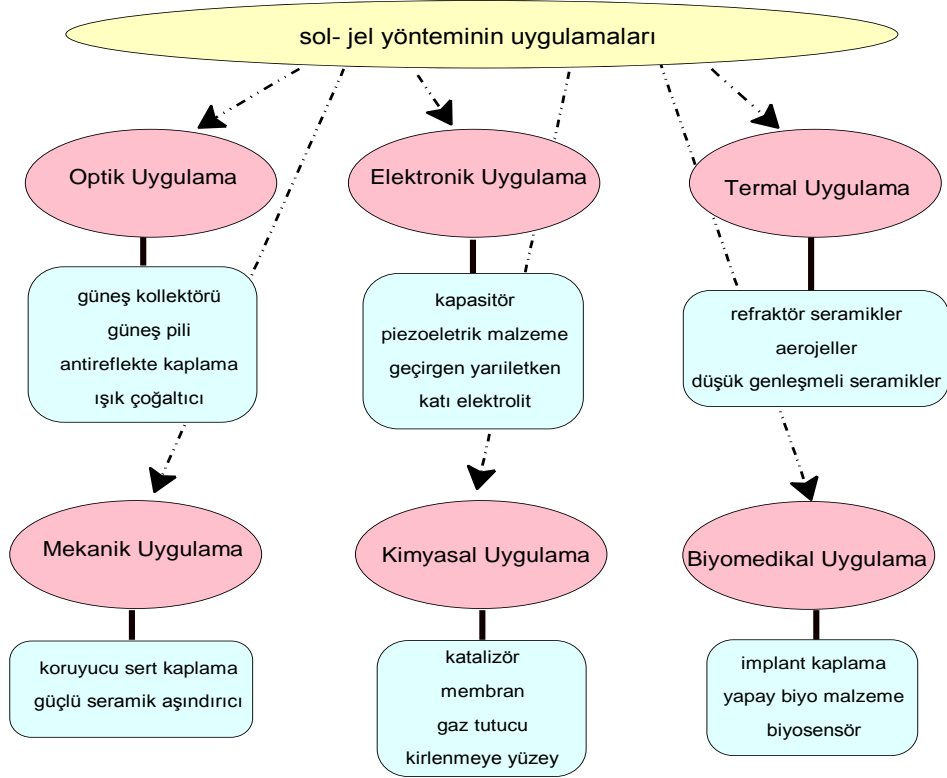
Sol-jel yöntemi hakkında yukarıda verilen sol-jel reaksiyonları, avantaj ve dezavantajları ile ilgili genel bilgiler ışığında son olarak hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının hızını etkileyen faktörlere değinilecek olursak;

- Elektronegatiflik: Metal atomlarının koordinasyon sayısı ile ilgili bir özellik olup, bu sayı arttıkça elektronegatiflik artar. Örnek olarak; $Ti(OEt)_4$ bileşiği $Si(OEt)_4$ ile karşılaştırıldığında hidrolizi beş katı daha hızlıdır. Buna bağlı olarak, silikon oksit için jelleşme süresi titanyum oksitin jelleşme süresinden çok daha fazladır.
- Alkoksit gruplarının sterik etkisi: Metal alkoksitlere bağlı -OR grubunun boyutu arttıkça hidroliz hızı azalır. Daha küçük boyuttaki OR gruplarının, su moleküllerine yönelmesi daha kısa zamanda gerçekleşir.

- Metal alkoksitlerin molekül yapısı: Merkezdeki metal iyonunun koordinasyon sayısı arttıkça hidroliz hızı düşer. Alkoksitler, oligomer oluşturmaya yönlendirilir. Buna bağlı olarak hidroliz hızı düşer. Bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilen farklı oksitleri (TiO_2 , Al_2O_3 gibi) olduğu için n-Bütoksit ve n-Propoksittir. Bunlar geniş alkoksil grupları içerdiğinden, oligomer oluşumunu engellemez.
- pH: Hidroliz ve kondenzasyon olayları çözeltilerin pH'sından etkilenir. Asidik ortamda, kondenzasyon, hidrolize göre daha yavaştır. Yapılan bir çalışmada asit katalizli hidrolizde az dallanmış uzun polimer zincirler oluşurken, baz katalizli hidrolizde çok dallanmış kısa polimer zincirlerinin olduğu belirlenmiştir (Brinker vd 1985). Oluşan çapraz bağlantı zayıftır. pH arttıkça, gözenek hacmi ve oksit yüzey alanı artar. pH artışı, gözenek boyutunda da artışa neden olur.

1.2.1.2.Sol-jel yönteminin uygulama alanları

Sol-jel prosesinde inorganik ve organik bileşiklerin kullanılması ve bu malzemelere ait özelliklerin bir malzemede toplanması, tamamen farklı özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu nedenle sol-jel yönteminin uygulama alanı oldukça geniştir (Schubert vd 1995).



Şekil 1.3. Sol-jel yönteminin uygulama alanları

• Metal üzerine yapılan sol-jel kaplamalar

Metal üzerine yapılan kaplamalar, genellikle oksidasyonu önlemek veya korozyona karşı korumayı arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Örneğin demirin yüzeyi bir ZrO_2 katmanı ile kaplanarak demirin korozyonu önlenir. Paslanmaz çeliğin üzerine uygulanan ZrO_2-SiO_2 kaplamalarla $650-950^{\circ}C$ arasındaki sıcaklıklarda bile oksidasyona dayanıklı yüzeyler yapılabilir. Korozyon ve oksidasyonu önleme dışında başka amaçlar için de kaplamalar yapılmaktadır. Örneğin, paslanmaz çeliğin yüzeyi flor içerikli zirkonyum ile kaplanarak yüzeyin su itici hidrofobik özelliğe sahip olması sağlanabilir. Ormosil (organik modifiye silanlar) kaplanarak, metal yüzeylerin tutunma kabiliyeti artırılabilir. Güneş enerjisinden yararlanmak için kullanılan metallerin yüzeyine SiO_2 içerikli kaplamaların uygulanması ile çok daha iyi verimlere ulaşılabilir (Guglielmi 1997).

- **Yüksek teknoloji seramiklerinin üretilmesi**

Seramiklerin üretilmesinde sol-jel prosesinin kullanılmasının avantajları; moleküler seviyede homojenlik sağlanması ve düşük sıcaklıkların uygulanabilmesidir. Geleneksel toz karıştırma yönteminde uygulanan sıcaklık ise 1700°C civarında olup sol-jel ile yüksek sıcaklıklarda (1150°C) termal nükleer reaktörlerde küresel yakıt tozu olarak kullanılan yüksek yoğunluktaki ThO₂-UO₂ seramiği sentezlenebilir. Ayrıca Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ ve %3 SnO₂-In₂O₃ gibi elektriği ileten seramikler üretilmektedir. Sol-jel ile mikrondan daha küçük boyuta sahip seramikler üretilmektedir. Örneğin, Fe(OC₂H₅)₃'ün etanol çözeltisi ile Y(OC₄H₉)₃'ün ksilendeki çözeltilerinin karışımının hidrolizi sonucu, çapı 9 nm olan Y₃Fe₅O₁₂ kompoziti elde edilmiştir (Segal 1997, Gopal vd 1997).

- **Nanofiltrasyon membranların üretimi**

Bu yöntem ile sentezlenen membranların üstünlüğü, organik membranların kullanılmadığı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi ve daha sonra kolaylıkla rejenere edilebilmesidir. Örneğin Zr(OC₅H₁₁)₄'ün ZrO₂'e kontrollü olarak hidroliz edilmesiyle gözenek çapı 5 nm'nin altında olan membran üretilmiştir. Sol-jel yöntemiyle gazların birbirinden ayrılmasında kullanılacak membranlar elde edilebilmektedir (Segal 1997).

- **Elektrokimyasal uygulamalar**

Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddelerinden birçok elektrokimyasal amaçlarla kullanılan malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu malzemeler süper kapasitörlerden değişik birçok sensörlere kadar uzanmaktadır (Lev vd 1997).

- **Optik malzemelerin üretiminde**

Sol-jel ile farklı kırılma indislerine ve mekanik özelliklere sahip malzemeler yığın malzemeler sentezlenebilmektedir. Çeşitli cam yüzeylerine uygulanan kaplamalarla yüzeyin aşınmaya olan direnci arttırılmaktadır. Ayrıca, ışık karşısındaki olan gösterebileceği farklı davranışlar değiştirebilmektedir (Bernards vd 1997).

Diğer uygulama alanlarından kısaca söz etmek gerekirse; bu yöntem ile elde edilen kaplamalar ile çeşitli yüzeylere (polikarbonat, cam alüminyum..) anti-statik özellik kazandırılarak yüzeyin toz tutması önlenmektedir (Winkler vd 1999).

1.2.2. Hidrotermal yöntem

Tanım olarak günümüzde 1 atm den birkaç kilobara kadar çözgen basıncı ve 100°C'den 1000°C'ye kadar yüksek sıcaklıklar gerektiren bir yöntemdir. Hidrotermal saf, dar boyut dağılımına sahip oksit tozları üretmek için en iyi yöntemlerden birisidir. Araştırmacılar hidrotermal sentezi hidrotermal bozunma, hidrotermal metal oksidasyon, hidrotermal çöktürme ve hidroliz, hidrotermal elektrokimyasal, hidrotermal mikrodalga, hidrotermal sonokimyasal olarak sınıflandırılmaktadır (Somiya ve Roy 2000).

'Hidrotermal' terimi, tamamen jeolojik kökenlidir. İlk defa çeşitli kaya ve minerallerin oluşumuna yol açan, yerkabuğunun değişimlerine neden olan sıcaklığın ve basıncın yükselmesine suyun etkisi olarak tarif eden İngiliz jeolog Roderick Murchison (1792-1871) tarafından kullanılmıştır.

Hidrotermal yöntem sulu çözgenler veya mineralizerler varlığında yüksek basınç ve sıcaklık koşulları altında herhangi bir heterojen reaksiyonda nispeten olağan koşullarda çözünmeyen malzemelerin çözülüp yeniden kristallenmesi olarak tarif edilir. Hidrotermal kelimesinin tanımı, 'hidro' kelimesinin su ve 'termal' kelimesinin ısı anlamındaki orijinal Yunanca anlamlarında birkaç değişime uğramıştır. Hidrotermal terimi yüksek sıcaklık bölgesi ve su basıncını gerektiren yeryüzü bilimlerinden gelmektedir.

Son zamanlarda Byrappa ve Yoshimura hidrotermal yöntemi sulu veya susuz çözgen varlığında kapalı sistem içerisinde 1atm den daha yüksek basınçta ve oda sıcaklığı üzerindeki koşullarda herhangi bir kimyasal reaksiyon olarak tanımlamıştır (Byrappa ve Yoshimura 2001).

Ancak hidrotermal teriminin kullanımı bakımından hala bazı karışıklıklar var. Örneğin kimyagerler susuz çözgen veya süper kritik koşullar veya bu koşullara yakın ortamdaki çözgenler varlığında herhangi bir kimyasal reaksiyon anlamında solvotermal olarak bu terimin kullanımı tercih edierler. Benzer bir şekilde glikotermal, alkotermal ve buna benzer birçok terim vardır.

Kısaca; hidrotermal yöntemiyle partikül sentezi, başlangıç partikülü içeren sulu çözeltilerin veya süspansiyonların yükseltilmiş sıcaklıklarda ve basınçta işlemini içermektedir. İnorganik bileşiklerin hidrotermal işlem karışımlarında meydana gelen reaksiyonlar sonucu uygun koşullarda tek ve çok bileşenli metal oksitler dar partikül boyut dağılımına sahip, yüksek saflıkta ve homojen partiküller halinde üretilirler. Bundan başka hidrotermal ekipmanın konfigürasyonuna bağlı olarak nanometre boyutundan santimetre boyutuna kadar partiküller sentezlenir. Ancak hidrotermal sistemde reaksiyon zinciri komplekstir ve günümüzde reaksiyon kinetiklerini ve temel mekanizmaları içeren çok az bilgi mevcuttur (Rossetti 1992).

Hidrotermal yöntem kullanılarak yapılan araştırmalar için otoklav veya bomba olarak adlandırılan yüksek sıcaklık ve yüksek basınç sağlayacak aparatlara ihtiyaç vardır. Bu yöneme ait ilk deneysel çalışmaların birçoğu Morey bomba kullanımı ile sağlanmıştır. Hidrotermal sentez esnasında kullanılan suya hem katalizör hemde zaman zaman sentez aşamasında basınç (>1atm) ve sıcaklığın yükseltilmesinde (>100°C) katı fazların bir bileşeni olarak gereksinim duyulur. Şimdilerde farklı basınç-sıcaklık aralıkları ve hacimleri kapsayan otoklavların birçok çeşidi temin edilebilir.

Hidrotermal çalışmalar için başlangıç malzemesindeki istenen özellikler:

- Tam olarak bilinen bileşim
- Mümkün olan homojenliğe sahip olması
- Mümkün olan saflığa sahip olması
- Mümkün olan inceliğe sahip olmasıdır (Somiya ve Roy 2000).

Hidrotermal yöntem de, metal tuzlarından metal oksit oluşumu esnasında genellikle 100°C den 200°C'ye kadar olan aralıktaki sıcaklıkta çalışmak tercih edilir (Adschiri vd 2000).

Bu yöntem yukarıda anlatılan "sol-jel" yönteminin değişik bir uygulaması veya modifiye edilmiş hali olarak kabul edilebilir. Çünkü bu yöntemin temel esası da "sol-jel" reaksiyonlarına dayanmaktadır.

Hidrotermal yöntemin sol-jel yöntemine göre en büyük dezavantajı, sentezlerin yapılabilmesi için pahalı olan otoklav sistemine ihtiyaç duyulmasıdır. Nano boyuta sahip taneciklerin sentezi tamamen kapalı ortamda gerçekleştirilmekte, herhangi bir miktarda sentez için kullanılan organik çözücülerin azalmasını engellemektedir. Bu da, çözücülerin tekrar sentez aşamasında kullanılabileceğini işaret eder. Pahalı otoklav sisteminin getirdiği dezavantajı da ortadan kaldıracak en büyük avantajı, başlangıç maddesine ve çalışma sıcaklığına bağlı olarak sentezlenen nano boyuta sahip taneciklerin "amfifilik" özelliğe sahip olmasıdır. Sentez tepkimesi yüksek basınç altında 150-250°C aralığındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, elde edilen nano boyutlu tanecikler, yüzeylerinde bir miktar alkil ve hidroksil grupları içermektedir. Bu gruplar sayesinde bu nano tanecikler, amaca göre, istenirse polar istenirse apolar çözügen sistemlerinde kolayca şeffaf sollar oluşturabilmektedir.

Hidrotermal yöntem sonucu elde edilen son ürün, yüzeyde bulunan alkoksit (-OR) gruplarının yapısına ve hidroksil gruplarına bağlı olarak polar, apolar ve hem polar hem de apolar çözügen sistemlerinde şeffaf solların oluşumunu sağlamaktadır.

Nanopartikül sentezinde kullanılan diğer yöntemler ile yapılan çalışmalara dayalı olarak hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilen nanopartikül oluşumu arasındaki önemli farklılıklar aşağıda verildiği gibidir:

1. Tozlar direk olarak çözüldüğüden oluşturulur.
2. Hidrotermalde uygulanan sıcaklığa dayalı olarak tozlar susuz, kristal veya amorf yapıdadır.

3. Hidrotermalde uygulanan sıcaklık ile partikül boyutları kontrol edilir.
4. Hidrotermal yöntem ile kimyasal yapı, kompozisyon, stokiyometri kontrol edilir.
5. Birçok durumda tozlara kalsine işlemi gerekmez.
6. Birçok durumda tozlara öğütme işlemi gerekmez.
7. Oldukça küçük boyuta sahip partiküller elde edilir.
8. Elde edilen tozların morfolojileri sıcaklık ve/veya basınç değişimi ile birlikte kontrol edilir.
9. Eklenen bileşiklerle veya gazların (O_2, H_2, H_2O_2) yardımıyla homojen indirgenme ve yükseltgenme atmosferi sağlanır (Adschiri vd 2000).
10. Gelişmiş malzemelerin hidrotermal işlenmesi birçok avantaja sahiptir.

Yüksek saflık ve homojenliğe sahip, kristal yapıda, özgün özellikleri ile kararlı partiküller dar partikül boyut dağılımı, düşük sinterleşme sıcaklığı, kimyasal bileşim olarak geniş aralığa sahip, tek basamakta işleme sonucu elde edilirler (Byrappa ve Adschiri 2007).

Hidrotermal yöntem sadece yüksek homojenliğe sahip ve monodisperse nanopartiküllerin işlenmesine yardımcı olmaz, aynı zamanda nanohibrit ve nanokompozit malzemelerin işlenmesinde oldukça ilgi çekici bir rol oynar (Byrappa ve Adschiri 2007).

Hidrotermal sentezin avantajı; yüksek verimliliğe sahip küçük tane boyutunda toz eldesi ve homojen morfolojide tek aşamada düşük sıcaklıkta ve basınçta gerçekleştirilmesidir. Netice itibarıyla hidrotermal sentez çeşitli çok bileşenli oksit malzemelerin eldesi için uygun bir metottür (Suvacı ve Adair 2001).

Hidrotermal de bir diğer önemli nokta sentezlenmesi düşünülen partiküllerin aglomerasyon olmadan elde edilmesidir. Bu sıklıkla süspansiyonun dondurmalı kurutulmasıyla veya sentez öncesi ya da sonrası sterik kararlılığı sağlayan polimerlerin ilavesi ile önlenir (Suvacı ve Adair 2001).

Değişen sentez parametreleri ile boyut ve şekil kontrolünün mümkün olduğu hidrotermal sentezin diğer kimyasal sentez yöntemlerine göre en büyük avantajı

tek basamakta oksit eldesidir. Sentez sonrası ayrıca bir ısıl işleme ihtiyaç duyulmadığından şekil kontrollü, dar tane boyut dağılımına sahip, iyi dağılmış (aglomerasyonun gözlenmediği) metal oksit tozlarının büyük çapta üretimi yapılabilmektedir (Hirano 1986).

Özellikle elektronik, optoelektrik, katalizör, seramik, magnetik data depolama, biyomedikal, biyofotonik gibi teknolojik uygulamaların geniş türleri için nanoyapılı malzemelerin işlenmesindeki avantajlardan dolayı hidrotermal yöntem gelişmiş malzemelerin işlenmesi için en önemli yöntemlerden biri olmuştur (Byrappa ve Adschiri 2007).

1.2.2.1. Nanomalzeme işlenmesinde hidrotermal teknoloji kullanımının tarihi

Nanomalzemelerin hidrotermal yöntemi kullanılması ile edilme de geçmiş olduğu evreler oldukça ilginçtir. İlk yapılan hidrotermal deneylerin çoğunluğu, elde edilen nanokristal gibi küçük ölçekli ürünleri gözlemlemek için gelişmiş elektron mikroskopik tekniklerin eksikliği nedeniyle başarısızlık olarak atılan ürünler ile ilgili olarak 1840-1900 süresince gerçekleştirilmiştir.

Dolayısıyla tüm odaklanmalar yığın kristal veya malzemelerin işlenmesi üzerine olmuştur. Birçok defa bulk kristal veya tek kristaller, birkaç milimetre boyutundaki ürünlerin deneyleri başarısızlık olarak düşünülmüştür. X-ışın tekniklerinden önce kimyasal teknikler, ürünlerin kristal yapısının belirlenmesinde esas olarak kullanılmıştır. Kristal çalışmaları için X-ışın tekniklerin gelişiminden önce kullanılan sonra araştırmacılar yavaş yavaş elde edilen ürünlerin kristal yapılarının tayin edilmesi üzerine çalışmaya başlamışlar ve 1920lerde ürünlerin sistematik anlaşılabilirliği başlamıştır. Bundan yapılan deneysel çalışmaların başarısızlığı olarak kabul edilmiştir (Byrappa ve Adschiri 2007). Aşamalı olarak yavaş yavaş 1920'lerin sonundan 1950'lerin sonlarına doğru ürünler dar boyut dağılımına kristal malzemeler olarak analiz edilmişlerdir.

Gerçekten de deneysel süreçte bu küçük boyuta sahip kristal ürünleri küçük veya yığın tek kristallere dönüştürmek birçok durumda başarılıdır. Dolayısıyla yığın kristallerin büyümesi üzerindeki ilgi 1960'da yeniden canlanmıştır. Ancak hidrotermal yöntem esnasında sistemde sıcaklık ve basınca maruz kalacak karışımın kimyası üzerindeki bilgi eksikliklerinden dolayı teşebbüsler tekrardan başarısızlıkla sonuçlanmıştır. 1950 ve 1960 yılları esnasında bazı ataklar hidrotermal yöntemin kimyasını ve hidrotermal reaksiyon kinetiğini anlaşılır kılmıştır. 1970 süresince yapılan bazı çalışmalar otoklavlar içinde safir pencere kullanımı hidrotermal reaksiyonları gözlemlemek için yapılmıştır. Ancak aşırı basınç ve sıcaklık koşullarından dolayı bu çalışmalar sınırlama koymuş ve büyüme süreçlerini yerinde gözleme daha sonra yarıda bırakılmıştır. Fakat günümüzde, hidrotermal araştırma teknolojisinin yönleri çok çekici hale gelmiştir. Gelişmiş hidrotermal reaktör kombinasyonu in situ çekirdeklenme ve malzemelerin işlenmesi gibi büyük ölçüde gözleme dayalı Lazer Raman, FTIR, HR-SEM gibi çok yönlü yeni analitik teknikler ile dizayn edilmişlerdir.

1980 yılından itibaren HR-SEM'in geliştirilmesi ile hidrotermal araştırmacılar daha önce başarısız olarak nitelendirerek atıkları küçük boyuta sahip ürünleri gözlemlemeye başladılar. Kontrol edilebilir boyut ve yapı ile çok küçük partiküllerin işlenmesi üzerine çalışmaların başlaması 1990'da hidrotermal araştırmaya yönelime neden olmuştur. Bu süre içinde hazırlanan ileri seramik malzemeler bu ifadeyi doğrulamıştır.

Son on yılda mikron altı nanoboyutlu kristal ürünler bilim ve teknolojide 'nanoteknoloji' olarak isimlendirilen yeni terminoloji adı altında köklü değişimler yaratmıştır. Günümüzde araştırmacılar istenilen özelliklere cevap verebilen nanomalzemelerin oluşum proseslerinin kontrolünü sağlamakta ve nano boyuttaki malzemeleri anlayabilmektedirler. Dolayısıyla bu teknoloji ve nanoteknoloji çok açık bir bağlantıya sahiptir. Son zamanlardaki hidrotermal yöntem kimyasındaki ilerlemeler termodinamik, kinetik ve kimyasal enerjinin temelleri vasıtasıyla malzeme işlenmesinde yeni akım yaratmıştır. Örneğin, daha önce ekstrem basınç ve sıcaklık koşullar altında malzemeler

sentezlenirken Şu anda daha dŐŐŐk basınca ve sıcaklık koşullarında iyi bir Şekilde kristallenmiŐ malzemeler sentezlenmektedir.

