

**POLİ(N-VİNİL İMİDAZOL) İNCE FİLMLERİNDE
RADYASYONLA BAKIR NANOKÜMELERİNİN
OLUŞTURULMASI**

**FORMATION OF COPPER NANOCCLUSERS
IN POLY(N-VINYLL İMİDAZOLE) THIN FILMS
BY İRRADIATION**

DENİZ ECE DAĞAŞ

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....

Prof. Dr. Kadir Pekmez

Üye (Danışman) :.....

Prof.Dr. Olgun Güven

Üye :.....

Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY

Üye :.....

Prof. Dr. Murat ŞEN

Üye :.....

Doç. Dr. Şeyda ÇOLAK

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 13/08/2012 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../..... tarihinde kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

POLİ(N-VİNİL İMİDAZOL) İNCE FİMLERİNDE RADYASYONLA BAKIR NANOKÜMELERİNİN OLUŞTURULMASI

DENİZ ECE DAĞAŞ

ÖZ

Metal nanokümeler, destekleyici bir matriks içerisinde, metal iyonlarının kimyasal, ısısal veya iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesi ile oluşan ve büyüklükleri 1-100 nm arasında olan yapılardır. Metal nanokümelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyüklüklerine, şekillerine ve dağılımlarına göre değişmektedir. Cu(0) nanokümelere, Poli(N-vinil imidazol) (PVI_m) ve Poli(N-vinil imidazol)-Poli(akrilik asit) PAA matriksleri içerisinde, polimerler ile kompleks halinde bulunan Cu(2+) iyonlarının, iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesiyle elde edilmiştir. Cu(2+) iyonlarının Cu(0) nanokümelerine indirgenmesi için iyonlaştırıcı radyasyon, indirgeyici kimyasala ihtiyaç olmaması, seçimli ve yüksek saflıkta indirgenme sağlanması sebepleri ile seçilmiştir. Elde edilen Cu(0) nanokümeler, UV-Görünür spektroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), Elektron Spin Rezonans spektroskopisi (ESR) ve X-ışını Difraksiyonu (XRD) ile karakterize edilmiştir.

Işınlama ile oluşan metal nanokümelerin boyutunun değişimi, polimer matriksinin ve polimer-metal iyonu molar oranlarının değiştirilmesiyle incelenmiştir. PVI_m-Cu(2+) ikili kompleksinin 300 kGy gama ışınlanması sonucu oluşan Cu(0) nanokümelerin varlığı, UV-Gör spektrumunda, 574 nm'de yüzey plazmon absorpsiyon pikinin gözlenmesiyle kanıtlanmıştır. Yapılan TEM analizleriyle de oluşan Cu(0) nanokümeler görüntülenmiş ve boyutlarının ortalama 95 nm olduğu görülmüştür.

Daha küçük Cu(0) nanokümelerin elde edilebilmesi amacıyla PVI_m-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksleri, iki farklı derişimde süspansiyon halinde hazırlanmıştır. Polimer-metal molar oranı 10:1 ve 10:3 olan üçlü interpolielektrolit kompleksleri gama kaynağında 300 kGy ışınlanmıştır. TEM'de yapılan analizler sonucu oluşan Cu(0) nanokümelerinin boyutlarının, polimer-metal molar oranı 10:1 olan PVI_m-PAA Cu(2+) üçlü kompleksinde, ortalama 15 nm, 10:3 olan üçlü

kompleksinde ise 19 nm olduğu ve oluşan metal nanoküme boyutlarının polimer miktarının artmasıyla azaldığı görülmüştür.

Matriksin fiziksel yapısının, ışınlanma sonucu oluşan Cu(0) nanokümelere boyutuna ve kararlılığına etkisinin araştırılması için PVIIm-PAA-Cu(2+) üçlü interpolielektrolit kompleksi film şeklinde hazırlanmış ve gama kaynağında 300 kGy ışınlanmıştır. Oluşan Cu(0) nanokümelere karakterizasyonu UV-Gör, TEM, AFM, XRD ve ESR ile yapılmıştır. Yapılan TEM ve AFM analizlerinde ortalama Cu(0) nanokümelere ortalama 35 nm Cu(0) olduğu görülmüştür. XRD ve ESR analizleri ile de Cu(0) nanokümelere varlığı kanıtlanmıştır.

İyonlaştırıcı radyasyon kaynağının değışmesiyle PVIIm -Cu(2+) ikili ve PVIIm-PAA-Cu(2+) üçlü komplekslerinde Cu(0) nanokümelere oluşumuna doz hızının etkisi araştırılmıştır. X ışınları ile ışınlanan örneklerde daha küçük boyutta Cu(0) nanokümelere olduğu görülmüştür.

X-ışınları ile ışınlamada ikili ve üçlü komplekslerdeki Cu(2+) iyonlarının indirgenme ve Cu(0) nanokümelere oluşum kinetikleri incelenmiştir. PVIIm-Cu(2+) ikili kompleksine ait kinetik çalışmasında, ışınlamanın 40'inci dakikasında (46,7 kGy) Cu(0) nanokümelere ait yüzey plazmon absorpsiyon pikinin oluştuğu ve yapılan TEM analizlerinde de oluşan nanokümelere ortalama 2 nm büyüklükte olduğu görülmüştür.

Molar oranı 10:1 olan PVIIm-PAA-Cu(2+) üçlü interpolielektrolit kompleksine ait kinetik çalışmasında, ışınlamanın 2'inci dakikasında (2,3 kGy) Cu(0) nanokümelere ait yüzey plazmon rezonans absorpsiyon pikinin oluştuğu görülmüştür. Işınlamanın 5'inci ve 60'ıncı dakikalarına ait örneklerin TEM analizleri yapılmıştır. 5 dakika ışınlanan örnekte oluşan Cu(0) nanokümelere boyutunun 3,5 nm, 60 dakika ışınlanan örnekte ise 4,5 nm olduğu görülmüş ve artan ışınlanma süresi ile daha büyük nanokümelere oluşumuna yol açtığı gözlenmiştir.

Çalışmanın devamında PVIIm-PAA-Cu(2+) kompleks filmi X-ışınları ile 2 saat (140 kGy) ışınlanmıştır. Işınlanan filme ait TEM görüntülerinde, Cu(0) nanokümelere yüzeyde oluştuğu ve ortalama 13 nm boyutta olduğu görülmüştür. Cu(0) nanokümelere varlığı ayrıca yapılan AFM, XRD ve ESR analizleri ile de

desteklenmiştir. Bu sonuçların ışığında, film halindeki komplekste oluşan bakır nanokümelerin, süspansiyon haldekine göre daha büyük olduğu görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Poli(N-vinil imidazol) (PVI_m), poli(akrilik asit) (PAA), Cu(0) nanoküpleri, interpolielektrolit kompleks, iyonlaştırıcı radyasyon, gama ışınlanması, X-ışınları ışınlanması

Danışman: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü

FORMATION OF COPPER NANOCCLUSERS IN POLY(N-VINYL IMIDAZOLE) THIN FILMS BY IRRADIATION

DENİZ ECE DAĞAŞ

ABSTRACT

Metal nanoclusters are structures that are formed in 1-100 nm size range and synthesized via chemical, thermal or ionizing radiation reduction of metal ions in a supported matrix. The chemical and physical properties of metal nanoclusters are affected by the size, shape and distribution of the clusters. Cu(0) nanoclusters were synthesized in Poly(N-vinyl imidazole) (PVIIm) and Poly(N-vinyl imidazole)-Poly(acrylic acid) PAA matrices by ionizing radiation reduction of coordinated Cu(2+) ions in polymers. For the reduction of the Cu(2+) ions to Cu(0) nanoclusters, ionizing radiation was chosen because of not requiring reducing chemicals, providing a reduction with high selectivity and high purity. The synthesized Cu(0) nanoclusters were characterized by using UV-Visible spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), electron spin resonance (ESR) and X-ray diffraction (XRD).

The effect of the polymer matrix and polymer-metal ion molar ratio on the size of the metal nanoclusters was investigated. UV-Vis spectrum of the resulting of Cu(0) nanoclusters in PVIIm-Cu(2+) double complex after 300 kGy gamma irradiation, displayed a surface plasmon resonance peak at 574 nm. The results of TEM analysis showed that the synthesized Cu(0) nanoclusters are formed with a size 95 nm in average.

