

**NANO BOYUTLU KURŞUN OKSİT ÜRETİMİ VE
KARAKTERİZASYONU**

AHMET GÜNGÖR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
TEMMUZ – 2015**

NANO BOYUTLU KURŞUN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

AHMET GÜNGÖR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR**

**MERSİN
TEMMUZ – 2015**

Ahmet GÜNGÖR tarafından Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR danışmanlığında hazırlanan “Nano Boyutlu Kurşun Oksit Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR

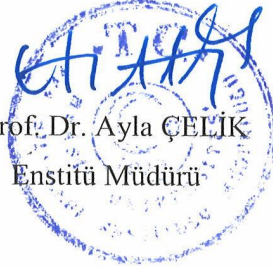
Yrd. Doç. Dr. Rukan GENÇ

Yrd. Doç. Dr. Ali Kemal HAVARE

İmza

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..14..109..1.2015 tarih ve 2015-23.../...259... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü



Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

NANO BOYUTLU KURŞUN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Ahmet GÜNGÖR

ÖZ

Bu çalışmada kurşun oksitin dörtgensel kristal yapıları olan α -PbO ile kristal biçimli yapısı olan β -PbO, yüksek sıcaklıkta ve kurşun(II) asetatın bulunduğu bir ortamda sentezlenmişlerdir. Bu amaçla üç farklı yöntem uygulanmış ve her üç metotla da nano boyutlu PbO parçacıkları elde edilmiştir. Elde edilen nano boyutlu örnekler; X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), Zetasizer parçacık dağılımı analiz cihazı (Zetasizer), geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)'nde karakterize edilmiştir. XRD analizleri ile sentezlenen parçacıkların hem kristal yapısı hem de parçacık boyutu tespit edilmiştir. SEM analizlerinde ise parçacıkların yüzey morfolojisi incelenmiş ve α -PbO küresel yapısında olduğu; β -PbO'nun plaka yapısında olduğu görülmüştür. TEM ve Zetasizer analizlerinde, elde edilen ürünün parçacık boyutu incelenmiş ve farklı metotlar ile elde edilen her bir numunenin nano boyutta olduğu ve numunelerin ortalama 24 nm ile 77 nm arasında dağılım gösterdiği anlaşılmıştır. XRD, Zetasizer ve TEM analizleri sonucu bulunan parçacık boyutlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. FTIR analizlerinde ise ortamda kurşun varlığını gösteren piklere rastlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nano parçacık, α -PbO, β -PbO, Zetasizer, XRD

Danışman: Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR, Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

CHEMICAL SYNTHESIS OF NANO-SIZED PARTICLES OF LEAD OXIDE AND THEIR CHARACTERIZATION STUDIES

Ahmet GÜNGÖR

ABSTRACT

The tetragonal form of lead oxide, α -PbO and the orthorhombic form, β -PbO, have been synthesized from lead (II) salts in aqueous media at elevated temperature. For this purpose, three different methods have been used and each method resulted with nano structured PbO. The samples was characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), zetasizer nano range equipment (Zetasizer), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The particles synthesized were analyzed via XRD test and crystal structure and particle size was obtained. The surface morphology of the particles were examined by SEM and spherical structure of α -PbO and plate structure of β -PbO observed. TEM and Zetasizer analysis showed that the nano sized lead oxide product obtained. The obtained sample was examined for particle size by various methods that each particle of nano size and the average range from 24 nm to 77 nm. The particle size was founded by XRD, Zetasizer and TEM analysis parallel with each other. The FTIR spectrum for lead (II) oxide shows peak which indicates the presence of lead.

Key words: Nano particle, α -PbO, β -PbO, Zetasizer, XRD

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Tonguç ÖZDEMİR, Mersin University, Department of Chemical Engineering

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitim hayatım boyunca desteğini, bilgi ve birikimini, güler yüzünü benden hiç esirgemeyen, hem akademik hem de kişisel hayatımda rehber edindiğim ve edineceğim değerli danışman hocam Doç. Dr. Tonguç ÖZDEMİR'e,

Çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan, zorlukları aşmamda bana yol gösteren, ışık tutan kıymetli hocam Yrd. Doç. Dr. Rukan GENÇ'e,

Destek ve yardımlarını esirgemeyen tüm Mersin Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine,

Akademik hayata başlamamda bana rol model olan Selçuk Üniversitesinden başta Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ ve Yrd. Doç. Dr. Abdullah CEYLAN'a,

Her zaman yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen yol arkadaşlarım Arş. Gör. Didem DEMİR, Arş. Gör. İsmail K. AKBAY, Arş. Gör. Deniz UZUNOĞLU ve değerli dostum Sabri KALKAN'a,

Tez çalışmalarım boyunca sabrı ve manevi desteğiyle her an yanımda olan sevgili nişanlım Asiye ÇOPURER'e,

Analiz çalışmalarımı yapmama yardımcı olan tüm Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM) çalışanlarına,

Bu çalışmayı 213M476 numaralı, "Nanoparçacık Katkılı Elastomer Yapılı Radyasyondan Koruyucu Malzemenin Geliştirilmesi" adlı proje kapsamında desteklediği için TÜBİTAK'a,

Ayrıca bugünlere gelmemi sağlayan, hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman benden eksik etmeyen sevgili aileme,

Teşekkür ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. NANOTEKNOLOJİNİN TANIMI.....	2
2.2. NANOTEKNOLOJİNİN TARİHÇESİ	3
3. NANO MALZEMELER VE SINIFLANDIRILMASI	5
3.1. NANOMALZEMELERİN ELDE EDİLMESİ.....	5
3.1.1. Yukarıdan Aşağıya Yöntemi.....	6
3.1.1.1. Mekanik Aşındırma Yöntemi.....	6
3.2.2. Aşağıdan Yukarıya Yöntemi.....	7
3.2.2.1. Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi.....	7
3.2.2.2. Hidrojen İndirgeme Yöntemi	8
3.2.2.3. Alev Sentezi Yöntemi	9
3.2.2.4. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi	10
3.2.2.5. Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi.....	11
3.2.2.6. Sonokimyasal Yöntem	12
3.2.2.7. Hidrotermal Yöntem	13
3.2.2.8. Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	14

3.2.2.9. Isıl Ayrışma Yöntemi.....	14
3.2.2.10. Sol-jel Yöntemi.....	15
3.3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	17
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
4.1. KULLANILAN KİMYASALLAR.....	23
4.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	23
4.3. SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	23
4.4. YAPILAN ANALİZLER.....	24
4.4.1 SEM Analizi.....	24
4.4.2. FTIR Analizi.....	25
4.4.3. Zetasizer Partikül Dağılımı Analizi.....	25
4.4.4. XRD Analizi.....	25
4.4.5. TEM Analizi.....	25
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	27
5.1. UYGULANACAK SENTEZ YÖNTEMİNİN BELİRLENMESİ.....	27
5.1.1. SEM Analizi.....	27
5.1.2. XRD Analizi.....	28
5.1.3. Zetasizer Partikül Dağılımı Analizi.....	33
5.2. OPTİMUM SENTEZ YÖNTEMİNİN YİNELENEBİLİRLİĞİ.....	37
5.2.1. XRD Analizi.....	37
5.2.2. Zetasizer Partikül Dağılımı Analizi.....	39
5.2.3. TEM Analizi.....	41
5.2.4. FTIR Analizi.....	41
5.2.5. SEM Analizi.....	42
5.3. β -PbO SENTEZİ.....	43
5.3.1. XRD Analizi.....	44
5.3.2. TEM Analizi.....	46
5.3.3. SEM Analizi.....	46
5.3.4. FTIR Analizi.....	47

6. SONUÇLAR	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ.....	56



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Nano boyutta kurşun oksit sentezinde kullanılan metotlarının uygulama aşamaları	24
Çizelge 5.1. PbO sentez metotlarının XRD ve Zetasizer'da yapılan parçacık boyutu ölçüm sonuçları	37
Çizelge 5.2. α -PbO ve β -PbO sentezleri esnasında reaktiflerin derişimi	43
Çizelge 5.3. XRD taramaları sonucu elde edilen piklerin Miller İndislerine göre karakterizasyonu	45



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1. Nanoteknolojide yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımlarının şekille gösterimi	6
Şekil 3.2. Kimyasal Buharlaştırma Yönteminin Şematik Gösterimi	8
Şekil 3.3. Hidrojen Redüksiyon Yöntemi	9
Şekil 3.4. Alev Sentezi Yönteminin Şematik Gösterimi.....	10
Şekil 3.5. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yönteminin Şematik Gösterimi.....	11
Şekil 3.6. Sonokimyasal Depozisyon.....	13
Şekil 5.1. a-b) Metot 1'in sırasıyla 50 K ve 5 K büyütme ile çekilen görüntüsü c) Metot 2'nin 5 K büyütme ile çekilen görüntüsü d) Metot 3'ün 5 K büyütme ile çekilen görüntüsü	27
Şekil 5.2. Saf α -PbO'nun XRD örneklerindeki kristal yapısı	28
Şekil 5.3. Metot 1 ile elde edilen PbO parçacıklarının saf α -PbO'nun kristal yapısıyla karşılaştırılması	28
Şekil 5.4. Metot 2 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla saf α -PbO'nun kristal yapısının karşılaştırılması	29
Şekil 5.5. Metot 3 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla saf α -PbO'nun kristal yapısının karşılaştırılması	29
Şekil 5.6. Metot 1'in XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği.....	30
Şekil 5.7. Metot 1'in XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherrer yöntemi ile elde edilen grafiği.....	30
Şekil 5.8. Metot 2'nin XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği.....	31
Şekil 5.9. Metot 2'nin XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherrer yöntemi ile elde edilen grafiği.....	31
Şekil 5.10. Metot 3'ün XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği.....	32
Şekil 5.11. Metot 3'ün XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherrer yöntemi ile elde edilen grafiği.....	32
Şekil 5.12. Metot 1 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer'da yapılan parçacık boyutu dağılımı	33

Şekil 5.13. Metot 1 ile Zetasizer’da yapılan dört denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı.....	34
Şekil 5.14. Metot 2 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer’da yapılan parçacık boyutu dağılımı	35
Şekil 5.15. Metot 2 ile Zetasizer’da yapılan iki denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı.....	35
Şekil 5.16. Metot 3 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer’da yapılan hidrodinamik parçacık boyutu dağılımı	36
Şekil 5.17. Metot 3 ile Zetasizer’da yapılan üç denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı.....	36
Şekil 5.18. (a) Saf yapıdaki α -PbO ile Metot 1 sonucu elde edilen α -PbO'nun kristal yapısının karşılaştırılması (b) α -PbO'nun saf haldeki kristal yapı pikleri	38
Şekil 5.19. Metot 1’in tekrarlanması ile elde edilen XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği.....	39
Şekil 5.20. Metot 1’in tekrarlanması ile elde edilen XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherrer yöntemi ile elde edilen grafiği.....	39
Şekil 5.21. Metot 1’in tekrarlanması sonucu elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer’da yapılan parçacık boyutu dağılımı	40
Şekil 5.22. Metot 1’in tekrarlanması sonucu elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer’da yapılan dört denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı	40
Şekil 5.23. Metot 1’in tekrarlanması ile sentezlenen nano yapıdaki α -PbO'nun TEM görüntüsü.....	41
Şekil 5.24. Matot 1 ile üretilen α -PbO'nun FTIR spektrumu	42
Şekil 5.25 α -PbO'nun SEM görüntüsü (a) 5 K büyütme ile çekilen görüntü (b) 34.66 K büyütme ile çekilen görüntü	42
Şekil 5.26. (a) Saf yapıdaki β -PbO ile sentezlenen PbO parçacığının XRD’de kristal yapılarının karşılaştırılması (b) β -PbO'nun saf haldeki kristal yapı pikleri (c) α -PbO'nun saf haldeki kristal yapı pikler.....	44
Şekil 5. 27.a,b) Nano yapıda β -PbO'nun TEM görüntüsü	46
Şekil 5.28. β -PbO parçacıklarının SEM görüntüsü (a) 200 K büyütme (100 μ m) ile çekilen görüntü (b) 1000 K X büyütme (10 μ m) ile çekilen görüntü	47
Şekil 5.29. Sentezlenen β -PbO'nun FTIR spektrumu.....	47

SİMGELER ve KISALTMALAR

λ	Dalga boyu (nm)
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
C^{13} -NMR	Karbon ¹³ - Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
k	Kristal yapısına bağlı olan sabit sayı
NaOH	Sodyum Hidroksit
nm	Nanometre
Pb	Kurşun
Pb-Ac	Kurşun (II) asetat
PbO	Kurşun (II) oksit
PVA	Polivinilalkol
PVP	Polivinilprolidon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
T	Sıcaklık (°C)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
VSM	Değer Akış Analizi
XRD	X-ışınları Difraktometresi
Zetasizer	Zetasizer Partikül Dağılımı Analiz Cihazı
β	Pik genişliği (radyan)
θ	Tarama açısı (radyan)

1. GİRİŞ

Bilindiği üzere nanoteknoloji üzerine yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Bu gelişmelere paralel olarak farklı alanlarda kullanılan nano parçacıkların kullanımının artması, nanoteknolojinin önemini arttırmıştır. Malzemelerin sahip olduğu parçacık boyutu nanometre boyutuna indikçe, yüzey alanında artmasıyla beraber parçacıklar istenilen düzeyde elektronik, optik, ısı, manyetik ve fotokatalitik özellikler göstermektedir. Gerek sahip oldukları özellikler gerekse gün geçtikçe küçülen ve gelişen teknolojinin ihtiyacı olan üstün özelliklere sahip nano boyutlu parçacıklar, ileri teknolojik malzemelerinin vazgeçilmez girdileri olmuş, sıra dışı uygulamaları ile birçok sektöre hizmet etmeye başlamıştır. 100 nm'den küçük boyuta sahip parçacıklar genel olarak nano parçacık olarak adlandırılmakta [1] ve bu tür malzemeler bilişim, uzay-havacılık, otomotiv, elektrik-elektronik, kimya, çevre, enerji, biyoloji, gen mühendisliği ve savunma sanayinde önemli uygulama alanları bulmaktadır [1,2].

Kurşun (II) oksit (PbO), PbO_2 ve Pb_3O_4 'ün de dâhil olduğu küçük bir ailenin üyesidir. Hem PbO hem de PbO_2 yarı iletken bir metal oksittir. Literatür araştırmalarında kurşun oksitlerin; elektrokimya ile ilgili pasifleştirme tabakalarında kullanılmalarından [3], silika üzerine kaplanan kurşun oksitlerden [4], yüksek basınçlı faz dönüşümleri ve mekanizmalarından [5], kurşun oksit-matris yapıları kompozit malzemelerinden [6], çok fazlı nano çubuk yapıları kurşun oksit sentezinden [7], platinyum gibi kıymetli metallerin üzerine elektrokaplama olarak uygulamalarına kadar farklı uygulama alanlarının mevcut olduğu bilinmektedir [8].

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. NANOTEKNOLOJİNİN TANIMI

Nanoteknoloji, en az bir boyutunun büyüklüğü 1 nanometreden 100 nanometreye kadar olan maddenin boyutsal kontrolü olarak tanımlanmaktadır [9]. Nano kelimesi Yunanca'da cüce anlamına gelen "nanos" tan gelmektedir. Bir nanometre, metrenin milyarda birine eşittir ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m} = 10^{-6}\text{ mm}$). Bir insanın saç teli yaklaşık olarak 80,000 nm genişliğinde ve kırmızı bir kan hücresi ise yaklaşık olarak 7000 nm genişliğindedir [9].

Malzemeler nano ölçekte, normal ölçütlerinden çok daha farklı özellik ve davranış sergilerler [10]. Nano malzemeler, normal boyutundaki özelliklere göre daha kuvvetli, daha hafif veya daha farklı şekilde ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahiptir. Bazı durumlarda, parçacıklar nanometre boyutuna indikçe renkleri bile değişmektedir. Örneğin nanometre boyutundaki altın parçacıkları, parça boyutuna göre kırmızı ve mavi renkte olabilmektedir.

Malzemelerin nano ölçekte bulunmalarının sağlayacağı faydalar aşağıda başlıklar halinde sıralanmıştır.

- Nano boyutlara inildikçe, maddenin sahip olduğu elektronların dalgalanma özelliği değişime uğrar.
- Madde nanometre boyutuna indikçe, maddenin kimyasal bileşimi değişmez; erime sıcaklığı, donma sıcaklığı, mıknatıslanma gibi temel özellikleri değiştirilebilir.
- Nanometre boyutuna inildikçe maddenin yüzey alanı artar. Bu da nano malzemelerin; kompozit malzemelerde, enerji depolamada ve ilaç dağıtımında kullanımını ideal hâle getirir.
- Nano ölçekte gerçekleşen yüzey gerilimi ve bölgesel elektromanyetik etkiler, nano malzemeleri daha sert ve daha az kırılabilir hâle getirir ve bu da endüstriyel kullanım açısından önemini artırır [10].

Yukarıda sıralanan maddeler kapsamında nanoteknolojinin bizlere sağlayacağı imkânlar şu şekilde sıralanabilir [11];

- Üretim maliyetleri, hammadde maliyetlerini geçmediği için ekonomik üretim imkânı,
- Fizik ve kimya kurallarının mümkün kıldığı, hemen hemen her şeyi atom seviyesinde üretebilme imkânı sağlar.

2.2. NANOTEKNOLOJİNİN TARİHÇESİ

Nanoteknoloji görüşünün ortaya çıkması, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler ölçekte üretilmesi ile başarılacaklar üzerine yapmış olduğu ünlü konuşmasına (There is Plenty of Room at the Bottom) dayandırılabilir [12]. Feynman bu konuşmasında, minyatürize edilmiş cihazlar ile nanometre boyutundaki yapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabileceğini belirtmiştir. Aynı dönemde, kimyacılar da mikroelektronik sanayiye seçenek oluşturmak üzere moleküllerden transistör yapmayı önermişlerdir. Moleküler transistör yapımının başarılması, Bell Laboratuvarları'nda 1940'lı yıllarda Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından yapılan ve yumruk büyüklüğünde olan katı hâl transistörün boyutunun, yaklaşık yüz milyonda bir küçülmesi anlamına gelmekteydi. Ancak moleküler transistörlerin birbirlerine iletken tellerle bağlanmaları ve bu transistörlerden bütün bir devre yapılması, yeni sorular ve problemlerde ortaya çıkarmıştır [12].

1980'lerde uygun mikroskopların geliştirilmesiyle yeni birçok problemde ortaya çıkmıştır. Parçacık boyutlarının küçülmesiyle, yapılan çalışmaların da takibi zorlaşmıştır. 1981 yılında IBM firması tarafından yeni bir mikroskop türü olan "Taramalı Tünelleme Mikroskobu - STM" geliştirilmiştir ve bu buluşu yapan araştırmacılar 1986 yılında Nobel Fizik ödülünü almışlardır [12]. Aynı tarihlerde STM mikroskopunun bir başka türü olan "Atomik Kuvvet Mikroskobu - AFM" geliştirildi [13]. Feynman'ın henüz 1960'larda iken "minyatürize edilmiş cihazlar" olarak söz ettiği bu cihazların, 1980'lerde geliştirilebilmesi ve aynı zamanda gelişen bilgisayar teknolojisi malzemelerin nano ölçekte ölçümüne imkân sağlamıştır.

1990'lı yılların başında Rice Üniversitesi'nde Richard Smalley liderliğindeki araştırma gurubu, 60 adet karbon atomunun simetrik biçimde dizilmesiyle meydana gelen futbol topu şeklindeki "fulleren" moleküllerini geliştirmişlerdir [12]. Bir nanometre büyüklüğünde ve plastikten hafif, çelikten güçlü, elektrik ve ısı geçirgen bu molekül yapısına sahip bu madde, bu araştırma gurubuna 1996 yılında Nobel Kimya ödülünü kazandırmıştır [12].

1991 yılında Japon NEC firması araştırmacılarından Sumio Iijima'nın, karbon nano tüpleri bulduğu ifade etmiştir. Fulleren molekülünün esnetilmiş şekli olan karbon nano tüplerin ağırlığı, çeliğin ağırlığının 1/6'sı kadar olmasına rağmen mekanik özellikleri bakımından çelikten 100 kat daha güçlüdür. 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 İnsiyatifini (National Nanotechnology Initiative) başlatmıştır. 2001 yılında Avrupa Birliği, Çerçeve Programına nanoteknoloji çalışmalarını öncelikli çalışma sahası olarak dâhil etmiştir. Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail, İsviçre, Norveç, İrlanda ve Rusya benzer programlar başlatarak, 21. yüzyılın ilk küresel teknoloji yarışında önlere olmak için çalışmalarına hız vermişlerdir [13].

3. NANO MALZEMELER VE SINIFLANDIRILMASI

Büyüklüğü 1 ile 100 nm aralığında olan malzemelerin nano malzeme olarak tanımlandığı belirtilmişti [1]. Son 20 yılda bu alanda yapılan çalışmalar hızla artmakta olduğu bilinmektedir. Nanomalzemeler, sadece maddelerin küçük ölçeklere indirgenmesi olarak algılanmamalıdır. Bu kapsamda yapılan uygulamalar tamamen yeni bir çalışma alanı olarak kabul edilmektedir [15].