Nanometre ۆlçekli boyutta yapıların kararlılıklarının sağlanabilmesinde basit ۆrnek metotların geliştirilmesi, sentezlerin kinetik olarak hızlandırılması, çözeltiden malzemelerin büyümesindeki teoriksel yaklaşımlar, in situ gözlemlene tekniklerinin geliştirilmesi, in situ yüzey modifikasyonu, başarılmıŐ yüksek dispersiyon hidrotermal teknolojinin ortaya çıkan araştırma konularından bazılarıdır.

Bu yöntem ile nanokristallerin sentezinde Şekil ve boyut kontrolü sağlanabilmektedir. Hidrotermal koşullar altında in situ yüzey modifikasyonu oldukça kontrol edilebilir boyut, Şekil ve dağılabirlik ile nanokristallerin hazırlanmasına yardımcı olur. Böyle çalışmalar birçok sayıda peptit ve aminleri içeren kaping ajanları veya sürfektant veya organik moleküllerin yardımıyla uygulanabilir. Hidrotermal yöntem nanopartiküllerin eldesinde en son akımlardan biri olan hibrit malzemelerin hazırlanmasına fazlasıyla yardımcı olur (Byrappa vd. 2007).

Buna ilaveten hidrotermal reaksiyon kinetiği geliştirilmesinde büyüyen ilgi mikrodalga, ultrasonik, mekaniksel ve elektrokimyasal enerjilerin kullanımıyla yaygınlaŐtı (Byrappa ve Adschiri 2007). Hidrotermal yöntem ile deney süreçleri 2,3 kat daha kısaltıldığından daha ekonomik bir işlem sağlar. 21.yüzyılın ilk çeyreği çevrebilim ve insan yaŐamı üzerinde güçlü bir etkiye sahip nanoteknolojiye ait olacaktır. Hidrotermal yöntem yukarıda bahsi geçen avantajlarından dolayı nanoteknoloji üzerinde muhteŐem bir etkiye sahip olacaktır. 21. yüzyılda gelişmiş malzemelerin işlenmesi ile bağlantılı sorunların birçoğu nanoteknoloji ve hidrotermalin birleşmesi cevaplanabilecektir.

1.2.3. Nanometal oksitler

1.2.3.1. Nanometal oksitlerin sentezi

Nano düzeydeki materyallerin sentezi için oldukça yoğun çalışmalar vardır. Nano partiküller sentezlenirken bir çöktürme prosesi boyunca gerçekleşen çekirdekleşme adımı büyüme adımı tarafından izlenir. Çekirdekleşme bir çift atom ya da molekül düzeyinde başlar ve büyüme prosesi boyunca nanopartikül meydana gelir. Fakat genelde sistem bu noktada durmaz ve reaksiyonlar devam eder. Eğer bu noktada nanopartiküllerin büyümesi durdurulursa nano yapıdaki parçacıklar ele geçer.

Nanopartiküllerin başlıca kullanım alanları arasında antibakteriyel sistemler, kozmetik, tıp ve boya endüstrisi yer almaktadır. Çok ilgi çeken optik ve manyetik özelliklerinden dolayı da nano metal oksit partiküllerine ilgi artmaktadır (Grancharov vd 2005, Rampazzo vd 2005, Fu vd 2007, Mandal 2007, Mao 2007).

Nanopartikül sentez yöntemleri olarak sol-jel yöntem ve hidrotermal yönteminin reaksiyonları, avantaj-dezavantajları, elde edilen partiküllerin özelliklerine aşağıda kısımlarda genişçe verildi.

1.2.3.2. Sol-jel yöntemle nanometal oksitlerin sentezi

Sol-jel yöntemi özellikle nano metal oksit sentezinde en fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Başlangıç maddesi olarak hemen hemen tüm çalışmalarda, metal alkoksitler kullanılmakta olup, tepkimenin esası, oda sıcaklığında katalizörlü ortamda, metal alkoksitlerin hidroliz-kondenzasyon tepkimelerine dayanmaktadır (Yuan vd 2007, Sayılkan vd 2003; Sayılkan vd 2005)

Bu yöntem; 1) Düşük sıcaklıkta çalışma olanağı sağlaması, 2) Organik çözücülerin kullanılabilmesi, 3) Saf maddelerin sıvı çözeltilerinin kullanılarak moleküler seviyede homojenliğin sağlanması, 4) Hidroliz-kondenzasyon

tepkimelerinin gerçekleştirilmesinde düşük sıcaklığın kullanılması, böylece yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan doğabilecek kayıpların önlenmesi, 5) Deneysel çalışmaların atmosferik koşullarda, basit cam malzemeler ile gerçekleştirilebiliyor olması gibi birçok avantaja sahip olmasına rağmen, nano metal oksitlerin çok amaçlı kullanımlarını engeleyen bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Hidroliz kondenzasyon tepkimesi sonunda elde edilen jel ürün, metal alkoksit oksit hidroksit yapısına sahiptir. Bu ürünün, kristal yapısındaki nano metal oksite dönüştürülebilmesi için, ürünün oksijen atmosferinde yüksek sıcaklıklarda, örneğin 450°C'nin üzerinde, kalsinasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Böylece elde edilen ürün, yüzeyinde herhangi bir polar ve/veya apolar grup bulundurmuyacağından, çalışmalarda sadece saf nano metal oksit şeklinde, toz olarak kullanılabilir.

1.2.3.3. Hidrotermal yöntem nano metal oksitlerin sentezi

Günümüzde hidrotermal koşullar altında metal oksitlerin işlenmesini, boyut ve yapının kontrolü ile oldukça monodisperse nanopartiküllerin hazırlanması avantajlarından dolayı hidrotermal yöntem nano metal oksitlerin eldesinde oldukça öneme sahiptir. Bu metal oksitlerin arasında çok popüler olanlar TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , CuO , Al_2O_3 , Dy_2O_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 , NiO dır. Nano metal oksitler yüksek kapasitede bilgi depolama, magnetik rezonans görüntüleme, hedef ilaç dağıtımı, biyogörüntüleme, kanser tedavisi, hipertermi, nötron yakalama terapisi, fotokatalitik, lüminesans, elektronik, katalitik, optiksel uygulamalarda yerlerini almışlardır. Bu uygulamaların büyük çoğunluğu önceden belirlenmiş büyüklük ve dar boyut dağılımına sahip partikülleri gerektirmektedir.

1.2.3.4. Nano metal oksitlerin stabilizasyonu

Matriks içerisinde nanopartiküllerin homojen olarak eklenebilmesi için temel prensip; nanopartiküllerin birbirleri ile etkileşime girmemeleri ve aglomerasyonlarının önlenmesi ile mümkündür. Bir partikül ve etrafındaki

fazdan oluşan ikili sistemde stabilizasyon elektrostatik, sterik veya elektrosterik stabilizasyon şeklinde olabilir.

Elektrostatik stabilizasyonda, partiküller etrafında yük kılıfları (mantoları) oluşturularak, yüzeye adsorblanan yükler sayesinde birbirlerinin iten parçacıklar çökmeyi engelleyeceklerdir. Parçacıkların elektrostatik perdelemesi yani d ile gösterilen difüz tabaka kalınlığı, iyonların cinsine yüküne veya iyonik şiddete bağlıdır.

$$d = (4e^2 z_i^2 n_{i0} / \epsilon k t)^{-1/2} \text{ ve } l = \frac{1}{2} z_i^2 n_{i0}$$

l : iyonik şiddet, e : elektron yükü, t : mutlak sıcaklık, k : Boltzman sabiti, z_i : i 'inci iyon yükü, n_{i0} : i 'inci iyon derişimi, d : Difüze tabaka

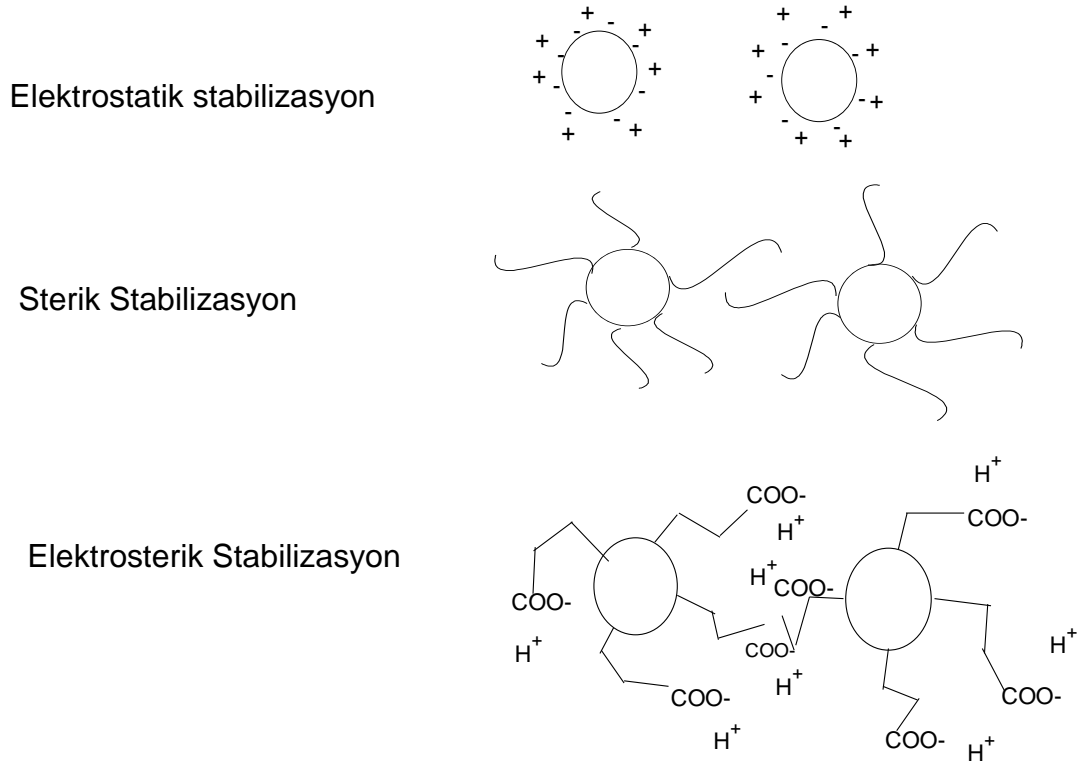
Parçacıkların yük stabilizasyon prensiplerinin pH değişimi ile orantılı olduğu bulunmuştur. Bu nedenlerle parçacıkların elektrostatik stabilizasyonu kolloidal disperse ortamlar için bir miktar sorunlu gözükmektedir. Bu kolloidal disperse sıvının polarlığı ve pH değerlerinden kaynaklanır. Ayrıca hidroliz ve kondenzasyon ile sürekli değişen bir ortam meydana gelecektir.

Schmidt'in ve Everett'in çalışmalarında parçacıkların stabilizasyonu için yüksüz polimerler parçacık yüzeyine adsorbe edilerek bağlanması ve stabilizasyonun böylece sağlanması anlatılır (Schmidt 2000, Everett 1992). Bu şekilde sterik stabilizasyon sağlanacaktır ve özellikle organik çözgenlerde stabilizasyon oldukça iyileşme gösterecektir. Böylece mevcut yük taşıyıcıların iyonik şiddetinden ve iyon yüklerinden bağımsız olarak stabilizasyon gerçekleşir. Kopolimer veya blok polimerler de stabilizasyon için kullanılabilir. Şayet mikrometre bölgesindeki parçacıkların sterik perdelenmesi için hacimsel olarak polimerlerin göreceli düşük miktarda kullanılması stabilizasyonu geliştirir. Organik çözgenlerde ve etrafındaki faz içinde bile katı madde oranı yüksek olsa da stabilizasyon çok başarılı olur. Sonuç olarak şunu söyleyebiliriz ki sterik stabilizasyon parçacık miktarının az olduğu durumlarda daha başarılıdır. Mesela parçacık kararlılığının sağlanması amacıyla kısa zincirli karbon asitleri

kullanılabilir (Schwarz 1994). Asitler parçacığın efektif çapını büyültür ve yüksek katı oranlarında bile aglomerasyonu önler.

Elektrosterik stabilite bu metodların bir toplamıdır. Parçacıklar yüklü moleküllerle sarılır ve partiküller hem hacimsel hem de elektronik perdelemenin her ikisi birden kullanılarak stabilize edilirler. Metodun çok büyük bir avantajı parçacıkların izoelektrik noktalarının yüzeye bağlanan moleküller ile değiştirilebilmesidir. Fakat bir dezavantaj ise etraftaki fazın değişimlerine hassas olmasıdır.

Metal oksit parçacıkların stabilizasyon yöntemleri şekilsel olarak şöyle gösterilebilir.



Şekil 1.4. Nano metal oksitlerin yüzey modifikasyonu

Sol-jel yönteminde parçacık yüzeyindeki elektriksel yükler ve parçacık büyümesi kontrollü bir şekilde gerçekleştirilerek sollar oluşturulması ve böylece elektrostatik bir kolloidal çözelti ele geçmesi Stern tarafından açıklanmıştır (Stern 1924). Parçacıkların elektrik yüküne bağlı olarak bir elektrik alanda

hareket edebilirler. Parçacıkların hızları, etkin elektriksel alana bağlıdır ve bu da parçacığın dielektrik sabiti ve elektrik yükü ile orantılıdır. Bir parçacığın dış elektrik alana verdiği tepki o parçacığın üzerindeki toplam yükü belirlemek için kullanılır ve bu da zeta potansiyeli olarak bilinir. Protonik sıvılarda (alkol, su gibi) zeta potansiyeli, pH'a büyük oranda bağlıdır. Dolayısı ile pH değerinin iyi seçilmesi ile parçacık yüzeyinde yükler toplanır ve parçacıkların birbiri ile teması önlenir. Parçacık-parçacık mesafesi itme bariyerinden düşük olursa aglomerasyon meydana gelir. Bu da itme bariyerini kritik mesafesinin aşılması ve itme güçlerinin artık çekme güçlerine dönüşmesi ile olur. Aglomerasyon kuvveti genelde iç parçacık güçlerine dayanır. Eğer kimyasal bağlar meydana gelirse aglomerasyon çok güçlü ve geri dönüşümsüzdür. Eğer sadece dipol-dipol etkileşmesi veya Van-der Waals güçleri varsa ve uygun bir çözügen kullanılırsa reaksiyon birçok durumda tersinirdir. Sol-jel yönteminde ise yüzeydeki hidroksil kondenzasyonu yüzünden geri dönüşümsüz aglomerasyon gerçekleşir.

İşte bu zorluklar düşünülerek nanopartiküllerin yüzey modifikasyonu partiküllerin uygulamada çok daha kolay işlenir bir hale gelmesini ve ayrıca ilave özellikleri sağlar. Her şeyden önce geri dönülmesi güç bir aglomerasyon gerçekleşmez. Böylece yeniden disperse olabilme özelliği kazanılmış olur. Ayrıca yüzey modifikasyonu düşük bir arayüzey enerjisi sağladığı için, partikül daha sonra bir matriks içerisine sokulacaksa oldukça avantajlı bir olayı gerçekleştirir. Parçacıkların yüzey modifikasyonu parçacık yüzeyine ayrıca bir fonksiyonellik sağlayabilir.

Nanopartikül yüzeylerinin modifikasyonu ile nanopartiküllerin aglomerasyona karşı kararlı kılınması sağlanır (Kickelbick ve Schubert 2003, Pukanszky ve Fekete 1999, Grancharov vd 2005).

Nano metal oksit partiküller eşdeğer büyük ölçekli malzemelere kıyasla eşsiz özelliklere sahiptirler. Uygulamaları için bu nanopartikülleri stabilize etmek veya fonksiyonel hale getirmek gereklidir. Dolayısıyla nanopartiküllerin yüzeyinin modifiye edilmesi oldukça önemli kimyasal bir işlemdir.

Yukarıda da söz edildiği gibi nanopartikül özelliklerinin aynı kimyasal bileşime sahip büyük ölçekli yapılardan farklı oluşu nedeniyle nanopartiküller üzerine araştırmalar hızlı bir şekilde artmaktadır ve çok sayıda uygulamalar beklenilmektedir. Bazı nanopartiküller mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarına rağmen spesifik uygulamalar için uygun yüzey özelliklerine sahip değildirler. Sonuç olarak böyle malzemelerin yüzeylerin yüzeylerini modifiye etmek gerekebilir (Ruckenstein 2005). Bunu yapmanın en yaygın yolu yüzey atomlarına uygun organik grupları takmaktır.

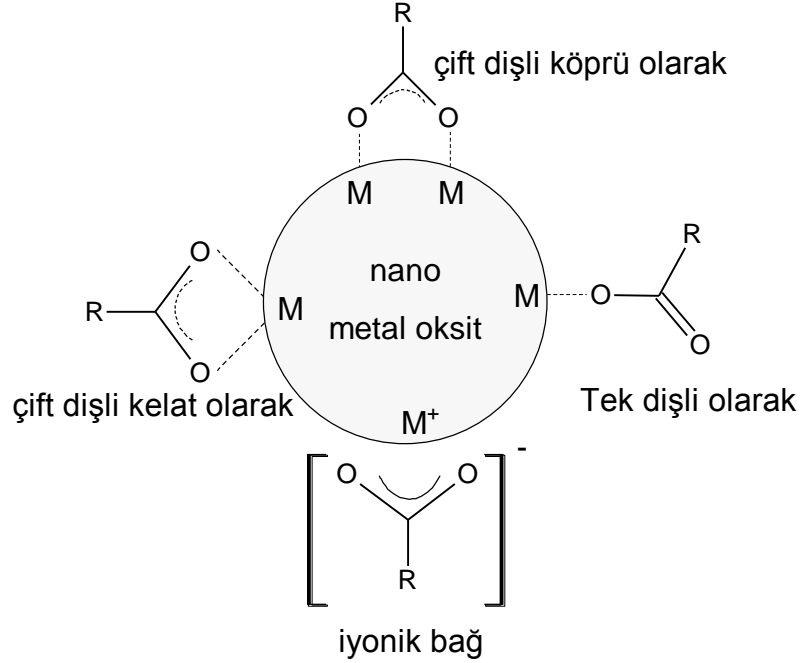
Nanopartikülleri modifiye etmenin diğer bir önemi onları başka bir faz ile uyumlu hale getirmektir. Örneğin, metal nano partikül yüzeyini polar grupları içeren modifikatörler ile modifiye ederek polar çözgen ortamında çözünebilir hale getirebiliriz (Doty 2005). Modifikasyon iki faz arası homojenlik ve uyumluluk sorunlarını önleyebilir ve dolayısıyla kompozitin mekaniksel özellikleri gelişir (Moon 2005). Nanopartiküllerin modifikasyonunun diğer bir önemi kendi kendini düzenlemeyi sağlamaktır (Kickelbick ve Schubert 2003).

Basit organik gruplar aglomerasyona karşı nanopartikülleri korumak için yeterli iken partikül yüzeyindeki fonksiyonel organik gruplar diğer nanopartiküller, moleküllerle nanopartiküllerin etkileşimine izin verir. Söz konusu olasılıklar sinerjiktir. Yani yüzey fonksiyonelliği nanopartikülleri aglomerasyona karşı da korur ve kendi kendini düzenlemesini de gerektirebilir.

Metal nanopartiküller için karboksilik asitler, tiyoller ve amin gibi çeşitli organik bileşikler metal oksit modifikatörlere potansiyel örnekler arasındadır (Elbhiri vd 2000, Hua vd 2005). Ancak tiyoller ve aminler oldukça nadir kullanıma sahiptirler. Metal oksit nanopartiküllerin modifikasyonu için kullanılan ana bileşikler fosfonatlar ve silanlardır.

Özellikle yağ asitlerinin içerdiği karboksilat ligandları olmak üzere metal oksit nanopartiküllerini modifiye etmek için sıkça kullanılır (Rothon 1995). Literatürde yapılan çalışmalar yüzeye bağlanma biçimlerinin boyuta bağlı olduğunu açığa

vurmaktadır. Nanopartikülün boyutu küçüldükçe kemisorpsiyon biçimlerinin oranı artarken adsorpsiyon azalır (Zhang 2004).

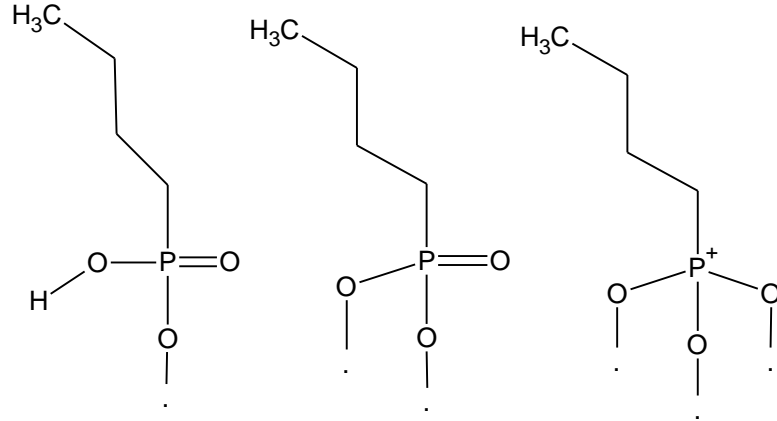


Şekil 1.5. Nano metal oksit partiküllerinin karboksilat ligantları ile modifikasyonu

Silanlar metal oksit yüzeyleri için en sık kullanılan modifikatör türü olup bunlar alkoksisilan, hidrojen silan, klorosilan vb. içerirler. Piyasada bulunan silanlar geniş bir yelpazeye sahiptir. Silanların avantajlarından biri yapılarında amino, siyano, karboksilik asit, epoksi grupları gibi oldukça önemli fonksiyonellik taşıyan gruplar içermesidir (Moon 2005, Elbhiri 2000, Campo 2005, Kikukawa vd 2005, Li vd 2005). Alkoksi ve klorosilanlar metal oksit yüzeyindeki –OH grupları ile kondenzasyon tepkimesi vasıtasıyla reaksiyon verirler. R_2SiCl_2 veya $RSiCl_3$ örneklerinde herhangi bir katalizör veya suya ihtiyaç duyulmaksızın oldukça reaktif bileşiklerdir. Yüksek reaktiviteye sahip di ve triklorosilanlar sadece tek M-OH ile değil M-OH in komşu grupları ile de reaksiyon verebilir.

Nanopartiküllerin yüzey modifikasyonunda kullanılan diğer bir yapı ise fosfonat grupları olup fosfonat grupları ile metal oksit yüzeylerinin modifikasyonu sonucunda M-O-P bağı oluşur. Fosfonat grupları P–OH, P–OR

veya $P-O^-$ ihtiva eden başlangıç maddeleri diye tanımlanmaktadır. Fosfonatların silanlardan farkı fosfonatlar yüzeydeki OH grupları ile reaksiyon verirken homokondenzasyon reaksiyonu vermez yani P-O-P bağ oluşumu söz konusu değildir. Fosfonat grubunun önemli özelliği metal oksit yüzeyi üzerinden tek, çift veya üç dişli olarak bağlanabilir.