In order to obtain smaller Cu(0) nanoclusters, triple PVIIm-PAA-Cu²⁺ interpolyelectrolyte complexes in two different concentrations were prepared as suspensions. The prepared triple interpolyelectrolyte complexes with 10:1 and 10:3 polymer-metal molar ratio were irradiated 300 kGy in gamma source. TEM analysis showed that, the size of Cu(0) nanoclusters that are formed in the complex with molar ratio 10:1 was 15 nm and 10:3 ratio was 20 nm in average.

The analysis of the copper nanoclusters showed an decreasing trend in the average size with the increased polymer ratio.

The effect of matrix physical form on the size and the stabilization of the synthesized Cu (0) nanoclusters were investigated. Triple PVIIm-PAA-Cu²⁺ interpolyelectrolyte complex film was prepared and irradiated 300 kGy in gamma source. The characterization of the resulting Cu (0) nanoclusters were made by using UV-Vis, TEM, AFM, XRD and ESR. The TEM and AFM analysis showed that the Cu (0) nanoclusters are with a size of 35 nm in average. XRD and ESR results also showed the formation of Cu (0) nanoclusters.

The dose rate effect on formation of Cu(0) nanoclusters in double PVIIm-Cu(2+) and triple PVIIm-PAA-Cu²⁺ complexes by changing the irradiation source was investigated. It was seen that smaller Cu(0) nanoclusters are formed in X-ray irradiated samples.

The reduction kinetics of Cu(2+) ions and the formation kinetics of Cu(0) nanoclusters are studied with X-ray irradiation. At the 40 minutes (46,7 kGy) of irradiation of the PVIIm-Cu(2+) double complex, the surface plasmon absorption of Cu(0) nanoclusters was seen. And TEM analysis showed 2 nm clusters formed in the sample.

PVIIm-PAA-Cu(2+) triple complex with molar ratio 10:1, the surface Plasmon absorption peak of Cu(0) nanoclusters was seen in the 2nd minutes (2,3 kGy) of irradiation. TEM analysis showed that by 5 minutes irradiation 3,5 nm of nanoclusters were formed while 4,5 nm of clusters were obtained by 60 minutes irradiated sample. According to TEM results it was seen that, longer irradiation time causes formation of larger nanoclusters.

In the continuation of the study, PVIIm-PAA-Cu(2+) complex film was irradiated in X-ray source for 2 hours (140 kGy). TEM analysis displayed the formation of Cu(0) nanoclusters in 13 nm size. And AFM, XRD and ESR results were also consistent with TEM results. In light of these results, it was seen that, copper nanoclusters obtained in the form of the complex film, are larger than obtained in the suspension form.

Keywords: Poly(N-vinil imidazole) (PVIIm), poly(acrylic acid) (PAA), Cu(0) nanoclusters, interpolyelectrolyte complexes, ionizing radiation, gamma irradiation, X-ray irradiation

Supervisor: Prof. Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe University, Department of Chemistry

TEŞEKKÜR

Öncelikle tüm tez çalışmam boyunca hep yanımda olan ve beni teşvik eden danışmanım ve değerli hocam Prof. Dr. Olgun Güven'e, sonsuz sabrı, anlayışı, bilgisi ve desteği için teşekkür etmek istiyorum.

Polimer Kimyası Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Murat Şen'e, tüm desteği ve katkılarından ötürü teşekkür ediyorum.

TÜBİTAK tarafından desteklenen bu çalışmamın (proje no: 210T077) bir diğer yürütücüsü olan, Moskova Devlet Üniversitesi, Elektrokimya Bölümü, Radyasyon Kimyası Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Vladimir Feldman ve ekibine, bana laboratuvarlarında X ışınları kaynağı ile çalışma imkanı sağladıkları için teşekkür ediyorum.

Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü'nden Doç. Dr. Şeyda Çolak hocama, ESR cihazının kullanımındaki yardımlarından ve katkılarından ötürü teşekkür etmek istiyorum.

Ayrıca gama ışınlamalarının gerçekleştirildiği GAMMA-PAK A.Ş.'ye ve TEM ve XRD analizlerinin yapıldığı Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'ne katkılarından ötürü teşekkür ediyorum.

Başta proje arkadaşım Ayşe Bakar olmak üzere tüm polimer grubu üyelerine ve sevgili kuzenim Bengi Özgün Öztürk'e desteklerini hiçbir zaman eksik etmedikleri için teşekkür ediyorum.

Ve çok sevdiğim aileme, özellikle her zaman yanımda olan ablam Elif Ece Kılıç ve eşi Zafer Kılıç'a sonsuz destekleri ve fedakarlıkları için teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
2.METAL NANOPARÇACIKLAR.....	4
2.2. Nanoparçacıkların Sınıflandırılması	5
2.3. Metal Nanoparçacıkların Özellikleri	6
2.4. Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması	7
2.4.1. Nanoparçacıkların oluşturulması	7
2.4.2. Metal nanoparçacıkların kimyasal indirgeme ile hazırlanması	8
2.4.3. Metal nanoparçacıkların ısısal yöntemler ile hazırlanması	8
2.5. Polimer-Metal Nanokompozitleri	9
2.5.1. Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması	10
3. NANO METAL İÇEREN POLİMER İNCE FİLMLERİ.....	13
3.1. İnce Filmlerin Hazırlanması.....	13
3.1.1. Çözelti fazından	13
3.1.2. Gaz fazından biriktirme ile.....	14
3.2. In-situ Yöntemi ile Polimer İnce Filmlerinde Metal Nanokümelerinin Hazırlanması	15
4. METAL NANOKÜMELERİN İYONLAŞTIRICI RADYASYON İLE OLUŞTURULMASI.....	19
4.1. İyonlaştırıcı Radyasyon Türleri.....	19
4.2. Gama ve X Işınlmasının Madde ile Etkileşimi	20
4.3. Metal Nanokümelerin Sulu Ortamda Işınlama ile Oluşması	21
4.3.1. Metal iyonların indirgenmesi.....	22
5. POLİMER-METAL KOMPLEKSLERİ	26
6. DENEYSEL TEKNİKLER	36
6.1. Kimyasallar.....	36
6.2. Poli(N-vinil imidazol) (PVI) Sentezi.....	36
6.3. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerinin Hazırlanması.....	37
6.3.1. PVI-Cu ²⁺ ikili komplekslerin hazırlanması	37
6.3.2. PVI-PAA-Cu ²⁺ üçlü interpolielektrolit komplekslerin hazırlanması	37