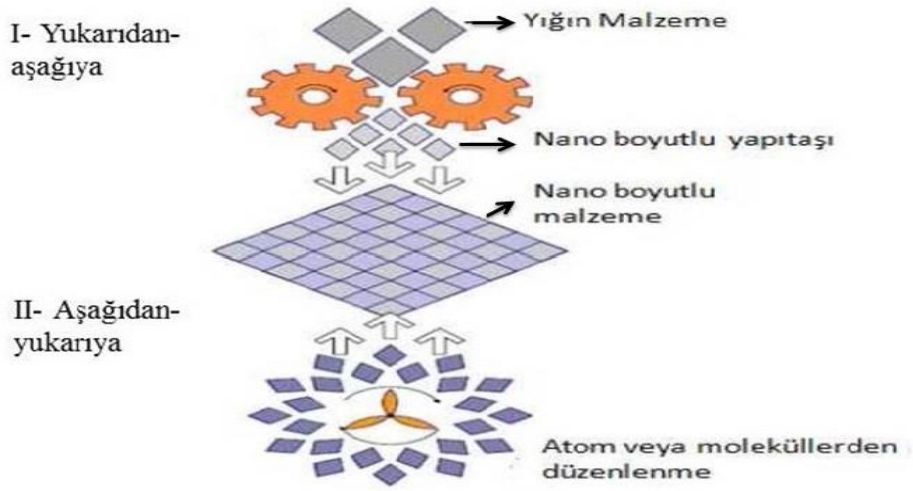
Bilindiği üzere, malzemelerin içerdiği parçacıkların boyutu küçüldükçe sahip olduğu yüzey alanı artmaktadır. Buna bağlı olarak nanometre boyutunda olan malzemenin kimyasal bileşimi değişmeden, temel özellikleri (erime sıcaklığı, donma sıcaklığı, magnetizasyonu, yük kapasitesi vb.) değişebilmektedir [16]. Nanoparçacıklar sayesinde; madde yüzeyi, parçacıkları soğuracak ya da kimyasal bağlanmış polimerler kullanılarak arayüzey oluşturacak şekilde fonksiyonelleştirilebilir. Nanoteknoloji uygulamaları ayrıca kuantum noktalarını da kapsamaktadır [16].

Nanomalzemeler dört ana grupta toplanmaktadır [15]. Bunlar;

1. Nano Metal Malzemeler
2. Nano Polimer Malzemeler
3. Nano Kompozit Malzemeler
4. Nano Seramik Malzemeler'den meydana gelmektedir.

3.1. NANOMALZEMELERİN ELDE EDİLMESİ

Nano yapıda malzemelerin elde edimesinde iki ana yöntem bulunmaktadır. Bunlar; aşağıdan yukarıya (bottom up) ve yukarıdan aşağıya (top down) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.1'de her iki yaklaşımda gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Nanoteknolojide yukarıdan aşağı ve aşağıdan yukarı yaklaşımlarının şekille gösterimi [17]

Nanoparçacık üretim yöntemlerini, “yukarıdan aşağıya” ve “aşağıdan yukarıya” olarak nitelendiren yöntemlerin dışında fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırmak mümkündür. Kısaca, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemlere kimyasal; mekanik öğütme gibi fiziksel etmenlerin kullanıldığı yöntemlere de fiziksel yöntemler denir [17].

3.1.1. Yukarıdan Aşağıya Yöntemi

Bu yöntemde, malzeme kütsel olarak ele alınıp şekillendirilerek, yapısı yeniden oluşturularak ve modifiye edilerek istenilen ürüne dönüştürülür [17]. Diğer bir deyişle yukarıdan aşağıya yaklaşımına dâhil olan yöntemlerde; malzemeye dışarıdan mekanik ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nanometre boyutuna kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yöntemi ile çalışan yöntemlere verilecek en uygun örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma metotları olabilir [18].

3.1.1.1. Mekanik Aşındırma Yöntemi

Yukarıdan aşağı üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde nanoparçacıklar; iri parçacıkların deformasyonu sonucu meydana gelir. Mekanik aşındırma yöntemi ile amorf ve nano yapıda malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi sağlanabilir.

Tekniğin uygulanabilmesi için kullanılan malzemeler sert ve gevrek olmalıdır. Bu amaçla kullanılan farklı bilyeli öğütücüler aşağıda belirtilmiştir.

- Aşındırılmalı Bilyeler
- Titreşimli Öğütücüler
- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler
- Gezegen Öğütücüler

Tozların parçacık büyüklüğünün küçültülmesi için gereken enerji, kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden sağlanır.

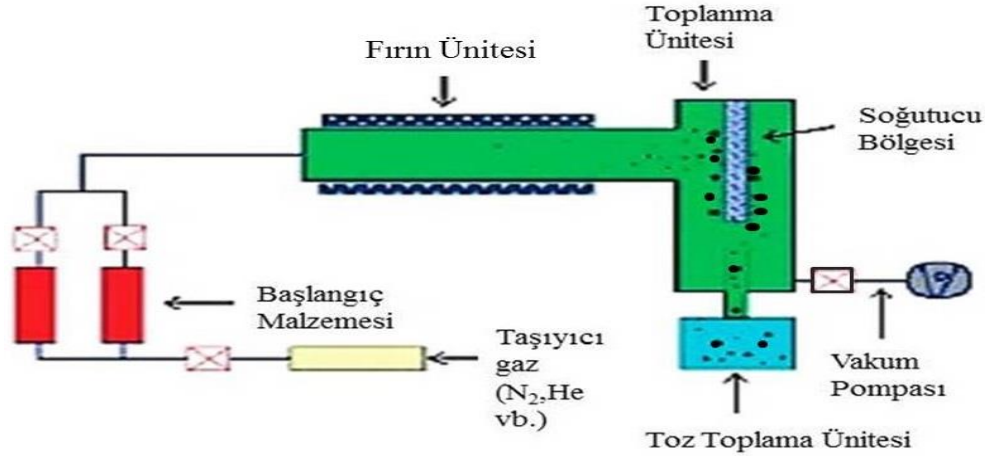
Söz konusu yöntemin en önemli dezavantajı; mekanik aşınma esnasında öğütülen malzemeye karışan bilya bileşimindeki safsızlıklardır [19,20].

3.2.2. Aşağıdan Yukarıya Yöntemi

Aşağıdan yukarıya yöntemi (küçükten büyüğe), organik veya inorganik yapılarının maddenin temel birimi olan atomlardan ele alınarak, atom atom veya molekül molekül inşa edilmesini ifade eder [17]. Nanokristalin, metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya üretim yöntemine bir örnektir. Kimyasal buhar kaplama, hidrojen redüksiyon yöntemi, sol-jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer örnekleridir [21,22].

3.2.2.1. Kimyasal Buharlaştırma Yöntemi

Kimyasal buharlaştırma yöntemi, gaz fazındaki maddenin ısıtılarak parçalanması ile parçacıklara dönüşümü temeline dayanır. Başlangıç malzemesi, gaz fazının bulunduğu alana geçtiğinde ortama gaz akışı verilip buharın reaktör (fırın) içine girmesi ve burada ısıtılarak parçalanması sağlanmaktadır. Isıl parçalanma sonucu oluşan bu parçacıklar, reaktör çıkışında bulunan toz toplama ünitesinde biriktirilir. Bu yöntemde, taşıyıcı gaz olarak N_2 , He gibi gazlar kullanılmaktadır. Taşıyıcı gazın cinsi ve hızı, başlangıç malzemesinin cinsi ve işlem sıcaklığı nanoparçacığın büyüklüğü ve şekli üzerinde etkilidir [23,24]. Kimyasal buharlaştırma yöntemi, Şekil 3.2'de şematik olarak ifade edilmiştir.



Şekil 3.2. Kimyasal Buharlaştırma Yönteminin Şematik Gösterimi [24]

Yüksek miktarda nano malzeme üretiminde kimyasal buharlaştırma yöntemi ideal bir yöntemdir. Bu yöntem ilk defa 1994 yılında Almanya’da uygulanmış ve geliştirilmiştir [25,26]. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak, kolayca buhar fazına geçebilecek olan klorür, karbonil, hidrür ve metalorganik gibi maddeler kullanılmaktadır [27].

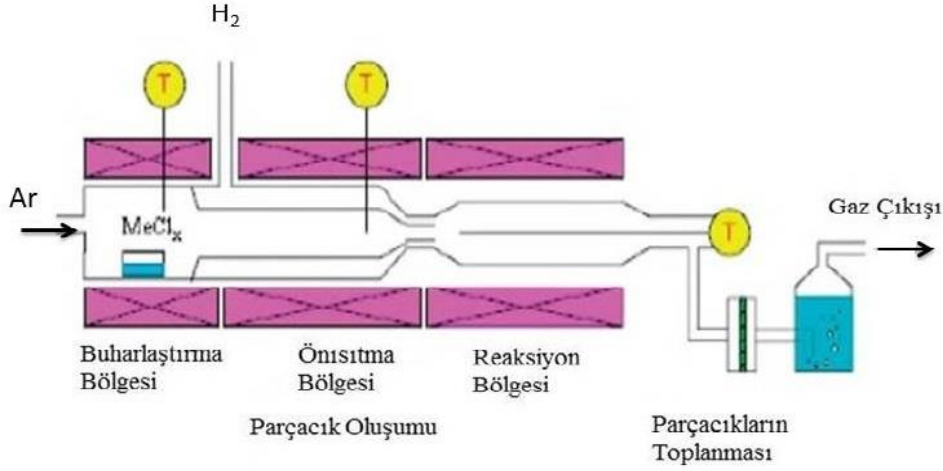
Yöntemin en önemli avantajı, farklı kimyasal yapıdaki başlangıç malzemelerini ticari olarak temin edilmesinin kolay olmasıdır. Bu sebeple, bu yöntemde hemen hemen her tür malzemenin, geniş bir kimyasal bileşimde elde edilmesi mümkündür [25,26]. Birbiri içerisinde topaklanmamış (aglomere olmamış) nanoparçacıkların temini ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş yapıda parçacıkların üretimi, söz konusu yöntemin bir diğer avantajıdır [25].

3.2.2.2. Hidrojen İndirgeme Yöntemi

Hidrojen indirgeme yöntemi, daha çok metalik nanoparçacıkların (Fe, Ni, Co vb.) üretiminde kullanılmaktadır. Nanoparçacıkların eldesi, gaz fazının indirgenmesiyle gerçekleşir

Hidrojen indirgeme yöntemi, Şekil 3.3’te gösterilmektedir. Söz konusu yöntemde parçacıkların oluşumu üç aşamadan meydana gelmektedir [28].

- a. Parçacıklar oluşumu
- b. Parçacık toplanması
- c. Gaz yıkama aşaması



Şekil 3.3. Hidrojen Redüksiyon Yöntemi [28]

Parçacık oluşumu aşamasında ilk olarak, kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılır. Buhar fazına geçen başlangıç çözeltisi, hidrojen gazı ile ön ısıtma bölgesine gönderilmektedir. Sonrasında indirgenmenin gerçekleşeceği bölge olan daha sıcak bölgeye taşınarak buharın indirgenmesiyle nanoparçacık oluşturulur. Bu yöntemde H₂ gazı hem buhar çözeltisini ön ısıtma bölgesine götüren taşıyıcı gaz hem de buharın indirgenmesi esnasında indirgeyici gaz olarak görev yapmaktadır.

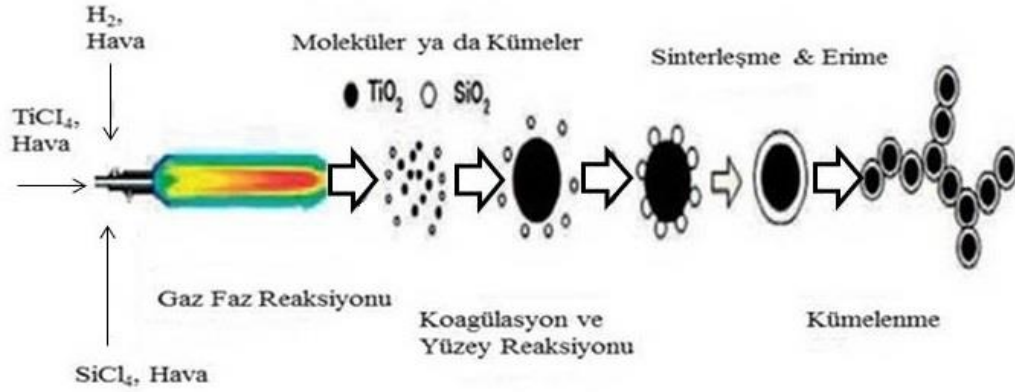
Bu yöntemde; ön ısıtma bölgesinin ve sonrasındaki reaksiyonun gerçekleştiği bölgenin sıcaklığı ve buhar/parçacığın fırında kalış süresi, elde edilen parçacığın büyüklüğünde ve geometrik yapısında etkilidir [28,29].

3.2.2.3. Alev Sentezi Yöntemi

Buhar sentez yöntemlerinden bir diğeri de "Alev Sentezi" yöntemidir. Ticari olarak nanoparçacık üretiminde sıklıkla kullanılırlar. Söz konusu yöntem, diğer yöntemlere kıyasla farklı avantajlara sahiptir. Bu avantajlar; üretilecek nano yapının kimyasal bileşim aralığı, parçacığın geometrik yapısının kontrolü, parçacık büyüklüğü üzerindeki hâkimiyet ve en önemlisi de düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nanoparçacıkların üretiminde kullanılmaktadır. Söz konusu yöntemin aşamaları, Şekil 3.4'te şematik olarak gösterilmektedir.

Yöntemde başlangıç malzemesi olarak, uçuculuğu yüksek metal halojenürler kullanılır. Oluşan buhar fazı; hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına

taşınır ve reaksiyonlar sonucunda atom kümeleri, atom kümelerinin birleşimiyle de nanoparçacıklar oluşur [30-32].

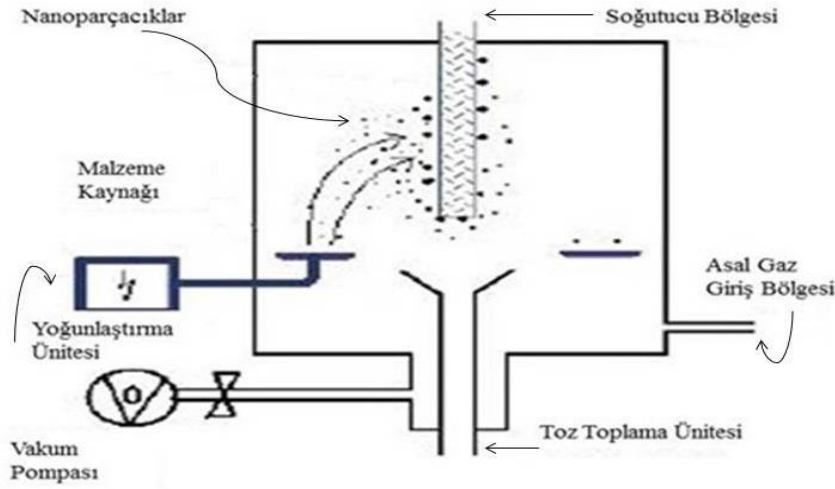


Şekil 3.4. Alev Sentezi Yönteminin Şematik Gösterimi [32]

3.2.2.4. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yöntemi

İlk defa 1984 yılında, Birringer ve arkadaşları tarafından nanoparçacık sentezi için kullanılan bu yöntem, aşırı doymuş buhar fazında nano metal ve alaşımlarının üretildiği bilinen en eski yöntemdir [21]. Çok yönlü bir yöntem olmasından dolayı laboratuvar ölçekli nano yapıda malzeme üretmek için de sıklıkla kullanılmaktadır [33]. Bu yöntemle; seramik, kompozit ve metalik nanoparçacıklar üretilebilir. Bunların yanısıra oksijen gibi bir reaktif gaz kullanarak oksit bileşimli nano yapılar da sentezlenebilir [30,33].

Yöntem, basit anlamda ortam sıcaklığının düşük olduğu bir anda suyun ısıtılmasına benzetilebilir. Isınan su, bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybeder ve soğuk yüzeyde su damlacıkları halinde yoğunlaşır. Söz konusu yöntem Şekil 3.5'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Asal Gaz Yoğunlaştırma Yönteminin Şematik Gösterimi [31]

Üretim yönteminin aşamaları aşağıda verilmektedir.

1. Buhar oluşumundan önce sistem vakum altına alınır ve 1-50 mbar arasında bir basınçta asal gaz ile doldurulur.
2. Daha sonra başlangıç malzemesi ısı ya da lazer gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak ısıtılıp buharlaştırılır. Buharlaşma, W veya Mo potalarda potalarda meydana gelir [23,27].
3. Buharlaşan atom ya da moleküller ısı kaynağına yakın bir alanda homojen olarak kümeleşirler.
4. Burada doyumluğa erişen atom veya moleküller sistem içerisinde mevcut olan başlangıç malzemesinin buharlaşan atomlarıyla çarpışırlar ve enerjilerini kaybederler. Bunun sonucunda çekirdeklenme ve parçacık oluşumu, sıvı metale yakın bir bölgede gerçekleşir.
5. Gaz basıncı ne kadar yüksek olursa çarpışma sayısı da o kadar fazla olacağından daha hızlı soğutma ile parçacık büyüklükleri daha küçük seviyelere düşürülebilir [34-36].

Yöntemde; asal gazın cinsi, gaz basıncı, ortam sıcaklığı gibi etmenler parçacık büyüklüğü üzerinde etkilidir [27].

3.2.2.5. Ultrasonik Sprey Piroлиз Yöntemi

Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde geliştirilen ve 1971 yılında "Pirasol Tekniği" adıyla patenti alınan bu yöntem, uzun yıllardır farklı uygulamalarda

kullanılmaktadır. Özellikle yarı iletken oksit ince filmlerin üretiminde daha fazla rol oynamaktadır. 1971'den itibaren, sisteminin kontrol kolaylığı ve güvenilirliğinden dolayı Grenoble ve tüm dünyada, birçok laboratuvarında farklı malzemelerin ince filmler veya çok ince toz halinde elde edilmesinde kullanılmaktadır [37].

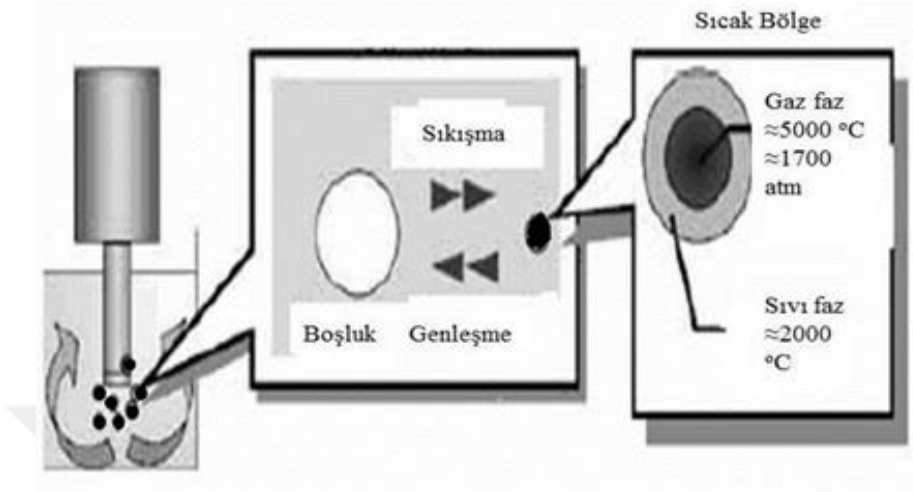
Toz üretim teknolojisi bakımından "Ultrasonik Sprey Piroliz" yöntemi küresel ve topaklanmamış, çok geniş aralıkta kimyasal bileşime, büyüklüğe, yapıya sahip nanoparçacıkların üretilmesine olanak sağlayan çok yönlü bir sistemdir. Yöntem birbirinden ayrı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden elde edilmesini ve devamında elde edilen malzemenin ısıtılarak parçalanmanın gerçekleşmesini içermektedir. Aerosol, kullanılan yüksek frekanstaki ultrasonik dalganın (100 kHz – 10 MHz) gaz-sıvı ara yüzeyine gönderilmesiyle kolaylıkla elde edilebilir [38].

Aerosol senteziyle farklı parçacık yapısına sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde parçacık yapısı üzerinde en önemli etkiye sahip ve sürecin ilk basamağını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüzyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle aynı zamanda gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey ya da hacim çökmesiyle katı veya poroz parçacıkların oluşumuna neden olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların tamamı damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde olmaktadır. Bu sebeple oluşan parçacık büyüklüğü; kullanılan başlangıç çözeltisinin özelliklerine, damlacıkların büyüklüğüne ve sıcaklık, zaman gibi süreç parametrelerine bağlıdır [39-42].

3.2.2.6. Sonokimyasal Yöntem

Yüksek enerjili sonokimyasal tepkimelerde; moleküler birleşme olmadan, sıvı içerisinde olan kimyasal maddelerin ultrasonik etki ile topakçık halinde çökmesi, büyümesi ve şekil alması ile nano yapıda malzemeler oluşturulabilmektedir. Sıvı içinde oluşan 5000 °C sıcaklık ve 1700 atm'lik basınca sahip akustik bir boşluk 10⁹ K/sn soğuma hızına sahiptir. Oluşan bu tabaka sıcaklığını kaybederken boşluğun etrafını saran düşük basınçtaki sıvı filmi yaklaşık 2000 °C sıcaklığa sahip olmaktadır.

Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmi içinde yer alan kimyasalların nano yapıları halleri meydana gelmektedir [43]. Şekil 3.7'de sonokimyasal depozisyon işleminin aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Sonokimyasal Depozisyon [43]

Sonifikasyon işleminde, sıcak bölgeden gaz fazına geçen madde genişler ve buradan sonikasyon bölümüne aktarılır. Genleşen kabarcıklar ultrasonik etkiyle hızlı bir şekilde karışır ve şekillenmeye başlar. Verimin optimum koşullarda gerçekleşmesi için başlangıç kimyasalı, çözücünün buhar basıncının düşük olduğu durumlarda kullanılır. Katalitik uygulamalar da ise nano parçacıklar, başlangıç maddesi olarak uçucu organometalik maddeler kullanılarak sonokimyasal olarak sentezlenir [43].