Şekil 1.6. Metal oksit yüzeyi üzerinden fosfonat ligantının tek, çift ve üç dişli bağlanması

1.2.3.5. Seryumdioksit (CeO_2)

Seryum, lantanit serisinin bir üyesi olup yeryüzü kabuğunda ortalama konsantrasyonu yaklaşık olarak 50 ppm'dir ve nadir toprak elementlerinin içinde en bol olanıdır (Hedrick 2004). 1803 yılında Klaproth, Berzelius ve Hisinger tarafından bulunan bu elemente 1801 yılında keşfedilen "Ceres" astroidinin adından esinlenerek seryum adı verilmiştir.

1875 yılında Hillebrand ve Norton tarafından elementel halde izole edilmiştir. Serit, monazit, allanit, basnazit ve samarskit mineralinde diğer lantanitler ile birlikte bulunur. Seryum açısından bilinen en iyi cevher kaynağı monazit ve basnazittir.

Travancore yakınlarında, Hindistan sahillerinde, Brezilya' da nehir kıyılarındaki kumlarda büyük monazit birikimleri, batı ABD' de allanit birikimleri

ve güney Kaliforniya' da basnazit birikimleri yıllarca seryum ve diğer nadir toprak elementlerinin üretimini sağlayabilecek kaynaklardır.

Nadir toprak elementlerinin eldesi sırasında, önce cevherdeki nadir toprak mineralleri fiziksel işlemlerle zenginleştirilerek konsantreler elde edilir. Zengin konsantreden asidik veya bazik özütleme ile sağlanan nadir toprak klorürlerinin susuz olarak ergitilmiş halde elektrolizi ile tüm nadir toprak metallerin karışımı olan 'Mischmetal' elde edilir. Nadir toprak elementlerinin ayrı ayrı saf olarak üretiminde ise; nadir toprak oksitleri, iyon değiştiricilerle veya kademeli ekstraksiyonla birbirinden ayrılır. Saf nadir toprak oksitleri metalik kalsiyumla nadir toprak metallerine indirgenirler.

Metalik seryum, yaklaşık 900°C de kalsiyumun aşırısı ile seryumflorür'ün indirgenme reaksiyonuyla hazırlanabilir (Kilbourn 2003). Aynı zamanda metalik seryum, seryum klorür ve florürlerin elektrolizi gibi metalotermik indirgeme teknikleriyle de elde edilebilirler (Reinhardt and Winkler 2002).

Değişken elektronik yapısından dolayı seryum çok ilgi çeker ve yapısındaki 4f seviyesinin enerjisi değerlik elektronları ile yaklaşık aynıdır. Bu elektronik seviyelerin bağıl yerlerini değiştirmek için az miktarda enerji gereklidir. Örneğin seryum yüksek basınç ve düşük sıcaklıklara maruz kaldığında %10'luk bir hacim değişmesi olur. Soğutulduğu ve sıkıştırıldığı zaman değerlik +3' ten +4' e yükseltgenir.

Seryumun reaktif bir metal olmasından çevrede elementel formda var olması beklenemezken seryum bileşiklerinin uçucu hale gelmeleride beklenmez. Eğer havada serbest halde ise tanecikli formda var olabilir (Lewis 2001).

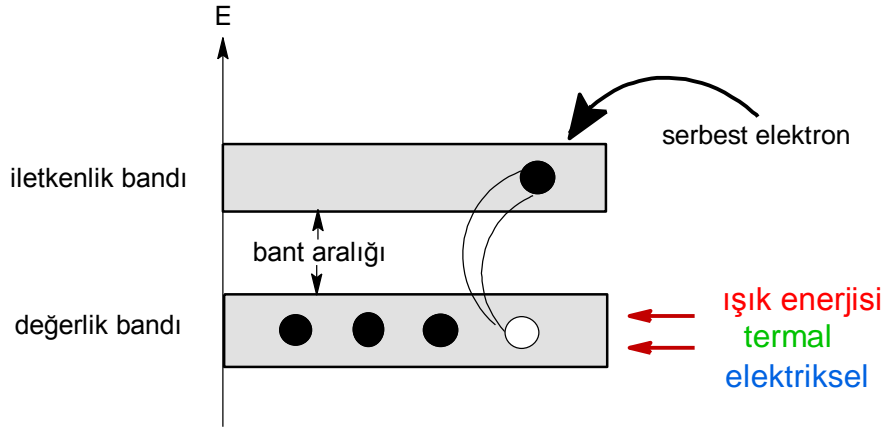
Seryumun düşük sıcaklıktaki davranışı komplekstir. Dört allotropik yapısı olduğu düşünülmektedir. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçtaki seryum gama-seryum olarak bilinir. Gama-seryum -23°C' ye kadar soğutulduğunda beta-seryuma dönüşür; - 158°C'ye kadar soğutulduğu zaman kalan gama-seryum, alfa-seryuma dönüşmeye başlar ve dönüşüm -196°C' de tamamlanır. Alfa-seryum 8.24 g/cm³ yoğunluğuna sahiptir. Sigma-seryum 726°C' nin

üstünde bulunur. Atmosferik basınçta sıvı seryum erime noktasındaki katı seryumdan daha yoğundur.

Elementel seryum demir griliğinde parlak bir metaldir. Kırılabilir, şekil verilebilir, dövülebilir ve özellikle nemli havalarda oda sıcaklığında hemen oksitlenebilir (O'Neil 2004). Seryum, Öropyum hariç diğer nadir toprak elementler içinde en reaktif olanıdır ve oksijen ile birleştiği zaman stabilize edilen güçlü oksitleyici ajandır (Kilbourn 2003). Soğuk suda yavaş, sıcak suda çok çabuk bozunur. Alkali çözeltilerin yanısıra, seyreltik ve derişik asitler metal seryumla hızla reaksiyon verirler. Saf seryum metali bıçak ile çizilirse sanki alev alacak kadar kıvılcım çıkarır. Seryum bileşikler içerisinde hem trivalent (Ce^{+3} ,seröz) hem de tetravalent (Ce^{+4} ,serik) durumdadır (Kilbourn 2003, Reinhardt ve Winkler 2002). Seryumun +4 değerlikli tuzları turuncu-kırmızımsı veya sarımsı, +3 değerlikli tuzları genellikle beyazdır. Diğer lantanitler trivalent durumunda kararlı iken seryum tetravalent durumda son derece mükemmel bir kararlılık sergiler (Reinhardt ve Winkler 2002).

Çizelge 1.1. Seryum, seryum klorür ve seryumdioksitin seçilmiş kimyasal ve fiziksel özellikleri

İsim	Seryum	Seröz klorür	Seryumoksit
Diğer yaygın isimleri	-	Seryum(III)klorür Seryum triklörür	Seryumdioksit Seria Serik oksit Seryum(IV)oksit
Moleküler ağırlık	140.116g/mol	246.48 g/mol	172.11 g/mol
Molekül formülü	Ce	$CeCl_3$	CeO_2
Kaynama noktası	798°C	817°C	2400°C
Biçim-Şekil	Gri, şekil verilebilir, dövülebilir	Beyaz kristal İnce toz	Açık sarı, saf olduğu zaman beyaz, ticari ürün olarak kahverengi



Şekil 1.7. Enerji Diyagramı

Yarı iletken madde olarak metal oksitler yaygın bir şekilde kullanılmakta olup seryumdioksit bileşiği bu sınıf içerisinde yer almaktadır. Metaller değerlik bandı ve iletkenlik bandı aynı olduğu halde, yarıiletkenlerde bu iki band, bant boşluk enerjisi ile ayrılır. Yarı iletken maddeler, “bant teorisi” ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilirler. Bant teorisi, bütün maddeleri “bant” adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar. Yarı iletkenlerin, düşük sıcaklıklarda değerlik elektronlarının enerji düzeyleri dolmuş durumdadır. Bu nedenle de elektriği iletecek serbest elektronlar yoktur ve normal durumda yalıtıcıdır. Yukarıdaki şekil 1.7’de gösterildiği gibi ancak ışık enerjisi, termal veya elektriksel gerilim gibi bant boşluk enerjisine aşabilecek dış etkiler uygulandığında bazı elektronlar buldukları düzeylerden iletkenlik bandına sıçrayacak kadar enerji kazanırlar ve değerlik bandındaki eski yerlerinde delik adını alan (+) yüklü bir elektron boşluğu bırakırken iletkenlik bandında da elektron yoğunluğu oluşur. Oluşan boşluklar tıpkı elektronlar gibi parçacık özelliği gösterir (Sayılkan 2007). Bu durumda kararsız olmaları söz konusu olduğundan elektron ve boşluklar tekrar birleşerek UV ışığı absorbe ederler.

Son yıllarda seryumdioksit nanomalzemelerin geliştirilmesi oldukça dikkat çekmektedir. Seryumdioksit nanopartikülleri sol-jel, termal bozunma, solvotermal oksidasyon, mikroemülsiyon metot, alev sprej piroliz ve mikrodalga destekli solvotermal gibi birçok farklı hazırlama metotlarının kullanımı ile üretilebilir (Limbach vd 2005). Endüstriyel uygulamaya yönelik yapılan

çalışmalarda nanoölçekli seryumdioksit malzemelerin iyonlarının 4f kabuğuna bir elektron almasıyla +4 değerlikten +3 değerliğe indirgenmesi oldukça hızlıdır. Ayrıca küçük boyuta, spesifik yüzey alana sahip olmalarından ve mükemmel temel teknolojik öneme sahip olduklarından nanoyapıların hazırlanması oldukça çekicidir. Etkili aktivite ve katalitik amaçlar için etkinlik sağlması için istenilen boyutta ve şekle sahip nanokristallerin üretimi hala modern malzeme araştırmalarında temel sorundur. Geçtiğimiz son beş yılda iyi tanınan nanoçubuk, nanotüp, nanotel gibi çeşitli morfolojiye sahip nanoyapılı seryumdioksit çeşitli metotlar ile başarılı bir şekilde elde edilir.

İstenilen nitelikte malzeme eldesinde karakterizasyon devreye girer. Bu karakterizasyon partikül boyutu ve dağılımı, şekli, aglomerasyon durumu, kristal yapısı, kimyasal bileşim, yüzey alanı gibi fiziksel-kimyasal özelliklerinin ölçümlerini içerir. Nanopartiküllerde atomların sayısı ve onların fiziksel özellikleri makro malzemelerinkinden farklıdır. Bu farklardan en önemlisinden biri tüm nanopartiküllerin önemli değer taşıyan yüzey enerjisine sahip yüzeylerin sonucu olarak birim kütle başına yüksek yüzey alanlarına dayandırılır.

Makro ölçekli ve nano ölçekli seryum oksit partiküllerin özellikleri tabloda görüldüğu gibi olup bazıları literatürde yer aldığı gibi partiküllerin yüzey alanında önemli değişiklikler vardır:

Çizelge 1.2. Bulk ve nano ölçekli CeO₂'e ait özelliklerin karşılaştırılması

Test	Özellik	Nano	Bulk
XRD	Kristal form	CeO ₂	CeO ₂
EDX	Elementel analiz	Ce ₂ O	Ce ₂ O
BET	Yüzey alanı	94.7m ² /g	2.64m ² /g
	Ortalama partikül boyutu	9nm	320nm
XPS	Yüzey kimyası	Ce ₂ O	Ce ₂ O

Çizelge 1.3. Bulk ve nano ölçekli CeO₂'in belirlenen toksik etkileri

Test	Nano CeO ₂	Bulk CeO ₂
Epiderm deride tahriş	Deriyi tahriş edici olması muhtemel değil	Deriyi tahriş edici olması muhtemel değil
Hücre toksite testi	Non-toksit	Non-toksit
Mutajenite	Non-mutajen	Non-mutajen

Seryumdioksit malzemelerin, yüzey morfolojileri katalitik reaksiyonlar için çekici uygulamalara izin verir. Buna ilaveten nanoölçekli seryumdioksit nanomateryal araştırmaları basınç, sıcaklık, reaksiyon süresinin kontrolü temel alınarak fiziksel muamele şemasına odaklanmışlardır. Bu görüşe göre nano seryumdioksit malzeme hazırlanması genel olarak 4 temel basamağı içerir:

- Başlangıç maddelerinin sentezi
- Oksitlere dönüştürülmeden önce başlangıç maddelerinin işlenmesi
- Başlangıç malzemelerinin oksit karışımına dönüştürülmesi
- Oksit malzeme karışımlarının işlenmesi

Bu metotlar sadece saf seryumdioksit hazırlamak için değil aynı zamanda doplu seryumdioksit malzemelerinin hazırlanması içinde kullanılır. Bu basamakları içeren metotlardan bazıları; çöktürme, sol-jel, termal bozunma şeklindedir. Kolloidal sistemler içinde nano seryumdioksit elde etmek için emülsiyon ve mikroemülsiyon gibi birçok yol kullanılır. Diğer taraftan sürfektant ve polimerlerin varlığında belli reaksiyonlara karşı aktivitesi, yüzey alanı, sinterleşme dayanımı gibi fiziksel veya kimyasal özelliklerini geliştirme hedeflenmiştir.

1.2.3.6. CeO₂'nin kullanım alanları

Seryum çakmaktaşı üretilmesinde (yanıcı alaşım), kendi kendini temizleyen film yapımında hidrokarbon katalizörü olarak kullanılmanın yanı sıra metalurjik, petrol rafinasyonunda ve nükleer uygulamalarda da katalizör olarak önemli bir yer tutar. Seryum da diğer nadir toprak elementleri gibi karbon-ark ışıklandırmasında, cam teknolojisinde kullanım alanı bulmaktadır.

Seryum metalurjik amaçla metal karışımları olarak tanımlanan mischmetal oluşumunda çok yoğun kullanılır ve seryum metal karışımlarının en önemli bileşeni olup miktarı ağırlıkça %50-75'tir (Zhang vd 2006, Reinhardt ve Winkler 2002). Mischmetal çeliğin üretiminde şekil kontrolünü sağlamak, sertliği azaltmak

ve ısı/oksidasyon direncini arttırmak için kullanılır (Kilbourn 2003, Reinhardt ve Winkler 2002).

Seryumdioksit ayna, dökme cam, televizyon tüpleri, göze takılan lensler ve hassas optikler için parlatma ajanı olarak kullanılır (Qi vd 2005, Zhang vd 2006, La vd 2004). Seryumdioksit güneş ışığına maruz kalma sonucu bozulma ve renk solmasını önlemek için cam bileşeni olarak kullanılır. Seryumdioksit emisyon kontrol sistemlerinde, otomobil motorlarında partikül emisyonlarını azaltmak için dizel yakıt kaynaklı katalizör gibi kullanılır (Ga 2006, Wu 2004).

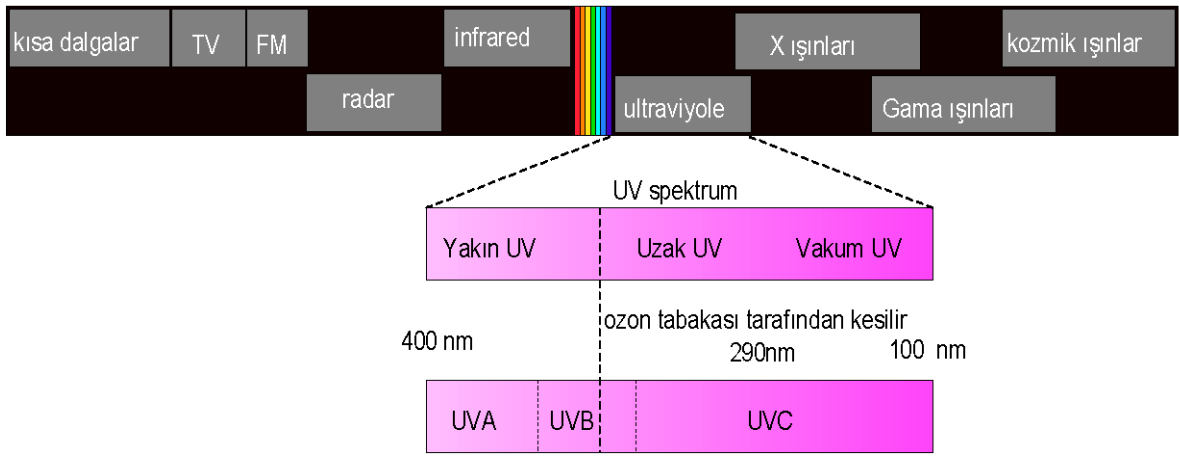
Seryumdioksit gibi bazı nadir toprak oksitler çevresel faktörlerin çeşitliliğine bağlı olarak kristal örgülerinde oksijen depolama yeteneğine sahiptirler (Wu 2004).

Seryumdioksidin optiksel özelliklerinden UV bölgede absorpsiyonunun UV absorplayıcı yarıiletken malzemeler içinde iyi bir aday olarak kullanımını ortaya koyar. Band aralığı enerjisi ve partikül boyutu arasındaki bağlantıyı anlamak için seryum nanomalzemelerinin yapısı önemlidir. Yığın nanomalzemelerin UV-VIS absorpsiyon spektrumu, kalsine edilmiş seryumdioksit nanokürecikler, mikro ve nano çubuklar ve mil gibi partiküller birçok araştırmada yer almaktadır. Geçtiğimiz on yılda film şeklinde uygulanarak seryum UV-VIS bölgede optiksel özelliklerinin anlaşılması için sıkça araştırılmıştır.

1.3. UV Radyasyon

Dünya yüzeyinde güneş radyasyonu; görünür radyasyon (VIS), kızılötesi radyasyon (IR) ve ultraviyole radyasyondan (UV) oluşur. Gözlerimiz görünür radyasyona tepki gösterir ve kızılötesi radyasyon ısı olarak deride hissedilir. Ultraviyole radyasyon ise ne görülür ne de hissedilebilir (Algaba ve Riva 2002). Güneşten yeryüzüne ulaşan toplam enerjinin %52'i VIS ışınları, %42'i IR ışınları ve %6'i UV ışınlar tarafından karşılanır. Ancak UV ışınlarının enerjisi IR ve VIS ışınlarla kıyaslandığında daha yüksek olması nedeniyle yaşayan organizmalar üzerinde daha büyük etkisi vardır.

UV radyasyonun gizemli yanları 17.yy da canlılar üzerine etkilerin başlamasından itibaren 300 yıldır araştırma konusu olmaktadır. Güneş elektromagnetik spektrum diye bilinen bir dizi enerji yaymakta olup enerjinin değişik şekilleri, dalga boylarına göre sınıflandırılır. En kısa dalga boylu radyasyon en fazla enerjik olandır (Mutlu vd 2003). Yeryüzüne ulaşan güneş radyasyonunun yaklaşık % 6'sını oluşturan UV radyasyonunun dalga boyları 100-400 nm arasındadır. Aralığın; % 95-98'i UVA, % 2-5' i UVB' dir.



Şekil 1.8. Dalga boyuna göre elektromagnetik spektrum aralıkları

İnsan sağlığı üzerinde ve çevre açısından UV radyasyonun biyolojik etkileri göz önüne alındığı zaman sadece kabul görülen aralıklar sırasıyla UV-A (400-320nm), UV-B (320-290nm) ve UV-C (<280nm)dir (Maged 2009).

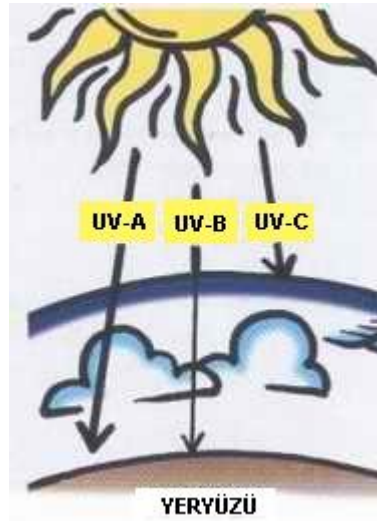
1. UV-A (400–320 nm) ışığı: “siyah ışık” veya “uzun dalga boylu ışık” olarak da isimlendirilmektedir. UV-A'nın çok az bir kısmı atmosfer tarafından absorbe edilmektedir. UV-A ışığı adi camdan geçebilmekte ve UV-B ışığına oranla cildin daha derin tabakalarına girerek cilt kırışıklıklarının birincil sebebi olarak düşünülmektedir. UV-A radyasyon ciltte melanin oluşumuna sebep olmakta, bunun sonucunda ise birkaç saatlik bir süre içinde oluşan ve kısa süre sonra yok olan hızlı renklenmeler görülmektedir. Bununla birlikte UV-A ışınları, cildin altındaki bölgelerde ilerleyerek dokuların elastikiyetini kaybetmesine, hücrelerin

erken yaşlanmasına ve ciltteki buruşukluklara sebebiyet verirler (Algaba ve Riva 2002, Palacin 1997). Güneş ışınları içinde daima yer alır. UV-A ışınlarının 320nm dalgaboyunda enerjisi bazı polimerlerin ve insan cildinin renk değiştirmesi gibi olumsuz etkilere sebep olur.

2. UV-B (320–290nm) ışığı: “orta dalga boylu” ışık olarak da isimlendirilmektedir. Atmosfer tarafından tamamen absorbe edilemediği için en fazla hasar oluşturan UV çeşitidir. UV-B radyasyonun biyolojik ve kimyasal süreçleri etkilediği ve özellikle çevre ve insan üzerinde zararlı etkileri olduğu bilinmektedir. UV-B'nin sahip olduğu enerji miktarı hücresel DNA'yı hasara uğratabilmek için yeterli düzeydedir. Hücre çekirdeğinde bulunan proteinler birçok DNA hasarını tamir edebilmekte fakat tamir edilemeyen genetik hasarlar deri kanserine sebep olabilmektedir. UV-B radyasyon UV-A radyasyondan daha güçlü olup gözler ve deri için UV-A'dan çok daha fazla zararlıdır. UVB'ye aşırı maruz kalma cildin kalınlığında artış ve cildin erken yaşlanması gibi sonuçlar ortaya çıkartır. Daha da önemlisi cilt kanserine neden olur ve bağışıklık sistemi ile ilgili rahatsızlıklar ortaya çıkartır. Güneşin yüksekliği ile ozon tarafından UV ışınlarının absorpsiyonu çeşitlilik gösterir. 14° altında 290-315nm tamamıyla absorbe edilir. 19° 310nm de kesilir, 40° 303 nm kesilir. 60-90° arasında ise maksimumdur. UV-B yeryüzüne ulaşır ve yaklaşık olarak 290nmde kesilir. İnsan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinden dolayı UV-B radyasyonuna 'Biyolojik UV' denilmektedir. Güneşli bir yaz gününde, yeryüzüne ulaşan UV radyasyonun %96'sı UVA ve %4'ü UVB radyasyonundan oluşmaktadır. UVB radyasyonu çok düşük oranda olmasına rağmen biyolojik hasar açısından UVA radyasyonuna göre daha etkilidir.