6.4. İkili ve Üçlü Kompleks Oluşumunun İncelenmesi	38
6.5. Örneklerin Işınlanması	38
6.6. Polimer Matrisi İçerisinde İyonlaştırıcı Radyasyon ile Oluşturulan Cu(0) Nanokümlerinin Karakterizasyonu.....	39
6.6.1. UV-Görünür spektroskopisi	39
6.6.2. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	39
6.6.3. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)	40
6.6.4. X-ışını difraksiyonu (XRD)	40
6.6.5. Elektron spin rezonans spektroskopisi (ESR)	41
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	42
7.1. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerinin Oluşumu	42
7.2. İyonlaştırıcı Radyasyon ile PVIm-Cu ²⁺ İkili Kompleksi ve PVIm-PAA-Cu ²⁺ Üçlü Kompleksleri İçerisindeki Cu ²⁺ İyonlarının İndirgenmesi	45
7.3. Gama ışınlanması ile yapılan çalışmalar.....	47
7.3.1. PVIm içerisinde metalik Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması.....	47
7.3.2. PVIm-PAA interpolielektrolit kompleksi içerisinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması.....	51
7.3.2.1. PVIm-PAA çözeltisi içinde metalik Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması.....	51
7.3.2.2. PVIm-PAA filmi içinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması.....	59
7.4. X ışınları ile Yapılan Çalışmalar	70
7.4.1. PVIm çözeltisi içerisinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması	70
7.4.2. PVIm-PAA interpolielektrolit kompleksi içerisinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması.....	74
7.4.2.1. PVIm-PAA süspansiyonu içinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması ...	74
7.4.2.2. PVIm-PAA filmi içinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması.....	80
8. TOPLU SONUÇLAR	91
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil.2.1. Lycurgus Kupası ve Maya mavisi	4
Şekil 2.2. Nano ölçekli yapılar	6
Şekil 2.3. Nanoparçacıkların matriks içerisindeki dağılımı	11
Şekil.3.1. Polimer- metal nanokompozit ince filminin hazırlanması	16
Şekil.3.2. Polimer ince filmlerinde metal nanokümelerin oluşturulması	17
Şekil.4.1. Kararlı nanokümelerin iyonlaştırıcı radyasyon ile oluşumu	23
Şekil.4.2. Doz hızının nanokümelerin boyutuna etkisi	25
Şekil.5.1. Polimer-metal iyonu kompleks oluşumu	27
Şekil.5.2. Polimer zinciri üzerindeki ligand-metal iyonu etkileşimi	27
Şekil.5.3. İnterpolielektrolit kompleksi.....	28
Şekil.5.4. Üçlü interpolielektrolit kompleksi.....	29
Şekil.5.5. PAni-Ag nanokompozitine ait UV-görünür spektrumu.....	30
Şekil.5.6. PAni-Ag nanokompozitine ait TEM görüntüleri	30
Şekil.5.7. PAni-Ag nanokompozitine ait XRD spektrumu.....	31
Şekil.5.8. PAA-Ag nanokompozitine ait XRD spektrumu ve TEM görüntüsü	32
Şekil.5.9. PAA-Cu nanokompozitine ait XRD spektrumu ve TEM görüntüsü.....	32
Şekil.5.10. PAA-Ni nanokompozitine ait XRD spektrumu ve TEM görüntüsü.....	32
Şekil.5.11. PEI-PAA polielektrolit kompleksin oluşum mekanizması	33
Şekil.5.12. PEI-PAA-Me ²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksin oluşum mekanizması	33
Şekil.5.13. PAA-PEI-Ni ²⁺ kompleksinin absorpsiyon spektrumları.....	34
Şekil.5.14. PAA-PEI-Ni ²⁺ kompleksinine ait TEM görüntüleri.....	34
Şekil.5.15. 320 kGy ışınlanan PAA-PEI-Cu ²⁺ kompleksine ait TEM görüntüleri	35
Şekil.6.1. PVIm ve PAA zincir yapıları	37
Şekil.7.1. PVIm-Cu ²⁺ ikili kompleks oluşum mekanizmasının şematik gösterimi ...	42
Şekil.7.2. PVIm-PAA polielektrolit kompleks oluşum mekanizmasının şematik gösterimi.....	43
Şekil.7.3. PVIM-PAA-Cu ²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi	43
Şekil.7.4. 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu ²⁺ üçlü kompleks oluşumuna ait UV-Gör spektrumları.....	44

Şekil.7.5. 0,1M PVIm- 0,1M PAA- 0,03M Cu ²⁺ üçlü kompleks oluşumuna ait UV-Gör spektrumlarının detay görüntüleri	44
Şekil.7.5. Polimer-metal nanokompozit oluşumu	47
Şekil.7.6. Gama ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,2M PVIm-Cu ²⁺ ikili kompleksine ait UV-Gör spektrumu	48
Şekil.7.6. 300 kGy gama ile ışınlanmış PVIm-Cu ²⁺ ikili kompleksine ait STEM ve Cu(0) nanokümlerin örgü yapısı görüntüleri.....	49
Şekil.7.7. 300 kGy gama ile ışınlanmış PVIm-Cu ²⁺ ikili kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı	50
Şekil.7.8. 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ ve 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu ²⁺ üçlü kompleksleri.....	52
Şekil.7.9. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait UV-Gör spektrumu	53
Şekil.7.10. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait STEM ve Cu(0) nanokümlerin örgü yapıları görüntüleri	54
Şekil.7.11. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı	55
Şekil.7.12. Işınlanmış ve ışınlanmamış 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait UV-Gör spektrumu	56
Şekil.7.13. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait STEM ve Cu(0) nanokümlerin örgü yapıları görüntüleri	57
Şekil.7.14. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu ²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı	58
Şekil.7.15. 300 kGy gama ile ışınlanmış polimer:metal oranları 10:1 ve 10:3 PVIm-PAA-Cu ²⁺ üçlü komplekslerine ait UV-Gör spektrumlarının karşılaştırılması	59
Şekil.7.16. 0,4M PVIm-0,4M PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filmi	60
Şekil.7.17. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,4M PVIm-0,4M PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumu	61
Şekil.7.18. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIM-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait STEM görüntüleri ve Cu(0) nanokümlerin örgü yapıları	62
Şekil.7.19. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIM-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ TEM görüntülerine ait parçacık büyüklük dağılımı	63
Şekil.7.20. Işınlanmamış 0,4M PVIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks film yüzeyi.....	64
Şekil.7.21. 300 kGy ışınlanmış 0,4 PVIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks film yüzeyi.....	65
Şekil.7.22. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks	

filminin XRD spektrumu	66
Şekil.7.23. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks filminin TEM mikrodifraktogramı	67
Şekil.7.24. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ filmine ait ESR spektrumları.....	69
Şekil.7.25. Poli(akrilik asit)-Poli(etilen imin)-Cu ²⁺ filminin ESR spektrumları	70
Şekil.7.26. 0,1M PVIIm-0,01M Cu ²⁺ ikili kompleksine ait indirgenme kinetiği.....	71
Şekil.7.27. 0,1M PVIIm-0,01M Cu ²⁺ ikili kompleksine ait görünür bölgedeki indirgenme kinetiği	71
Şekil.7.28. 60 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,1M PVIIm-0,01M Cu ²⁺ ikili kompleksine ait TEM görüntüleri	73
Şekil.7.29. 60 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,1M PVIIm-0,01M Cu ²⁺ ikili kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklük dağılımı	74
Şekil.7.30. 0,05M PVIIm- 0,05M PAA-0,05M Cu ²⁺ üçlü kompleksi.....	75
Şekil.7.31. 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ üçlü kompleksinin indirgenme kinetiği	76
Şekil.7.32. 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ üçlü kompleksinin görünür bölgede indirgenme kinetiği	76
Şekil.7.33. 5 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait TEM görüntüleri.....	77
Şekil.7.34. 5 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu ²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı	78
Şekil.7.35. 60 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,05M PVIIm-0,05M PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait TEM görüntüleri	79
Şekil.7.36. 60 dak ışınlanmış 0,05M PVIIm-0,05M PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı	80
Şekil.7.37. 0,4M PVIIm-0,4M PAA- %30 Cu ²⁺ kompleks filmi.....	81
Şekil.7.38. X ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış PVIIm-PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumu	82
Şekil.7.39. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait TEM görüntüleri.....	83
Şekil.7.40. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks filmi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklük dağılımı.....	84
Şekil.7.41. Işınlanmamış 0,4PVIIm- 0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks film yüzeyi.....	86

Şekil.7.42. 2 saat (140 kGy) X ışınları ile ışınlanmış 0,4PVIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks filmi yüzeyi	87
Şekil.7.43. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ kompleksine ait TEM mikrodifraktogramı	88
Şekil.7.44. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ kompleksine ait XRD spektrumu	89
Şekil.7.45. X ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,4M PVIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ kompleks filmlerine ait ESR spektrumu	90

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo.1. Gama ile ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumuna göre hesaplanan değerler.....	68
Tablo.2. X ışınları ile ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumuna göre hesaplanan değerler.....	89

1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojinin hızla gelişmesi, yeni ve farklı özelliklere sahip malzemelerin üretilmesi ihtiyacını doğurmuş ve bu ihtiyaç, gerek akademide gerekse sanayi alanında kompozit (çok bileşenli) malzemelere giderek artan bir ilgi yaratmıştır.

Kolay elde edilebilir ve birçok farklı uygulamada kullanılabilir olmaları sebebiyle sentetik polimerler, artık günümüzde birçok anorganik malzemenin yerini almıştır. Ayrıca fiziksel ve kimyasal modifikasyona olanak tanımaları sebebiyle de malzeme biliminde en çok tercih edilen malzemeler yine polimerlerdir.

Ancak polimerlerin mukavemetinin artırılması, yanmazlık ve/veya elektriksel iletkenliğin sağlanması için bazı katkı maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple metal veya diğer anorganik parçacıklar, polimerlerin fiziksel, mekanik ve iletkenlik özelliklerini artırmaktadır.