3.2.2.7. Hidrotermal Yöntem

Bu yöntemde, çözücü ve kullanılan başlangıç maddeleri kapalı bir kap içerisine konulup ısıtılır. Kullanılan çözücü cinsine göre yöntemin ismi değişmektedir. Eğer çözücü su olursa hidrotermal yöntem; alkol ya da başka bir organik çözücü olursa solvotermal yöntem olarak adlandırılır. Başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de, çözünmeden de diğer parametrelerin (sıcaklık, pH, derişim) kontrolü ile arzu edilen nanoparçacık üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Yöntemin diğer sentez yöntemlerine göre avantajları;

- Üretimin gerçekleşmesi için düşük sıcaklıkların yeterli olması,
- Daha iyi bir homojenlik sağlaması'dır.

Bu yöntemin bir diğer avantajı ise; mekanik öğütme ve kalsinasyon gibi işlemlere ihtiyaç duyulmamasıdır [44].

3.2.2.8. Birlikte Çöktürme Yöntemi

Birlikte çöktürme (co-precipitation), normal koşullarda katı faz oluşturmayan bir maddenin bir başka bileşiğin çökeleğinin içine taşınması ile gerçekleşir. Bu yöntemde eser miktardaki bileşenlerin toplayıcı yüzeyinde birikmesi, hapsolmesi, adsorpsiyon, karışık kristallenme ve kimyasal bileşik oluşturma gibi durumlardan herhangi birisi ya da bir kaçını aynı anda gerçekleştirebilir.

Bu işlemde bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, birlikte çöken elementin durumu, eklenen çöktürücü reaktif/reaktiflerin hızı ve eklenme sırası, çökeleği oluşturma işlemi, asitlik durumu, zaman ve sıcaklık gibi parametreler etkilidir [45].

Birlikte çöktürme yöntemi, nanoparçacıkların üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntem olup, en büyük avantajı; herhangi özel bir sisteme gereksinim duymaması, hızlı, pratik ve ekonomik olarak maliyeti en az düzeyde tutmasıdır. Söz konusu yöntemin en önemli dezavantajı ise çökeltinin içinde büyük miktarda topaklanmış nanoparçacık oluşması ve inert maddelerinde beraberinde çökmesidir.

3.2.2.9. Isıl Ayrışma Yöntemi

Isıl ayrışma yöntemi, maddenin ısıtılarak kimyasal olarak ayrıştırılmasıdır. Bir maddenin ayrışma sıcaklığı, kimyasal olarak bozunmaya başladığı sıcaklıktır [46]. Isıl ayrışmada reaksiyonlar genellikle endotermiktir. Bunun sebebi, maddenin bozunması sırasında bileşiğin kimyasal bağlarının kırılması esnasında ısının gerekli olmasıdır [46].

Genel olarak, metal malzemeler reaktivite serilerinin alt sınırına yakın oldukları durumda bileşimler genelde yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir. Bunun nedeni reaktivite serilerinin üst kısımlarına çıktıkça atomlar arasındaki güçlü bağ formları ve güçlü bağların kolaylıkla kırılabilmeleridir. Örneğin bakır reaktivite serisinin alt kısmında olan bir elementtir ve bakır sülfat bileşiği yaklaşık 200 °C'de ayrışmaya başlar. Sıcaklık 560 °C'ye ulaştığında ayrışma daha da hızlanır. Diğer taraftan potasyum reaktivite serisinin üst bölgesine yakın bir

alandadır ve potasyum sülfatın 1069 °C'de (erime sıcaklığında) ayrışması gerçekleşmez [47].

Isıl ayrışma yöntemi, organik bir yüzey aktif madde varlığında ve yüksek sıcaklıklarda nano yapıda parçacık sentezinde çok sık kullanılan bir tekniktir. Özellikle nano boyutlu metal malzeme sentezinde sık kullanılmaktadır. Bu yöntemin en önemli avantajı; yüksek oranda kristalize yapıda nanoparçacık elde edilmesidir ve parçacık büyüklüğü kontrolünün kolay olmasıdır.

3.2.2.10. Sol-jel Yöntemi

Sol-jel tekniği, çözelti formundan yola çıkan, farklı uygulama alanlarına yönelik olarak seramik, cam ve kompozit malzemelerin üretim tekniğine verilen genel isimdir.

Sol; sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Bu katı tanecikleri, yerçekiminden daha büyük dispersiyon kuvvetlerine dayanım göstermesi gerektiğinden, bu taneciklerin yeterince küçük olmaları gerekmektedir.

Kolloid; gözle görülemeyecek kadar küçük, 500 nm ve daha altındaki büyüklüklere sahip taneciklerdir. Boyutları, ışığın dalga boyuna eşit olduğundan kolloid tanecikler optik mikroskopla görülemezler.

Jel; kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere denir. Jel, katı ve sıvı faz arasında bir ara faz olarak tanımlanmaktadır [48,51].

Sol-jel yönteminin üretim basamakları aşağıda sıralanmıştır.

1. Alkoksit hidrolizi
2. Polimerizasyon
3. Jel eldesi
4. Kalsinasyon

Alkoksit hidrolizi; Sol formunu elde etmek amacıyla başlangıç malzemesi olarak kullanılan malzemelerdir. Genel olarak $M(OR)_n$ biçiminde gösterilmektedir. Bu ifadede, M; kaplanacak metali, R; alkil grubunu, n; metalin değerlik sayısına göre değişen değerlik sayısını ifade etmektedir.

Hidroliz hızını etkileyen parametreler; su miktarı, katalizörün cinsi, ortam sıcaklığı ve çözücü derişimidir [49].

Polimerizasyon; Bir çözücü ile çökeltilerin dağıtılması işlemidir. Çökeltilerin dağıtılmasıyla sol hazırlanmış olur. Polimerizasyonda en çok kullanılan maddeler elektrolitlerdir. Tanecikler sadece yüklü oldukları zaman kararlı halde bulunabilmelerinden dolayı elektrolitler taneciklere yük verirler. Çözeltiye verilen elektrolitler olması gerekenden az ya da çok olursa polimerizasyon gerçekleşmez. Elektrolit konsantrasyonu yüksek olursa tanecikler yüksüz kalır; az olması durumunda ise verdiği taneciklere verilen yük yetersiz kalır ve polimerizasyon gerçekleşmez [48].

Jel Eldesi; Kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren çökeleklere jel denir. Jeller; zayıf veya kuvvetli bağlardan oluşabilir ve mikron büyüklüğünde birbirine bağlı süngerimsi bir yapıya sahip viskoelastik bir maddedir [48].

Kolloidal parçacıkların şekilleri, jelleşme olayı ile yakından ilişkilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirlerine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Jel oluşumunun en önemli adımı, bu jelin çatlak oluşumuna imkân vermeden kurutulmasıdır. Bunun içinde çok yavaş kurutma yapılarak meydana gelecek gerilmeler giderilebilir [50].

Sol-jel yönteminin avantajları [50],

- ❖ Yöntemin kimyasal yönünün kontrol edilebilir olması,
- ❖ Daha iyi homojenlik sağlanması,
- ❖ Toz büyüklüğü mikronun altına inebilir olması,
- ❖ Üretim için düşük sıcaklıklar yeterliliği olarak sıralanabilir.

Sol-jel yönteminin dezavantajları ise [50],

- ❖ Bu yöntemle üretilen maddelerin maliyeti yüksektir.
- ❖ Proses esnasına büzülme miktarı büyüktür.
- ❖ İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- ❖ Yapıda kalıntı olarak hidroksil ve karbon kalıntıları bulunabilir.
- ❖ İşlem süresinin uzun olmasıdır.

3.3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Nano boyutta kurşun oksitin elektrokimya ile ilgili pasifleştirme tabakalarında [3], kurşun oksit-matris yapıları kompozit malzemelerinde kullanımı [6] gibi potansiyel birçok uygulama alanından dolayı araştırmacıların ilgisini uzun zamandır çekmektedir.

Wilkinson ve ark. (2002), nano kurşun oksitin, kırmızı ve dörtgensel formu olan α -PbO'yu birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Reaksiyon ortamı olarak su kullanılmıştır. Gerçekleşen reaksiyon son derece hızlı ve tek basamaklı bir reaksiyon dizisi olduğu belirtilmiştir. Elde edilen ürün SEM ve XRD yöntemleriyle karakterize edilmiş ve kristal yapısı X-ışını kristalografik verileriyle kıyaslanmıştır. α -PbO nano parçacıklarının sentezinde kullanılan yolla son derece saf nano yapıda α -PbO elde edilmiştir. Ürünün XRD'de kırınım görüntüsü incelendiğinde saf yapıda α -PbO'in elde edildiği ve herhangi bir yan ürün oluşmadığı belirtilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan bir süre sonra, oda sıcaklığında α -PbO'un kırmızı renginin sarı renge yani β -PbO'ya (kristal form) dönüştüğü rapor edilmiştir [52].

Ghasemi ve ark. (2007), PbO₂ nano tozlarını ilk olarak dağılık β -PbO'nun sulu süspansiyonunun, oksidant olarak amonyum peroksi sülfat bulunduğu bir ortamda ses dalgalarına maruz bırakarak sentezlemişlerdir. Reaksiyon hızının; sıcaklığın ve amonyum peroksi sülfat konsantrasyonunun artmasına paralel olarak artmış olduğu belirtilmiştir. Amonyum peroksi sülfatın varlığında hidroksi radikalinin artan konsantrasyonu ultrasonik etki altında β -PbO'nun PbO₂'ye dönüşüm oksidasyonunu kolaylaştırdığı ifade edilmiştir. Çalışma kapsamında, PbO₂ nano tozları; SEM ve XRD'de analiz edilmiştir. Çalışma sonucunda, uygulanan ultrasonik dalgaların PbO₂ nano tozlarının parçacık büyüklüğü üzerinde etkili olduğu ifade edilmiştir. Uygun koşullar altında hazırlanan PbO₂ nano tozları SEM'de taranarak 50-100 nm arasında çeşitli büyüklüklerde olduğu gözlenmiştir. XRD analiz sonuçları ise β -PbO'nun sadece uygun şartlar altında dönüştüğü belirtilmiştir. Reaksiyon karışımını; ultrasonik dalga yerine mekanik olarak karıştırılması kurşun oksitin; yalnızca bir kısmını PbO₂'ye dönüştüreceğini ve reaksiyon ana ürünü kurşun sülfat olacağı ifade edilmiştir. Ghasemi ve ark. (2007), yapmış oldukları deneylerde çeşitli unsurların PbO₂ üretimi üzerinde etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Örneğin, 25 °C'de; reaksiyon hızı oldukça yavaş ve β -PbO henüz reaksiyona girmediği; 60

°C’de ise reaksiyon ürününün nanometrik boyutlara indiğini gözlemişlerdir. Dahası sıcaklık arttıkça da reaksiyon hızı arttığından dolayı daha büyük ölçekte PbO₂ oluştuğunu gözlemlemişlerdir. İlk olarak ise Pb(NO₃)₂ kullandıklarında ise reaksiyonda hiçbir ilerleme olmadığı belirtilmiştir [53].

Morsali ve ark. (2009), sonokimyasal metot ile nano yapıda yeni bir koordinasyon polimeri ([Pb(bpacb)(OAc)]DMF)_n (1); bpacbH = 3,5-bis[(4-pyridylamino)carbonyl] benzoic acid) sentezlemişlerdir. Elde ettikleri nano malzemeyi SEM, XRD, C-NMR, IR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. (1) nolu bileşiğin kristal yapısı XRD kristalografisi ile belirlenmiştir. Nano yapıdaki (1) nolu bileşiğin atmosfer basıncında ve 700 °C’de kalsinasyonundan PbO nanoparçacıkları meydana gelmiş olduğunu raporlamışlardır. PbO nanoparçacığını sentezlemek için öncelikle “3,5-bis[(4-pyridylamino)carbonyl] benzoic acid (bpacbH)” ve “[Pb (bpacb)(OAc)]_DMF_n” ligantlarını sentezlemişler ve bu ligantları kullanarak PbO nanoparçacuklarını sentezlemişlerdir. Güçlü ultrasonik dalgalarla, nano yapıdaki (1) nolu bileşiği elde etmişlerdir ve yapılan analizler neticesinde boyut aralığının 30-100 nm arasında dağılım gösterdiğini belirlemişlerdir. Nano yapıdaki (1) nolu bileşiğin ısı ayrıştırılmasıyla PbO’yu sentezlemişler ve XRD analizleri sonucu, kurşun oksit parçacık büyüklüğünün 40-60 nm aralığında olduğunu bulmuşlardır [54].

Karami ve ark. (2007), sonokimyasal yöntem ile sodyum karbonat ve kurşun nitrat çözeltilerinin doğrudan reaksiyonuyla nano yapıda kurşun oksit sentezlemişlerdir. Sentezledikleri çözeltide ilk olarak kurşun karbonat elde edilmiş ve filtrasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bu işlemi takiben çözelti 320 °C’de kalsine edilmiştir. Elde edilen son ürün olan kurşun oksit parçacık büyüklüğü ve morfolojisi üzerine; sıcaklık, reaktiflerin derişimi, ultrasonik dalgaların etkisini incelemişler ve optimum koşulları bulmaya çalışmışlardır. Ultrasonik dalgaların varlığında ve yokluğunda sentezlenen ürünün SEM görüntüsünden, ultrasonik dalgaların varlığında gerçekleşen reaksiyonda oluşan kurşun oksit parçacığının daha küçük büyüklükte elde edildiği belirtilmiştir. Bu işlemin optimum koşulları; sıcaklığın 40 °C, kurşun nitratın derişiminin 0.1 M ve sodyum karbonat derişimi de 0.2 M olarak belirtilmiştir. Hazırlanan kurşun oksit; SEM, TEM ve XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Analizler sonucunda kurşun oksit süngerimsi bir yapısının

olduğu ve parçacık boyutunun 20-40 nm aralığında dağılım gösterdiği ifade edilmiştir. Ayrıca, sentezlenen nano PbO parçacıklarının enerji depolama kabiliyetlerini (energy storage ability) incelemişler ve mükemmel boşaltma kapasitesi (discharge capacity, 140 mA h/g) olduğunu belirtmişlerdir [55].

Alagar ve ark. (2012) yarı iletken kurşun oksit nano parçacıklarını birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Ortalama parçacık büyüklüğünü, spesifik yüzey alanını, kristallik indeksini XRD analiz sonuçlarına göre belirlemişlerdir. Oluşan nano yapıdaki kurşun oksitin; yapısı, fonksiyonel grupları ve optik özellikleri SEM, FTIR ve UV teknikleri kullanılarak analiz etmişlerdir. Sentezlenen kurşun oksitin parçacık büyüklüğü ortalama 60 nm olarak rapor edilmiştir. XRD kristal yapı analizine göre α -PbO elde edildiği belirtilmiştir. PbO parçacıklarının polikristalite yapıda olduğu belirtilmiştir. FTIR analizinde, 466.74 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon pikine rastlanmış ve gözlenen bu pikin Pb-O bağı olduğu belirtilmiştir [56].

Hashemi ve ark. (2010), yeni bir nano yapılu kurşun (II) koordinasyon polimerini ($[\text{Pb}_2(1-3\text{-bpdh})(1-\text{NO}_3)_3(\text{NO}_3)]_n$ (2); (3-bpdh = 2,5-bis(3-pyridyl)-3,4-diaza-2,4-hexadiene)) sonokimyasal yöntem ile sentezlemişlerdir. Kurşun (II) koordinasyon polimeri olarak belirtilen (2) nolu bileşiğin NO_3^- ve 3-bpdh ligantının köprülenmesiyle oluşan metalosiklik zincirler içermekte olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen bileşiğin ısı kararlılığı DTA (diferansiyel termal analiz) ve TGA (termal gravimetrik analiz) yöntemleri kullanılarak belirtilmiştir. Nano yapıdaki koordinasyon polimeri; XRD, elementel analiz ve IR-spektrofotometresi teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. SEM sonuçlarına göre sonokimyasal yöntem ile sentezlenen (2) nolu bileşiğin parçacık boyutunun ortalama 95 nm olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmada, yüzey aktif madde olarak oleik asit kullanılmıştır. Oleik asit ile, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de (2) nolu bileşiğin ısı ayrışmasıyla nano yapıda PbO elde edilmiş ve elde edilen PbO parçacıklarının SEM'de taranmasıyla parçacık büyüklüğünün yaklaşık 62 nm civarında olduğu belirtilmiştir [57].

Shin ve ark. (2013), sonokimyasal yöntemi kullanarak ilk nano çiçek kurşun (II) koordinasyon bileşiğini $[\text{Pb}(\text{pcih})\text{N}_3\text{MeOH}]_n$ (3) – (pcih; 2-pyridinecarbaldehyde isonicotinoylhy-drazonate) elde etmişlerdir. Sentezlenen yeni nano yapıdaki bileşik SEM, TEM, XRD, elementel analiz ve IR- spektrofotometre teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. X-ışınları kristalografisi kullanılarak yapı belirlenmiş ve

kompleksin katı halde, tek boyutlu ve zikzak yapıda olduğu ifade edilmiştir. Pb (II) iyonlarının koordinasyon sayısı ise altı olarak bulunmuştur. Sentezlenen yapının asimetric küresel şekilde olduğu belirtilmiştir. Zincirler üç boyutlu bir kafes oluşturan π - π yığılmalarından dolayı birbirleriyle etkileşimde bulunmaktadır. (3) nolu bileşiğin oleik asitle 180 °C'de termolizinden sonra saf, nano ölçekte kurşun (II) oksit elde edilmiştir. Elde edilen PbO'ların yapısı ve parçacık büyüklüğü, SEM ve TEM yöntemleri kullanılarak yapılmış ve PbO nano bileşiğinin tetragonal yapıda (α -PbO) olduğu ve parçacık büyüklüğünün ortalama olarak 35 nm olduğu belirtilmiştir [58].

Galindo ve ark. (2014) tarafından bakır klorür, sodyum oleat ve çözücü olarak fenil eter ve oleik asit kullanılarak ısı ayrıştırma metoduyla bakır nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Elde edilen nanoparçacıklar XRD ve SEM'de karakterize edilmiş ve nano yapıda oldukları raporlanmıştır. XRD örneklerinde gözlenen piklerden metalik bakırın yüzey merkezli küp kristal yapısıyla uyduğu belirtilmiş ve ortamda herhangi bir yabancı madde pikine rastlanılmadığı belirtilmiştir. Sonuç itibariyle son derece saf ve nano yapıda bakır parçacıklarının elde edildiği belirtilmiştir. TEM analizleri de elde edilen parçacıkların boyutunun 4-18 nm aralığında dağılım gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca çözücü varlığının parçacık boyutu üzerine etkisi incelenmiş ve çözücü varlığında yapılan çalışmalar neticesinde oluşan parçacıkların TEM sonuçlarına göre daha küçük boyutlarda (çözücü varlığında ortalama 9 nm iken; çözücünün kullanılmadığında ortalama 30 nm) olduğu belirtilmiştir. SEM ve TEM yöntemlerinden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, çözücünün topaklaşmayı ve oksidasyonu engellediğini raporlamışlardır. Öte yandan elde edilen nano yapıda bakır parçacıklarının anti bakteriyel olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmış ve çalışmada kullanılan "*P. Aeruginosa* ve *S.aureus*" bakterilerine karşı engelleyici etkisi araştırılmıştır. Galindo ve ark. (2014) tarafından laboratuvarında yapılan deneylerin sonuçlarına göre 3200 μ g/mL'de sırasıyla %100 ve %99.6 oranında bakteri engelleyici etkisi olduğu belirtilmiştir [59].

Navaladian ve ark. (2007) tarafından tek kristalli gümüş nanoparçacıklarını su içerisindeki gümüş okzalat ve etilen glikolün ısı ayrıştırılmasıyla elde edildiği belirtilmiştir. Söz konusu çalışma çerçevesinde polivinil alkol (PVA), deneylerde

yakalama ajanı (capping agent) olarak kullanılmış ve elde edilen küre şeklindeki gümüş nanoparçacıklar SEM, TEM ve XRD yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. TEM sonuçlarına göre ortalama parçacık büyüklüğünün 10 nm'den daha küçük olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada PVA miktarının parçacık büyüklüğüne etkisi incelenmiştir. XRD analizi sonucuna göre, ortamda PVA olmadığında gümüş nanoparçacıklarının oluşmadığı belirtilmiştir. Söz konusu çalışma kapsamında gümüş okzalit ile PVA'nın kütlece 1:1 oranında ve 1:5 oranında karıştırılmasıyla elde edilen nanoparçacıkların boyutları TEM sonuçlarına göre sırasıyla 7-10 nm ve 2-4 nm aralığında olduğu ifade edilmiştir. Çalışmanın sonucunda, PVA miktarının artışına paralel olarak gümüş parçacıkların boyutunun da azaldığı raporlanmıştır [60].

Lopes ve ark. (2014), sonokimyasal yöntem ile altıgen biçimli CdS nano küreleri sentezlemişlerdir. Belirtilen bu çalışmada, sülfürün parçacık boyutuna etkisi irdelenmiştir. Nano boyutlu CdS parçacıklarının; etilen glikol içerisinde çözündüğü, CdCl₂ ve Na₂S₂O₃'ün reaksiyona girmesiyle elde edildikleri belirtilmiştir. Söz konusu araştırma kapsamında, reaksiyonda yüzey aktif madde olarak setil-trimetil amonyum bromit (CTAB) kullanılmıştır. Başlangıç çözeltisi içindeki kadmiyum ve sülfürün molar oranları sırasıyla 1:2, 1:4, 1:6 ve 1:8 olarak hazırlanmış ve numuneler sırasıyla S2, S4, S6 ve S8 olarak isimlendirilmiştir. XRD analizleri neticesinde düşük sülfür miktarlarında piklerin CdS pikleri ile daha fazla uyduğu gözlemlenmiş ancak sülfür miktarı arttıkça Debye-Sherer eşitliğine göre nano kürelerin çaplarının da küçüldüğü (S2; 8.4 nm, S4;7.6 nm, S6; 5.3 nm, S8; 5.2 nm) belirtilmiştir [61].