3. UV-C (<290 nm) ışığı: “kısa dalga boylu” veya “germisidal ışık” olarak da isimlendirilmektedir. En tehlikeli UV ışık çeşitidir. UV-C atmosfer tarafından tamamen absorbe olduğundan doğal çevrede görülmemektedir (Kuhn 2003). UV-C radyasyon, atmosferdeki ozon ve

oksijen tarafından tamamen absorplanır ve dünya yüzeyine ulaşamaz, ulaşabildiği takdirde gözler ve deri için en fazla zararlı olan radyasyon tipidir (Algaba ve Riva 2002, Palacin 1997). Ozon tarafından tamamıyla absorbe edilmesinden dolayı yeryüzünde güneş radyasyonunun keskin sona erme noktası UV-C aralığıdır. Sadece uzay boşluğunda bulunur (Massey 2007).



Şekil 1.9. UV ışığının yeryüzüne ulaşması

Yeryüzüne ulaşan UV radyasyonun şiddeti ve miktarı güneş ışınlarının enerjisine ve atmosferin geçirgenliğine bağlıdır. Stratosferik ozon tabakası, yüksek enerjiye sahip güneş ışınlarının oksijen molekülleriyle (O_2) etkileşmesiyle ortaya çıkan oksijen atomlarının (O) diğer oksijen molekülleri ile birleşmesi sonucu meydana gelir. Bu tabaka, canlılar için zararlı etkileri olan UV-B radyasyona karşı yeryüzünü korumaktadır (Kovats vd 1999).

Güneş ışınları atmosfer içerisinden geçerken, UV-C'nin tamamı, UV-B radyasyonun ise %94'ü stratosferik ozon tabakası tarafından soğurulmaktadır. UV radyasyonun gücü, 320nm den daha küçük olan kısmı zararlı etkilere sahiptir.

İnsan cildi, yaklaşık 10 kg ve 1,8 m² büyüklükle vücudumuzun en büyük organı durumundadır. Dış çevreye karşı bariyer özellik taşımakla birlikte, aynı zamanda temas halindedir. İnsan cildi esas olarak, üst deri, alt deri ve iç deri olmak üzere üç tabakadan oluşmaktadır (Ayaz vd 2001). Görünür ve kızıl ötesi ışınları, her üç tabakadan geçerken UV ışınları ilk ve orta deri tarafından tamamen absorbe edilmektedir.

Güneş ışınlarının; fotosentezin gerçekleşmesi, canlıların görme duyusunun işlev kazanması, kemik gelişimi için gerekli olan D vitaminin ortaya çıkmasına yardımcı olmak gibi yararları bulunmaktadır. Güneş ışınlarının yararlarının yanında canlılara zararları da mevcuttur (Hilfiker vd 1996). Ozon tabakasının incilmesiyle dünyaya ulaşan UV miktarı artmış ve deriye ulaşan bu zararlı UV ışınlarının eritem, fotoalerji, foto-yaşlanma ve cilt kanseri gibi zararlı etkileri de ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla güneşin zararlarını bilip, bu zararları en aza indirmemiz ve gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir. Ozon tabakasındaki incelme nedeniyle kısa ve uzun vadeli tedbirler almamız şarttır (Mutlu vd 2003, Böhringer vd 1997).

UV radyasyondan korunmak için güneşin en zararlı olduğu zamanlarda güneşe çıkmayarak ya da şapka, güneş kremleri, güneş gözlükleri ve kıyafetler gibi koruyucular kullanılabilir (Bilimis 1994). Bu koruyucular içerisinde en çok kullanılabilir olanı şüphesiz giysilerdir. Giysiler UV radyasyona karşı koruma sağlarlar fakat sağlanan koruma genellikle yeterli gelmez (Algaba ve Riva 2002). Kullanılan ideal UV absorbanlar UV radyasyondan sonra değişmeden kalmalı ve absorbe edilen UV enerji zararsız olarak vibrasyonel enerjiye dönüşür.

UV absorbanlar en sık güneş yanıklarını ve cilt kanserini engellemek üzere kozmetikte kullanılır. Cildin UV'den korunması tekstil ürünlerinin UV absorbanlarla modifiye edilmesi ile de sağlanabilir. İnsan cildinin korunmasında kullanılmasının yanı sıra UV absorbanlar sıklıkla tekstil ve polimerlerin materyal özelliklerinin korunmasında kullanılır. Örneğin tekstil renk kuvvetinin ışığa karşı dayanımının geliştirilmesinde, UV koruyucu kaplamaların hazırlanması için hem

organik hemde inorganik absorbanlar kullanılır. Ancak maalesef sadece bir UV absorban ideal absorpsiyon davranışı sergilemez. Dolayısıyla performansındaki kaydadeğer artış 2 tip UV absorbanın kombinasyonu ile elde edilebilir.

Güneş koruma formülasyonu ve antigüneş yanığı formülasyon kozmetikte yer alan 2 tip formülasyondur. Her ikisindedir güneş yanıklarından koruma açısından yararlanır. İlk olarak hem güneş yanığı hemde bronzlaştırmayı önleyici formülasyon olup hem UV-A hemde UV-B yi absorplama söz konusudur. Ancak çok sayıda güneş koruma tipi formülasyonlar UV-A güneş koruma formülasyonu olarak kastedilir. UV-B güneş koruma formülasyonu ile kombine edildiğinde hem bronzlaştırıcı hemde güneş yanıkları faktörlerini önler. İkinci olarak çekici bronzlaştırıcı etkisi ile güneş yanıklarından koruma adına bir formülasyona sahip olup sadece UV-B absorplanır. Güneş koruyucularının kullanımı fotoalerjik, cilt kırışıklıkları, güneş yanığı ve hatta cilt kanseri gibi UV ile indüklenen deri hasarlarının tüm çeşitlerini etkisiz hale getirmek için tavsiye edilmelidir. Açıkça cilt gibi güneş yanığı ve ince çizgiler ve kırışıklıkların geneli gibi görünür değişiklikler doğrudan cildin daha önce maruz kaldığı ışık miktarına bağlıdır.

UV absorban özellik gösteren nanopartiküllerin tekstil ürünlerine uygulanmasında birçok çalışmadaki amaç, bitmiş kumaş ürünlerine UV radyasyondan koruyucu özellik kazandırılmasıdır. Bunun yanı sıra nanopartiküller büyük alan hacim oranına sahip olmalarının bir sonucu bulk materyallere kıyasla UV radyasyonu bloke etme etkinliği önemli artış söz konusudur (Yadav 2006). UV koruma işlevi ile gelişmekte olan tekstiller günümüze kadar geniş bir şekilde araştırılmıştır. Günümüze kadar pamuklu kumaşların UV koruma işlevini geliştirmek için birçok yaklaşım araştırılmıştır. Çünkü pamuklu dokuma en düzenli kullanım gören yazlık giysilerdir fakat en az derecede UV bloke etme yeteneğine sahiptir.

Dış mekanlarda kullanılan plastiklerde 295-400nm aralığında UV radyasyona maruz kalmalarının sonucu 1. dereceden bozulma ve aşınmalar gözlenir. Plastiklerin ışığa karşı kararlılığı uzun yıllardır polimer endüstrisi için sorun

olduğu unutulmamalıdır. UV absorbanları ve HALS ları içeren çok sayıda farklı stabilizerler başarılı şekilde uygulanabilirler. Ancak bu iki tür grup fotobozunma stabilizelere ait olsada, birbirlerinden mekanizma açısından farklıdırlar. UV absorbanlar arasından organik sınıfta yer alanlar yüksek termal kararlılık ve yüksek yok etme katsayıları nedeniyle polimer substratlar ve özellikle otomotiv kaplamalar için oldukça önemli taşırlar.

UV absorbanlar esnek PVC atı kaplama malzemelerini uzun süre güneş işınlarına maruz kalma esnasında korumak adına genellikle kullanılır. UV absorbanların rolü kaplamaları solmadan korumak ve daha da önemlisi kaplamaları kolay kırılğınlıktan ve yüzeyde oluşabilecek çatlaklardan korumaktır. UV absorbanlar 300 ve 400 nm arasındaki dalga boylarında UV işığı emerek tercihen fotostabilizatrler olarak hareket ederler.

Plastikler 295-400 nm dalgaboyu aralığındaki işınlara maruz kaldıklarında 1.derece bozunma ve aşınmalara sebep olurlar.

İnorganik UV absorbanlar kaplamanın aşınma ya da bozunması esnasında kaplama içerisinden g etmeme ve bozunmama sebepleriyle dış mekan uygulamaları için uzun süreli çok etkili UV koruma sunarlar. Kaplama içerisinde Son zamanlarda, kaplama içerisinde UV bloke etme ajanı olarak ZnO, TiO₂ ve CeO₂ nano partiküllerinin kullanımı ve etkinlikleri araştırılmaktadır.

UV koruyucu kaplamalar için hem inorganik hemde organik UV absorbanlar kullanılır. Ancak tek bir UV absorban istenilen aralıkta tamamiyle UV absorpsiyon sergilemez. Dolayısıyla bu aralıkta absorpsiyonu sağlamak için organik ve inorganik absorbanlar kombine edilir.

UV absorbanların yararlı olabilmeleri için belirli özelliklere sahip olmaları gerekir. UV absorbanlar polimer için zararlı olabilecek UV işınlarını absorplamada etkin olmalılar ve ardından zararsız bir şekilde absorpladıkları enerjiyi yok etmelidirler. Sonuç olarak UV absorbanlar matriks içerisinde ürünün beklenen ömrünü devam ettirmelilerdir.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

Tok ve arkadaşları pH'ın 4 ve 10'a ayarlanması baz alınarak seryum hidroksit ve seryum asetat olmak üzere iki çıkış maddesinin kullanımıyla 250°C'de farklı hidrotermal süreçlere tabii tutarak CeO₂ nanopartikülleri sentezlenmiştir. Ortalama tanecik boyutları 6-15 nm olarak bulunurken kristallite ve morfolojik olarak en ideal toz eldesi, seryum asetatın çıkış maddesi olarak kullanıldığı sentez olarak saptanmıştır. Wu ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Ce(SO₄)₂.4H₂O'ı (seryum sülfat tetrahidrat) çıkış maddesi olarak kullanmışlardır.

Lee ve arkadaşları H₂O₂'i yükseltgeyici ve NH₄OH'i mineralizer olarak kullandıkları ve seryum kaynağı olarak (Ce(NO₃))₆H₂O (seryum nitrat heksahidrat)'ın kullanıldığı çalışmada 200°C'de 6 saat hidrotermal muameleyle homojen dağılımlı ve kristal yapıda nano seryumdioksit tozları sentezlemişlerdir. Elde edilen tozların partikül boyutları 6 ila 12 nm arasında iken yükseltgeyici konstrasyonunun artmasıyla birlikte partikül boyutları azalmaktadır. Morfolojisi ve boyut dağılımları sırasıyla küresel ve üniformdur (Lee vd 2004).

Wu ve arkadaşları seryum kaynağı olarak Ce(SO₄)₂.4H₂O (seryum sülfat tetrahidrat) kullanıldığı ve ortam pH'sının 2, 7 ve 12 ye ayarlanması için NaOH ve HCl ilave edildiği deneysel aşamada hidrotermalde çalışılan sıcaklık oda sıcaklığından 245°C'ye 18'den 20 saate kadar bir zaman aralığını içermektedir. Aglomerasyon olmaksızın nanoboyutta kristal CeO₂ tozları asidik ortamda sentezlenebilmiştir. Hidrotermal yöntemde ortamın pH'sının boyutlar üzerindeki etkisi önemlidir. Başlangıç maddelerinin asidik ortamda çözülmesinde partikül büyümesi oldukça hızlı iken bazik ortamda oldukça yavaştır (Wu vd 2002).

Hirano ve Kato'ya göre Ce(SO₄)₂.4H₂O (seryum sülfat tetrahidrat) şiddetli karıştırma eşliğinde aşırı NH₃ çözeltisi ilavesi yapılmış çökme sonucu 150, 180 ve 200°C'deki sıcaklıkta hidrotermalde çalışmışlardır. Herhangi bir amorf yapı oluşumu gözlenmeksizin CeO₂ kübik yapı sergilemiştir. Çalışılan hidrotermal

sıcaklığın artmasıyla birlikte kristal boyutunda artış söz konusudur (Hirano ve Kato 1996).

CeO₂ nanopartikülleri küçük partikül boyutu, büyük spesifik yüzey alanı ve yüzey aktivitesine sahip oluşundan dolayı oldukça yüksek derecede ve kolayca aglomerasyon gözlenmektedir. Mei ve arkadaşları sentezlenen CeO₂ partiküllerin yüzeyinin modifiye edilmesi vasıtasıyla nanopartiküllerin yüzey enerjisini azaltma ve yüzey polaritesinin zayıflatılması sağlanarak sentezlenen CeO₂ partiküllerinin aglomera olmayan kararlı yapıda saklanması üzerine araştırmalarını yapmışlardır. Mei ve arkadaşları CeO₂ nanopartikül yüzeyini sodyum dodesil sülfat süfektantı ile modifiye etmişlerdir (Mei vd 2007).

Literatürde yerini CeO₂ partikül yüzeyinin modifiye edilmesi konusunda almış diğer bir çalışma ise (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (amonyum seryum(IV) nitrat)'dan yola çıkarak oda koşullarında çöktürme ile sentezlenen CeO₂ nanopartikül yüzeyinin katyonik süfektant olarak bilinen C₁₆TMABr (n-hekzadesiltirmetilamonyumbromür) ile modifiye edilmiş (Khalil 2007). Elde edilen yüzeyi modifiye CeO₂ nanopartiküllerinin karakterizasyon çalışmaları takip edilmiştir.

Bu çalışmada ise inorganik UV absorbanların başında gelen seryumdioksit (CeO₂) seryum kaynağı olarak seryum(III)klorürheptahidrattan yola çıkarak hem sol-jel yöntemi hem de hidrotermal yöntem bir arada kullanılarak düşük sıcaklıkta saf olarak nano-CeO₂ sentezlendi. Literatürde seryum kaynağı olarak klorür tuzunun kullanılmasıyla her iki yöntemi içeren sentez çalışmaları yer almaması ve çoğunlukla seryum kaynağı olarak +4 değerlikli tuzlarına yer veriliyor olmasından dolayı seryum(III)klorür heptahidrat seryum kaynağı olarak kullanıldı. Sulu ortamın tercihi tuz yapısının kolayca suda çözünüyor olması ve daha önceki çalışmalara bakıldığında çözgen ortamında sentezin gerçekleştirilmesindedir. Hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerinin tamamı kristal formda olup suda kolayca disperse edildi. Bunu sağlamak adına ise 3-aminopropiyonik asit kullanılarak sentezleme esnasında partiküllerin bir araya gelerek aglomerasyonunun önüne geçerek ve

sentezlenen nanopartikül yüzeyini yüklü hale getirerek sağlandı. Çekirdek büyümesini önlemek adına sterik olarak daha büyük sitrik asit, polivinilpirolidon(PVP MS=5000) gibi bileşiklerin bunu önlemesi ile birlikte beraberinde ortamda neden olabilecek safsızlıklarda artış olmasından dolayı 3-aminopropiyonik asit kullanıldı. Sentezlenen nano seryumdioksitler (CeO_2) polar çözücü ortamında şeffaf olarak disperse edilerek, yüzeylerinin farklı modifikatörlerle modifikasyonu ile de dispersiyonlar elde edildi.

Burada amaç, UV ışığı absorbe edebilen ve iyi mekanik dayanıma sahip ince filmlerin hazırlanmasına dayalı ilk adımın gerçekleştirilmesidir. İleride bu malzemenin en çok değerlendirildiği kozmetik endüstrisinde özellikle güneş kremlerinde kullanılmasının yanı sıra başta tekstil, inşaat ve boya sektörlerinde ve özellikle de UV ışığı absorplama özelliği nedeniyle özel kaplamalarda, seryumdioksitin kullanım fırsatı yakalamasıdır.

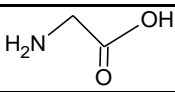
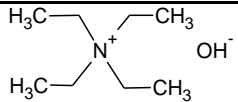
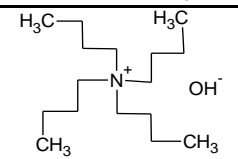
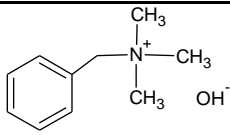
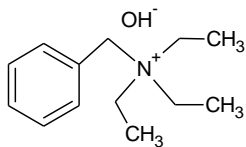
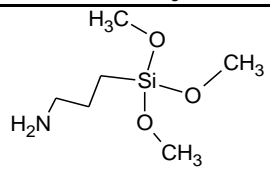
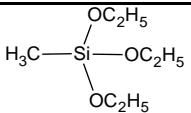
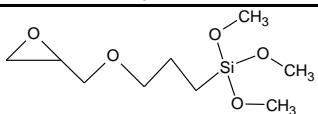
3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal malzemeler Çizelge 3.1’de, elde edilen ürünlerin tanımlanması ve karakterizasyonu için kullanılan cihazlar ise Çizelge 3.2’de listelenmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Saflığı	Firma Adı
Seryum(III)klorür heptahidrat	$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	%99	ABCR
2-aminopropanoik asit		>%98(TLC)	Sigma
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		Merck
Amonyak	NH_3	%25	Merck
Tetra etil amonyum hidroksit		%40	Aldrich
Tetra-n-bütül amonyum hidroksit		%20	Merck
Benzil trimetil amonyum hidroksit		%40	Merck
Benzil trietil amonyum hidroksit		%40	Merck
3-aminopropil Trimetoksisilan		%100	Evonik End. AG
Metiltrioksisilan		%100	Evonik End. AG
3-glisidiloksisipril Trimetoksisilan		%100	Evonik End. AG

Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Cihazın Markası	Kullanım Amacı
Terazi	Precisa XB 620 M	Tartım işlemlerinde kullanıldı.
Magnetik Karıştırıcı	IKA RCT	Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Hidrotermal Ünite	Berghof BTR 2000	Nanometre boyutlarındaki CeO ₂ partiküllerinin sentezlenmesinde kullanıldı.
Santrifüj cihazı	Nüve	Hidrotermalde çöken nano-CeO ₂ partiküllerini karışımdan ayırmak için kullanıldı.
Ultrasonik Banyo	Elma Transsonic - 660/H	Sentezlenen CeO ₂ partiküllerinin solvent içerisinde disperse edilmesinde kullanıldı.
Kül Fırını	Nabertherm	Sentezlenen CeO ₂ partiküllerinin sabit tartıma getirilmesinde kullanıldı.
Vakum Etüvü	Nüve EV 018	Sentezlenen CeO ₂ partiküllerinin kurutulmasında
pH metre	InoLab WTW serisi pH720	Sentez aşamasında ortamın pH'sının ayarlanmasında ve izoelektrik nokta ve zeta ölçümü esnasında kullanıldı.
Buzdolabı	Bosch system -no frost-	Sentezlenen CeO ₂ partiküllerinin kurutulmasında kullanıldı.
X-ışını kırınımı	Rigaku Geigerflex D Max/B Model	Sentezlenen CeO ₂ partiküllerinin kristal sistemlerinin ve birim hücre boyutlarının hesaplanmasında kullanıldı.
BET Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı	Asap 2000	Sentezlenen CeO ₂ ' lerin yüzey alanlarının ve gözenek dağılımlarının belirlenmesinde kullanıldı.
Zeta metre	Malvern Zeta sizer Nano series Nano-ZS	Sentezlenen CeO ₂ partiküllerinin partikül boyutu ve zeta potansiyeli analizinde kullanıldı.
TEM	JEOL JEM 2100 HRTEM	Sentezlenen CeO ₂ partiküllerinin Morfolojileri hakkında bilgi edinmede kullanıldı.
FTIR spektrofotometresi	Varian 1000 model	Nano-CeO ₂ partikül yüzeylerinin silanlarla modifikasyonunun takip edilmesinde kullanıldı.
UV-VIS-NIR spektrofotometresi	Carry 5000	Nano-CeO ₂ partiküllerinin UV absorbans ölçümleri için kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1.Hidrotermal yöntemle nano-seryumdioksit (CeO₂) partiküllerin sentezi

Nano-CeO₂ partikülleri amonyak, tetra etil amonyum hidroksit, tetra n-bütül amonyum hidroksit, benzil tri metil amonyum hidroksit ve benzil tri etil amonyum hidroksit gibi farklı bazlar kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Bunun yanında CeO₂ nanopartikül oluşumuna pH, karıştırma süresi, hidrotermal işlem süresi ve sıcaklığın etkisi amonyak kullanılan sistemlerde ayrı ayrı incelenmiştir.

3.2.1.1.Tetra etil amonyum hidroksit kullanılarak nano-seryumdioksit (CeO₂) partiküllerinin sentezi

1 g (0,002684 mol) CeCl₃.7H₂O, 0.242 g (0,002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53.66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine tetra etil amonyum hidroksitten karışıma eşliğinde pH 10 olana kadar damla damla ilave edildi.

Karışım 24 saat karıştırılma sonrasında teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden 120°C'ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO₂ partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

3.2.1.2.Tetra n-bütül amonyum hidroksit kullanılarak seryumdioksit (CeO₂) nanopartiküllerinin sentezi

1 g (0,002684 mol) CeCl₃.7H₂O, 0.242 g (0,002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53.66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine tetra n-bütül amonyum hidroksitten karışıma eşliğinde pH 10 olana kadar damla damla ilave edildi.

Karışım 24 saat karıştırılma sonrasında teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden 120°C'ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO₂ partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

3.2.1.3. Benzil tri metil amonyum hidroksit kullanılarak seryumdioksit (CeO₂) nanopartiküllerinin sentezi

1 g (0,002684 mol) CeCl₃.7H₂O, 0.242 g (0,002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53.66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine benzil tri metil amonyum hidroksitten karışıma eşliğinde pH 10 olana kadar damla damla ilave edildi.

Karışım 24 saat karıştırılma sonrasında teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden 120°C'ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO₂ partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

3.2.1.4. Benzil tri etil amonyum hidroksit kullanılarak seryumdioksit (CeO₂) nanopartiküllerinin sentezi

1 g (0,002684 mol) CeCl₃.7H₂O, 0.242 g (0,002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53,66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. Bu karışım üzerine benzil tri etil amonyum hidroksitten karışıma eşliğinde pH 10 olana kadar damla damla ilave edildi.