Nanobilim ve nanoteknoloji; bu nanoparçacık içeren kompozit malzemelerin sentezi ile doğmuş ve içinde fizik ve kimyayı buluşturan yeni bir teknolojik dünyanın kapısını açmıştır. Elde edilen nanokompozit yapılar, bileşenlerinin eşsiz özelliklerini mükemmel bir şekilde kombine etmektedirler ve bu malzemelerin kendine özgü yapıları, davranışları ve uygulanabildiği alanlar sebebi ile gerek akademik çevrelerce gerekse sanayi alanında özellikle son 20 yılda büyük ilgi görmüştür (Ramesh vd., 2009).

Nanoteknolojide iki tamamlayıcı yaklaşım üzerinden çalışmalar sürdürülmektedir; (top-down) tepeden-aşağıya yaklaşımında yığın halindeki maddeler ile başlanıp çeşitli yöntemler ile nano boyuta ulaşılır veya (bottom-up) aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ile moleküler düzeyden başlayıp atom ve moleküllerin kontrollü olarak bir araya getirilmesiyle nano boyuta getirilir. Bu çalışmada takip edilen yöntem tipik bir aşağıdan-yukarıya yöntemidir (Chmielewski vd., 2007).

Nanoparçacık içeren polimerik kompozit malzemeler, kullanım yeri ve şekline göre; fiber, jel, ince film gibi yapılarda bulunabilirler. Ancak neredeyse tek boyuta indirgenmiş yapıları ve kolay hazırlanabilir olmaları sebebiyle ince filmler; bilim ve mühendisliğin birçok farklı alanında, sıklıkla kullanılan malzemelerin başında gelmektedir.

Polimer ince filmler, malzeme biliminde çok yüksek teknolojik potansiyele sahiptir ve kaplama, yapıştırıcı, litografi, sensörler ve membranlardan, organik malzeme tabanlı cihazlara kadar değişen oldukça geniş ve farklı uygulamaları olan devamlı gelişmekte olan bir konudur.

Metal nanoparçacık içeren polimer ince filmler ise yine modern teknolojinin ihtiyaç duyduğu yeni ve çok yönlü özelliklere sahip malzemelerdir. Bu malzemeler yalnızca polimerin ve metal parçacıklarının kendilerine has özelliklerine sahip olmakla kalmayıp, ayrıca bu ikilinin birlikteliklerinden meydana gelen sinerjinin yarattığı yeni özelliklere de sahiptirler (Karım vd., 2007; Chen vd., 2000). Nanokümler sahip oldukları geniş yüzey alanı sayesinde yüksek kimyasal aktiflik ve katalitik etki göstermektedir. Fakat bu yüksek yüzey enerjisi aynı zamanda nanoparçacıkların kararsız olmalarına ve yığılmalarına neden olmaktadır. Polimerler, nanoparçacıkların kararlı olmasını sağlayan en fonksiyonel malzemelerdir. Polimer komplekslerin varlığında oluşturulan metalik nanokümler metallerin kararlı olmasını sağlayarak polimerlerin üstün fiziksel özellikleri ile metallerin optik, elektronik, manyetik özelliklerini bir araya getirir ve eşsiz özelliklere sahip malzemelerin ortaya çıkmasını sağlar (Sharma vd., 2002; Yang vd., 2006).

Ancak bu tür kompozit malzemelerin hazırlanmasında kontrol edilmesi gereken en temel hususlar; matriks içerisindeki metal nanoparçacık veya nanokümlerin şekli, boyutu ve kararlılığıdır (Zezin vd., 2009). Polimer içerisindeki metal nanokümlerinin şekli ve boyutu, hazırlanan kompozit malzemenin ısısal, fiziksel veya elektriksel davranışını değiştirmektedir. Polimer içerisinde istenilen büyüklükte ve şekilde nano boyutlu metal parçacıklar/kümler genellikle; kimyasal, ısısal, ışınlama yöntemleri ile indirgenme yoluyla elde edilmektedir. Bu yöntemler arasındaki en avantajlı olanı ise ışınlama ile indirgemedir. UV, gama, mikrodalga, X-ışınları, elektron demetleri gibi ışınlarla yapılan çalışmalar ile çoklu bileşim içeren malzemelerde, oda sıcaklığında ve atmosferinde, parçacıklarda/kümlerde büyüklük ve dağılım kontrolü sağlanarak, yüksek seçicilik ve yüksek saflıkta nanoparçacıklar/nanokümler elde edilebilmektedir (Karım vd., 2007; Wenming vd., 2000; Mallick vd., 2006).

Bu konuda yapılmış çalışmalarda; ışınlama ile hazırlanan polimer ince film-metal nanokompozit malzemelerde elde edilen nanoyapıların, ışınlanma türü, süresi ve dozuyla değişkenlik gösterdiği, aynı zamanda hazırlanan kompozitlerdeki polimer ince film/metal bileşim oranının, malzemenin elektriksel ve fiziksel özelliklerinin değiştirilmesinde büyük rol oynadığı ortaya konulmuştur (Zezin vd., 2009;2007)

Bu tez çalışmasında ise poli(N-vinil imidazol)-poli(akrilik asit) interpolimer komplekslerinin içerisinde iyonlaştırıcı radyasyon ile metal bakır nanokümelerinin homojen bir şekilde eldesi, polimer-metal kompleksleşmesinin ve radyasyon türünün bu nanokümelere olan etkisinin incelenmesi amaçlanmış ve buna yönelik bir çalışma yürütölmüştür.

2. METAL NANOPARÇACIKLAR

Metal nanoparçacıkların kullanımı çok eskiye dayanmaktadır. Bilinen en eski kullanımı antik Çin porselenlerinde olmasına rağmen tarihte bilinen en ünlü eser dördüncü yüzyıl Roma İmparatorluğu'na ait olan Lycurgus Kupası'dır (Şekil.2.1.). Bu kupaya yansıyan bir ışık altında (örneğin gün ışığı) bakıldığında kupa yeşil renkli iken, kupanın içine ışık tutulduğunda ise renginin kırmızıya döndüğü görülmektedir. Bu renk değişikliğinin sebebi ise camın içine gömülü olan altın ve gümüş nanoparçacıkların geçen ışığı saçmasıdır.



Şekil.2.1. Lycurgus Kupası ve Maya mavisini

Bir diğer bilinen örnek ise 11. Yüzyılda yapılmış, Mayalara ait olan Chichen Itza harabelerindeki resimlerde kullanılan "maya mavisini"dir. Resimlerde fon olarak kullanılan bu mavi pigmentler renklerini nanodemir ve nanokrom parçacıklara borçludurlar. Ancak kaynaklar, bilinen ilk sistematik nanoparçacık eldesinin 17. yüzyılda Johann Kunckel tarafından altının eritilmiş silika içerisine dağıtılmasıyla elde edilen yakut camı (ruby glass) yapımı olduğuna işaret etmektedirler. 1857 yılında Michael Faraday'ın yakut camının kırmızı renginin bu altın parçacıklar olduğunu ileri sürmesi nanometallerin yüksek yansıtma özelliklerini ve saçılma olgusunu aydınlatmış ve nanometallerin sistematik yöntemlerle hazırlanmasında dönüm noktasını oluşturmuştur (Feldheim vd., 2002).