Bir başka çalışmada ise, Kandpal ve ark. (2013), demir oksitin nano yapıdaki kristallerini birlikte çöktürme yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Yapılan XRD analiz sonuçlarından elde edilen demir oksit parçalarının saf ve spinel yapıda Fe₂O₃ olduğu belirtilmiştir. Sentezlenen nanoparçacıklar XRD, TEM, FTIR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen demir oksit nanoparçacıkların hücre kalınlığı XRD analiz sonuçlarına göre 5.65 – 8.16 nm aralığında iken; TEM analizlerine göre parçacık boyutunun 20-22 nm aralığında olduğu ifade edilmiştir. TEM ve XRD analiz sonuçları kıyaslandığında, TEM analizleri esnasında parçacıkların topaklandığı belirtilmiştir [62].

Gunagnian ve ark. (2013), elektroliz yöntemini kullanarak oldukça saf yapıda nano gümüş soler elde etmişlerdir. Yaptıkları deneyde; elektroliz çözelti olarak de-iyonize su, elektrot olarak iki adet saf gümüş pul ve dengeleyici olarak polivinil piroleden (PVP) kullanmışlardır. Bu çalışma kapsamında, PVP miktarının ve elektroliz süresinin gümüş nanoparçacıkları üzerine etkisini irdelenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde elektroliz süresi arttıkça gümüş miktarının arttığı ifade edilmiştir. TEM analizinde, ağırlıkça %2.5 - 5 - 7.5 PVP'nin kullanıldığında elde edilen parçacıklar analiz edildiğinde; parçacık büyüklüğünün 15 nm'den 2 nm'ya azaldığı belirtilmiş ve PVP miktarı arttıkça parçacık büyüklüğünün azaldığı raporlanmıştır. Bu çalışma neticesinde sentezlenen parçacıklar için optimum koşulun; PVP miktarının ağırlıkça %7.5 ve elektroliz süresinin 150 dakika olduğu ve bu koşullar altında sentezlenen gümüş parçacıklarının büyüklüğünün 1-3 nm ve gümüş miktarının da 130 µg/g olduğu belirtilmiştir [63].

Murthy ve ark. (2010), deneysel formülü $AgFeO_2$ olan nano boyutta gümüş ferrit bileşimini birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmesine yönelik olarak yaptıkları çalışmada sentezlemiş oldukları toz malzemenin; ince plaka şeklinde, şeffaf ve kırmızı renkte olduğunu belirtmişlerdir. Sentezlenen nano boyuttaki malzeme XRD, SEM ve VSM (Vibrating sample magnetometer) yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Sentez yöntemi çerçevesinde elde edilen nano toz yapılar; 400 - 700 - 900 °C'de tavlansmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre elde edilen malzeme kristal yapısı eşkenar şeklinde olduğu ve parçacık boyutunun da 4 - 36.5 nm aralığında dağılım gösterdiği belirtilmiştir. Ayrıca, XRD analizlerine göre tavlama derecesi arttıkça parçacık boyutunun da arttığı ifade edilmiştir. Sentezlenen parçacıkların nano ölçekte olduğu ve XRD sonuçlarıyla uyduğu ifade edilmiştir. VSM analiz sonuçlarına göre tavlama derecesi arttıkça yani parçacık büyüklüğü arttıkça parçacığın manyetik davranışının paramanyetikten ferromanyetiğe dönüştüğü gözlemlenmiştir [64].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. KULLANILAN KİMYASALLAR

Nano boyutlu kurşun oksit parçacıklarının üretilmesi amacıyla kullanılan çözeltilerin hazırlanması sırasında, kurşun (II) asetat trihidrat (Sigma-Aldrich, %99.5-102, molekül formülü: $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3H_2O$, molekül kütlesi [MW]: 379.33, CAS: 6080-56-4) ve sodyum hidroksit (Sigma-Aldrich, %98-100.5, molekül formülü: NaOH, molekül kütlesi [MW]: 40, CAS:1310-73-2) kullanılmıştır. Zetasizer partikül dağılımı analiz cihazı ve TEM analizi esnasında, sentezlenen kurşun oksiti çözelti haline getirebilmek amacıyla asetik asit (Sigma-Aldrich, 99.8-100.5, molekül formülü: CH_3COOH , molekül kütlesi [MW]: 60.05, CAS: 64-19-7) kullanılmıştır. Belirtilen kimyasallar için herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

4.2. KULLANILAN CİHAZLAR

Sentezlenen maddenin analizi esnasında,

- Zeiss marka, Supra 55 model, FE-SEM cihazı,
- Perkin Elmer marka, FTIR FT-IR/FIR/NIR/ATR Spektrometre cihazı,
- Malvern marka, Zetasizer Nano ZS model, partikül dağılımı analiz cihazı,
- Jeol marka, Jem 1011 model, TEM cihazı,
- Bandelin marka, Sonorex model, ultrasonik su banyosu,
- Labconco marka, Freezone model, liyofilizatör,
- Rigaku marka, Smartlab model, X-ışını Kırınım (XRD) cihazı kullanılmıştır.

4.3. SENTEZ YÖNTEMLERİ

Bu çalışmada kurşun oksit (PbO) nano parçacıkları birlikte çöktürme (co-precipitation) metoduyla üretilmişlerdir. Bunun için öncelikle 1 molar $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ (kurşun (II) asetat)'ın sulu çözeltisinin 60 mililitresi saf su kullanılarak hazırlanmış ve 90 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen çözelti, beher kabı içerisinde bulunan 19 molar NaOH'un 50 mililitre sulu çözeltisi içerisine eklenmiş ve yavaşça karıştırılmıştır. Kurşun (II) asetat eklendikçe; çözeltinin rengi başlangıçta

bulanık bir hâl almış daha sonra ise şeftali rengine döndüğü görülmüştür. En sonundaysa koyu kırmızı rengine döndüğü gözlemlenmiştir. Çözelti bu rengi alınca karıştırmaya son verilmiş ve çökelti oluşana kadar beklenilmiştir. Çökmeyen kısım filtre ile süzümüştür. Çöken kısım ise saf su ile birçok kez yıkandıktan sonra kurutma fırınında 90 °C'de kurutulmaya bırakılmıştır [52,56]. Bu sentez yöntemi, çalışma kapsamında "Metot 1" olarak adlandırılmıştır.

Çalışmadaki yapılan diğer bir kurşun oksit elde etme yöntemi ise Metot 1'in modifiye edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, kurutma işleminin fırın yerine liyofilizatör kullanılarak yapılması ve reaksiyonun manyetik karıştırıcı ortamında tamamlanmasının ardından, elde edilen ürünün belirlenen süre boyunca ses dalgalarına maruz bırakılmasıdır. [52,56]. Bu sentez yöntemi, çalışmada "Metot 2" olarak adlandırılmıştır.

Çalışmada çerçevesinde gerçekleştirilen son sentez yönteminde ise reaksiyon, ultrasonik su banyosu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi, Metot 2'de olduğu gibi liyofilizatör vasıtasıyla yapılmıştır [52,56]. Bu sentez yöntemi, çalışmada "Metot 3" olarak adlandırılmıştır.

Nano boyutta kurşun oksit sentezinde uygulanan metotlar, Çizelge 4.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.1. Nano boyutta kurşun oksit sentezinde kullanılan metotlarının uygulama aşamaları

Metot No	Uygulanan İşlemler
Metot 1	Kimyasal Sentez (Manyetik karıştırıcı) + Yıkama + Filtrasyon + Fırında Kurutma (90 °C)
Metot 2	Kimyasal Sentez (Manyetik karıştırıcı) + 5 dk Sonikasyon + Yıkama + Filtrasyon + Liyofilizatörde Kurutma
Metot 3	Kimyasal Sentez (Sonikatör) + Yıkama + Filtrasyon + Liyofilizatörde Kuruma

4.4. YAPILAN ANALİZLER

4.4.1 SEM Analizi

SEM görüntüleri, yüzey görüntüleme için; 10 kV yoğunlukta 6.5-6.8 mm genişlikte ve 1000-100,000 kat büyütme ile alınmıştır. SEM analizinden önce numuneler platin ile kaplanarak hazırlanmıştır.

4.4.2. FTIR Analizi

Moleküler bağ karakterizasyonu için "PerkinElmer FTIR FT-IR/FIR/NIR/ATR Spectrometer Frontier" cihazı kullanılmış ve FTIR analizinde 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasında yüzde geçirgenlik değerlerine bakılmıştır. Numunelere herhangi bir hazırlık işlemi uygulanmamıştır.

4.4.3. Zetasizer Partikül Dağılımı Analizi

PbO parçacıklarının hidrodinamik parçacık çapını ve uzunluğunu belirlemek amacıyla "Malvern marka Zetasizer Nano ZS" cihazı kullanılmıştır. Çalışma kapsamında sentezlenen kurşun oksit parçacıklarını çözelti haline getirebilmek amacıyla çözücü olarak asetik asit kullanılmıştır. Zetasizer metodunda ışık saçılım tekniği kullanılarak maddenin; zeta potansiyeli, boyutu ve molekül ağırlığı bulunabilir. Dinamik ışık saçılımı metodu, seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanır. Saçılan ışığın şiddetindeki değişim, parçacığın hareketine ve buna bağlı olarak da parçacığın boyutuna, ortamın viskozitesine ve sıcaklığa bağlıdır [65].

4.4.4. XRD Analizi

Sentezlenen parçacıkların kristal yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek amacıyla "Rigaku marka Smartlab X-ışını kırınım (XRD)" cihazı kullanılmıştır. XRD analizi sonucu parçacık boyutunu hesaplamak için iki farklı yöntem kullanılmıştır. Bunlar; Williamson-Hall Metodu ve Debye-Scherrer Metodu'dur [56]. XRD analizinden elde edilen verileri kullanarak metoda uygun grafikler çizilir ve çizilen grafikler yardımıyla " $k\lambda/D$ " değeri bulunmaktadır. (k ; kristal yapısına bağlı olarak değişen sabit bir sayı – PbO analizinde 0,90 olarak alınmıştır.- λ ; dalga boyu ve D ; parçacık büyüklüğüdür.) Williamson Hall Metodunda kesişim; Debye-Scherrer yönteminde ise eğim " $k\lambda/D$ " değerini verir. Çıkan sonuç yardımıyla " D " değeri yani parçacık boyutu hesaplanabilmektedir [56].

4.4.5. TEM Analizi

Sentezlenen PbO parçacıklarının boyutunu belirleyebilmek amacı ile Jeol marka Jem 1011 model TEM (Transmission Electron Microscope) cihazı kullanılmıştır. Deneyde çözücü olarak asetik asit kullanılmıştır. TEM (Transmission

Electron Microscope), çok ince bir örnek içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır. Elektronların örnek ile etkileşimleri sonucu oluşan görüntü büyütülür ve floresans ekran, fotografik film katmanı ya da CCD kamera gibi bir sensör üzerine odaklanır [66].



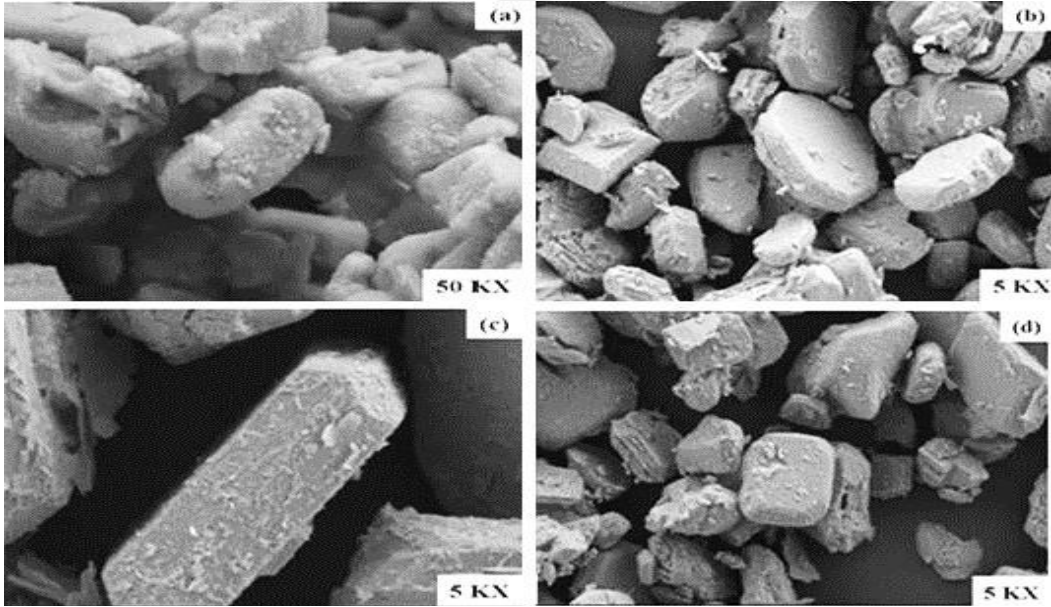
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. UYGULANACAK SENTEZ YÖNTEMİNİN BELİRLENMESİ

Nano boyutta PbO parçacıkları elde etmek amacıyla, Çizelge 4.1’de özetlenen üç sentez metodu sırasıyla uygulanmış ve elde edilen PbO parçacıkları karakterize edilmiştir.

5.1.1. SEM Analizi

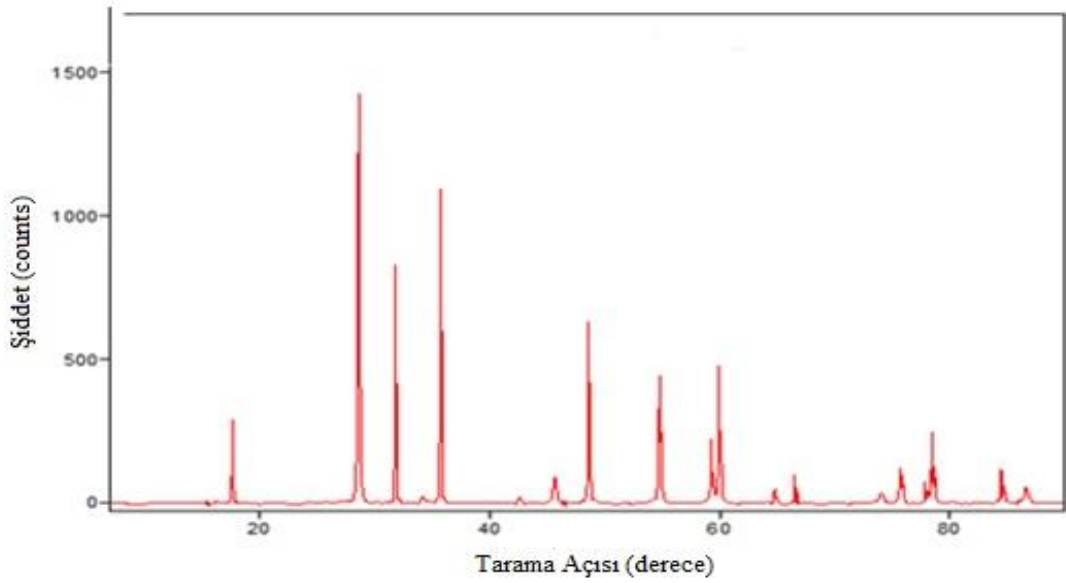
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak, üç yöntem ile sentezlenen PbO parçacıklarının yüzey görüntüleri Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Yüzey taramalarından, farklı yöntemler ile sentezlenen PbO parçacıklarının, yüzey morfolojilerinin birbirlerine benzer yapıda oldukları anlaşılmaktadır. Üç yöntemle de elde edilen PbO parçacıklarının katmansal bir yapı gösterdiği Şekil 5.1’den tespit edilmiştir. Söz konusu SEM görüntüleri, literatürde verilen görüntülerle benzerlik göstermektedir [52,56].



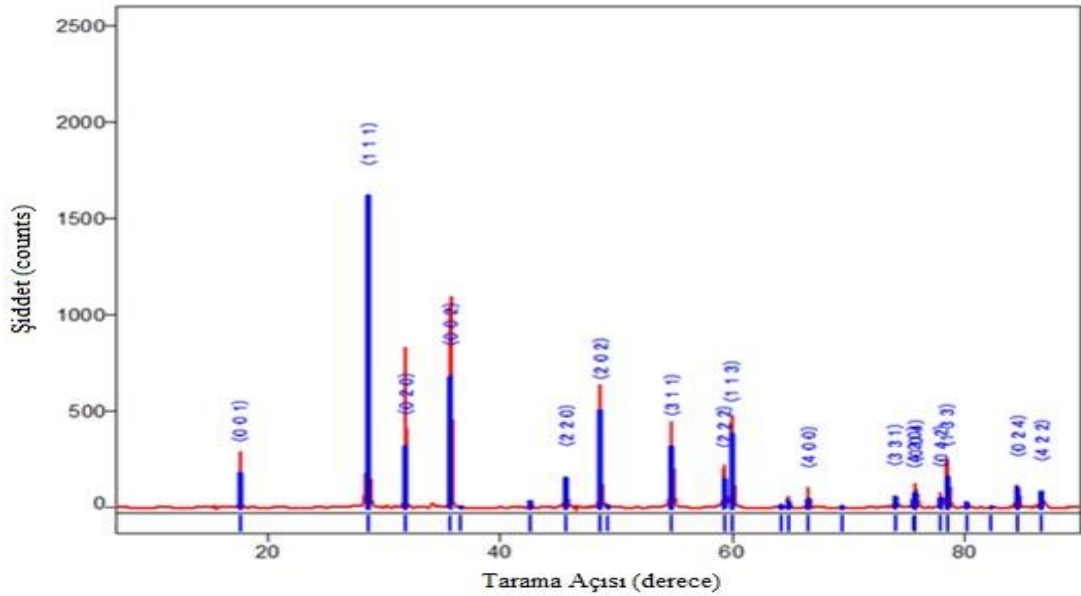
Şekil 5.1. a-b) Metot 1’in sırasıyla 50 K ve 5 K büyütme ile çekilen görüntüsü c) Metot 2’nin 5 K büyütme ile çekilen görüntüsü d) Metot 3’ün 5 K büyütme ile çekilen görüntüsü

5.1.2. XRD Analizi

Şekil 5.2’de saf α -PbO’nun XRD’deki kristal yapısı gösterilmektedir. Şekil 5.3’te ise; Metot 1 ile elde edilen PbO parçacıklarının, saf α -PbO’nun kristal yapısı ile karşılaştırılması verilmiştir. Sonuç itibariyle; Metot 1 ile sentezlenen PbO parçacıklarının saf α -PbO’nun kristal yapısıyla büyük oranda benzerlik gösterdiği ve sentezlenen maddenin de α -PbO olduğu anlaşılmıştır.

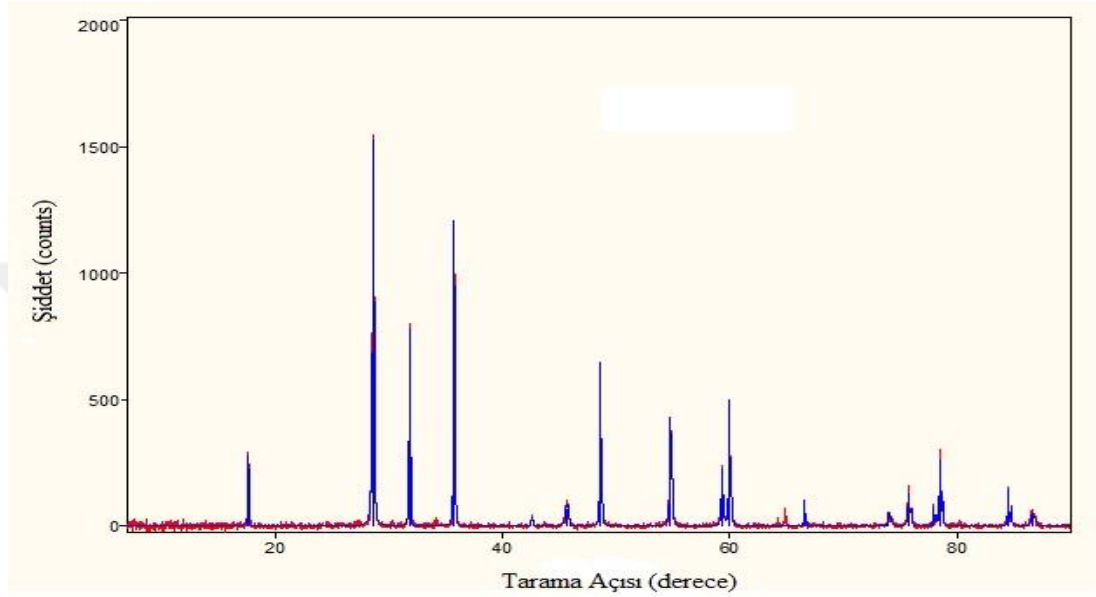


Şekil 5.2. Saf α -PbO’nun XRD örneklerindeki kristal yapısı

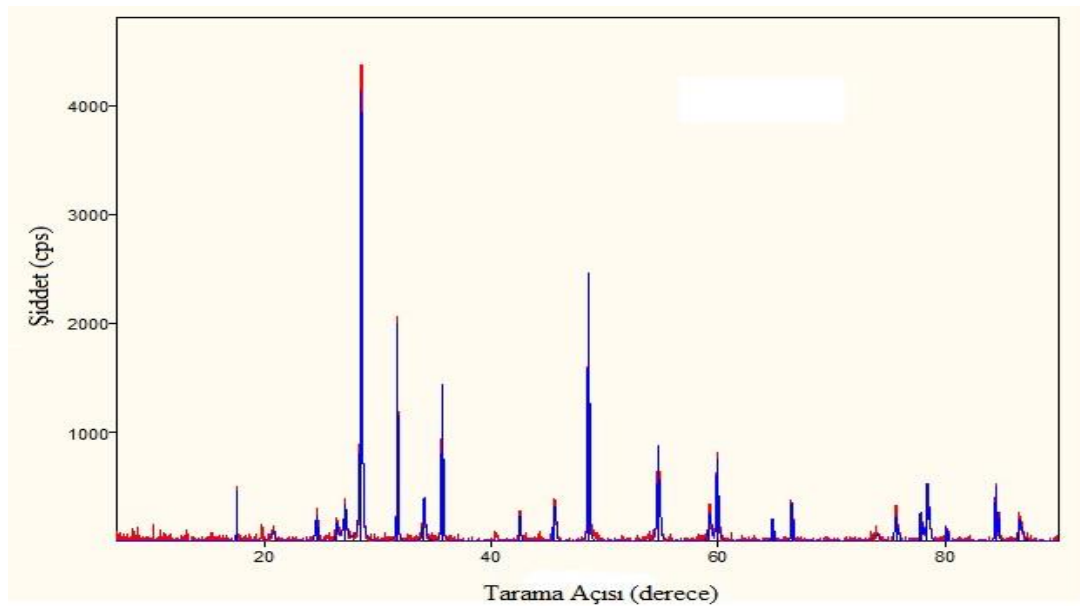


Şekil 5.3. Metot 1 ile elde edilen PbO parçacıklarının saf α -PbO'nun kristal yapısıyla karşılaştırılması

Metot 2 ve Metot 3 ile elde edilen PbO parçacıklarının XRD ile elde edilen kristal yapı analizi Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de gösterilmektedir. Her iki şekilde de gösterildiği üzere; Metot 2 ve Metot 3 ile sentezlenen PbO parçacıkları, Şekil 5.2’de verilen saf α -PbO yapısıyla büyük oranda benzerlik gösterdiği ve sonuç olarak her üç yöntemle de elde edilen ürünün α -PbO yapısında olduğu belirlenmiştir.