Karışım 24 saat karıştırılma sonrasında teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden 120°C'ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO₂ partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

3.2.1.5. Amonyak kullanılarak seryumdioksit (CeO₂) nanopartiküllerinin sentezi

i) pH 10'da

1 g (0.002684 mol) CeCl₃.7H₂O, 0.242 g (0.002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53.66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. %25'lik NH₃'tan 5.057 g 25ml lik balon jofeye alınıp saf su ile 25ml'ye tamamlandı ve homojen olana dek karıştırıldı. İlk olarak hazırlanan karışım üzerine seyreltilerek hazırlanan NH₃ çözeltisinden karışıma eşliğinde pH 10 olana kadar damla damla ilave edildi.

Karışım 24 saat karıştırılma sonrasında teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden 120°C'ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO₂ partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

ii) pH 9'da

1 g (0,002684 mol) CeCl₃.7H₂O, 0.242 g (0,002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53.66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. %25'lik NH₃'tan 5.057 g 25ml lik balon jofeye alınıp saf su ile 25ml'ye tamamlandı ve homojen olana dek karıştırıldı. İlk olarak hazırlanan karışım üzerine seyreltilerek hazırlanan NH₃ çözeltisinden karışıma eşliğinde pH 9 olana kadar damla damla ilave edildi.

Karışım 24 saat karıştırılma sonrasında teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden 120°C'ye ısıtılmış hidrotermal üniteye 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav üniteden çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO₂ partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

iii) pH 8'de

1 g (0,002684 mol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.242 g (0,002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53.66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. %25'lik NH_3 'tan 5.057 g 25ml lik balon jøjeye alınıp saf su ile 25ml'ye tamamlandı ve homojen olana dek karıştırıldı. İlk olarak hazırlanan karışım üzerine karıştırma eşliğinde seyreltilerek hazırlanan NH_3 çözeltilisinden pH 8 olana kadar damla damla ilave edildi.

Karışım 24 saat karıştırılma sonrasında teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden 120°C 'ye ısıtılmış hidrotermal ünite de 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav ünite den çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO_2 partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

iv) pH 8'de CeO_2 nanopartikülleri oluşumu üzerine farklı karıştırma süresi, hidrotermal süre/sıcaklığın etkisi

1 g (0,002684 mol) $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.242 g (0,002716 mol) 2-aminopropanoik asit 53.66 g (2.981 mol) saf su içerisinde 10 dakika karıştırılarak çözüldü. %25'lik NH_3 'tan 5.057 g 25ml lik balon jøjeye alınıp saf su ile 25ml'ye tamamlandı ve homojen olana dek karıştırıldı. İlk olarak hazırlanan karışım üzerine seyreltilerek hazırlanan NH_3 çözeltilisinden karıştırma eşliğinde pH 8 olana kadar damla damla ilave edildi.

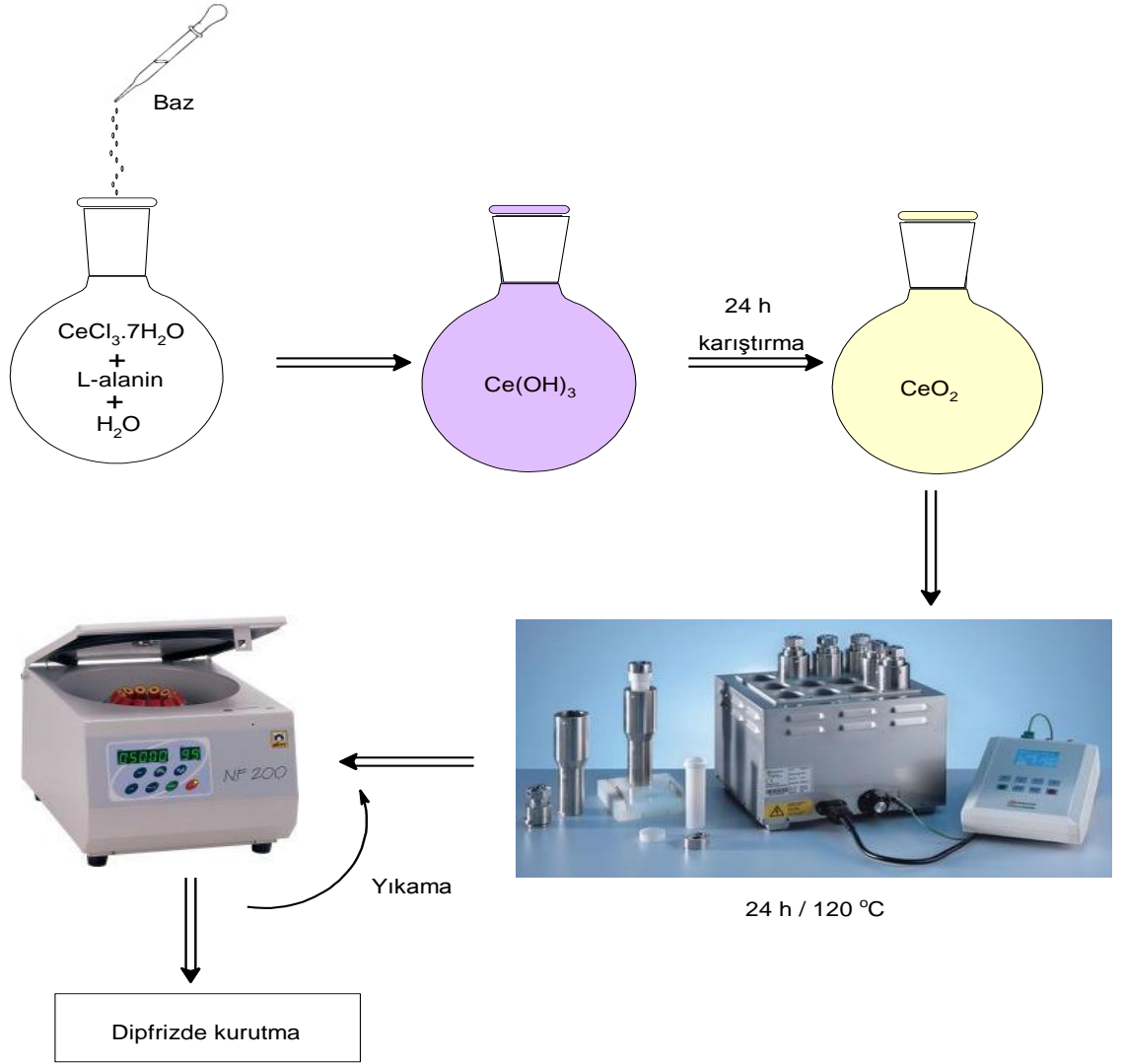
Karışım çizelge 3.3'te belirtilen süre kadar karıştırıldıktan sonra teflon kaplar içine alınarak çelik bombalara konduktan sonra, önceden belirtilen sıcaklığa ısıtılmış hidrotermal ünite de belirtilen sürede bekletildi. Bu süre sonunda karışım otoklav ünite den çıkartıldı ve oda sıcaklığına kadar soğutuldu. CeO_2 partikülleri santrifüj ile ayrıldıktan sonra dipfriz de kurutuldu.

Çizelge 3.3. Nano-CeO₂ sentezi için NH₃ ile pH=8'e ayarlanan karışımlara uygulanan farklı karıştırma süresi, hidrotermal süre/sıcaklık değerler

Karıştırma süresi - Hidrotermalde çalışılan sıcaklık / Hidrotermalde çalışılan süre				
0sa-120 ⁰ C/1sa	6sa-120 ⁰ C/1sa	12sa-120 ⁰ C/1sa	18sa-120 ⁰ C/1sa	24sa-120 ⁰ C/1sa
0sa-120 ⁰ C/6sa	6sa-120 ⁰ C/6sa	12sa-120 ⁰ C/6sa	18sa-120 ⁰ C/6sa	24sa-120 ⁰ C/6sa
0sa-120 ⁰ C/12sa	6sa-120 ⁰ C/12sa	12sa-120 ⁰ C/12sa	18sa-120 ⁰ C/12sa	24sa-120 ⁰ C/12sa
0sa-120 ⁰ C/18sa	6sa-120 ⁰ C/18sa	12sa-120 ⁰ C/18sa	18sa-120 ⁰ C/18sa	24sa-120 ⁰ C/18sa
0sa-120 ⁰ C/24sa	6sa-120 ⁰ C/24sa	12sa-120 ⁰ C/24sa	18sa-120 ⁰ C/24sa	24sa-120 ⁰ C/24sa
0sa-180 ⁰ C/1sa	6sa-180 ⁰ C/1sa	12sa-180 ⁰ C/1sa	18sa-180 ⁰ C/1sa	24sa-180 ⁰ C/1sa
0sa-180 ⁰ C/6sa	6sa-180 ⁰ C/6sa	12sa-180 ⁰ C/6sa	18sa-180 ⁰ C/6sa	24sa-180 ⁰ C/6sa
0sa-180 ⁰ C/12sa	6sa-180 ⁰ C/12sa	12sa-180 ⁰ C/12sa	18sa-180 ⁰ C/12sa	24sa-180 ⁰ C/12sa
0sa-180 ⁰ C/18sa	6sa-180 ⁰ C/18sa	12sa-180 ⁰ C/18sa	18sa-180 ⁰ C/18sa	24sa-180 ⁰ C/18sa
0sa-180 ⁰ C/24sa	6sa-180 ⁰ C/24sa	12sa-180 ⁰ C/24sa	18sa-180 ⁰ C/24sa	24sa-180 ⁰ C/24sa
0sa-250 ⁰ C/1sa	6sa-250 ⁰ C/1sa	12sa-250 ⁰ C/1sa	18sa-250 ⁰ C/1sa	24sa-250 ⁰ C/1sa
0sa-250 ⁰ C/6sa	6sa-250 ⁰ C/6sa	12sa-250 ⁰ C/6sa	18sa-250 ⁰ C/6sa	24sa-250 ⁰ C/6sa
0sa-250 ⁰ C/12sa	6sa-250 ⁰ C/12sa	12sa-250 ⁰ C/12sa	18sa-250 ⁰ C/12sa	24sa-250 ⁰ C/12sa
0sa-250 ⁰ C/18sa	6sa-250 ⁰ C/18sa	12sa-250 ⁰ C/18sa	18sa-250 ⁰ C/18sa	24sa-250 ⁰ C/18sa
0sa-250 ⁰ C/24sa	6sa-250 ⁰ C/24sa	12sa-250 ⁰ C/24sa	18sa-250 ⁰ C/24sa	24sa-250 ⁰ C/24sa

3.2.2.Sentezlenen nano-seryumdioksit partiküllerinin disperse edilmesi

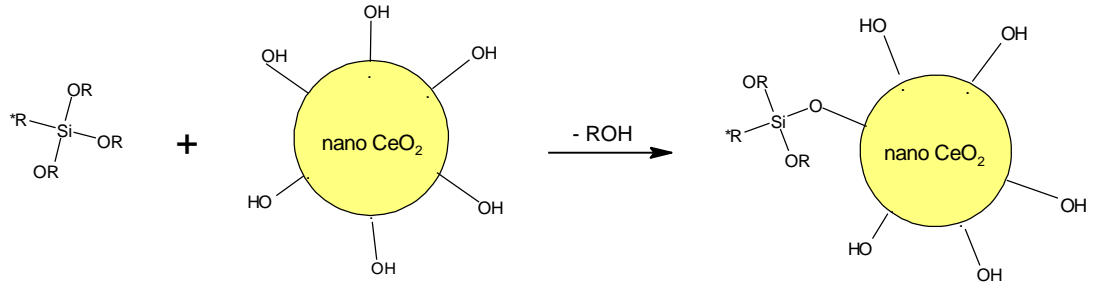
Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan CeO₂ taneciklerinin hem etanol hem de saf su içerisinde şeffaf dispersiyonları hazırlandı. Bunun için, nano-CeO₂ tanecikleri üzerine, şeffaf dispersiyon oluşturacak miktarda solvent ilave edilerek ultrasonik banyoya yerleştirildi. Herhangi bir disperse ajanı kullanılmadan, kısa sürede şeffaf dispersiyonlar elde edildi.



Şekil 3.1. Nano-CeO₂ sentezi için deneysel aşamalar

3.2.3. Yüzey modifikasyonu

Etanol ortamında şeffaf dispersiyonları hazırlanan nano-CeO₂ yüzeyleri sırasıyla Metiltrioksosilan (MTEOS), 3-Aminopropil trimetoksosilan (AMMO) ve 3-Glisidiloksipropil trimetoksosilan (GLYMO) modifikatörleri ile ayrı ayrı modifiye edilmiştir. Nano-CeO₂ partikülleri ile modifikatörler arasında gerçekleşen yüzey modifikasyonu tepkimesi aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Nano-CeO₂ partikül yüzeylerinin değişik modifikatörler ile modifiye edilmesi

Fadeev'in(2002) farklı metal oksit yüzeylerinin farklı silan bileşikleri vasıtasıyla modifikasyonu konusunda yapmış olduğu çalışma doğrultusunda 1nm²'lik partikül yüzeyi 3 ila 4.5 grup ile modifiye edileceğinden minimum ve maksimum değerlerin ortalamasını alarak 1 nm²'lik partikül yüzeyinin 3.75 grup ile modifiye edilebilecek şekilde modifikatör miktarları hesaplandı. Modifikatör miktarlarının hesaplanabilmesi için nanopartikülün yüzey alanı aşağıda yer alan formül ile hesaplandı.

$$A \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{3}{\text{Partikül yarıçapı(m)} \times \text{Partikülün yoğunluğu(g/m}^3\text{)}}$$

Formülde etanol içerisinde %5'lik solü hazırlanan CeO₂ partiküllerine ait ölçülen yarıçap ve literatürden alınan CeO₂ partiküllerine ait yoğunluk değeri yerine yazıldı. Bir gram başına hesaplanan yüzey alanını modifiye etmek için gerekli modifikatör miktarı tüm hesaplama sonrası mol cinsinden tayin edildi. Alınması gereken modifikatörlerin miktarları hesaplandı.

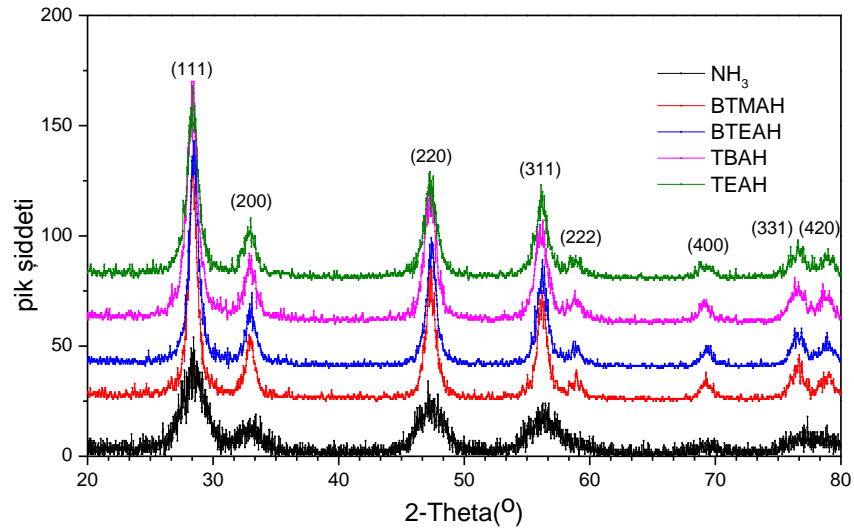
Etanol içerisinde %5'lik hazırlanan CeO₂ solüne sırasıyla 0.0065g MTEOS, 0.00812g AMMO ve 0.0087g GLYMO ilavesi yapıldıktan sonra bir gece karıştırıldı. Karıştırma işlemi sonrasında vakumda 35°C'de kurutuldu.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

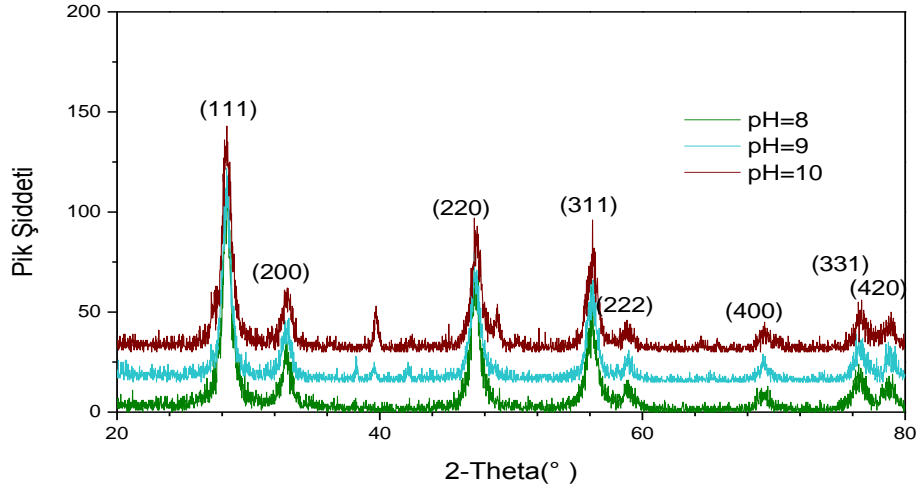
4.1. XRD Analizi

Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan nano boyuta sahip saf CeO_2 partiküllerinin, kristal yapıda olup olmadıkları x-ışınları toz difraktometresi kullanılarak belirlenmiştir.

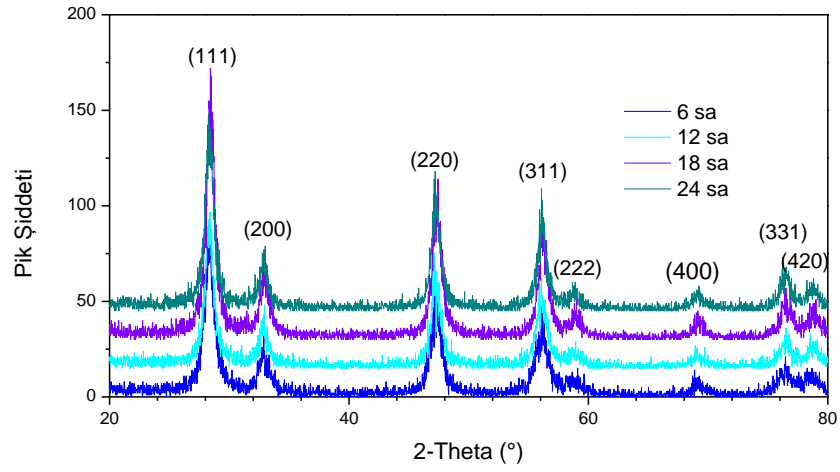
Analiz süresince $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılmış olup 2θ değerleri $0-80^\circ$, tarama hızı 0.04 cm/s seçilmiştir. 2θ değerleri uluslararası standart PDF#1-0800 verileri ile karşılaştırılmıştır. Taneciklerin XRD spektrumlarında görülen piklere ait 2θ değerleri kristal formdaki CeO_2 için belirlenen (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 1) ve (4 2 0) kristal yansımalarına karşılık geldiği belirlenmiştir. Tüm taneciklerin XRD analiz sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



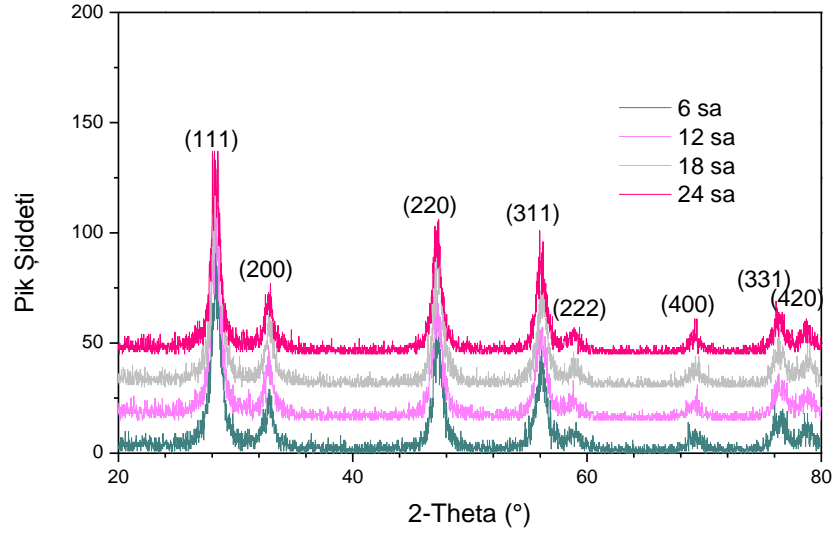
Şekil 4.1. Farklı bazların kullanılmasıyla elde edilen nano- CeO_2 tozlarına ait XRD spektrumu



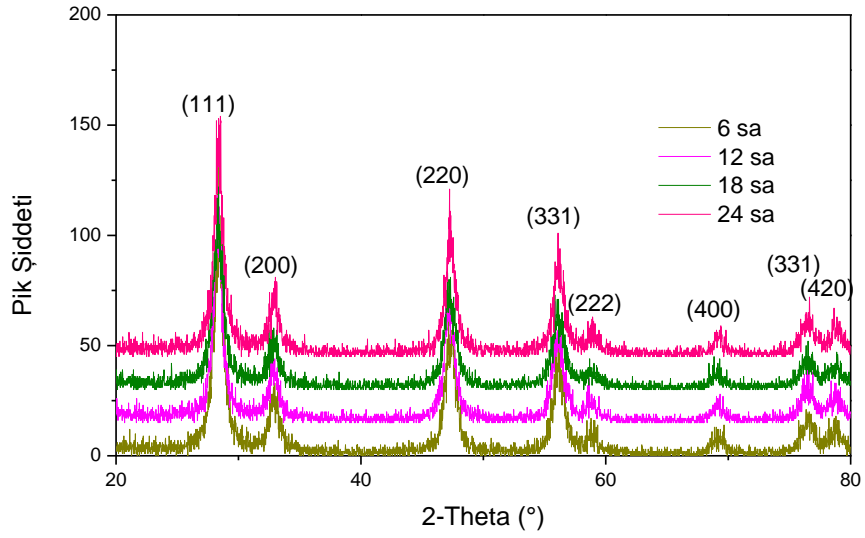
Şekil 4.2. Amonyak kullanarak pH'in 8, 9 ve 10'a ayarlanmasıyla elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait XRD spektrumu



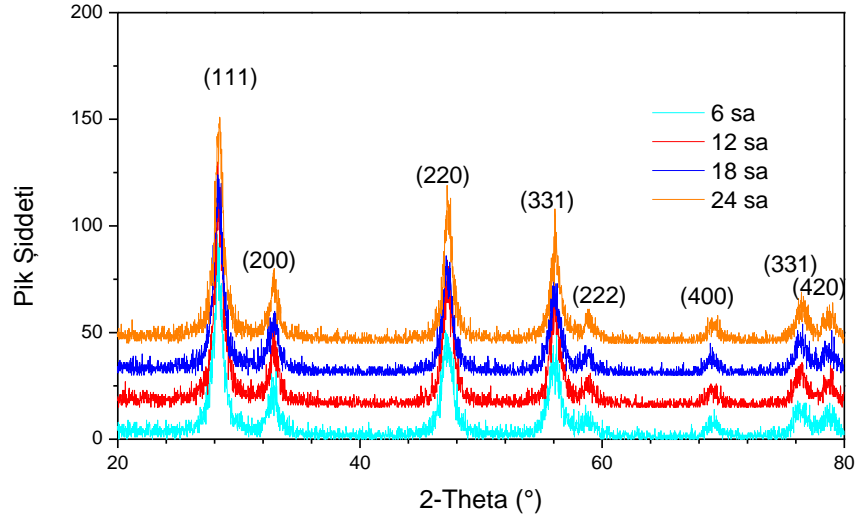
Şekil 4.3. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 6 saat karıştırılıp hidrotermalde 120°C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait XRD spektrumu