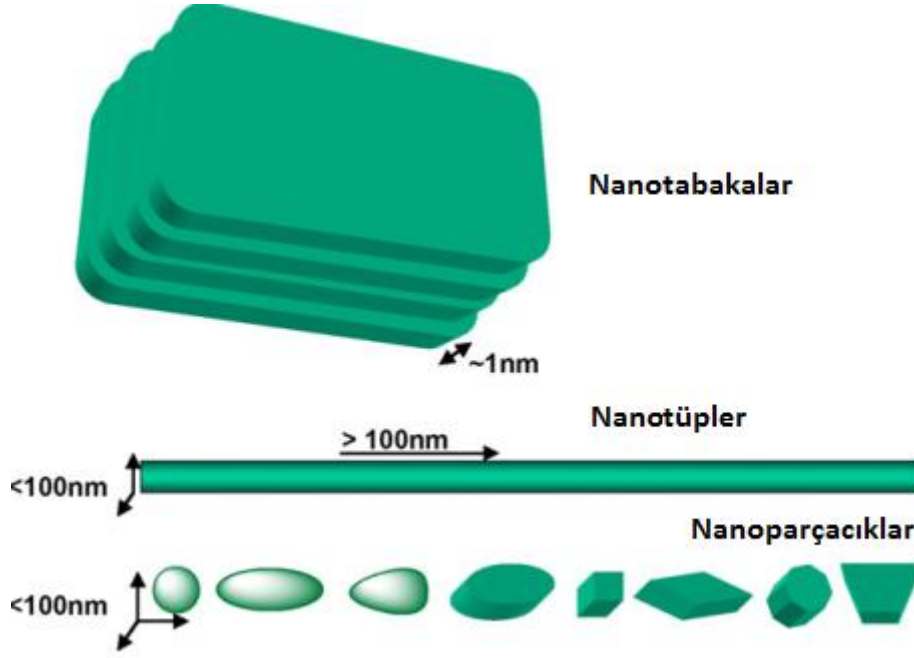
2.2. Nanoparçacıkların Sınıflandırılması

Nanoteknolojide, en az bir boyutu 100 nm'nin altında olan parçacıklara "nanoparçacıklar" veya "ultra ince parçacıklar (ultrafine particles)" adı verilmektedir. Bu parçacıkların büyüklüklerinin nanometre düzeyinde olması, yığın hallerinden farklı kimyasal ve fiziksel özellikler göstermelerine sebep olmaktadır.

Bir veya daha fazla boyutu 100 nm'nin altında olan parçacıkların yığılarak oluşturdukları yapılara ise "nanokümeler (nanoclusters)" adı verilmektedir (Kumar vd., 2009).

Nano ölçekli parçacıklar boyutlarına göre üç gruba ayrılırlar (Alexandre vd., 1998) (Şekil 2.2.):

- (a) Nanoparçacıklar/ nanokümeler/ nanokristaller: Üç boyutu da nanometre ölçeğinde olan parçacıklardır. Nanoparçacıklar genel olarak kristal yapıda ve kümeler halinde bulunmaları sebebiyle nanokristaller veya nanokümeler olarak da adlandırılmaktadırlar.
- (b) Nanotüpler/ nanofiberler/ nanoçubuklar: İki boyutu nanometre ölçeğinde olan, bir boyutu ise daha büyük olup yapının uzun olmasına sebep olduğu parçacıklardır.
- (c) Nanotabakalar: Yalnızca bir boyutu nanometre ölçeğinde olan parçacıklardır.



Şekil 2.2. Nano ölçekli yapılar

2.3. Metal Nanoparçacıkların Özellikleri

Metal nanoparçacıklar, sıra dışı özellikleri ve ileriye dönük uygulamaları sebebiyle katalizörlerde, nano temelli kimyasal sensörlerde, ışık saçan diyotlarda, elektronik/optik cihazlarda ve daha birçok alanda kullanılmakta olup, özellikle son 20 yıldır araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Zezin vd., 2007).

Metal nanoparçacıklar, sıra dışı özelliklerini küçük boyutlarına borçludurlar. Bir parçacık yeterince küçük olduğunda özellikleri klasik fiziğin dışına çıkar ve bu parçacıklar kuantum mekaniksel davranış göstermeye başlarlar. Bu sayede oluşan kuantum boyut etkisi (quantum size effect), nano boyuttaki metal parçacıkların elektron düzeylerini ve bu düzeylerin sebep olduğu davranışları değiştirerek yığın hallerinden birçok açıdan farklı ve yeni özellikler göstermelerine yol açmaktadır. Nanometal kümelerin elektronik enerji seviyeleri, metallerin yığın hallerinden farklı olarak birbirinden münferittir ve bu sebeple metallerin boyutlarının küçülmesiyle beraber özelliklerinde birçok değişiklik meydana gelebilmektedir. Örneğin elementel halde iletken olan bir metalin nanokümesi iletkenlik özelliği göstermeyebilir veya ferromanyetik olan metallerin nanokümesi paramanyetik olabilirler (Edwards vd., 1999; Hubert vd., 1998). Ayrıca kümelerin boyutu

küçüldükçe çekirdeğin etrafını saran atom sayısı artar ve bu da yüzey özelliklerinde de çok büyük değişikliklerin gözlenmesine sebep olur. Yüzeydeki atom fazlalığının en belirgin ve doğal sonucu, nanokümelerin yüzey alanlarının artmasıdır. Yüzey alanının artması ise nanokümelerin süper katalitik aktivasyon göstermeleri ve kimyasal olarak oldukça reaktif olmaları gibi yığın hallerinden tamamen farklı termodinamik özellikler göstermesine sebep olmaktadır, örneğin, çok daha düşük sıcaklıkta erirler (Jiang vd., 2007). Bahsi geçen özelliklerin hepsi kuantum boyut etkisinin bir sonucu olup, bu özellikler nanometallerin basitçe boyutlarının değiştirilmesiyle kontrol edilebilirler. Ancak geniş yüzey alanının getirdiği yüksek serbest yüzey enerjileri ve yüksek kimyasal tepkinirlikleri, metal nanokümelerin tek başlarına kararlı bir yapıda kalmalarına izin vermeyerek bu kümelerin hızlıca yığılmasına/topaklanmasına ve havaya veya neme maruz kaldıklarında hemen oksitlenmesine yol açar. Dolayısıyla metal nanokümelerin kararlı kılınması için destek reaktiflere ihtiyaç duyulmaktadır (Nicolais vd., 2005).

2.4. Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması

Nanoparçacıklar, kinetik kristal büyüme gerçekleştirebilmeleri için termodinamik açıdan kararlı değildirler. Bu sebeple kristal büyümenin gerçekleşebilmesi için reaksiyon süresince oluşan nanoparçacıkların, organik/anorganik ligandlar veya yakalayıcı ajanlar (capping agent) gibi yüzey koruyucu reaktiflerle etkileştirilmeleri veya inert anorganik ya da polimerik matrikslerle dışarıdan desteklenmeleri gerekmektedir. Bu sayede kararlı kılınan nanoyapıların eş dağılımlı olarak elde edilmeleri, genel olarak iki adım içermektedir. İlk adımda hızlı bir çekirdek oluşumu gerçekleşirken ikinci adımda oluşan çekirdek nispeten yavaş bir şekilde büyümektedir. Nanometal kümelerin hazırlanmasında kullanılan bütün yaklaşımlar bu iki adımı içermektedir. Metal nanoküme sıklıkla, metal iyonlarından indirgenerek elde edilirler. İndirgeme için kullanılan ana metotlar ise; kimyasal, ısısal ve iyonlaştırıcı radyasyondur.

2.4.1. Nanoparçacıkların oluşturulması

Nanoparçacıklı malzemelerin oluşturulmasında iki tamamlayıcı yaklaşım üzerinden çalışmalar yürütülmektedir. Bunlar:

a) Tepeden-aşağıya yaklaşımı (top-down approach): Bu yaklaşımda yığın halindeki maddelerden öğütme veya litografik aşındırma gibi çeşitli yöntemler ile nano boyutta malzemeler hazırlanır.

b) Aşağıdan-yukarıya yaklaşımı (bottom-up approach): Bu yaklaşımla ise atom ve moleküller gibi altbirimlerin kontrollü olarak bir araya getirilmesiyle nano boyutta malzemeler hazırlanır.

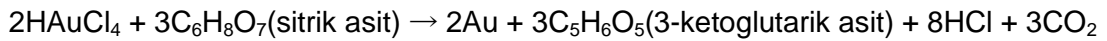
Bu çalışmada takip edilen yöntem tipik bir aşağıdan-yukarıya yöntemidir.

2.4.2. Metal nanoparçacıkların kimyasal indirgeme ile hazırlanması

Metal tuzlarının veya komplekslerinin çeşitli indirgeyici kimyasallarla muamele edilmesiyle nanometal kümelerin elde edildiği bir yöntemdir. Kolay ve ucuz olması açısından sıklıkla kullanılan bir yöntem olmasına rağmen yan ürünlerin oluşması ve saf metal nanokümelerinin doğrudan elde edilememesi gibi dezavantajlar taşımaktadır.

Kullanılan indirgeyici ajanlardan bazıları: Sodyum bor hidrür(NaBH_4), Trisodyum sitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), karbon monoksit (CO), metanol (CH_3OH).