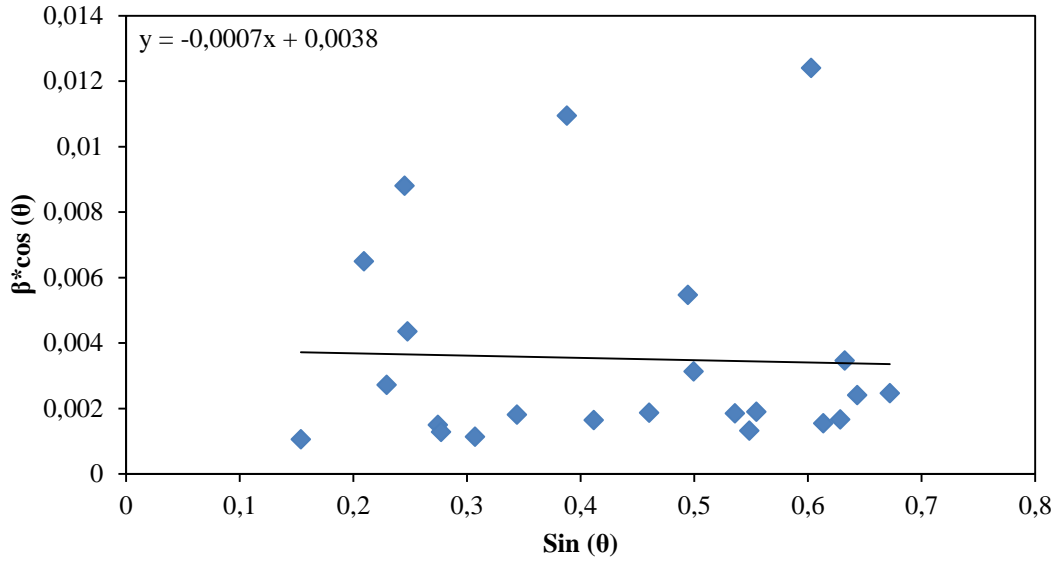


Şekil 5.4. Metot 2 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla saf α -PbO'nun kristal yapısının karşılaştırılması

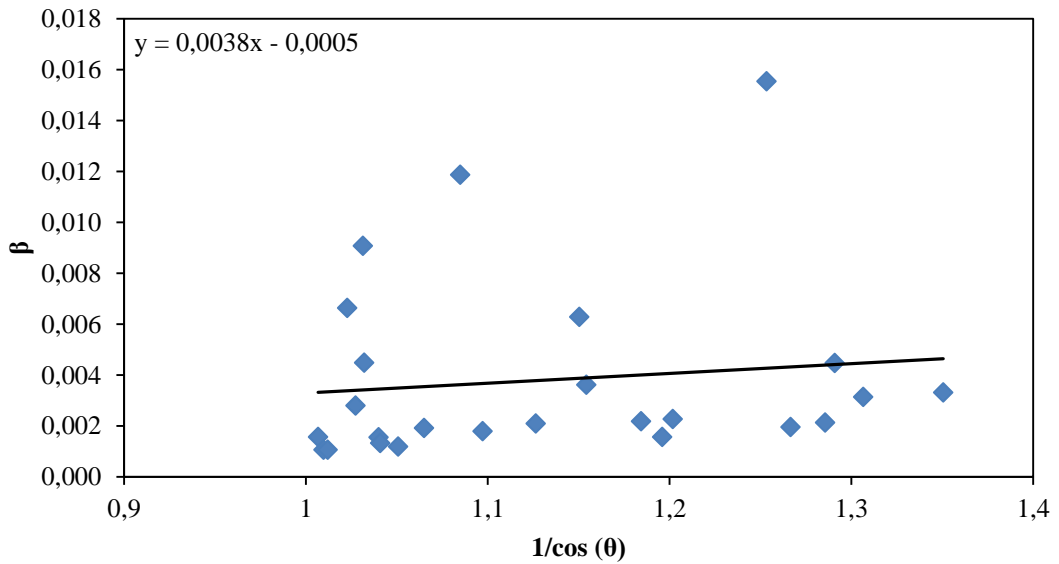


Şekil 5.5. Metot 3 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla saf α -PbO'nun kristal yapısının karşılaştırılması

XRD analiz sonuçlarından yararlanılarak Williamson-Hall ve Debye-Scherer yöntemleri ile parçacık boyutları hesaplanmıştır. XRD analizlerinden elde edilen veriler yardımıyla Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 çizilmiş ve söz konusu grafiklerden, Metot 1'in parçacık boyutu; Williamson-Hall ve Debye-Scherer metoduna göre 36.47 nm olarak hesaplanmıştır.

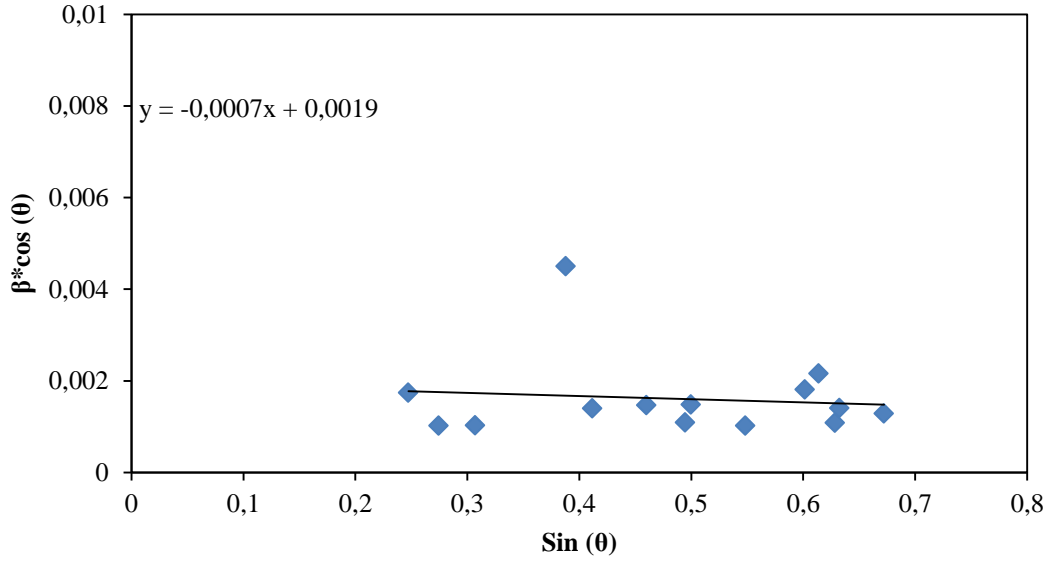


Şekil 5.6. Metot 1'in XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği

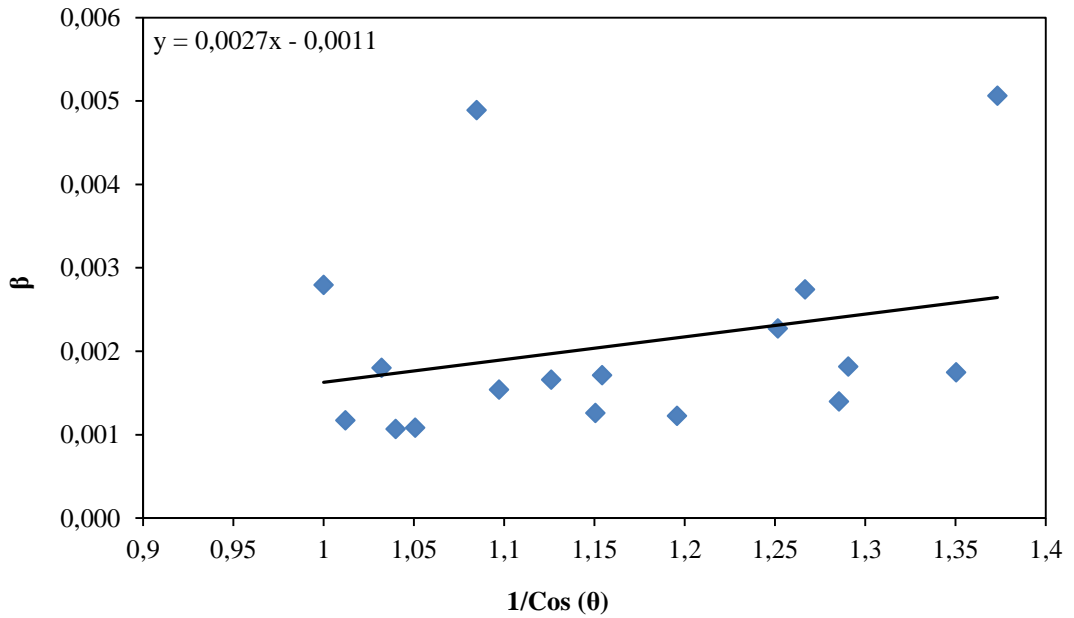


Şekil 5.7. Metot 1'in XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherer yöntemi ile elde edilen grafiği

XRD analizlerinden elde edilen veriler yardımıyla Şekil 5.8 ve Şekil 5.9 çizilmiştir. Çizilen grafiklerden, 2 nolu metot ile üretilen numunelerin parçacık boyutu; Williamson-Hall metoduna göre 72.94 nm; Debye-Scherer metoduna göre ise 51.33 nm olarak hesaplanmıştır.

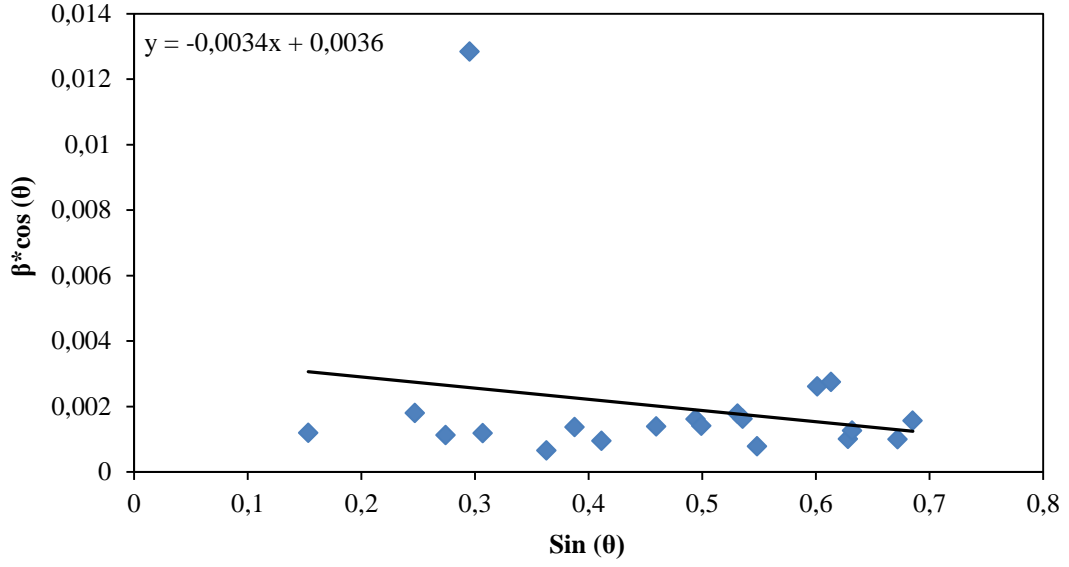


Şekil 5.8. Metot 2'nin XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği

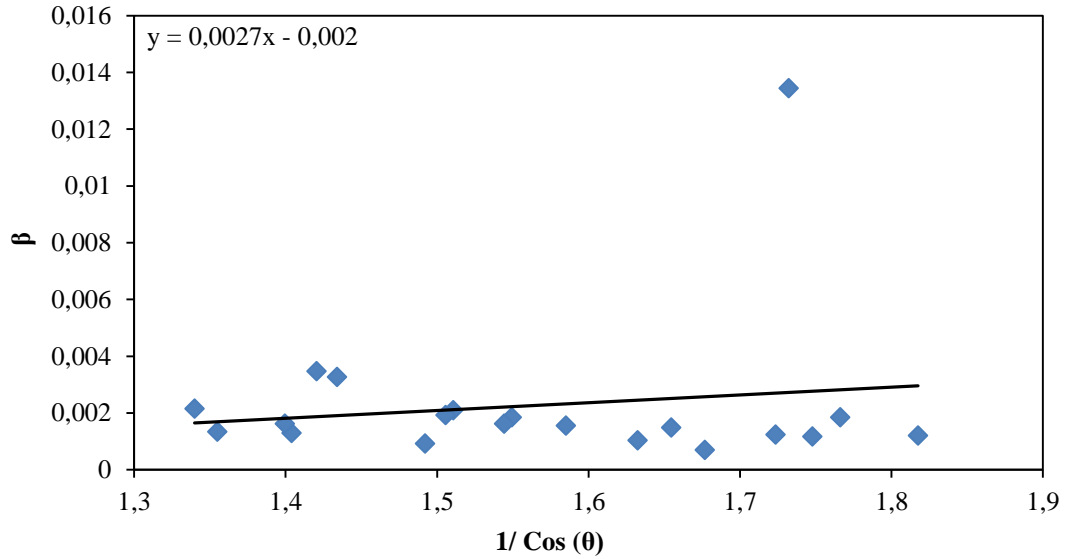


Şekil 5.9. Metot 2'nin XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherer yöntemi ile elde edilen grafiği

XRD analizlerinden elde edilen veriler yardımıyla, Williamson-Hall ve Debye Scherer yöntemlerine göre sırasıyla Şekil 5.10 ve Şekil 5.11 çizilmiştir. Şekil 5.10'dan bulunan kesişim değeri ve Şekil 5.11'den bulunan eğim değeri yardımıyla 3 nolu metot ile üretilen numunenin parçacık boyutu; Williamson-Hall metoduna göre 38.5 nm; Debye-Scherer metoduna göre ise 51.33 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.10. Metot 3'ün XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği

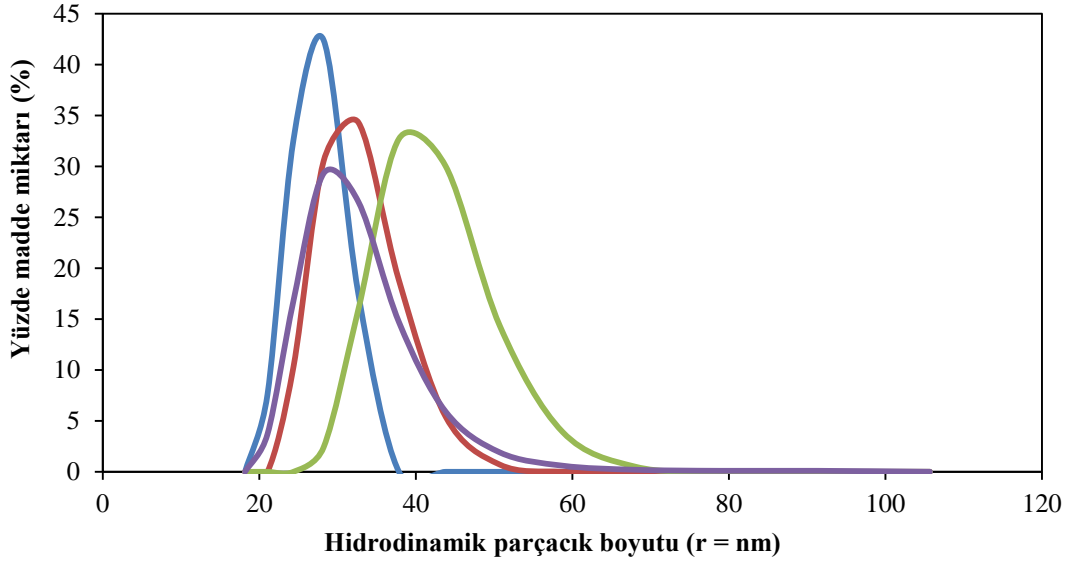


Şekil 5.11. Metot 3'ün XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherer yöntemi ile elde edilen grafiği

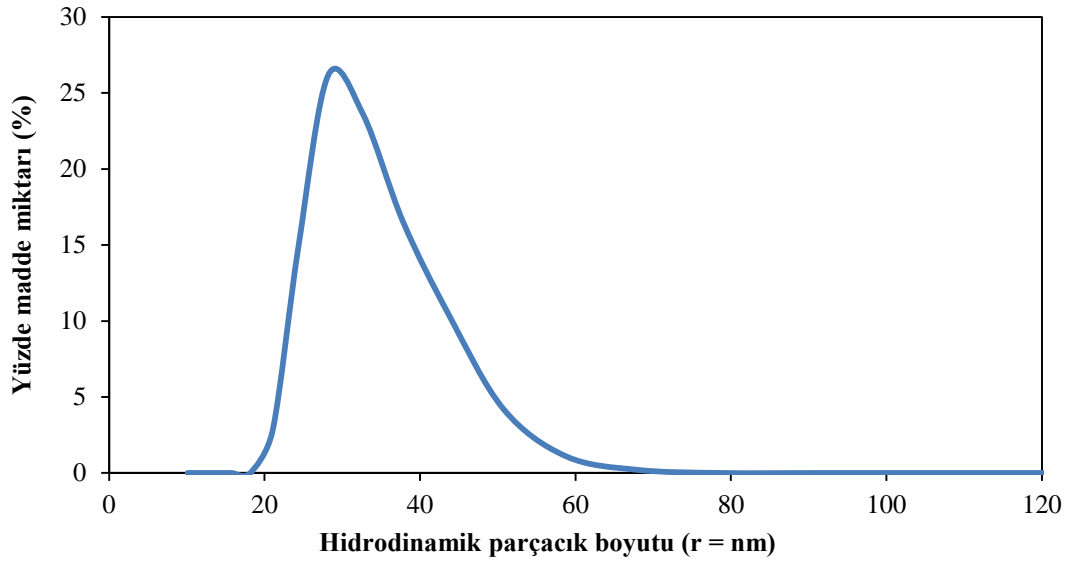
XRD sonuçları çerçevesinde hesaplanan parçacık boyutlarının, 100 nm'den küçük olduğu ve her üç metotla da sentezlenen α -PbO'nun nano boyutta olduğu anlaşılmıştır.

5.1.3. Zetasizer Partikül Dağılım Analizi

Şekil 5.12'de, 1 nolu metot ile elde edilen α -PbO parçacıklarının, Zetasizer'da yapılan hidrodinamik parçacık boyutu ölçüm testlerinin sonuçları gösterilmiştir. Ortalaması alınan dört testin sonucu grafiksel olarak Şekil 5.13'de gösterilmiş ve ortalama hidrodinamik parçacık boyutunun 32.99 nm olduğu belirlenmiştir. Zetasizer ile bulunan ortalama parçacık boyutu Williamson-Hall ve Debye-Scherrer metodu yardımıyla bulunan parçacık boyutları (36.47 nm; 36.47 nm) ile çok yakın olduğu ve sonuçların birbirini desteklediği anlaşılmaktadır.