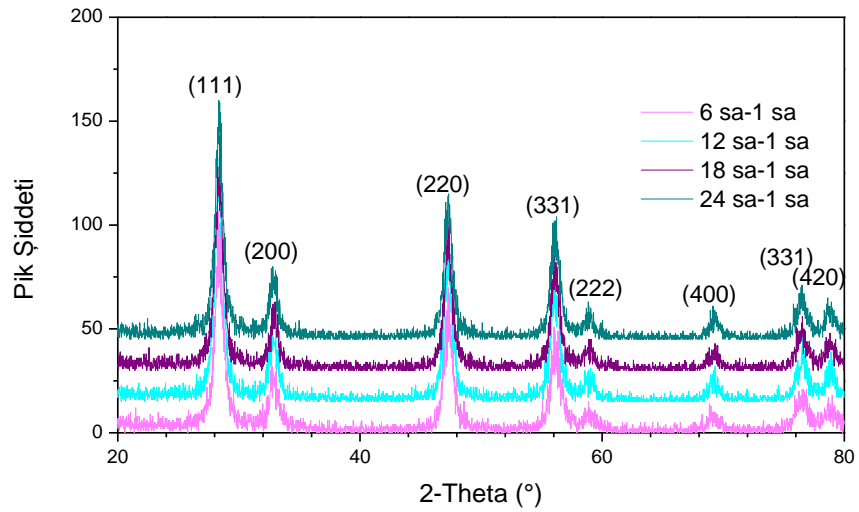
Şekil 4.4. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 12 saat karıştırılıp hidrotermalde 120°C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait XRD spektrumu



Şekil 4.5. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 18 saat karıştırılıp hidrotermalde 120°C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait XRD spektrumu



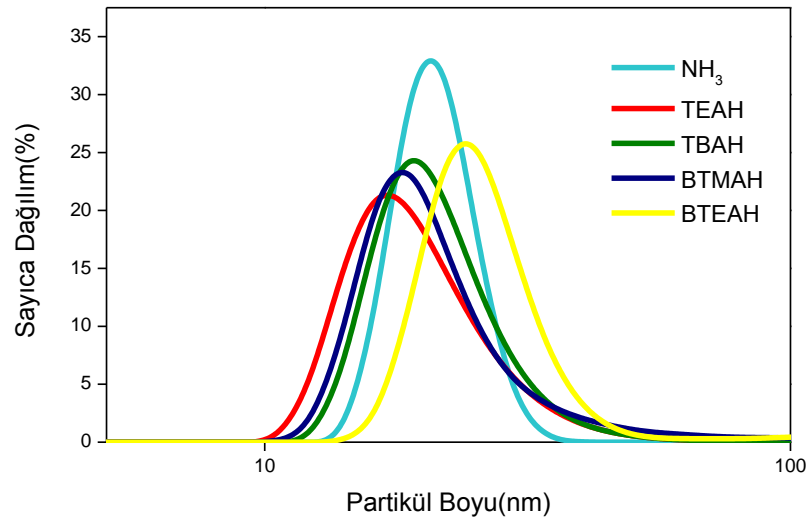
Şekil 4.6. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 24 saat karıştırılıp hidrotermalde 120°C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait XRD spektrumu



Şekil 4.7. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) farklı sürelerde karıştırılıp hidrotermalde 180°C'de 1 saat muamele sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait XRD spektrumu

4.2. Partikül Boyutu ve Dağılımının Belirlenmesi

Nano boyuta sahip CeO₂ taneciklerinin, sayıca tanecik boyut dağılımları Zeta-sizer ile belirlenmiştir. Sentezlenmiş olan nano-CeO₂ taneciklerin saf su içerisinde hazırlanmış solları ölçümler için kullanılmıştır. Nano-CeO₂ tanecik boyut dağılımları Şekil 4.8 ile 4.14'de gösterilmiştir.

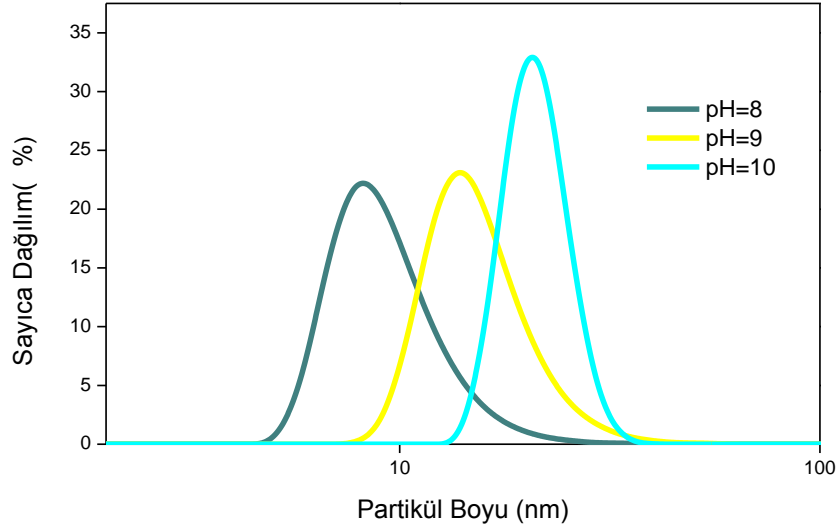


Şekil 4.8. Farklı bazların kullanılmasıyla elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği

Çizelge 4.1. Farklı bazların kullanılmasıyla elde edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait partikül boyutunun sayıca dağılımı

Karıştırma süresi/Hidrotermal de çalışılan sıcaklık-süre	Partikül Boyutu (nm)
NH ₃	20.57
TEAH	21.20
TBAH	22.07
BTMAH	23.64
BTEAH	25.92

Tablo verilen sonuçların ve grafikteki partikül boyut dağılımlarına baktığımızda pH 10'da amonyak ile çöktürme işleminin yapılması sonucu elde edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait boyut dağılımı dar ve partikül boyutu küçüktür.

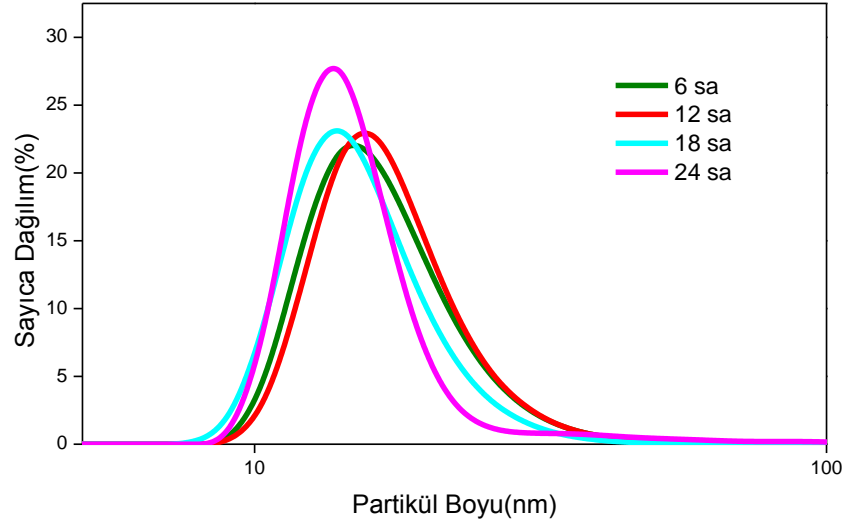


Şekil 4.9. Amonyak kullanımıyla pH'ın 8, 9 ve 10'a ayarlanmasıyla elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği

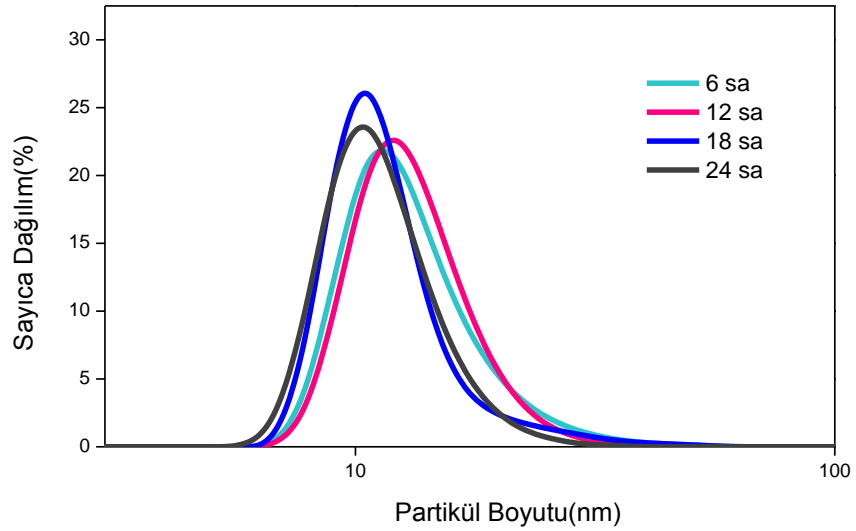
Çizelge 4.2. Amonyak kullanımıyla pH'ın 8, 9 ve 10'a ayarlanmasıyla elde edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait partikül boyutunun sayıca dağılımı

Karıştırma süresi/Hidrotermal de çalışılan sıcaklık-süre	Partikül Boyutu (nm)
pH=10	20.57
pH=9	15.60
pH=8	9.5

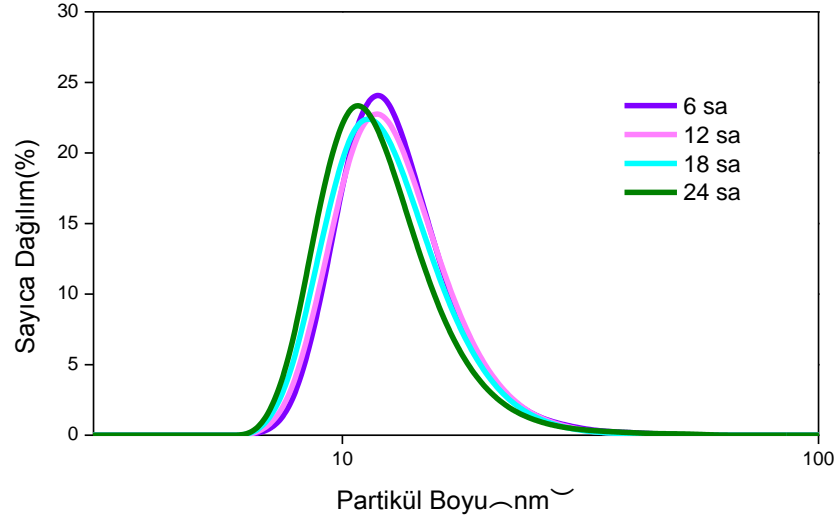
Farklı bazlar ile elde edilen sonuçlardan partikül boyut dağılımı açısından uygun sonuç vermesinden dolayı amonyak kullanılmaya ve pH aralığı ile oynanmasına karar verildi. Bu izlenen yolu Tok ve arkadaşlarının(2007) seryum kaynağı olarak seryum(III)nitrat heksahidrat kullandıkları sentezde yükseltgeyici varlığında amonyak ile ortam pH'sının 8.8'e ayarlanması ile elde edilen sonuçlarda partikül boyutu 6 ila 15 nm arasında sonuç vermesi de doğrulamıştır. Ayrıca pH 9 ve 8 de çöktürme sonucu elde edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait partikül boyut dağılımında geniş bir aralıkta dağılım vermesine rağmen pH 8'de elde edilen nano-CeO₂ partikül boyutu 9.5 nm olarak ölçülmüştür.



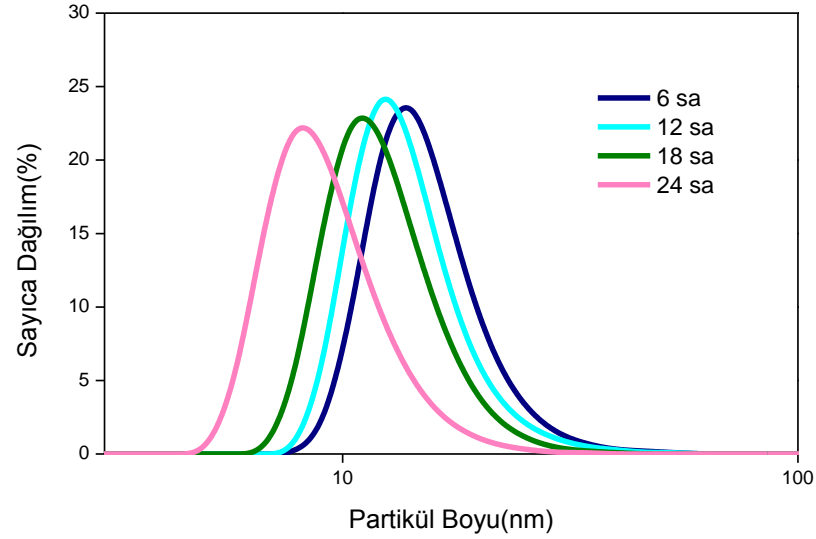
Şekil 4.10. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 6 saat karıştırılıp hidrotermalde 120⁰C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği



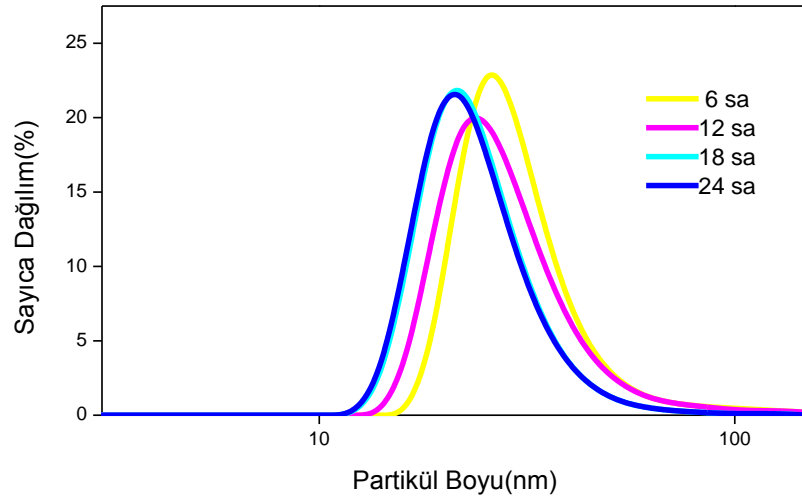
Şekil 4.11. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 12 saat karıştırılıp hidrotermalde 120⁰Cde farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği



Şekil 4.12. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 18 saat karıştırılıp hidrotermalde 120°C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği



Şekil 4.13. Amonyanın kullanımıyla (pH=8) 24 saat karıştırılıp hidrotermalde 120°C'de farklı sürelerde çalışma sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği



Şekil 4.14. Amonyagın kullanımıyla (pH=8) farklı sürelerde karıştırılıp hidrotermalde 180°C'de 1 saat muamele sonucu elde edilen nano-CeO₂ tozlarına ait partikül boyutunun sayıca dağılım grafiği

pH 8'de elde edilen uygun partikül boyutu ve herhangi bir asit veya baz kullanılmaksızın çözgen içerisinde kolay bir şekilde dispersiyonu bu sistem üzerinden ilerleyerek hidrotermal muamele öncesi karıştırma süresini, hidrotermalde çalışılan sıcaklık/çalışılan süre parametrelerinin değiştirilmesi ile yetmiş beş adet deneysel çalışma yapılmasına karar verildi. Yapılan bu çalışmalarda elde edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait verimi arttırmak amaçlandı. He ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalar sonucunda bazın damla damla verilmesi esnasında seryumun Ce(OH)₃ şeklinde çökmesi mor renk, Ce(OH)₄ şeklinde çökmesi sonucu açık sarı renk dönüşümleri olduğunu vurgulamışlardır. Literatüre dayanarak elde edilen yetmişbeş adet deneyden ellibeş adedi elendi. 120°C'de sentezlenen tozların su içerisindeki sollarından ölçülen partikül boyut sonuçlarına bakıldığında karıştırma süresi sabit tutularak çizelge 4.3'te de görebileceğimiz gibi hidrotermal süre arttıkça genelinin partikül boyutunda azalma vardır. Ancak hidrotermal süre sabit tutulmak üzere karıştırma süresindeki artışa bakıldığında çok uyumlu bir eğilim olmadığı ortadadır. 180°C'de sabit hidrotermal süre öncesi farklı karıştırma sonucu elde edilen sonuçlarına bakıldığında partikül boyutu azalma göstermektedir.

120°C ve 180°C'de elde edilen sonuçlara bakıldığında artan sıcaklık ile partikül boyutlarında artış söz konusudur. Bu artışı sıcaklığın etkisiyle hidrotermal süreçte baskın olan çözünme-tekrar çöktürme mekanizmasına göre hidratlanmış türden CeO₂ kristallerinin büyümesine neden olmasına dayandırmak mümkündür.

Çizelge 4.3. Farklı karıştırma süresi, hidrotermalde çalışılan sıcaklık/çalışılan süre sonucu elde edilen nano-CeO₂ partiküller boyutları

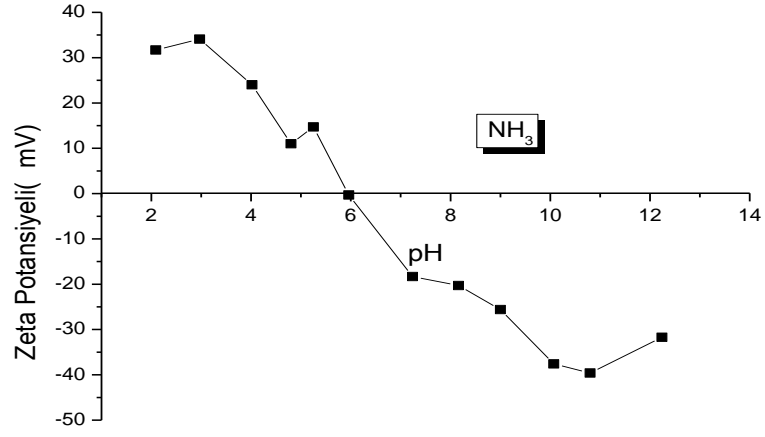
<i>Karıştırma süresi</i>			
<i>Hidrotermalde çalışılan sıcaklık / çalışılan süre</i>			
6sa-120 ⁰ C/6sa 17.21 nm	12sa-12 ⁰ C/6sa 13.57 nm	18sa-120 ⁰ C/6sa 13.43 nm	24sa-120 ⁰ C/6sa 18.39 nm
6sa-120 ⁰ C/12sa 17.77 nm	12sa-120 ⁰ C/12sa 13.43 nm	18sa-120 ⁰ C/12sa 13.29 nm	24sa-120 ⁰ C/12sa 14.25 nm
6sa-120 ⁰ C/18sa 15.78 nm	12sa-120 ⁰ C/18sa 12.15 nm	18sa-120 ⁰ C/18sa 12.84 nm	24sa-120 ⁰ C/18sa 12.55 nm
6sa-120 ⁰ C/24sa 16.32 nm	12sa-120 ⁰ C/24sa 11.61 nm	18sa-120 ⁰ C/24sa 12.56 nm	24sa-120 ⁰ C/24sa 9.50 nm
6sa-180 ⁰ C/1sa 32.05 nm	12sa-180 ⁰ C/1sa 30.03 nm	18sa-180 ⁰ C/1sa 25.06 nm	24sa-180 ⁰ C/1sa 24.88 nm

Bütün örneklerin sayıca (%) dağılımlarına bakıldığında, tanecik boyutlarının sayıca dağılımların 9.5 ila 32 nm arasında olduğu ve partikül boyut dağılım sonuçları tek pik şeklindedir. Elde edilen nano-CeO₂ partiküllerinin farklı dağılımlarda oluşunda farklı pH ortamları, farklı aminlerin kullanımı, hidrotermalden önce karıştırma süresi, hidrotermalde çalışılan sıcaklık ve hidrotermalde bekletme süresi gibi nedenlerin önemli rol oynadığı ortadadır.

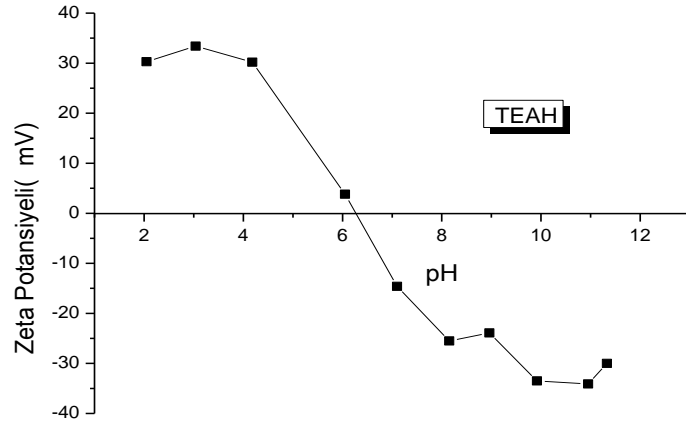
4.3. Zeta Potansiyelleri

Zeta potansiyeli ölçümleri, 0.01 M KCl destek elektroliti ortamında (w/w)%0,1'lik CeO₂ sollarından alındı. pH ayarlamalarında 0.1N ve 1N'lik HCl ile 1, 2 ve 5N'lik NaOH kullanıldı. Deneysel veriler şekil 4.15 - 4.19'de grafiklendirilip çizelge 4.8'de zeta potansiyelleri ve izoelektrik noktaları verilmiştir. Farklı bazların kullanılmasıyla pH=10'da hidrotermal yöntem ile sentezlenen CeO₂ partiküllerin verilen çizelgede de görüldüğü gibi belirtilen pH

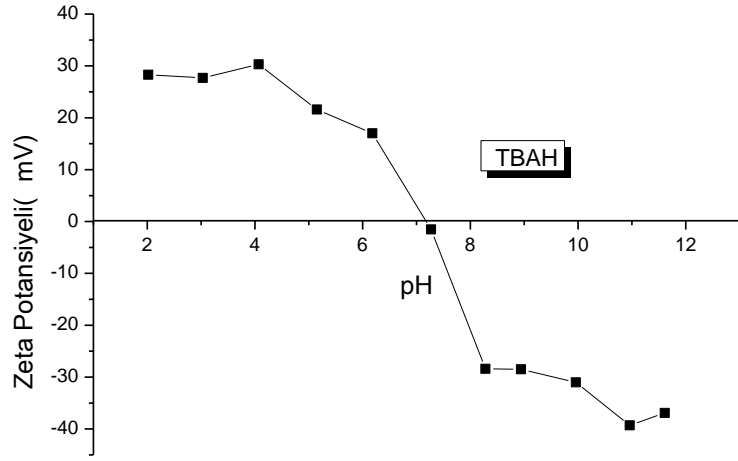
civarlarında bir izoelektrik noktaya sahip oldukları ve bu noktanın altında ve üstünde sırasıyla pozitif ve negatif zeta potansiyeline sahip oldukları bulundu.