Örnek tepkime ise aşağıda verildiği gibidir (Tabrizi vd., 2009):

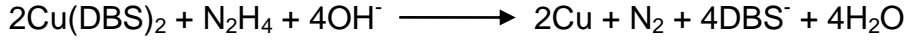
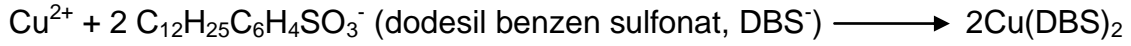


Bu yöntemde, indirgeyici ajanların sadece metal iyonlarına seçici davranmaması ve işlem sonucunda oluşan yan ürünlerin ortamdaki kolaylıkla uzaklaştırılmaması ile yüksek saflıkta metal nanokümeler elde edilememektedir.

2.4.3. Metal nanoparçacıkların ısısal yöntemler ile hazırlanması

Yüksek sıcaklıklarda metal tuzlarının veya komplekslerin çözücüler içerisinde çözünmesi veya bozunmasının ardından metal atomlarının bir yüzey üzerinde, çözücü içerisinde veya ortamda bulunan yüzey aktif maddeler tarafından hapsedilmesi ile tekrar kristallenmesinin sağlandığı bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi, hidrotermal/solvotermal sentez, piroliz ve buhar fazında birikim (vapor deposition) gibi farklı yaklaşımları içinde barındırmaktadır (Kumar vd., 2009). Hidrotermal yöntemin örnek tepkimesi ise şöyledir:

150⁰C sıcaklık altında sodyum dodesil benzen sülfonat stabilizör, hidrazin (N₂H₄) ise indirgeyici reaktif olarak kullanılmıştır (Chen vd., 2010).



Yüksek sıcaklıklarda çalışılıyor olması, oluşan nanometallerin kararlılığını etkileyebilmektedir.

2.5. Polimer-Metal Nanokompozitleri

Bir veya daha fazla nano boyutta bileşene sahip olan nanokompozit malzemeler, sahip oldukları yeni ve ilginç özellikleri sebebiyle malzeme biliminde en çok ilgi gören konularından biridir. Bu nanokompozit malzemeler arasında ise polimerik matrikse gömülü metal nanoparçacığa sahip olan malzemeler; sahip oldukları kendilerine has yapısal, mekanik, optik ve elektriksel özellikleri sayesinde son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur.

Yığın halinden veya mikro parçacıktan nanoparçacığa geçişleri, metallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde çeşitli değişiklikler meydana getirmektedir. Nanoparçacık haline geçen metallerin davranışlarına, yığın hallerinden farklı olarak klasik fizik kuralları değil kuantum mekaniği etkili olmaktadır. Kuantum boyut etkisi bu nanoparçacıklara/nanokümelere; karakteristik, manyetik, optik, elektronik özellikler sağlamaktadır. Ayrıca oldukça büyük olan spesifik yüzey alanları nedeniyle nanoparçacıklar/nanokümelere, çok yüksek kimyasal reaktivite ve katalitik aktiviteye sahiptirler. Ancak yüzey enerjilerinin çok fazla olması sebebiyle nanoparçacıklar/nanokümelere, hızla yığılmaya ve okside olmaya eğilimlidirler (Rao vd., 2002). Bu sebeplerle makromoleküller ve polimerik matriksler, nanoparçacıkların/nanokümelere organizasyonunu ve kararlılığını sağlamak amacıyla sıklıkla kullanılmaktadırlar. Özellikle polimerler yapısal ve kimyasal modifikasyona uygun olmaları sebebiyle, sadece nanoparçacıkların/nanokümelere kararlı kalmasını sağlamakla kalmayıp, kompozit malzemenin istenildiği gibi hazırlanmasına olanak sağlamaktadır. Böylece hazırlanan kompozit malzemeler, bileşenlerinin sadece kendine has özelliklerini bir araya getirmekle kalmayıp, bu ikilinin oluşturdukları yeni sinerjik özelliklere de sahip olurlar. Bir polimer-metal nanokompozitinde, polimer, nanoparçacıkların/nanokümelere kararlılığını

sağlarken, nanoparçacıklar/nanokümelere ise polimerin mekanik ve ısısal özelliklerini değiştirebilirler (Ramesh vd., 2009)

Ancak bu özellikler, metalik nanoparçacıkların/nanokümelere polimer matrisi içerisindeki dağılımları, şekilleri ve boyutları ile değişkenlik göstermektedir ve kompozit malzemenin istenilen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olabilmesi için bu parametrelerin kontrol edilmesi gerekmektedir (Martinu vd., 1985).

2.5.1. Nanokompozit Malzemelerin Hazırlanması




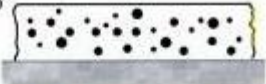



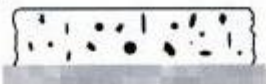
Nanokompozit malzemelerin hazırlanması için her biri kendine özgü yaklaşımlar içeren birçok yöntem önerilmiştir. Ancak bu yöntemler genel olarak in-situ(yerinde) ve ex-situ(dışarıda) olarak ikiye ayrılabilirler. In-situ(yerinde) yöntemler iki adımda gerçekleşir; birinci adımda metal iyonları, polimer çözeltisinin veya sonradan polimerleşmenin gerçekleşeceği monomer çözeltisine eklenir. İkinci adımda ise bu metal iyonları kimyasal, ısısal yöntemlerle veya radyasyonla indirgenir. Ex-situ yönteminde metal nanoparçacıklar öncelikle kimyasal yollarla elde edilir ve sonradan polimerleştirilecek olan monomer çözeltisine veya doğrudan polimer çözeltisine eklenerek polimer-metal nanokompoziti hazırlanır (Nicolais vd., 2005). Ancak polimer-metal nanokompozit eldesinde in-situ veya ex-situ olarak sıklıkla kullanılan dört yöntem vardır (Kumar vd., 2009).

- 1) Çözelti yöntemi (Solution method): Bu yöntemde, polimerin nanoparçacık içeren uygun bir çözücünün içinde çözülmesi ve ardından çözücünün buharlaştırılması veya polimer-nanoparçacık ikilisinin çöktürülmesini içeren basit bir yöntemdir.
- 2) Eriyik-karıştırma yöntemi (Melt-mixing): Bu yöntemde polimer eriyiği doğrudan nanoparçacıklar ile karıştırılmaktadır.
- 3) Yerinde polimerleştirme yöntemi (In-situ polymerization): Bu yöntemde nanoparçacıklar, sıvı monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve bu nanoparçacıklar varlığında polimerleştirme gerçekleştirilir.
- 4) Şablon yöntemi (Template method): Bu yöntemde, diğer üç yöntemden farklı olarak polimer şablon olarak kullanılır ve nanoparçacıklar bu şablon içerisinde oluşturulur.

Bu yöntemler ile elde edilen kompozit yapılar ise şunlardır (Ramesh vd., 2009)

- Fiberler
- Jeller
- İnce filmler (10 nm-100 µm)
- Ultra ince filmler (1 nm-10 nm)

Nanokompozitlerin hazırlanış biçimi; metal nanokümlerin polimer matriksi içerisindeki dağılımını, nanokümlerin şeklini ve boyutunu etkilemektedir. Oluşabilecek nanoküme yapıları ise şekil 2.3'te görüldüğü gibidir (Martinu vd., 1985).

Dağılım	a  yatay ve dikey olarak homojen	b  çok tabakalı sistem
Büyüklik	a  homojen	b  istatistiksel dağılım
Şekil	a  istatistiksel yönelmiş elipsoid	b  parçacıklı
Yönlenme	a  paralel yönelmiş elipsoidler	b  paralel yönelmiş levhalar

Şekil 2.3. Nanoparçacıkların matriks içerisindeki dağılımı

Bu tez çalışmasında şablon (template) (in-situ) yöntemi kullanılarak polimer ince filmleri içerisinde bakır nanokümler elde edilmiştir.

3. NANOMETAL İÇEREN POLİMER İNCE FİMLERİ

Metal nanoparçacıklar Bölüm 2’de de anlatılmış olduğu gibi birçok farklı malzemenin içinde oluşturulabilirler. Ancak bütün bu malzemeler içerisinde ince veya ultra ince filmler ise hazırlanmasında ve kullanımında sağladığı kolaylıklarla öne çıkmaktadırlar.