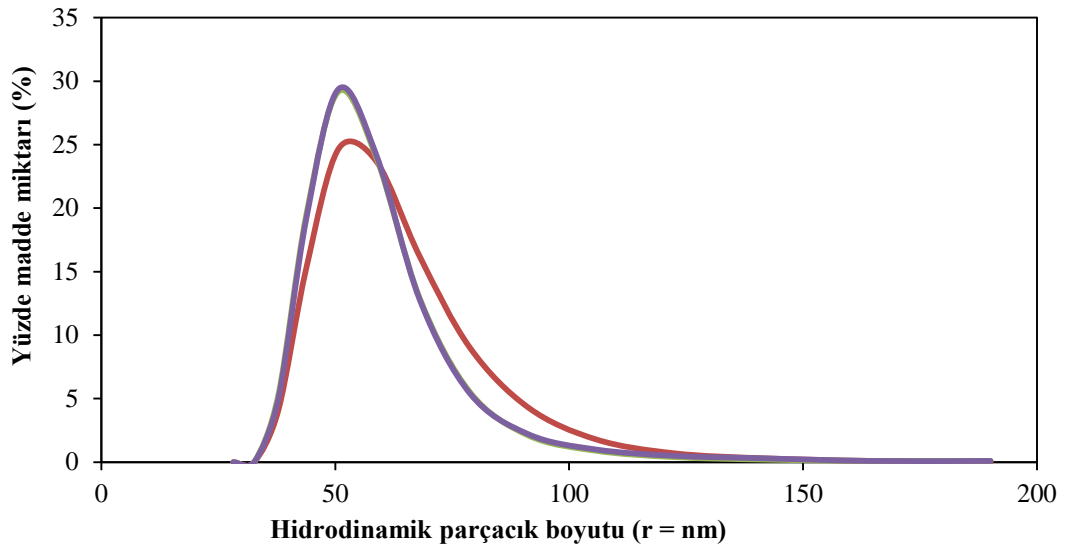


Şekil 5.12. Metot 1 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer'da yapılan parçacık boyutu dağılımı

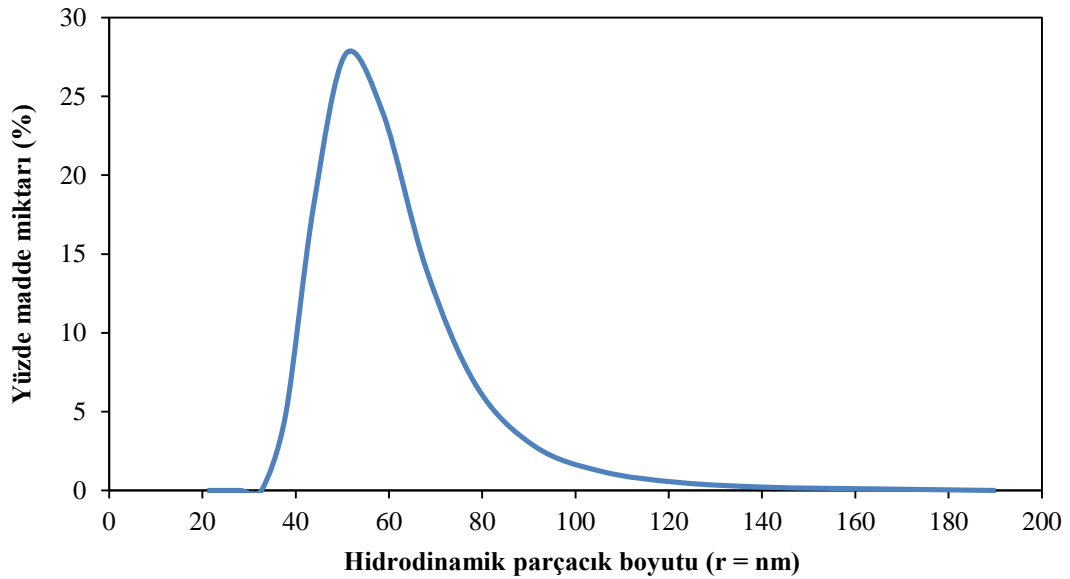


Şekil 5.13. Metot 1 ile Zetasizer'da yapılan dört denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı

Şekil 5.14'te, 2 nolu metot ile elde edilen α -PbO parçacıklarının Zetasizer'da yapılan hidrokinamik parçacık boyutu ölçüm denemelerinin sonuçları gösterilmiştir. Ortalaması alınan iki denemenin sonucu grafiksel olarak Şekil 5.15'te gösterilmiş ve ortalama hidrokinamik parçacık boyutunun 57.42 nm olduğu belirlenmiştir. Zetasizer ile bulunan ortalama hidrokinamik parçacık boyutunun, Williamson-Hall ve Debye-Scherer metodu ile bulunan parçacık boyutları (77 nm; 51.29 nm) ile uyumlu olduğu ve sonuçların birbirini desteklediği anlaşılmaktadır.



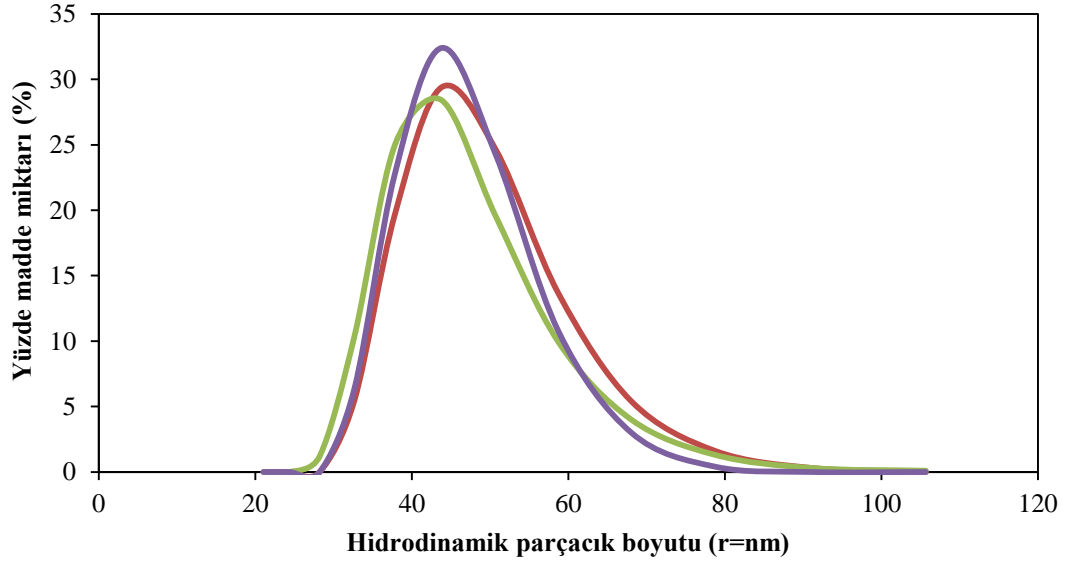
Şekil 5.14. Metot 2 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer'da yapılan parçacık boyutu dağılımı



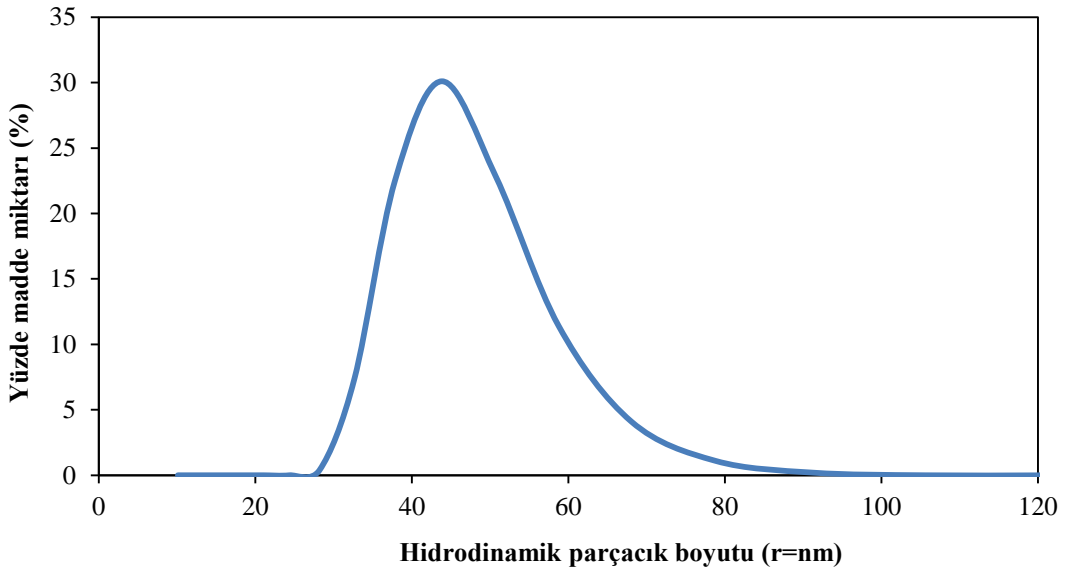
Şekil 5.15. Metot 2 ile Zetasizer'da yapılan iki denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı

Şekil 5.16'da, 3 nolu metot ile elde edilen α -PbO parçacıklarının Zetasizer'da yapılan hidrodinamik parçacık boyutu ölçüm denemelerinin sonuçları, Şekil 5.17'de ise ortalaması alınan üç denemenin sonucu grafiksel olarak gösterilmektedir. Bunun sonucunda ortalama hidrodinamik parçacık boyutunun 46.34 nm olduğu belirlenmiştir. Zetasizer ile bulunan ortalama hidrodinamik parçacık boyutunun,

Williamson-Hall ve Debye-Scherer metodu ile bulunan parçacık boyutları (35.8 nm; 51.33 nm) ile yakın olduğu ve sonuçların birbirini desteklediği görülmektedir.



Şekil 5.16. Metot 3 ile elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer'da yapılan hidrodinamik parçacık boyutu dağılımı



Şekil 5.17. Metot 3 ile Zetasizer'da yapılan üç denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı

Sonuç olarak; her üç metot ile elde edilen kurşun oksitin, α -PbO yapısında olduğu, XRD kristal yapı analiz sonuçları ile anlaşılmıştır. Çizelge 5.1'de söz konusu üç yöntem ile sentezlenen PbO parçacıklarının XRD ve Zetasizer'da bulunan

parçacık boyut sonuçları gösterilmektedir. Gerek "Williamson-Hall ve Debye-Scherer Metotları" ile hesaplanan gerekse Zetasizer'da bulunan parçacık boyut sonuçlarından, her üç metotla da sentezlenen α -PbO'nun nano boyutta olduğu tespit edilmiştir. Üç yöntem ile sentezlenen α -PbO parçacıklarının boyutları kıyaslandığında, Çizelge 5.1'den en küçük parçacık boyutuna Metot 1 ile ulaşıldığı ve optimum sentez yönteminin 1 nolu metot olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 5.1. PbO sentez metotlarının XRD ve Zetasizer'da yapılan parçacık boyutu ölçüm sonuçları

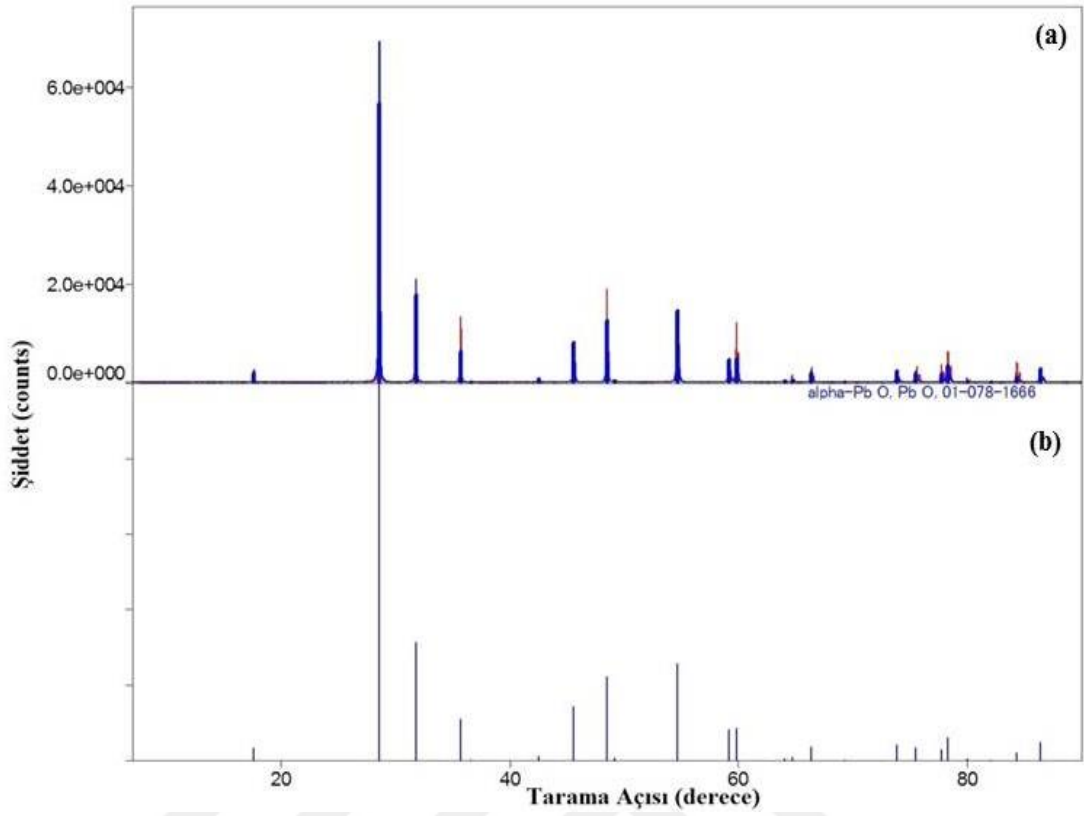
Metod No	XRD (nm)		Zetasizer (nm)
	Williamson-Hall Metodu	Debye-Scherer Metodu	
Metot 1	36.47	36.47	32.99
Metot 2	72.94	51.33	57.42
Metot 3	38.5	51.33	46.34

5.2. OPTİMUM SENTEZ YÖNTEMİNİN YİNELENEBİLİRLİĞİ

Optimum sentez yöntemi olarak belirlenen 1 nolu metot kullanılarak metodun yinelenabilirliği irdelenmiş ve sentezlenen α -PbO parçacıkları yapılan analizlere ilave olarak "TEM ve FTIR" yöntemleri ile karakterize edilmiştir. XRD ve Zetasizer sonuçlarının yapılan ilk deney verileri ile uyumu kontrol edilmiştir. Ayrıca TEM analizi sonucunda bulunan parçacık boyutunun da XRD ve Zetasizer ile belirlenen parçacık boyutları ile uyumu sorgulanmıştır.

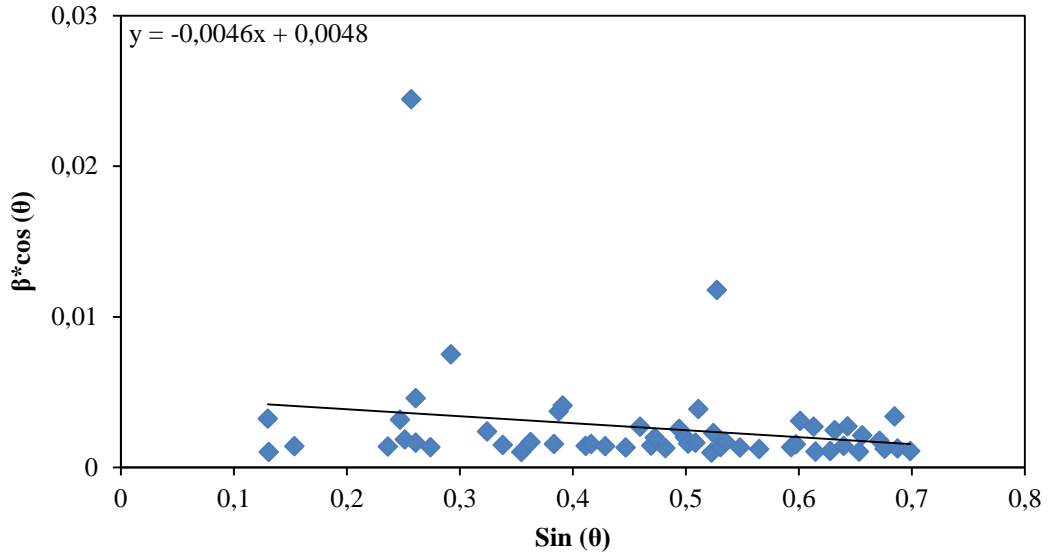
5.2.1. XRD Analizi

Şekil 5.18'de, 1 nolu metodun tekrarlanması ile sentezlenen PbO parçacığının saf α -PbO'nun kristal yapısı ile uyumu incelenmiştir. Görüldüğü üzere, 1 nolu metodun tekrarlanması ile elde edilen kurşun oksit, saf α -PbO'nun kristal yapısı ile uyumlu olduğu ve sentezlenen ürünün α -PbO olduğu teyit edilmiştir.

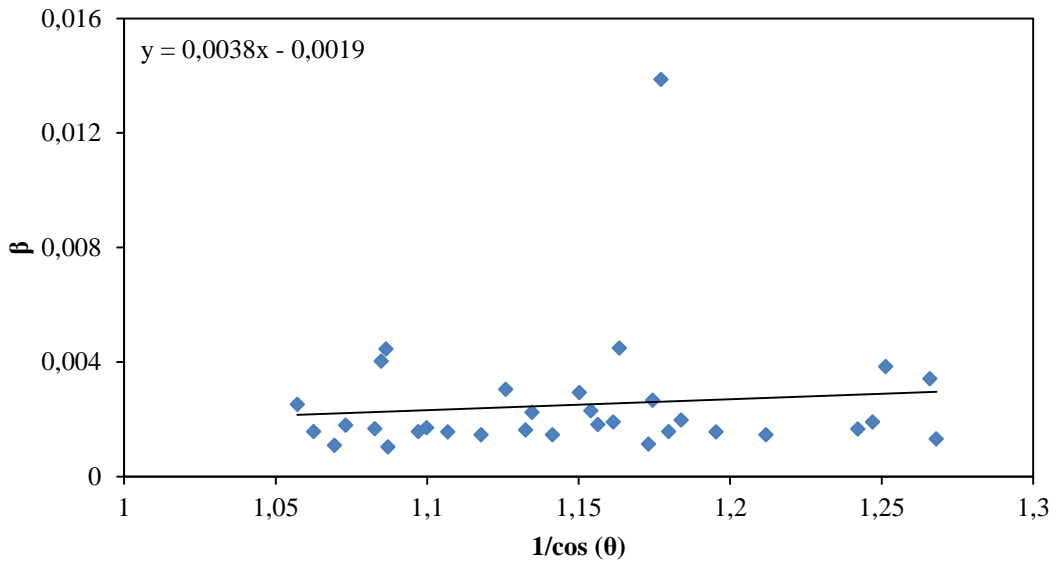


Şekil 5.18. (a) Saf yapıdaki α -PbO ile Metot 1 sonucu elde edilen α -PbO'nun kristal yapısının karşılaştırılması (b) α -PbO'nun saf haldeki kristal yapı pikleri

XRD analizlerinden elde edilen veriler yardımıyla Şekil 5.19 ve Şekil 5.20 çizilmiştir. Şekil 5.19'dan bulunan kesişim değeri ve Şekil 5.20'den bulunan eğim değeri yardımıyla parçacık boyutu hesaplanmış ve 1 nolu metodun tekrarlanması ile sentezlenen parçacıkların boyutu; Williamson-Hall metoduna göre 28.88 nm; Debye-Scherer metoduna göre ise 36,47 nm olarak bulunmuştur.



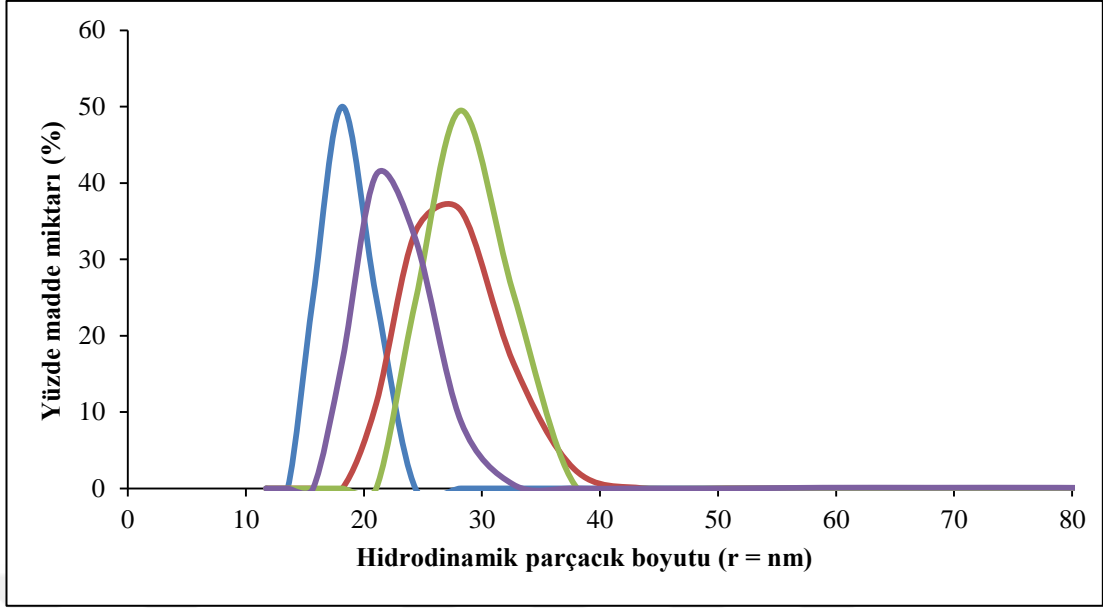
Şekil 5.19. Metot 1'in tekrarlanması ile elde edilen XRD verileri kullanılarak oluşturulan Williamson-Hall yöntemi ile elde edilen grafiği



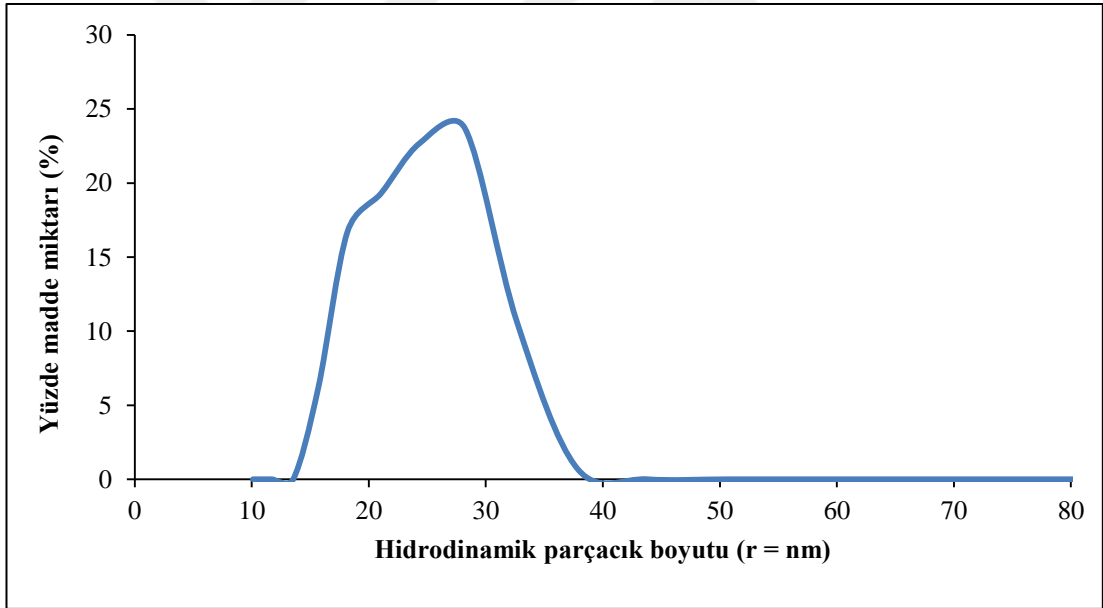
Şekil 5.20. Metot 1'in tekrarlanması ile elde edilen XRD verileri kullanılarak oluşturulan Debye-Scherrer yöntemi ile elde edilen grafiği