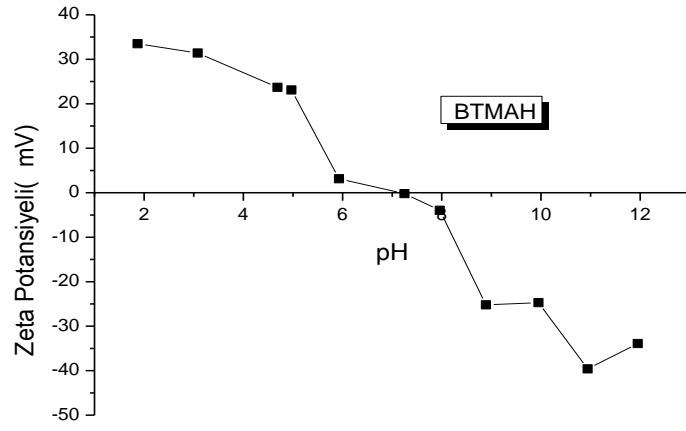
Şekil 4.15. %0.1'lik CeO₂ dispersiyonunun zeta potansiyeli



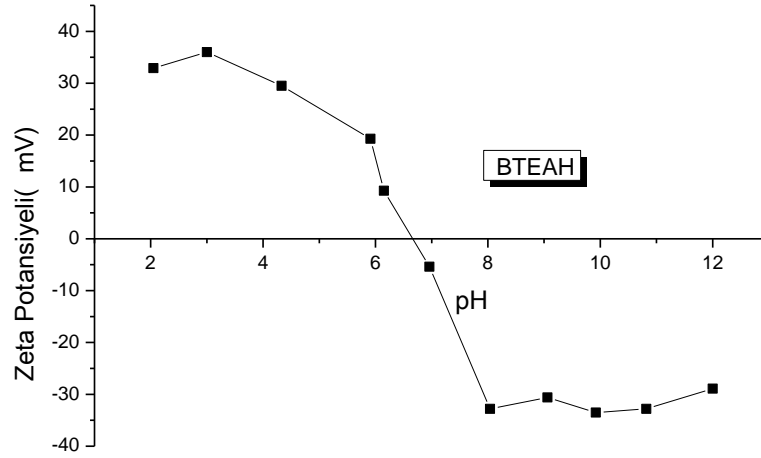
Şekil 4.16. %0.1'lik CeO₂ dispersiyonunun zeta potansiyeli



Şekil 4.17. %0.1'lik CeO₂ dispersiyonunun zeta potansiyeli



Şekil 4.18. %0.1'lik CeO₂ dispersiyonunun zeta potansiyeli



Şekil 4.19. %0.1'lik CeO₂ dispersiyonunun zeta potansiyeli

Her partikülün etrafında iki kısımdan oluşan elektriksel çift katman bulunmaktadır. Bu kısımlar; iyonların kuvvetli bir şekilde bağlandığı bir iç katman (Stern Katmanı) ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) katmandır. Bu difüze bölge içinde, her partikülün tek bir parçacık gibi davrandığı kavramsal bir sınır bulunmaktadır. Bu sınır potansiyeline zeta potansiyeli denir. Bu değer -30 ile +30 milivolt (mV) aralığının dışında olması hazırlanan dispersiyonun kararlı olduğunu göstermektedir. Buna dayanarak elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelge de yer almaktadır.

Çizelge 4.4. Farklı bazların kullanılmasıyla pH=10'da hidrotermal yöntem ile sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerine ait izoelektrik nokta ve zeta potansiyelleri

Kullanılan Baz Türleri	İzoelektrik Nokta (pI)	Zeta Potansiyeli (mV)
NH ₃	6.0	11
TEAH	6.3	30.2
TBAH	7.2	30.3
BTMAH	6.7	23.7
BTEAH	6.7	29.5

Elde edilen zeta potansiyeli-pH eğrisinden saptanan zeta potansiyellerinde zeta potansiyeli en düşük olan ortamda oluşabilecek partikül aglomerasyon eğilimini arttırır.

4.4. BET Analizi

Verilen sonuçlara bakıldığında, farklı bazların kullanılmasıyla ortam pH'ı 10 ayarlanarak sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerinin tanecik boyutu ile yüzey alanı arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Tanecik boyutu küçülmesiyle birlikte yüzey alanı büyümektedir. Ve bu istenen yüzey alan/partikül boyut oranına sahip partikül, NH₃ kullanılmasıyla sentezlenen nano-CeO₂ partikülleridir.

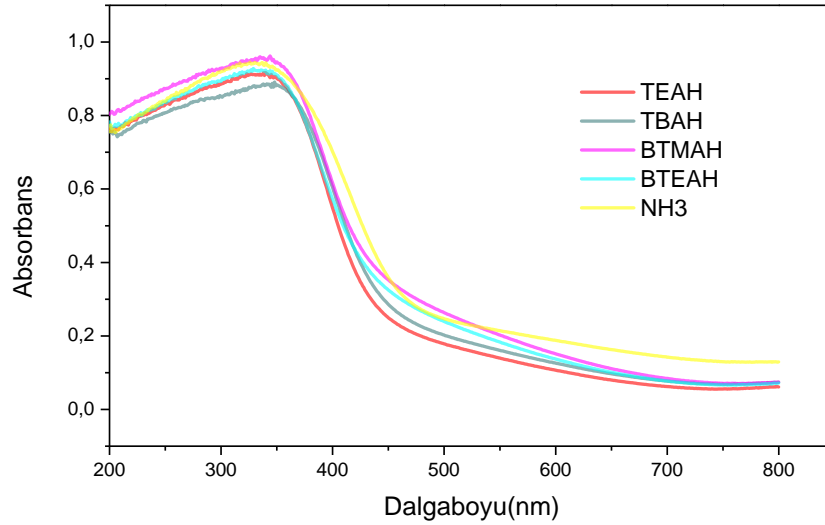
Çizelge 4.5. Farklı bazların kullanılmasıyla sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerine ait yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve çapları

	Yüzey Alan (m ² /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)
BTMAH	68.0520	0.14144	6.9281
BTEAH	68.9692	0.14376	7.2396
TBAH	80.2358	0.09955	4.5671
TEAH	89.4905	0.14279	5.7676
NH₃	107.5654	0.10305	3.9152

Farklı bazların kullanılmasıyla pH 10'da çöktürme sonucu elde edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait yüzey alanları sonuçlarına bakıldığında en uygun sonuç amonyak kullanılması ile elde edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait olan sonuçtur. Bunun nedenini açıklamak gerekirse, Hirano ve Kato'ya(1999) göre seryumun 3 değerlikli tuzlarından yola çıkılarak aşırı baz muamelesi ile çöktürme işleminin yapılması sonucu daha iri taneli partikülleri elde edilmiş. Dolayısıyla bu çalışmada beş farklı bazdan amonyak dışındaki dördünün pH'sının 13'ten büyük olmasından amonyağın pH'sının ise 11.5 olmasından kaynakladığı söylenebilir.

4.5. UV/VIS/NIR Analizi

Farklı bazların kullanımı ile pH 10'da sentezlenen ve sadece amonyak kullanımı ile sırasıyla pH 9 ve 8'de sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerinin absorpsiyon özellikleri, partiküller toz haldeyken doğrudan UV/VIS/NIR spektrofotometresi ile 200-800 nm dalga boyu aralığında incelenmiştir.

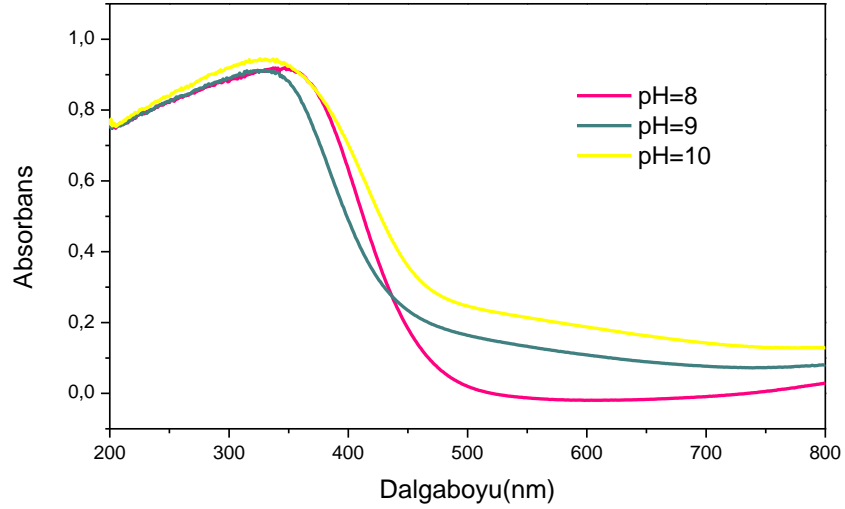


Şekil 4.20. Farklı bazlar yardımıyla pH=10'da sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerinin UV absorpsiyon spektrumu

UV spektrumları incelendiğinde farklı bazlar ile sentezlenen tüm nano-CeO₂ tozlarının yaklaşık olarak 500 ila 600nm'de VIS ışığı kestiğini, etkin olarak ise her biri VIS bölgede kesmeye başlayıp UV bölgeyi kapatmaktadır. Etkin olarak TEAH bazı ile sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 462nm de, TBAH bazı ile sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 474nm de, BTMAH bazı ile sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 488nm de, BTEAH bazı ile sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 488nm de, NH₃ bazı ile sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 509nm den sonraki bölgeyi kapatmaktadır.

UV spektrumları incelendiğinde amonyak kullanılmasıyla farklı pH'larda çöktürülerek sentezlenen tüm nano-CeO₂ tozlarının pH değerinin düşmesi ile birlikte yaklaşık olarak 600'den 500nm'ye doğru VIS ışığı kestikleri, etkin olarak ise pH 10'da sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 509nm

den, pH 9'da sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 470nm civarından ve pH 8'da sentezlenen nano-CeO₂ partikülleri yaklaşık olarak 475nm den sonraki bölgeyi kapatmaktadır.



Şekil 4.21. Amonyak kullanılmasıyla pH 10, 9 ve 8'de sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerinin UV absorpsiyon spektrumu

$$\text{Bant boşluk enerjisi} = \frac{h \times c}{L}$$

h : Planck sabiti 6.626×10^{-34} joule.sn
 c : Işık hızı 3×10^8 m/sn
 L : Işığın kestiği dalga boyu (m)
 Dönüşüm faktörü : $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19}$ joule

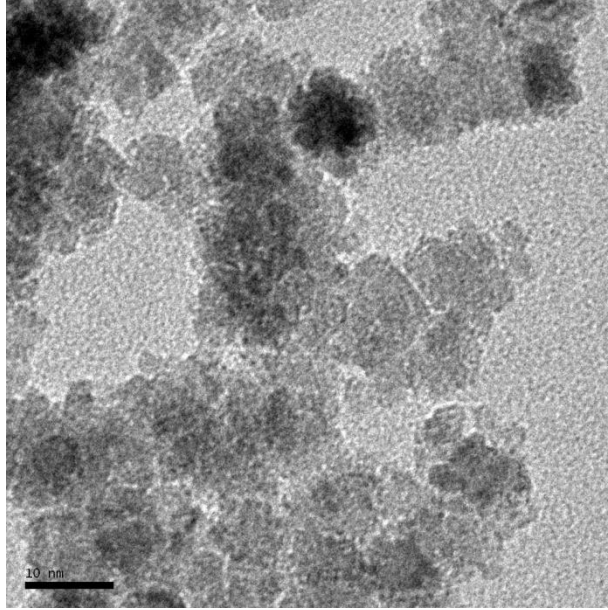
Çizelge 4.6. Beş farklı baz kullanılmasıyla elde edilen nano-CeO₂ partiküllerinin ışığı kestiği dalga boyları ve bant boşluk enerjileri

Kullanılan baz türleri	L (nm)	E _b (eV)
NH ₃ (pH=8)	475	2.60
NH ₃ (pH=9)	470	2.65
NH ₃ (pH=10)	509	2.44
TEAH	462	2.69
TBAH	474	2.62
BTMAH	488	2.54
BTEAH	488	2.54

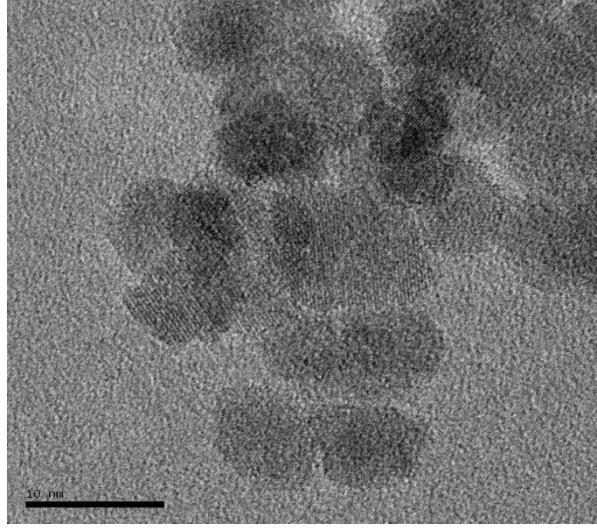
Farklı bazların kullanılmasıyla sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerinin sonuçlarını genel ifadeler ile yorumlayacak olursak, hesaplanan bant boşluk enerjisindeki artış ile birlikte UV absorban olarak işlev gören nano-CeO₂ partiküllerinin kapattığı bölge UV bölgeye yani daha düşük dalgaboyuna kaymaktadır. Bunun tam tersi olarak azalan bant boşluk enerjisi ile birlikte daha uzun dalgaboyuna yani VIS bölgeye kayarak etkin olarak VIS ışınlarının bir kısmında nano-CeO₂ tarafından kesilmiştir.

4.6. TEM Analizi

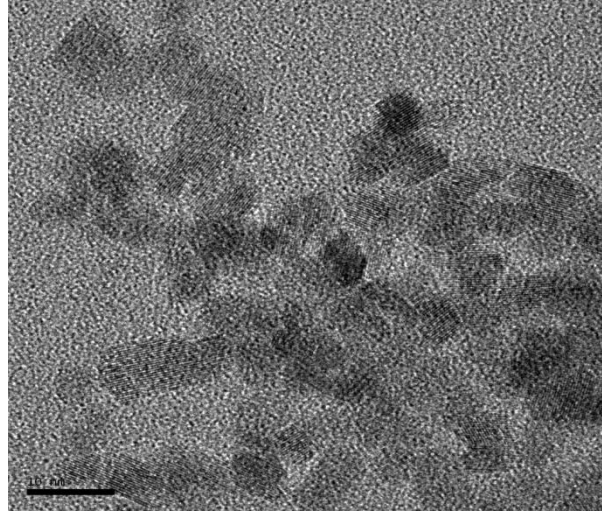
Amonyak kullanarak ortam pH'sının sırasıyla 10, 9 ve 8'e ayarlanmasıyla sentezlenen nano-CeO₂ partiküllere ait TEM fotoğrafları aşağıda verildiği gibidir.



Şekil 4.22. pH=10 da sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerine ait yüzey TEM görüntüleri



Şekil 4.23. pH=9 da sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerine ait yüzey TEM görüntüleri



Şekil 4.24. pH=8 da sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerine ait yüzey TEM görüntüleri

Elde edilen TEM görüntüleri doğrultusunda pH 8, 9 ve 10 ortamında sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerine ait boyut sonuçları ile DLS sonuçlarında elde edilen boyut sonuçları arasındaki beklenen ilişki doğrulanmıştır. Yani elde edilen sonuçlar birbirine yakın olup TEM de elde edilen sonuçlar DLS sonuçlarına göre küçüktür. Çünkü DLS’de boyut ölçümü esnasında partikülü

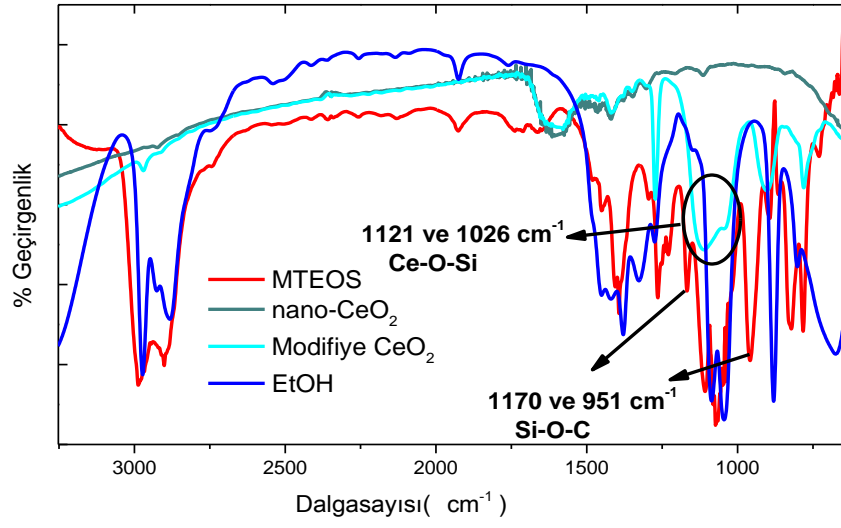
çevreleyen hidrat tabakası da hesaba katılırken TEM de partikülün olduğu gibi kendi boyutu göz önünde tutulur.

Literatürde elde edilen TEM fotoğrafları ile benzerlik gösteren farklı pH değerlerinin çalışılmasının yanısıra farklı seryum kaynağının kullanılması ile de elde edilen benzer TEM fotoğrafları vardır. Seryumun +3 değerlikli tuzunun dışında +4 değerlikli seryum(IV)sülfat tetrahidrat, seryum(IV)amonyumsülfat dihidrat gibi tuzları ile elde edilen nano-CeO₂'lerin aynı kristal yapı olmasının dışında daha ince partiküller elde edilmiş.

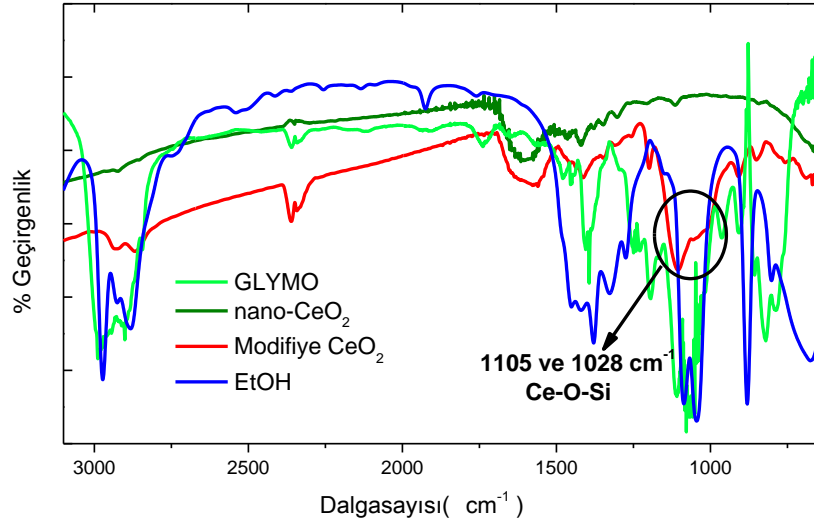
Sonuçlar değerlendirildiğinde, sırasıyla pH 8, 9 ve 10 ortamında sentezlenen nano-CeO₂ partikül boyutlarında artış söz konusudur ve pH 8'den pH 10'a artış söz konusu oldukça sentezlenen partiküllerde aglomerasyon olması söz konusu olup boyut ölçümlerinde çözgen ortamında disperse edilmeleri güçleşmiştir. Bunun tam tersi olarak pH 8'de sentezlenen nano-CeO₂ partikül boyutları 4-5nm arasındadır ve çözgen ortamında kolay bir şekilde disperse edilerek şeffaf kırmızı-sarı renkli sol oluşturulmuştur.

4.7. FTIR Analizi

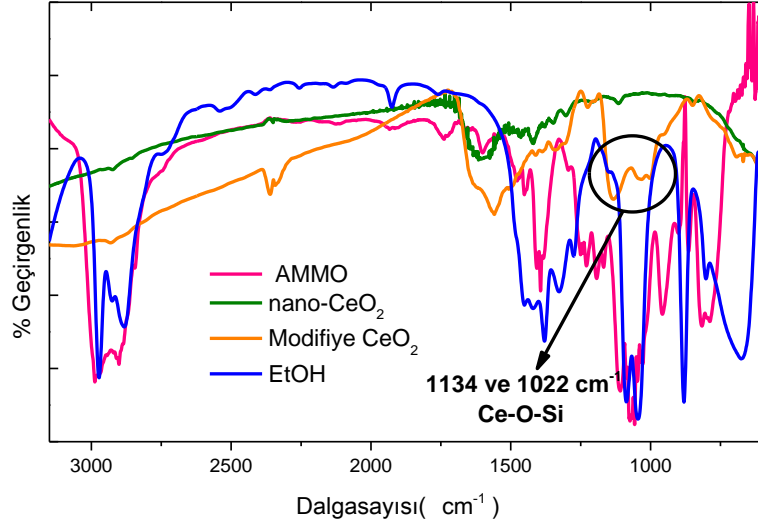
Amonyak kullanımı ile 8'a ayarlanmış ortamda sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerin etanol içerisinde ultrasonik kırıcı yardımıyla %5lik solları hazırlandı. Hazırlanan sollar sırasıyla belirli miktarlarda MTEOS, GLYMO ve AMMO modifikatörleri ile modifiye edildiler. Modifiye edilmemiş nano-CeO₂ solünden, yine sol hazırlamada kullanılan etanol ile modifikatörlerin karışımlarından ve modifikatörler ile modifiye edilmiş nano-CeO₂ partikül yüzeyinden bağlanmanın olup olmadığını anlamak için spektrumlar alındı.



Şekil 4.25. Nano-CeO₂, MTEOS ve MTEOS ile modifiye edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.26. Nano-CeO₂, GLYMO ve GLYMO ile modifiye edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.27. Nano-CeO₂, AMMO ve AMMO ile modifiye edilen nano-CeO₂ partiküllerine ait FTIR spektrumu

Fonksiyonel yüzey modifikasyonundaki amaç, kararlı dispersiyonlar hazırlamak ve yüzeyi fonksiyonel hale getirmektir. Böylelikle nano metal oksitler bu fonksiyonel gruplar üzerinden organik matrikse kimyasal olarak bağlanabilmektedir.