Kolay hazırlanması ve neredeyse tek boyutlu olan yapıları sayesinde birçok uygulamada pratiklik sağlaması nedeniyle polimer ince filmleri, metal nanokümlerinin kararlılığını sağlamak amacıyla sıklıkla kullanılan matrikslerdendir. Kalınlığı 10nm ile 100 nm arasında değişen filmler; “ince film”, 10 nm’nin altında olanlar ise “ultra ince film” olarak adlandırılırlar. İnce filmlerin başlıca kullanım alanları; membranlar, kaplamalar ve sensörler iken ultra ince filmler; litografide, elektronik, mikro elektronik ve optik cihazlarda kullanılmaktadırlar.

3.1. İnce Filmlerin Hazırlanması

Nanometal içeren ince filmlerin hazırlanmasında birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlar ince filmlerin çözelti fazından ve gaz fazından eldesi olarak iki ana grupta toplanabilirler (Heilmann vd., 2003).

3.1.1. Çözelti fazından

a) Çözeltiden Döküm ile (Solvent casting): İnce film hazırlanmasında kullanılan en klasik ve kolay tekniktir. Polimer çözeltisi bir yüzey üzerine dökülür ve vakum altında veya sıcaklığın artırılmasıyla bu yüzey üzerinde kurumayı sağlar. Genel olarak filmlerin kalınlığı mikron boyutundadır. Oldukça kolay bir teknik olmasına karşın elde edilen filmin kalınlığının kontrol edilememesi ve homojen olmaması gibi dezavantajlara sahiptir (Heilmann vd., 2003; Ramesh vd., 2009; Mbhele vd., 2003)

b) Isısal Püskürtme Prosesi “Tabanca” ile (Thermal spray processing of polymers "gun"): Bu yöntemde katı haldeki polimer alev veya plazma gibi bir ısı kaynağına enjekte edilir ve bu kaynaktan bozunmadan eriyik hale gelen polimer önceden ısıtılmış olan yüzeye kaplanır. Elde edilen filmin kalınlığı yüzeye

kaplanma işleminin kaç defa yapıldığına göre değişmektedir. Ancak kullanılan polimerin geniş molekül ağırlığına sahip olması yüzey üzerinde bazı bölgelerde filmin homojen kalınlığa sahip olmamasına sebep olabilmektedir (Heilmann vd., 2003; Knight vd., 1998).

- c) Döner Kaplama (Spin Coating): Düz yüzeylerde ince, homojen kalınlığa sahip filmlerin hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Fazla miktardaki polimer çözeltisi yüzey üzerine damlatılır ve yüzey yüksek hızda döndürülür. Yüksek hızın getirdiği santrifüj kuvveti sayesinde çözelti yüzey üzerine eşit incelikte yayılır. Bu teknikte, döndürme hızı ve zamanı değiştirilerek istenilen kalınlıkta filmler elde edilir (Heilmann vd., 2003; Flack vd., 1984; Middleman vd., 1993).
- d) Yüzeyde Tek Tabaka Adsorpsiyon Polimerizasyonu (Polymers produced by surface adsorption of monolayers (SAM)): Bu teknikte yüzey etkin maddelerin çoğunlukla metal yüzeylerle etkileşmesi ile ince filmler elde edilmektedir. Bu teknik yüzey üzerinde tek tabaka (monolayer) veya düzenli örgü yapıların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Sıklıkla sulu çözelti elektrotlar bu yöntemle hazırlanmaktadır. Difüzyon kontrollü olması sebebiyle oldukça yavaş bir tekniktir (Heilmann vd., 2003).
- e) Langmuir-Blodgett Filmleri: Yüzeylerde özellikle organik polimerlerden ve amfilik makromoleküllerden film hazırlanması için sıklıkla başvuru olan bir tekniktir. Bu teknikte eş kalınlıkta çok tabakalı filmler elde edilebilir. Makromolekülün hidrofobik ve hidrofilik kısımları kendi içinde etkileşerek bir araya gelirler ve bu sayede çoklu tabakalar elde edilir. Hızlı ve kolay uygulanabilir bir tekniktir (Heilmann vd., 2003; Fendler, 1998).

3.1.2. Gaz fazından biriktirme ile

- a) Buharlaştırma (Evaporation): Ultra yüksek vakumda ısıtılan monomerler buharlaştıktan sonra katı bir yüzeyin üzerinde yoğunlaşmaları ve bu yüzey üzerinde polimerleşmeleri esasına dayanan bir tekniktir (Heilmann vd., 2003; Usui, 1986).

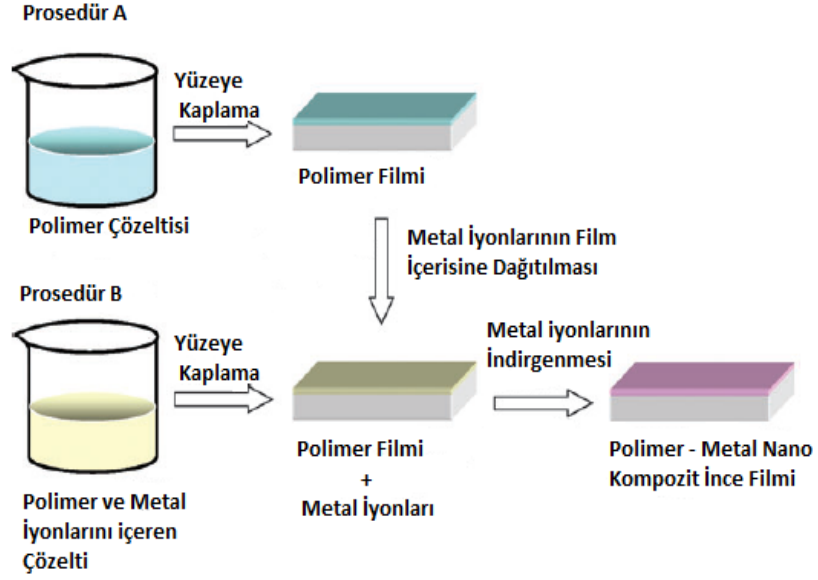
- b) Serpme (Sputtering): Hedef polimerin ağır iyon veya atomlarla bombalanması sonucunda polimerden kopan monomerlerin veya küçük molekül ağırlıklı zincirlerinin tekrar bir yüzeyde biriktirildiği bir yöntemdir (Heilmann vd., 2003; İwamori, 2008).
- c) Pulsu Lazer ile Biriktirme (Pulsed laser deposition (PLD)): Bu yöntem, prensip olarak daha önce bahsedilen serpme tekniğiyle benzerlik göstermektedir. Bu teknikte ise farklı olan hedef polimerin lazer ışın demeti ile ısıtılarak polimer yüzeyinde küçük molekül ağırlıklı zincirlerin veya makro radikallerin ayrılması sağlanır. Gaz fazına geçen bu parçalar tekrar bir katı yüzeyin üzerine depozit edilir ve ince film oluşturulur (Heilmann vd., 2003; Krebs, <http://www.pcg.de/download/publication4.pdf>).
- d) Plazma Polimerizasyonu: Yüksek vakum altında, elektriksel boşalma sebebiyle plazma içinde oluşan hızlandırılmış elektronların gaz halindeki iyonlaşmış monomerler ile çarpışmaları sonucu bu monomerlerin bir yüzey üzerinde polimerleştirildiği bir yöntemdir. Bu yöntemle elde edilen polimer yüksek oranda çapraz bağlı ve düzensiz bir yapıya sahip olduğundan geleneksel yöntemlerle elde edilenlerden farklıdır (Heilmann vd., 2003; Yasuda, 1981).
- Kolay uygulanabilir olması sebebiyle bu çalışmada “çözeltiden dökme” yöntemi kullanılmıştır.