5.2.2. Zetasizer Partikül Dağılım Analizi

1 nolu metodun tekrarlanması ile elde edilen α -PbO parçacıklarının Zetasizer'da yapılan parçacık boyutu ölçüm denemelerinin sonuçları Şekil 5.21'de, ortalaması alınan dört denemenin sonucu ise Şekil 5.22'de grafiksel olarak gösterilmektedir. Bunun sonucunda ortalama hidrodinamik parçacık boyutu 24.01 nm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.21. Metot 1'in tekrarlanması sonucu elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer'da yapılan parçacık boyutu dağılımı

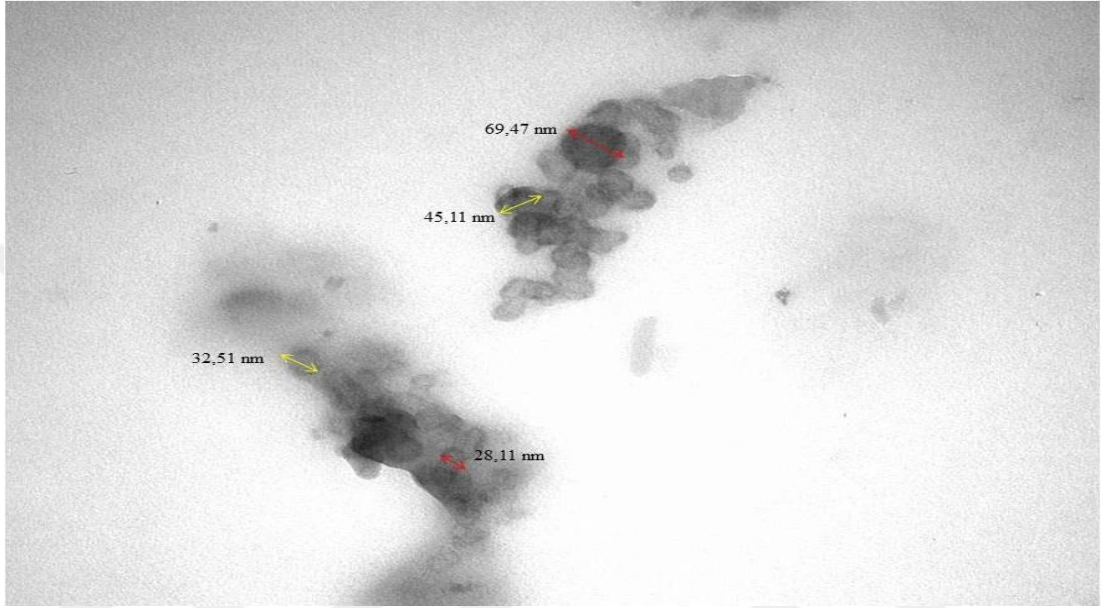


Şekil 5.22. Metot 1'in tekrarlanması sonucu elde edilen PbO parçacıklarıyla Zetasizer'da yapılan dört denemeden elde edilen ortalama parçacık boyutu dağılımı

Zetasizer ile bulunan ortalama hidrokinamik parçacık boyutu (24.01 nm), Williamson-Hall ve Debye-Scherer metodu ile hesaplanan parçacık boyutları ile (28.88 nm; 33 nm) yakın olduğu ve sonuçların birbirlerini desteklediği görülmektedir.

5.2.3. TEM Analizi

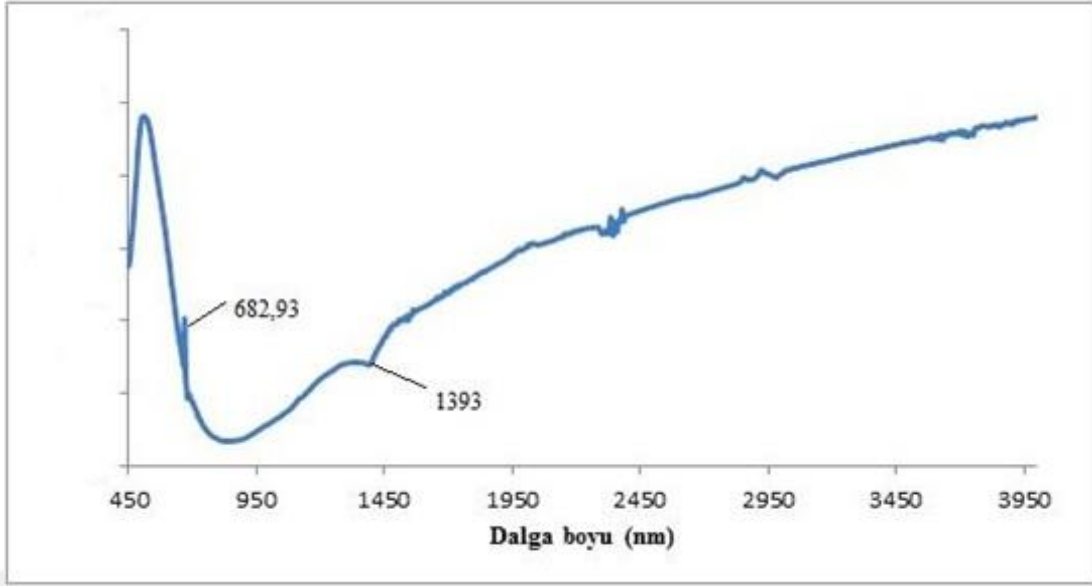
1 nolu metodun tekrarlanması ile sentezlenen α -PbO'nun TEM görüntüleri Şekil 5.23'te gösterilmiştir. TEM görüntülerinden, α -PbO'nun küresel formda olduğunu ve parçacık boyutunun 28.11 nm ile 69.74 nm arasında değişim gösterdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.23. Metot 1'in tekrarlanması ile sentezlenen nano yapıdaki α -PbO'nun TEM görüntüsü

5.2.4. FTIR Analizi

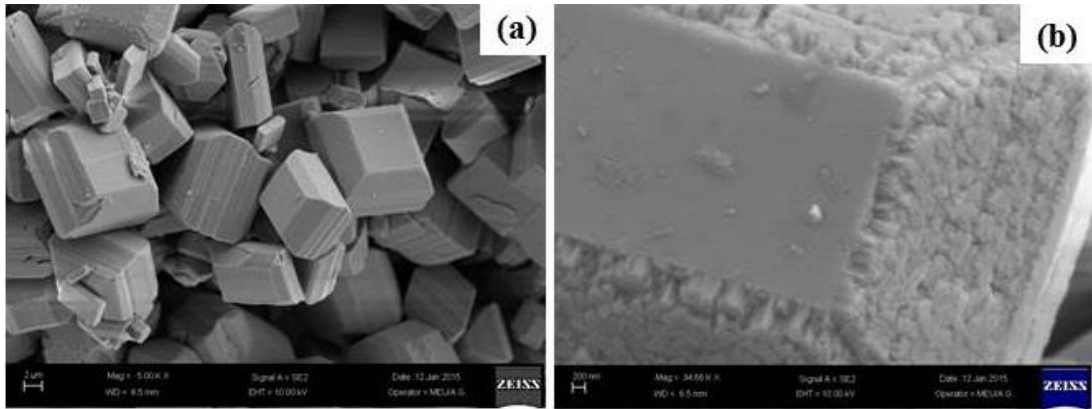
Şekil 5.24'te verilen α -PbO'nun FTIR spektrumunda 682.93 cm^{-1} ve 1393 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pikler, ortamda sırasıyla Pb ve Pb-O bandına ait titreşimlerin varlığını belirten piklerdir [67,68].



Şekil 5.24. Matot 1 ile üretilen α -PbO'nun FTIR spektrumu

5.2.5. SEM Analizi

Şekil 5.25'te 1 nolu metodun tekrar edilmesi ile sentezlenen α -PbO'nun SEM görüntüleri gösterilmektedir. Görüntüler, Şekil 5.1'de verilen α -PbO'nun yüzey görüntüleriyle uyumaktadır. Sentezlenen α -PbO parçacıklarının topaklaşmış bir halde olduğu Şekil 5.25'in (b) görüntüsünden anlaşılmaktadır. Topaklanmanın neticesinde SEM görüntüleriyle arzu edilen parçacık boyut analizi yapılamamıştır.



Şekil 5.25 α -PbO'nun SEM görüntüsü (a) 5 K büyütme ile çekilen görüntü (b) 34.66 K büyütme ile çekilen görüntü

Yapılan analizler neticesinde 1 nolu metodun nano boyutta α -PbO üretimi için kullanılabileceği - anlaşılmıştır. XRD analizi sonucu hesaplanan parçacık boyutu (Williamson-Hall yöntemine göre 28.88 nm; Debye Scherer yöntemine göre 33 nm) ile Zetasizer ile bulunan parçacık boyutunun (24.01 nm) birbirine yakın olduğu

görülmüştür. TEM görüntülerinden sentezlenen α -PbO'nun küresel formda olduğu ve 100 nm'nin altında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

5.3. β -PbO SENTEZİ

Reaksiyon esnasında ortam pH'nın, başlangıç kurşun derişiminin ve sıcaklığının değiştirilmesiyle PbO parçacıklarının kristal yapısının değiştiği ve elde edilen ürünün β -PbO formunda olduğu literatürde belirtilmiştir. Ayrıca α -PbO'nun oda sıcaklığında bir süre sonra β -PbO formuna dönüştüğü bilinmektedir [52].

Çizelge 5.2. α -PbO ve β -PbO sentezleri esnasında reaktiflerin derişimi

Derişim (mol/L)	α -PbO	β -PbO
[Pb-Ac]	1.2	0.8
[NaOH]	19	10
[NaOH]/[Pb - Ac]	15.83	12.50

Çizelge 5.2'de α -PbO ve β -PbO'in sentezleri esnasında kullanılan reaktiflerin derişimleri gösterilmiştir. Yüksek NaOH derişimlerinde hızlı gerçekleşen indirgeme reaksiyonu, Şekil 5.1 ve Şekil 5.25'de görüldüğü gibi, başlangıçta oluşan küçük parçacıklar hızla çikolata parçacığı şeklinde mikron boyutlu topaklanmalar oluşturmuştur. Asetik asit varlığında, topaklanmış parçacıklar arası bağlar bozunup XRD ve TEM'de analiz edildiğinde, parçacık boyutu 100 nm'nin altında bulunmuştur. Fakat NaOH derişiminin azaltılması (yani [NaOH] / [Pb-Ac] oranının 12.5'a düşürülmesi) şeffaftan simli yeşile dönen daha yavaş bir reaksiyona sebebiyet vermiştir. Düşük indirgen derişiminde sebebi henüz bilinmeyen bir yolakla parçacıklar iki boyutlu (2D) yaprak görünümlü nano yapıların oluşumuna sebep olmuştur.

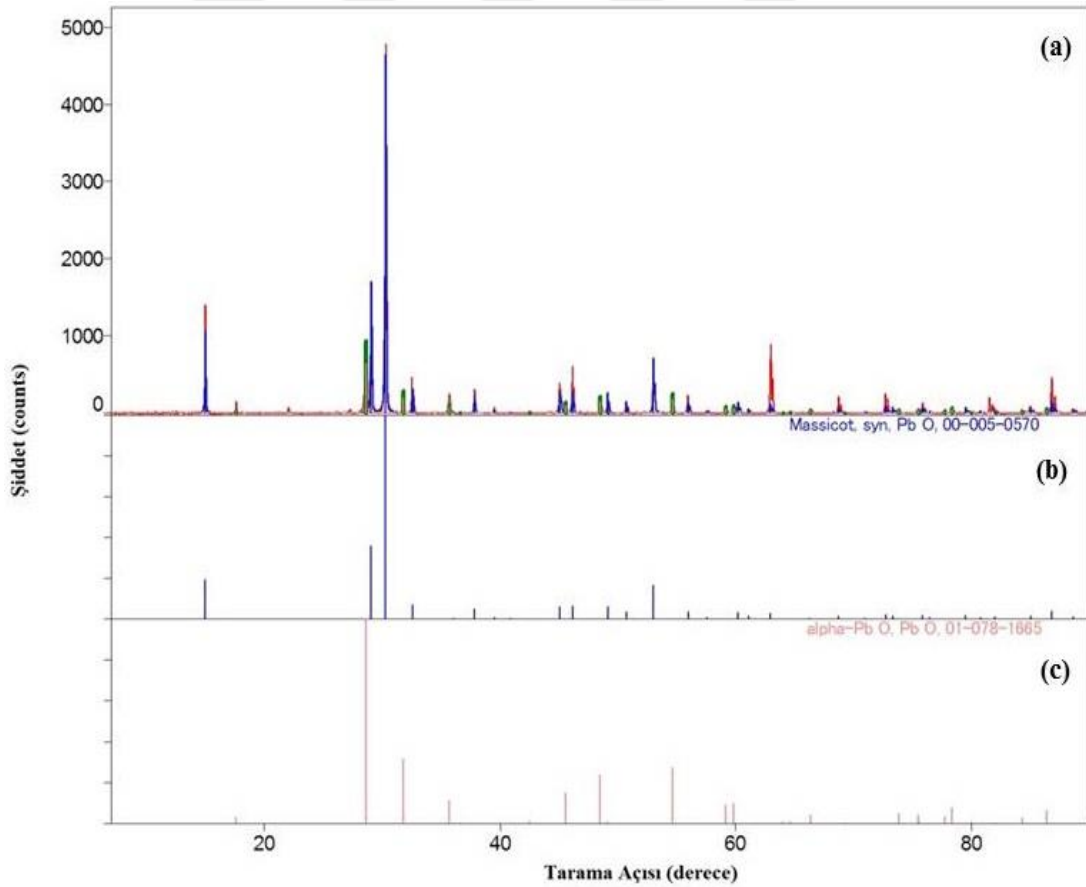
Literatür araştırmalarında, alkali derişiminin artmasının çekirdeklenmenin daha hızlı meydana gelmesine neden olacağı belirtilmiştir [69]. [NaOH] / [Pb-Ac] oranının 15.53 olduğu durumda şeffaftan kırmızıya dönen hızlı bir reaksiyon gerçekleşmiştir. Bu oran 12.5 düşürüldüğünde literatürde de belirtildiği üzere reaksiyon yavaş gerçekleşmiş ve topaklanmalar meydana gelmiştir. Yapılan analizler neticesinde de β -PbO'nun parçacık boyutunun α -PbO'ya kıyasla daha fazla olduğu

görülmüştür. Şekil 5.3 ve Şekil 5.26 kıyaslandığında alkali derişiminin azalmasıyla şiddet (intensity) miktarı artmıştır ve kristal yapı farklılık göstermiştir.

Başlangıç NaOH derişimi ve kurşun asetat derişimine bağılı olarak β -PbO sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda; NaOH derişimini 10 M, kurşun asetat derişimi 0.8 M ve sıcaklık 90 °C'de deney gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numuneler; SEM, TEM, FTIR ve XRD yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

5.3.1. XRD Analizi

Başlangıç pH'ını, sıcaklığı ve başlangıç kurşun asetat derişimini değıştirerek sentezlenen yeni kurşun oksit parçacıklarının kristal yapısı, saf β -PbO XRD kristal yapı analiz yöntemiyle kıyaslanmış ve sonuç Şekil 5.26'da gösterilmiştir. Elde edilen yeni ürünün büyük oranda β -PbO olduğı ve az miktarda da α -PbO içerdiği gerek Çizelge 5.2'den gerekse Şekil 5.26'dan tespit edilmiştir.



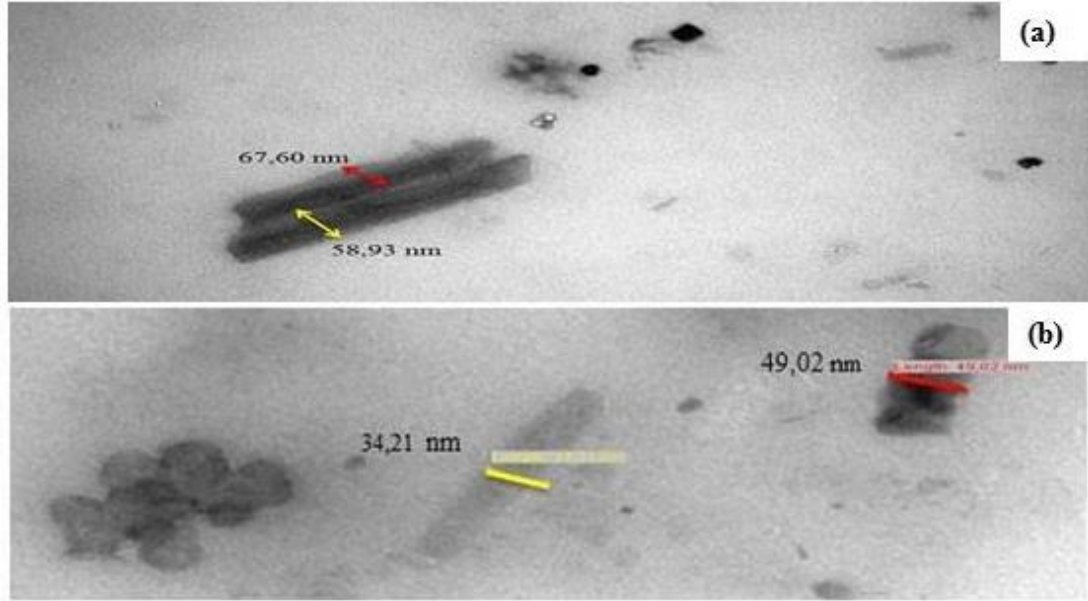
Şekil 5.26. (a) Saf yapıdaki β -PbO ile sentezlenen PbO parçacığının XRD'de kristal yapılarının karşılaştırılması (b) β -PbO'nun saf haldeki kristal yapı pikleri (c) α -PbO'nun saf haldeki kristal yapı pikler

Çizelge 5.3. XRD taramaları sonucu elde edilen piklerin Miller İndislerine göre karakterizasyonu

Sıra Numarası	2-theta (derece)	Faz Adı ve Miller İndisi	Sıra Numarası	2-theta (derece)	Faz Adı ve Miller İndisi
1	14.997	Beta, (0,0,1)	17	55.969	Beta, (3,1,1)
2	17.616	Alfa, (0,0,1)	18	59.17	Alfa, (2,2,2)
3	28.551	Alfa, (1,1,1)	19	59.839	Alfa, (1,1,3)
4	29.031	Beta, (1,1,1)	20	60.229	Beta, (2,2,2)
5	30.3007	Beta, (0,0,2)	21	63.007	Beta, (1,3,1)
6	31.787	Alfa, (0,2,0)	22	68.751	Beta, (1,1,4)
7	35.667	Alfa, (0,0,2)	23	72.727	Beta, (2,0,4)
8	37.832	Beta, (2,1,0)	24	73.331	Beta, (3,1,3)
9	39.473	Beta, (1,1,2)	25	75.874	Beta, (0,2,4)
10	45.044	Beta, (2,0,2)	26	78.362	Alfa, (1,3,3)
11	46.152	Beta, (0,0,3)	27	79.53	Beta, (1,3,3)
12	48.529	Alfa, (2,0,2)	28	80.75	Massicot, (4,2,0)
13	49.140	Beta, (0,2,2), Alfa, (2,2,1)	29	84.284	Alfa, (0,2,4)
14	50.717	Beta, (2,2,0)	30	84.987	Beta, (2,2,4)
15	53.051	Beta, (1,1,3)	31	86.811	Beta, (1,1,5)
16	54.667	Alfa, (3,1,1)	32	88.592	Beta, (4,2,2)

5.3.2. TEM Analizi

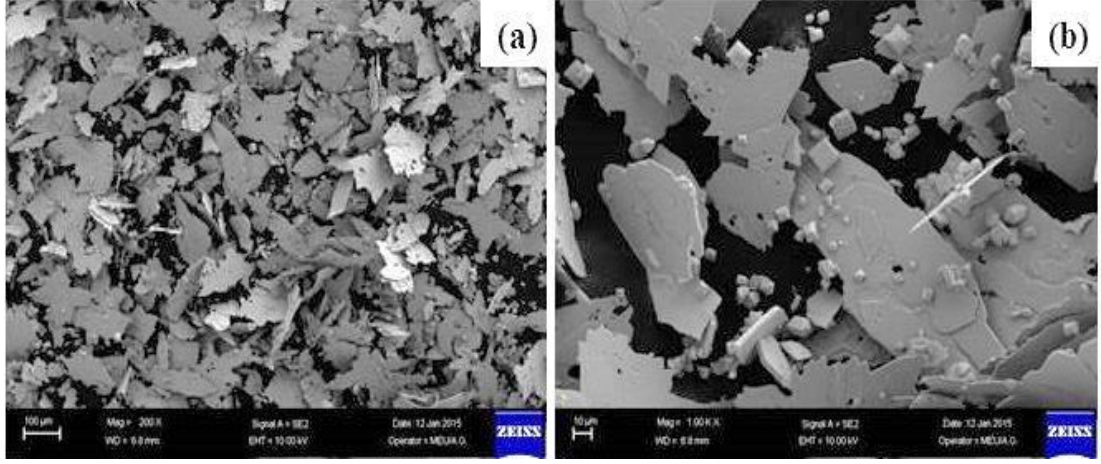
β -PbO parçacıklarının TEM görüntüleri Şekil 5.27'de gösterilmektedir. Görüntülerden β -PbO parçacık boyutunun 34,21 nm ile 67,60 nm aralığında dağılım gösterdiği ve sentezlenen β -PbO parçacıklarının nano boyutta olduğu görülmüştür. TEM görüntüleri dikkatle incelendiğinde, plâka yapısındaki β -PbO parçacıklarının yanında küresel biçimde α -PbO'nun varlığıda görülmektedir.