5. SONUÇ

Yüksek lisans tez çalışmasında, UV absorban özellikli nano-CeO₂ partikülleri sol-jel ve hidrotermal yöntem bir arada kullanılarak kısmen düşük sıcaklıkta sentezlenmiştir. Sentez sırasında farklı bazlar ile pH=10'da seryum kaynağı olarak kullanılan CeCl₃.7H₂O'ın çöktürülmesi ve çöktürülen partiküllerin hidrotermal üniteye sıcaklık ve basınca maruz bırakılması sonucu kristal yapıda CeO₂ elde edildiği yapılan XRD analiz sonucunda belirlenmiştir. Bu aşamada elde edilen nano-CeO₂ partikülleri için yapılan XRD analizi, partikül boyut analizi ve BET analizi sonuçlarına göre amonyak kullanılmasıyla elde edilen toz kristal yapıda olmasının yanı sıra homojen dağılım, dar boyut dağılımına sahip oluşu ve yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle pH 9 ve pH 8'de aynı koşullarda sentez işlemleri gerçekleştirilmiştir. Amonyak kullanarak pH 8 ve 9'da sentezlenen partiküllere ait XRD analiz sonucunda da kristal yapıda nano-CeO₂ olduğu belirlenmiştir. Alınan TEM görüntüleri de XRD analiz sonuçlarını

destekler şekilde sentezlenen nano-CeO₂ partiküllerinin kristal kübik yapıda olduğunu kanıtlamıştır. Ortam pH'sının 8'e ayarlanması ile elde edilen toz su ve etanol içerisinde en iyi dağılımı göstermiştir. Alınan partikül boyut ölçümlerine göre pH'sının 8'e ayarlanması ile elde edilen CeO₂ partiküllerinin sayıca %100'nün partikül boyutu 9.5nm olarak ölçülmüştür.

Amonyak kullanılarak ortam pH sı 8'e ayarlanan karışım ile hidrotermal üniteye koymadan önceki karıştırma işlem süresi, hidrotermal ünite de kalma süresi ve hidrotermal ünite de çalışılan sıcaklık değerleri değiştirilerek 75 adet sentez yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucu hiçbir partikül oluşumu gözlenmeyen tozlar ve kahverengi-mor renge sahip tozlar elenmiştir. Geriye ise partikül oluşumu gözlenen, açık sarı renge sahip tozların sırasıyla XRD analizleri yapılmış, partikül boyut dağılımları tayin edilmiştir. Amonyak kullanılmasıyla ortam pH'sının 8'e ayarlandığı ve ardından 24 saat karıştırma süresi sonrasında hidrotermal ünite de 24 saat / 120⁰C de bekletme sonucu elde edilen nano-CeO₂ partikülleri, suda ve etanolde disperse edildiği zaman oldukça kararlı olup partikül boyut analizinde tek bir pik gözlenmiştir ve partikül boyut dağılımı homojendir.

Sentez tepkimesi çözügen basıncı varlığında, 120⁰C sıcaklıkta gerçekleştirildiğinden ve seryum kaynağının bir tuz olmasından dolayı elde edilen nano boyutlu tanecikler yüzeylerinde hidroksil grupları taşımaktadır. Bu gruplar sayesinde bu nano partiküller su veya etanol içerisinde şeffaf dispersiyonlar oluşturabilmektedir.

UV spektrumlarına bakıldığında elde edilen tozların UV bölgede absorbanans sonuçlarına sahip olduğu gözlemlendi. Hatta azalan bant boşluk enerjisi ile birlikte daha uzun dalgaboyuna yani VIS bölgeye kayarak etkin olarak VIS ışınlarının bir kısmında sentezlenen bazı nano-CeO₂ tozları tarafından kesilmiştir.

Yüzeyde bulunan hidroksil grupları sayesinde nano-CeO₂ partikülleri silan bileşikleri ile modifiye edildiler. Literatürde buna benzer modifikasyon çalışmasının olmaması nedeniyle MTEOS, GLYMO ve AMMO ile yapılan modifikasyon sonrası FTIR spektrumlarında gelen 1134-1024 cm⁻¹, 1105-1028

cm^{-1} ve $1121\text{-}1026 \text{ cm}^{-1}$ 'daki benzer 3 pikin Ce-O-Si'a ait olduğu düşünölmektedir.

Yüzeyde bulunan hidroksil grupları sayesinde nano-CeO₂ partikölleri fonksiyonel gruplar içeren modifikatörler ile modifiye edilerek organik matrisle bağlanabilir. Burada amaç, UV ışığı absorbe edebilen ve iyi mekanik dayanıma sahip ince filmlerin hazırlanmasına dayalı ilk adımın gerçekleştirilmesidir. İleride bir sonraki adıma geçiş ile bu malzemenin en çok değerlendirildiği kozmetik endüstrisinde kullanılmasının yanı sıra ölkemizde başta tekstil, inşaat ve boya sektörlerinde ve özellikle de UV ışığı absorplama özelliği nedeniyle özel kaplamalarda, seryumdioksitin kullanım fırsatı yakalamasıdır.

Bunların dışında yöremizde ve Türkiye genelinde çok sayıda bulunan tarihi eserlerin yüzeylerinin çevre koşullarından korunması amacıyla kaplanması da UV absorban olarak CeO₂ geniş bir kullanım alanı bulacaktır.

6. KAYNAKLAR

- ADSCHI, T., HAKUTA, Y. and ARAI, K. 2000. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem*, 39:4901-4907.
- ALGABA, I. and RIVA, A. 2002. In Vitro Measurement of The Ultraviolet Protection.
- AYAZ, O.Y., OKTEM, T. and SEVENTEKIN, N. 2001. Tekstil Yüzeylerinin UV ışınlarından koruma etkileri. *Tekstil ve konfeksiyon*, 2: 93-101.
- BERNARDS, T.N.M., HULS, B.G. and VANBOMMEL, M.J. 1997. Characterisation of sol-gel TiO₂ films by etching. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10: 193-202.
- BILIMIS, Z. 1994. Measuring the UV Protection Factor (UPF) of Fabrics and Clothing. *Varian, UV-67*: 1-4.
- BOHRINGER, B., SCHINDLING, G., SCHON, U., HANKE, D., HOFFMANN, K., ALTMAYER, P. and KLOTZ, M.L. 1997. UV Protection by Textiles. *Melliand International*, 3: 165-167.
- BONAMARTINI CORRADI, A., BONDIOLI, F., FERRARI, A.M. and MANFREDINI, T. 2006. Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method, 41:38-44.
- BRINKER, J. and SCHERER, G .W. 1990. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, *Academic Press*.
- BRINKER, J., ZHANG, Q. and CAO, G. 1985. Annual Review of Nano Research, 3. Cilt.
- BYRAPPA, K. and ADSCHIRI, T. 2007. Hydrothermal Technology for Nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53:117-166.
- BYRAPPA, K., OHARA, S. and ADSCHIRI, T. 2007. Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology-towards biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(3):299-327.
- BYRAPPA,K. and YOSHIMURA, M. 2001. Handbook of Hydrothermal Technology, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.
- CAGLAR, O. 1999. The Preparation, Characterization and Sintering of Nanocrystalline Ceramics, Master of Science, Izmir Institute of Technology, Materials Science and Engineering Department, Izmir, Turkey.
- CAMPO, A., SEN, T., LELLOUCHE, J.P. and BRUCE, I.J. 2005. *J Magn Magn Mater*, 293: 33.

- CORBETT, J., MCKEOWN, P.A., PEGGS, G.N. and WHATMORE, R. 2000. Nanotechnology: International Developments and Emerging Products. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 49(2):523-545.
- DOTY, R.C, TSHIKHUDO, T.R., BRUST, M. and FERNIG, D.G. 2005. *Chem Mater*, 17: 4630.
- ELBHIRI, Z., CHEVALIER, Y. And CHOVELON, J.M. 2000. *Talanta* ,52: 495.
- EVERETT, D.H. 'Grundzüge der Kolloidwissenschaft', Steinopff Verlag, Darmstadt 1992.
- FACTOR OF APPAREL TEXTILES. *Coloration Technology*, 118: 52-58.
- FADEEV, A., HELMY, R. and MARCINKO, S. 2002. Self-Assembled Monolayers of Organosilicon Hydrides Supported on Titanium, Zirconium, and Hafnium Dioxides. *Langmuir* . 18:7521-7529.
- FOSEL, M., U. GASSAN, B., KOKSEL, M. and SCHUIERER, B. 1997. Practical Experience With Solartex Products in Finishing of Sun Protection Fabrics. *Melliand English* 7/8.
- FU, W., YANG, H., YU, Q., XU, J., PANG, X. and ZOU, G. 2007. *Mater Lett*, 61: 2187.
- GAO, F., LU, Q. and KOMARNENI, S. Fast synthesis of cerium oxide nanoparticles and nanorods. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006, 6, 3812–3819.
- GOPAL, M., MOBERLY CHAN, W.J. and DE JONGHE, L.C. 1997. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. *Journal of Material Science*, 32: 6001-6008.
- GRAF, R.J. and ROWLAND, G.G. 1987. Effect of plant density on yield and components of yield of faba bean. *Canadian Journal of Plant Science*, 676 (1): 1-10.
- GRANCHAROV, S.G., ZENG, H., SUN, S., WANG, S.X., O'BRIEN, S., MURRAY, C.B., KIRTLEY, J.R. and HELD, G.A. 2005. *J Phys Chem B*, 109: 13030.
- GUGLIELMI, M. 1997. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8: 443-449.
- HEDRICK, J.B. 2004. Rare earths. Minerals yearbook. Vol. I. Metals and minerals. U.S. Geological Survey, U.S. Department of the Interior, Reston, VA. Available online at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/>.
- HENCH, L. and WEST, J. 1989. The Sol-Gel Process, *Chem. Rev.* 90:33-72.

- HILFIKER, R., KAUFMANN, W., REINERT, G. and SCHMIDT, E. 1996. Improving Sun Protection Factors of Fabrics by Applying UV-Absorbers. *Textile Research Journal*, 66(2): 61-70.
- HIRANO, M. and KATO, E. 1996. The hydrothermal synthesis of ultrafine cerium(IV) oxide powders. *Journal of materials science letters*. 15 :1249-1250.
- HIRANO, M. and KATO, E. 1999. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium(IV)oxide powders. 82:[3] 786-88.
- HIRANO, S. 1987. Hydrothermal processing of ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, 66:1342-1344.
- HOUBERTZ, R., DOMANN, G., CRONAUER, C., SCHMITT, A., MARTIN, H., PARK, J., FROHLICH, L., BUESTRICH, R., POPALL, M., STREPPEL, U., DANNBERG, P., WACHTER, C. and BRAUER, A. 2003. Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices, 442:194-200.
- HUA, F., SWIHART, M.T. and RUCKENSTEIN, E. 2005. *Langmuir* 21: 6054.
- KHALIL, K. M. S. 2007. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature.315:562-568.
- KICKELBICK, G. and SCHUBERT. U. 2003. Organic functionalization of metal oxide nanoparticles. In Baraton MI (ed) *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*. Stevenson Ranch, pp. 91.
- KIKUKAWA, T., KURAOKA, K., KAWABE, K., YAMASHITA, M., FUKUMI, K., HIRAO, K. and YAZAWA, T. 2005. *J Membr Sci* ,259: 161.
- KILBOURN, B.T. 2003. Cerium and cerium compounds. In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. New York, NY: *John Wiley and Sons*.
- KOVATS, R.S., MENNE, B., MICHAEL, A.J., BERTOLLINI, R. and SOSKOLNE, C. 1999. Early human health effects of climate change and stratospheric ozone depletion in Europe. World Health Organization Regional Office for Europe.
- KUCHIBHATLA, S. 2008. Probing and tuning the size, morphology, chemistry and Structure of nanoscale cerium oxide, Master of Technology (M.Tech.), IIT Bombay , INDIA,175 pp.
- KUDISH, A.I. and EVSEEV, E. 2000. Statistical Relationships Between Solar UVB and UVA, Radiation and Global Radiation Measurements at Two Sites in Israel. *Int. J. Climatol*. 20: 759-770.
- KUHN, K.P., CHABERNY, I.F., MASSHOLDER, K., STICKLER, M., BENZ, V.W., SONNTAG, H.G. and ERDINGER, L. 2003. Disinfection of Surfaces by

Photocatalytic Oxidation with Titanium Dioxide and UVA Light, *Chemosphere* 53(1):71-77.

LA, R.J., HU, Z.A., LI, H.L., SHANG, X.L. and YANG, Y.Y. Template synthesis of CeO₂ ordered nanowire arrays. *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 368, 145–148.

LEE, J.S., CHOI, S.C. 2004. Crystallization behavior of nano-ceria powders by hydrothermal synthesis using a mixture of H₂O₂ and NH₄OH. *Materials letter*. 58:390– 393.

LEWIS, R.J. 2001. *Hawley's condensed chemical dictionary*. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc.; pp. 229–231.

LI, J.J., XU, X.Y., JIANG, Z., HAO, Z.P. and HU, C. 2005. *Environ Sci Tech*, 39: 1319.

LI, W.J., SHI, E.W., ZHONG, W.Z. and YIN, Z.W. 1999. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth*, 203:186-196.

LIMBACH, L.K., LI, Y. and GRASS, R.N. 2005. Oxide nanoparticle uptake in human lung fibroblast: effects of particle size, agglomeration, and diffusion at low concentrations. *Environ Sci Tech*. 39(23):9370–9376.

LIN, K. and CHOWDHURY, S. 2010. Synthesis, characterization, and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 11:3226-3251.

MAGED, H. ZOHDY, MAMDOUH, B., ABDEL, W.B., M. and ABEER, I. 2009. Novel UV-protective formulations for cotton, PET fabrics and their blend utilizing irradiation technique. *European Polymer Journal* , 45 :2926–2934.

MANDAL, S.K., NATH, T.K., DAS, A.K. and KARMAKAR, D. 2007. *J Appl Phys* 101: 063913=1.

MAO, Z., HE, Z., CHEN, D., CHEUNG, W.Y. and WONG, S.P. 2007. *Solid State Commun*, 142: 329.

MASSEY, L. 2007. *The Effects of UV Light and Weather On Plastics and Elastomers*, William Andrew Publishing.

MEI, L., ZHENXUE, S., MITANG, M. and HANGQUAN, L. 2007. Effect of Surface Modification on Behaviors of Cerium Oxide Nanopowders. 25:368 - 372.

MOON, J.H., SHUL, Y.G., HONG, S.Y., CHOI, Y.S. and KIM, H.T. 2005. *Inter J Adhes* , 25: 534.

MUTLU, B., SEN, O. and TOROS, H. 2003. Ultraviöle Radyasyonun İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri. 3. Atmosfer Bilimleri Sempozyumu, İstanbul, s. 84-89.

- NEDELEC, J. M. 2007. Sol-Gel Processing of Nanostructured Inorganic Scintillating Materials, *Journal of Nanomaterials*.
- O'NEIL, M.J. 2001. The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 13th edition. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc.; pp. 89, 342–344.
- PALACIN, F. 1997. Textile Finish Protects Against UV Radiation. *Melliand Textilberichte*, 7-8: 519-522 E 113-115.
- PATIL, S.D. 2006. Fundamental aspects of regenerative cerium oxide nanoparticles and their applications in nanobiotechnology, University of Central Florida, Orlando, 126pp.
- PAUL, B. 2009. Sources of Flow Maldistribution in Microreactor-Assisted Synthesis of Ceria Nanoparticles, Oregon State University, 179pp.
- PUKANSZKY, B. and FEKETE, E. 1999. *Adv Polym Sci*, 139: 109.
- QI, R.J., ZHU, Y.J., CHENG, G.F. and HUANG, Y.H. Sonochemical synthesis of single crystalline CeOHCO₃ rods and their thermal conversion to CeO₂ rods. *Nanotechnology* 2005, 16, 2502–2506.
- RAMPAZZO, E., BRASOLA, E., MARCUZ, S., MANCIN, F., TECILLA, P. and TONELLATO, U. 2005. *J. Mater Chem*, 15: 2687.
- REINHARDT, K. and WINKLER, H. 2002. Cerium mischmetal, cerium alloys, and cerium compounds. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Vol. 7. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, pp. 285–300.
- REINHARDT, K. and WINKLER, H. 1996. Cerium mischmetal, cerium alloys, and cerium compounds. In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Vol. A6. Weinheim, Germany: Wiley-VCH; pp. 139–152.
- RIMAN, R. E. and SUCHANEK, W. L. 2002. Hydrothermal crystallization of ceramics. *Annales de Chimie Science des Materiaux*, 27:15-36.
- ROSSETTI, G.A., WATSON, D.J. and ADAIR, J. H. 1992. Kinetics of the hydrothermal crystallization of the perovskite lead titanate. *Journal of Crystal Growth*, 116: 251-259.
- ROTHON, R.N. 1995. Particulate-Filled Polymer Composites. Longman, Harlow, U.K. pp. 123.
- RUCKENSTEIN, E. and LI, Z.F. 2005. *Adv Colloid Interface Sci*, 113: 43.

- SAKKA, S. 2005. Handbook of sol-gel science and technology, processing characterization and application. Kluwer Acad., Publish.Boston / Dordrecht / London.
- SAMBANDAN, D.R. and RATNER, D. 2011. Sunscreens: An overview and update. *J Am Acad Dermatol*, 64:748-58
- SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New journal of chemistry*. 18:1007-1047.
- SANCHEZ, C. RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic – inorganic materials.
- SAYIKLAN, F. 2007. Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi. Doktora tez, İnönü Üniversitesi, 109pp.
- SAYILKAN, F., ASILTURK, M., SAYILKAN, H., ONAL, Y., AKARSU, M. and ARPAC, E. 2005. Characterization of TiO₂ synthesized in alcohol by a sol-gel process: The effects of annealing temperature and acid catalyst, *Turkish Journal Of Chemistry*, 26, 697-706.
- SAYILKAN, H., SENER S. and SENER, E. 2003. The Sol-Gel Synthesis and Application of Some Anticorrosive Coating Materials, *Materials Science*, 39, 5, 733-739.
- SCHMIDT H. K. 2000. Nanoparticles for Ceramic and Nanocomposite Processing *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.* , 353, 65-179.
- SCHUBERT, U. HUSING, N. and LORENZ, A. 1995. Hybrid inorganic – organic materials by metal alkoxide. *Chemistry of materials*. 2010-2027.
- SCHWARZ, N. 1994. Diplomarbeit: ‘Oberflächenmodifizierung nanoskaliger Metalloxidpartikel’, Institut für Neue Materialien an der Universität des Saarlandes, Saarbrücken Februar.
- SEGAL, D. 1997. Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Material Chemistry*, 7(8): 1297-1305.
- SEPEUR, S., LARYEA, N., GOEDICKE, S. and GRAB, F. European Coatings Tech Files, Saarbrücken-GERMANY, 122pp.
- SOMIYA, S. and ROY, R. 2000. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, 23: 453–460.
- SOMIYA, S. and ROY, R. 2000. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. Indian Academy of Sciences, 23(6):453-460
- STERN .O, 1924,Z.Elektrochem,508

- SUN, C., LI, H., WANG, Z., CHEN, L. and HUANG, X. 2004. Synthesis and characterization of polycrystalline CeO₂ nanowires. *Chem. Lett.*, 33, 662–663.
- SUVACI, E. and ADAIR, J.H. 2001. Submicron electroceramic powders by hydrothermal synthesis, *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Publishing, Netherlands, 8933-8938.
- TOK, A.I.Y., BOEY, F.Y.C and DONG, Z. 2007. Sun. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles, 190:217–222.
- TURNER, C. W. 1991. Sol-gel Process-Principles and Applications, *Ceramic Bulletin*, 70:1487-1490.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2009. Toxicological review of cerium oxide and cerium compounds, Washington.
- ULMAN, A. 1996. *Chem Rev*, 96: 1533.
- URBACH, F. 1992. *Biological Responses to Ultraviolet-A Radiation*. Valdenmar Publishing, Overland Park.
- WANG, C., WANG, E., SHEN, E., GAO, L., KANG, Z., TIAN, C., ZHANG, C. and LAN, Y. 2006. Growth of ZnO nanoparticles from nanowisker precursor with a simple solvothermal route. *Materials Research Bulletin*, 41:2298-2302.
- WANG, W. 2009. *The formation and optics of nanomaterials: The synthesis and assembly of CdSe nanorods and catalytic study of Au-doped Nano Ceria*, Columbia University, 230pp.
- WINKLER, R.P., ARPAC, E., SCHIRRA, H., SEPEUR, S., WEGNER, I. and SCHMIDT, H. 1999. Aqueous wet coatings for transparent plastic glazing. *Thin Solid Films*, 347: 1-3.
- WU, G.S., XIE, T., YUAN, X.Y. CHENG, B.C. and ZHANG, L.D. An improved sol-gel template synthetic route to large-scale CeO₂ nanowires. *Mater. Res. Bull.* 2004, 39, 1023–1028.
- WU, N.C., SHI, E.R., ZHENG, Y.Q. and LI, W.J. 2002. Effect of pH of Medium on Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powder. 85:2462–2468.
- YADA, M. SAKAI, S., TORIKAI, T., WATARI, T., FURUTA, S. and KATSUKI, H. 2004. Cerium compound nanowires and nanorings templated by mixed organic molecules. *Adv. Mater.* 16, 1222–1226.
- YADAV, A., VIRENDRA, P. and KATHE, A.A. 2006. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nano particles. *Bull Mater Sci*, 29(6): 641–645.

- YAN, L., XING, X., YU, R., DENG, J., CHEN, J. and LIU, G. 2007. Facile alcoholothermal synthesis of large-scale ceria nanowires with organic surfactant assistance. *J. Phys. B: Condens. Matter*, 390, 59–64.
- YANG, R. and GUO, L. Synthesis of cubic fluorite CeO₂ nanowires. *J. Mater. Sci.* 2005, 40, 1305–1307.
- YUAN, Z., ZHANG, J., LI, B. and LI, J. 2007. Effect of metal ion dopants on photochemical properties of anatase TiO₂ films synthesized by a modified sol-gel method, *Thin Solid Films*, 515, 18, 7091-7095.
- ZHANG, D.E., NI, X.M., ZHENG, H.G., ZHANG, X.J. and SONG, J.M. Fabrication of rod-like CeO₂: Characterization, optical and electrochemical properties. *Solid State Sci.* 2006, 8, 1290–1293.
- ZHANG, Q.L., DU, L.C., WENG, Y.X., WANG, L., CHEN, H.Y. and LI, J.Q. 2004. *J Phys Chem B*, 108: 15077.
- ZIMMERMAN, L.B. 2009. Low-cost nanopatterning using self-assembled ceramic nanoislands, The Graduate School of The Ohio State University, 192pp.