Şekil 5. 27.a,b) Nano yapıda β -PbO'nun TEM görüntüsü

5.3.3. SEM Analizi

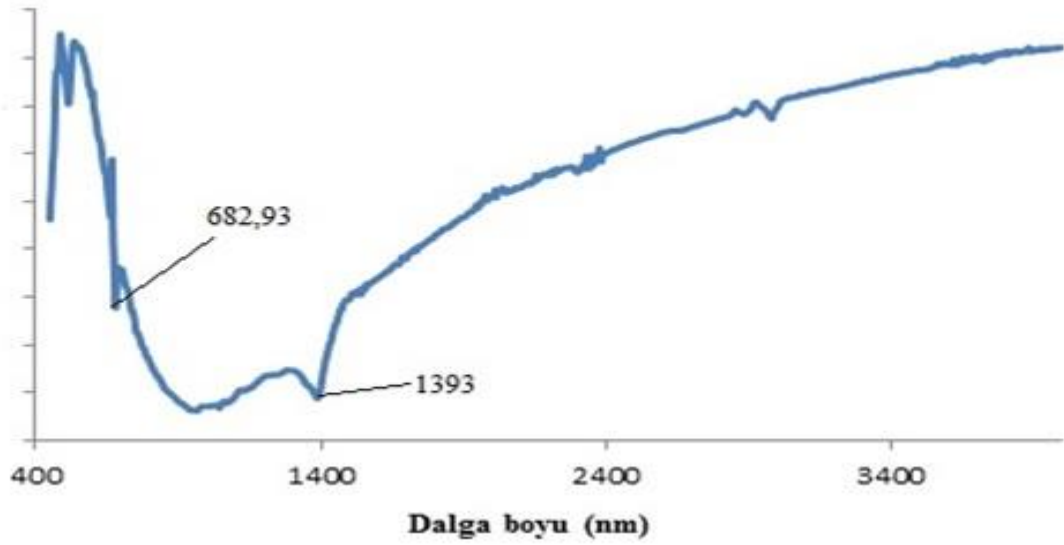
Şekil 5.28.'de sentezlenen β -PbO parçacıklarının SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntülerinden, β -PbO parçacıklarının plaka biçiminde olduğu ve görüntülerin TEM görüntüleri ile paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 5.28'den plaka yapısındaki β -PbO'un içerisinde az miktarda küresel formda α -PbO olduğu görülmektedir. Bu sonuç; SEM, TEM ve XRD sonuçlarının birbiriyle uyumlu olduğunu ve birbirini desteklediğini göstermektedir.



Şekil 5.28. β -PbO parçacıklarının SEM görüntüsü (a) 200 K büyütme ($100 \mu\text{m}$) ile çekilen görüntü (b) 1000 K X büyütme ($10 \mu\text{m}$) ile çekilen görüntü

5.3.4. FTIR Analizi

Şekil 5.29'da verilen β -PbO'nun FTIR spektrumunda 682.93 cm^{-1} ve 1393 cm^{-1} bölgesinde bulunan pikler ortamda PbO varlığını belirten piklerdir [67,68].



Şekil 5.29. Sentezlenen β -PbO'nun FTIR spektrumu

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada nano boyutlu kurşun (II) oksitin sentezlenmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışma neticesinde aşağıda sıralanan sonuçlara ulaşılmıştır.

- İlk olarak, kurşun (II) oksit üç farklı metot ile sentezlenmiş ve elde edilen PbO parçacıkların XRD’de kristal yapısı incelendiğinde; her üç metotla da elde edilen ürünün saf α -PbO (dörtgensel form) ile uyumlu olduğu görülmüş ve sentezlenen ürünlerin α -PbO olduğu anlaşılmıştır.
- Üç metot ile elde edilen α -PbO parçacıklarının SEM görüntülerinden, her üç ürünün de birbirine benzer morfolojik yapıda olduğu gözlenmiştir. SEM görüntüleri, XRD kristal yapı analizini de destekler nitelikte olduğu tespit edilmiştir.
- Söz konusu üç metotla elde edilen α -PbO parçacıklarının boyutları; Williamson-Hall, Debye-Scherrer yöntemleri ve Zetasizer partikül dağılım analiz cihazı kullanılarak bulunmuş ve söz konusu yöntemlerin hepsinde de 100 nm’nin altında olduğu görülmüştür.
- Her üç metodunda, yapılan tüm analizler neticesinde benzer sonuçlar verdiği ve nano yapıda α -PbO üretilmek istenirse her üç metodun uygulanabileceği görülmüştür.
- Söz konusu üç metot arasında en küçük parçacık boyutu 1 nolu metot ile elde edilmiş olup, çalışma kapsamında sentez yöntemleri arasında optimum yöntem olarak seçilmiştir.
- Optimum sentez yöntemi seçilen Metot 1 ile PbO sentezi tekrarlanmış ve elde edilen numuneler ek olarak TEM ve FTIR yöntemleri ile karakterize edilip ilk sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Sentezlenen α -PbO’nun parçacık büyüklüğü XRD, TEM ve Zetasizer’da ölçülmüş ve analiz sonuçlarının birbirleri ile uyumlu olduğu ve sentezlenen parçacığın boyutunun 100 nm’nin altında olduğu bir kez daha teyit edilmiştir.

- Sentezlenen α -PbO, FTIR spektrumunda 682.93 cm^{-1} ve 1393 cm^{-1} bölgesinde piklere rastlanmış ve bu iki pik ortamda sırasıyla Pb ve Pb-O bandına ait titreşimlerin varlığını göstermiştir.
- Çalışma kapsamında reaktif derişimleri değiştirilerek β -PbO sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun için ise başlangıç NaOH derişimini 10 M, kurşun asetat derişimini 0.8 M ve sıcaklığını $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye değiştirerek Metot 1'e uygun şekilde deneyler yapılmış ve elde edilen ürün XRD, SEM, TEM ve FTIR'da karakterize edilmiştir.
- Elde edilen ürünün XRD'de kristal yapısına bakılmış ve β -PbO olduğu görülmüştür. Sentezlenen β -PbO'nun SEM ve TEM görüntüleri incelendiğinde ilk denemelerde elde edilen α -PbO'dan farklı morfolojik özellikler gösterdiği ve elde edilen ürünün plaka şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca TEM görüntülerinden β -PbO'nun yanında az miktarda küresel şekildeki α -PbO olduğu da anlaşılmıştır. Çıkan bu sonuç; SEM, TEM ve XRD kristal yapı analizinin birbiriyle uyumlu olduğunu ve birbirini desteklediğini göstermiştir.
- Sentezlenen β -PbO'nun parçacık büyüklüğü, TEM görüntüleri ile incelenmiş ve analiz sonuçları neticesinde β -PbO'nun da parçacık büyüklüğünün 100 nm 'nin altında olduğu anlaşılmıştır.
- Sentezlenen β -PbO, FTIR'da analiz edilmiş ve beklendiği üzere 682.93 cm^{-1} ve 1393 cm^{-1} bölgesinde piklere rastlanmış ve bu iki pik ortamda sırasıyla Pb ve Pb-O bandına ait titreşimlerin varlığını bir kez daha göstermiştir.
- Sonuç olarak ekonomik, seri bir yöntemle parçacık boyut dağılımı dar bir aralıkta olan α -PbO ve β -PbO üretilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Kelsall, R.W., Hamley, I.W., Geoghegan, M., "Nanoscale Science and Technology.", Springer, New York, 48 s., (2005).
- [2] Di Ventra, M., "Introduction to Nanoscale Science and Technology." Springer, New York, 18-19 s., (2004).
- [3] Mattesco, P., Bui, N., Simon, P., Albert L., "Effect of polarisation mode, time and potential on the properties of the passive layer on lead-tin alloys", J. Power Sources, 64: 21-27, (1997).
- [4] Tolstoi, P. and Tolstobrov, E. V. "A novel oxidation-reduction route for layer-by-layer synthesis of TiO₂ nanolayers and investigation of its photocatalytical properties", J. Appl. Chem., 75: 1529-1534, (2002).
- [5] Liu, L., "The high-pressure phase transformations of PbO₂ and in-situ X-ray diffraction study", Phys. Chem. Minerals, 6: 187-196, (1980).
- [6] Casellato, U., Cattarin, S., Guerriero, P., Musiani, M. M. "Anodic synthesis of oxide-matrix composites. Composition, morphology, and structure of PbO₂-matrix composites", Chem. Mater., 9: 960-966 (1997).
- [7] Cao, M., Hu, C., Peng, G., Qi, Y., Wang, E. "Selected-control synthesis of PbO₂ and Pb₃O₄ single-crystalline nanorods", J. Am. Chem. Soc., 125: 4982-4989 (2003).
- [8] Kaya, M. "21. Yüzyılda Nanoteknoloji Dünyası", Termodinamik Yayınevi, İstanbul, 1-6 s., (2005).
- [9] Zheng, F., Yu, H., Li, X. and Zhang, S. "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nano-structured thin film with a silver hierarchical configuration," Applied Surface Science, 254(6): 1630–1635, (2008).
- [10] Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A. "Selected applications of nanotechnology in textiles", Autex Research Journal, 6: 1-8 (2006).
- [11] Hasenoğlu, M., "Nanoteknolojinin Sağlayacağı İmkanlar" (18.06.2009)
- [12] Singh, S., Prasada, S., Gambhir, I. S. "Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 3: 115-122 (2008).

- [13] Nomiya, K., Yoshizawa, A., Tsukagoshi, K., Kasuga, N. C., Hirakawa, S., Watanabe, J. "Nanotechnology and its applications in textile industry", J. Inorg. Biochem., 98: 46-54 (2004).
- [14] Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., "Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları", TEKSTİL VE KONFEKSİYON, (15.09.2006)
- [15] Küçük, B., "Preparation and Characterization of Magnetic Nanoparticles", Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 8-10 s., (2009).
- [16] Demirel, Ö, R., "Askeri Malzemelerde Nanoteknoloji Kullanımı", İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 22 s., (2007).
- [17] Özüğür, B., "SiO₂ Esaslı Nanomalzemelerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu", İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 27-28 s., (2012).
- [18] Mijatovic, D., Eijkel, J. C. T., Berg, A. "Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up", Lap. Chip., 5: 492-500, (2005).
- [19] Edelstein, A. S., Cammarata, R. C., "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Institute of Physics Publishing, Bristol, 68-69 s., (2001).
- [20] Jansen, H. V., Tas N. R., Berenschot, J. W., "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", (Editör: Nalwa, H. S.), Washington, 5: 163 s., (2004).
- [21] Goldstain, A., "Handbook of Nanophase Materials", Marcel Dekker Inc, New York, 108 s., (1997).
- [22] Sergeev, B. E., "Nanochemistry", Elsevier, Oxford, 30-31 s., (2006).
- [23] Markus, W., "Nanoparticles process technology.", NANOSCIENCE, (22.12.2007)
- [24] Lee, J. S., Im, S. S., Lee, C. W., Yu, J. H., Choa, Y. H., Oh, S.T. "Hollow nanoparticles of β -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation", Journal of Nanoparticle Research, 38(6): 627-631, (2004).
- [25] Wolfgang, L., "Bottom-up methods for making nanotechnology products.", AZONANO, (22.10.2007)
- [26] Zaki, A., "Processing and synthesis techniques for the preparation of nanomaterials.", AZONANO, (22.10.2007)

- [27] Wang, Z. H., Choi, C. J., Kim, B. K., Kim J. C., Zhang Z. D., "Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process", J. of All. and Comp., 351: 319-323, (2003).
- [28] Kevin, M., "Gas phase synthesis.", NANOTECHNOLOGY, (22.11.2007)
- [29] Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B., Kim, H. C. "Size-controlled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides", Powder Tech., 161: 196-201, (2006).
- [30] Jung, S. S., Kang, Y. S. and Lee, J. S. "The optimization of hydrogen reduction process for mass production of Fe-8 wt % Ni nano alloy powder", Material Science Forum, 534-536: 153-156, (2007).
- [30] Swihart, M. T. "Vapor-phase synthesis of nanoparticles", Current Opinion in Colloid and Interface Science, 8: 127-133, (2003).
- [32] Roth, P. "Particle synthesis in flames", Proceedings of Combustion Institute, 31: 1773-1788, (2007).
- [33] Hu, Y., Li, C., Gu, F., Zhao, Y. "Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO₂/SiO₂ nanoparticles", J. of Alloys and Compounds, 432: L5-L9, (2007).
- [34] Bernard, K., Ganesh. S., "Nanostructured bulk materials: synthesis, processing, properties and performance." (23.10.2007)
- [35] Hai, N. H., Lemonie, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Kraus, R. H., Espy, Jr. M., Leslie-Pelecky, D. L. "Iron and cobalt based magnetic fluids produced by inert gas condensation", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 293: 75-79, (2005).
- [36] Türker, M., "Asal gaz yoğunlaştırma metodu ile nano boyutlu Ag tozlarının üretimi ve özelliklerinin değerlendirilmesi", Turkish J. Eng. Env. Sci., 26: 147-154, (2002).
- [37] Chang, H., Park, J. H., Jang, H. D. "Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting two fluid nozzle spray", Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 313-314: 140-144 (2007).
- [38] Rodríguez-Sánchez L., Blanco, M. C., Lopez-Quintela, M. A., "Electrochemical synthesis of silver nanoparticles", J. Phys. Chem., 104: 9683-9688, (2000).

- [39] Tsai, S. C., Song, Y. L. Tsai, C.S., Yang, C.C., Chiu, W. Y., Lin, H. M. "Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis", J. of Mater. Science, 39: 3647-3657, (2004).
- [40] Donnelly, T. D., Hogan, J., Mugler, A., Schubmehl, M., Schommer N. "Using ultrasonic atomization to produce an aerosol of micron-scale particles", Review Of Scientific Instruments, 76: 6-7, (2005).
- [41] Kim, N. K. and Kim, S. G. "Nickel particles prepared from nickel nitrate with and without urea by spray pyrolysis", Powder Technology, 145: 155-162, (2004).
- [42] Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G. "Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis", Journal of American Ceramic Society, 76: 2707–2726, (1993).
- [43] Suslick, K. S., Hyeon, T., Fang, M., Cichowlas, A. A. "Sonochemical synthesis of nanostructured catalysts", Materials Science and Engineering A, 204: 186-204, (1995).
- [44] Xu, C., "Continuous and Batch Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles and Metal Oxide-Activated Carbon Nanocomposites", Georgia Institute of Technology, Doktora Tezi, 57 s., (2006).
- [45] Aydın, F. A., "Birlikte Çöktürme ve Katı Faz Özütleme ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmeleri", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 69 s., (2008).
- [46] Citak, D., Tuzen, M., Soylak, M., "Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium (IV) hydroxide prior to their flame atomic absorption spectrometric determination", Food and Chemical Toxicology, 47(9): 2302-2307, (2009).
- [47] Tang, Z. Claveau, D., Corcuff, R., Belkacemi, K., Arul J., "Preparation of nano-CaO using thermal decomposition method", Materials Letters, 62(14): 2096-2098, (2008).
- [48] David R., "Handbook of Chemistry and Physics, 90nd ed.", CRC Press, Londra, 276 s., (2009).
- [49] Esen, B., "Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi", Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 7-8 s., (2011).

- [50] Gu, F., Wang, S. F., Song, C. F., Lü, K. M. "Photoluminescence properties of SnO_2 nanoparticles synthesized by sol-gel method", J. Phys. Chem. B, vol., 108: 8119–8123 s., (2004).
- [51] Bulut, E., "Gümüş Nanopartiküllerin Polifenollerle Sentezi ve Karakterizasyonu", Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 15-16 s., (2004).
- [52] Wilkinson, T., Perry, D.L. "Synthesis of high-purity alpha-and beta-PbO and possible applications to synthesis and processing of other lead oxide materials", Proceed. Mater. Res. Soc., 704: 117-121, (2002).
- [53] Ghasemi, S., Mousavi, M.F., Shamsipur, M., Karami, H. "Sonochemical-assisted synthesis of nano-structured lead dioxide", Ultrasonics Sonochemistry, 15: 448-455 (2008).
- [54] Morsali, A. "Sonochemical syntheses of a new nano-sized porous lead (II) coordination polymer as precursor for preparation of lead (II) oxide nanoparticles", Journal of Molecular Structure, 936: 206–212, (2009).
- [55] Karami, H., Karimi, M. A., Haghdar, S. "Synthesis of uniform nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries", Materials Research Bulletin, 43: 3054–3065, (2008).
- [56] Alagar, M., Theivasanthi, T. "Chemical synthesis of nano-sized particles of lead oxide and their characterization studies", Journal of Applied Sciences, 12: 398-401, (2012).
- [57] Lida Hashemi, L., Morsali, A. "Synthesis and characterization of a new nano lead(II) two-dimensional coordination polymer by sonochemical method: a precursor to produce pure phase nano-sized lead(II) oxide", J. Inorg. Organomet. Polym., 20: 856–861, (2010).
- [58] Shin, H., Min, B. "Direct synthesis of PbO nanoparticles from a lead (II) nanoflower coordination polymer precursor: synthesis, crystal structure and DFT calculations of $[\text{Pb}(\text{pcih})\text{N}_3\text{H}_2\text{O}]_n$ with the terminal azide unit", J. Inorg. Organomet. Polym., 23: 1305–1312, (2013).
- [59] Betancourt-Galindo, R., Reyes-Rodriguez, P. Y., Puente-Urbina, B. A., Avila-Orta, C. A., Rodríguez-Fernández, O. S., Cadenas-Pliego, G., Lira-Saldivar, R. H., García-Cerda, L. A. "Synthesis of copper nanoparticles by thermal

decomposition and their antimicrobial properties", Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, 2014: 1-6, (2014).

[60] Navaladian, S. E., Viswanathan, B., Viswanath, R. P. "Thermal decomposition as route for silver nanoparticles", Nanoscale Res. Lett., 2: 44-48, (2007).

[61] Lopes, P. A. L., Santos, M. B., A. J. S., Silva, L. A. "Synthesis of CdS nanospheres by a simple and fast sonochemical method at room temperature", Materials Letters, 136: 111-113, (2014).

[62] Kandpal, N. D., Sah, N., Loshali, R. "Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles", Journal of Science & Industrial Res., 73: 87-90, (2013).

[63] Guangnian, X., Xueliang, Q., Xiaolin, Q., Jianguo, C. "Green synthesis of highly pure nano-silver sols electrolysis", Rare Metal Materials and Engineering, 42(2): 249-253, (2013).

[64] Murthy, Y.L.N., Rao, T.K., Kasiviswanath, I.V., Singh, R. "Synthesis and characterization of nano silver ferrite composite", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322: 2071-2074, (2010).

[65] Bijanzadeh, A.R., Vakili, M.R., Khordad, R., "Investigation of size distribution of silver nanoparticles", Superlattices and Microstructures, 51: 223-231, (2012).

[66] Wang, K., "TEM studies of nanostructures", University of New Orleans, Yüksek Lisans Tezi, 11-12 s., (2014).

[67] Taunk, P.B., Das, R., Bisen, D.P. "Synthesis, morphology and structural characterization of lead hydroxide nano particles", Int. J. For Res. in Appl. Sci. and Eng. Tech., 2(8): 1-5, (2014).

[68] Sundaramoorthy, P., Giri, V. R. "Physical and thermal properties of nano lead oxide loaded electrospun PAN nanofibres" Indian J. of Fibre. & Tex. Res., 37: 15-19, (2012).

[69] Pourbafarani, S., "The Effect of Alkali Concentration on the Structural and Magnetic Properties of Mn-Ferrite Nanoparticles Prepared via the Coprecipitation Method" Metals & Materials Society and ASM International, 45: 4535-4538, (2014).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ahmet GÜNGÖR

Doğum Tarihi: 1989

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Sayısal	İncirlik Y.D.A Lise	2003-2007
Lisans	Kimya Mühendisliği	Selçuk Üniversitesi	2008-2012
Yüksek Lisans	Kimya Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2013-

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	2013-
Bursiyer	Tübitak 1001 – "Nanoparçacık Katkılı Elastomer Yapılı Radyasyondan Koruyucu Maddelerin Geliştirilmesi"	2014-

ESERLER

1. Ceyhan, A., Baytar, O., Gungor, A., "Formaldehit ile Modifiye Edilmiş İğde Çekirdeği Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Malahit Yeşilinin Uzaklaştırılması" Selcuk Univ. J. Eng. Sci. Tech., 1(2): 1-8, (2013).
2. Gulnare, A., Gungor, A., Kocaman, S., "Epoxy Composites Based on Inexpensive Tire Waste Filler", Times of Polymers and Composites AIP Conf.. Proc., 1599: 346-349, (2014).
3. Gulnare, A., Gungor, A., Kocaman, S., "Epoxy Composites Based on Inexpensive Tire Waste Filler", 7th International Conference Times of Polymers and Composites, İtalya/Ischia, (2014).
4. Aydın, P., Gungor, A., Gulnare, A., "Lastik Atığın Epoksi Kompozitte Dolgu Maddesi Olarak Kullanımı", 2. Ulusal Kauçuk Kongresi, İstanbul, (2014).