3.2. In-situ Yöntemi ile Polimer İnce Filmlerinde Metal Nanokümlerinin Hazırlanması

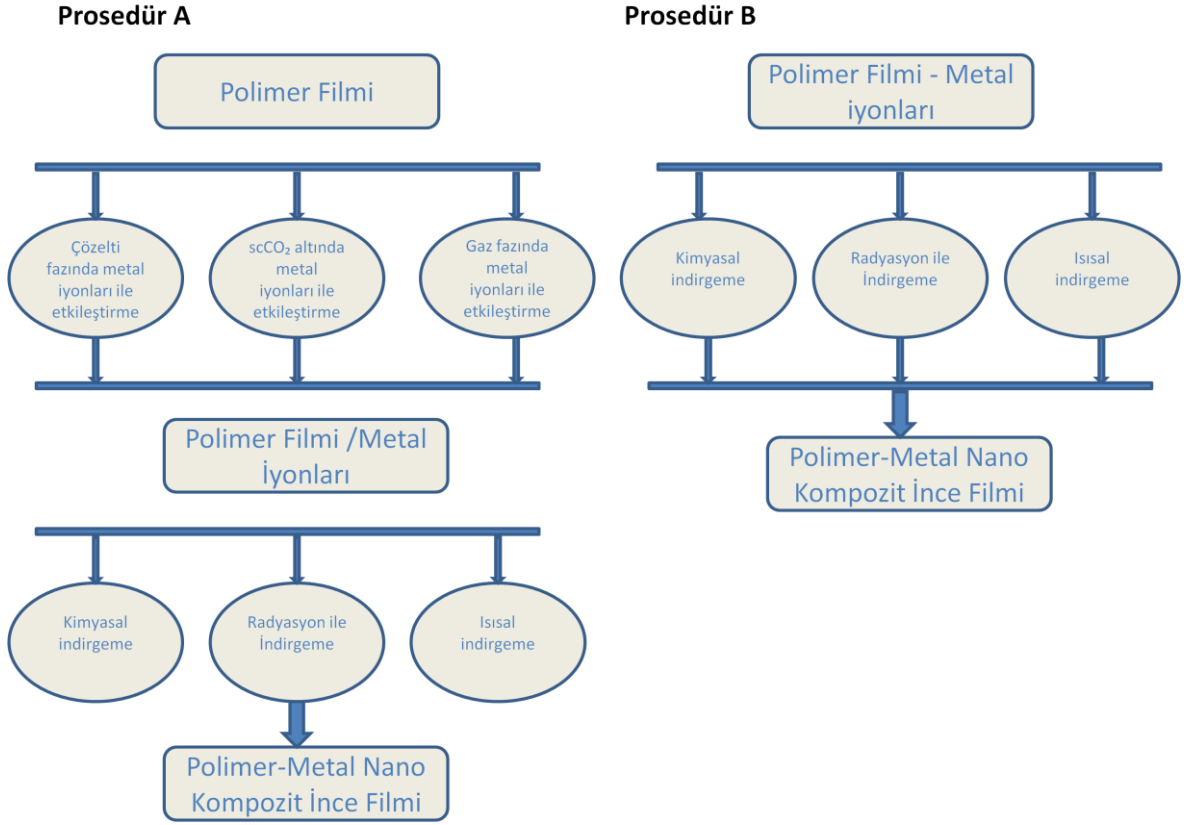
In-situ (yerinde) yöntemi ile polimer- metal nanokompozitlerin hazırlanması, kullanılan yöntemler arasında en basitidir. Bu yöntem film içerisinde homojen dağılımlı nanoparçacıkların doğrudan eldesine izin verdiği için araştırmacılar tarafından sıklıkla tercih edilen bir yoldur.

Bu yöntem iki farklı şekilde uygulanmaktadır. İki uygulama arasındaki tek fark ise metal iyonlarını içeren polimerler filmlerinin hazırlanış şeklidir. Birinci uygulamada polimer filmi, polimer çözeltisinden elde edilir ve ardından metal iyonlarının bu polimer filmin içine dağıtılması sağlanır. İkinci uygulamada ise metal iyonlarını içeren polimer çözeltisinden film elde edilmektedir. Her iki uygulamanın sonunda

da metal iyonlarını içeren polimer ince filmine kimyasal, ısıl veya radyasyonla indirgeme işlemleri uygulanır ve polimer ince filmi içerisinde metal iyonlarının metalik hale indirgenmesi sağlanır (Ramesh vd., 2009). Uygulamaların şematik gösterimleri Şekil.3.1,2.deki gibidir:



Şekil.3.1. Polimer- metal nanokompozit ince filminin hazırlanması



Şekil.3.2. Polimer ince filmlerinde metal nanokümlerin oluşturulması

Prosedür A'da, Metal iyonlarının polimer filmi içerisine sonradan dağılımı üç farklı şekilde sağlanmaktadır.

- Çözelti fazında metal iyonları ile polimer filminin etkileşmesi: Bu yöntemde hazırlanan katı haldeki polimer filmi, metal iyonları içeren bir çözeltiliye daldırılır ve polimer filminin metal iyonlarını absorplaması beklenir. Ancak bu yöntem polimer film kalınlığının veya porozitesinin homojen olmaması durumunda son aşamada elde edilen metal nanokümlerin şekil ve boyut açısından birbirinden farklı olmalarına sebep olabilmektedir. Aynı zamanda film kalınlığının fazla olması durumunda metal iyonları filmin derinlerine difüzlenebileceğinden, metal nanokümlerin sadece yüzeyde oluşma ihtimalini güçlendirmektedir.
- Süper kritik karbon dioksit varlığında metal iyonları ile polimer filminin etkileşmesi: Bu yöntemde metal iyonları kaynağı süper kritik karbon dioksit içerisinde çözünmektedir. Bu yöntem aynı zamanda süper kritik infüzyon (super

critical infusion) olarak da adlandırılır ve bu aşamada organik metal kompleksi $scCO_2$ 'de çözünür ve polimer matriksi içerisine nüfuz eder. İkinci aşamada ise metal iyonlarının termal olarak indirgenmesi gerçekleşir.

c) Gaz fazındaki metal iyonları ile polimer filminin etkileşmesi: Metal iyonlarını içeren öncü çözeltinin buhar fazına geçirilmesi ve buhar fazındaki metal iyonlarının polimer matriksine emdirilmesi adımlarını içeren bir yöntemdir. Bu işlemlerin akabinde yapılan termal indirgeme ile polimer matriksi içerisinde nanometal kümeler elde edilmektedir.

Prosedür A, polimer içerisindeki farklı katmanların kullanılmasına veya metal iyonlarının bulunmasının istendiği derinliğin kontrolüne olanak verse de polimer-metal iyonu kompozit yapısının iki adımda gerçekleşmesi sebebiyle metal iyonlarının film içerisinde homojen olarak dağılmamasına neden olabilmektedir. Prosedür B ise, uygulanması daha kolay ve basit olmakla beraber metal iyonların film içerisinde kesin olarak homojen bir şekilde dağılmasını mümkün kılmaktadır (Ramesh vd., 2009).

Bu tez çalışmasında, polimer-metal komplekleşmesini daha kolay kılması sebebiyle Prosedür B kullanılmıştır.

4. METAL NANOKÜMELERİN İYONLAŞTIRICI RADYASYON İLE OLUŞTURULMASI

Metal tuzlarını veya komplekslerini içeren sulu bir çözeltinin; gama, X ışınları veya yüksek enerjili elektronlar ile muamele edilmesi sonucu, çözelti içerisinde çok güçlü bir indirgeyici olan hidrate elektronların oluşturulması ve bu hidrate elektronlar ile çözeltideki metal iyonlarının sıfır değerlikli metale indirgenerek nanokümelere oluşturulması prensibine dayanan bir yöntemdir.

Bu yöntemde indirgeyici ajanlar kullanılmamakta ve metal nanokümelere eldesi, oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. İndirgeyici kimyasalların kullanılmaması ile yüksek saflık ve yüksek seçicilikte metal nanokümelere oluşturulabilmektedir.

4.1. İyonlaştırıcı Radyasyon Türleri

İyonlaştırıcı radyasyonun keşfi, 1895 yılında Roentgen tarafından X ışınlarının, 1896 yılında ise Becquerel tarafından uranyum bozunmasının bulunmasına dayanmaktadır. Uzun yıllar bu radyasyon tipi, gümüş iyonlarının öncelikle atomlara indirgenmesi ardından bu atomların bir araya gelerek metal kümelerinin oluşması ile elde edilen fotoğraf plakalarının gölgelendirmesi için kullanıldı (Belloni, 2006).

İyonlaştırıcı radyasyon terimi, yüksek enerjili radyasyon türlerini tanımlanmak için kullanılmaktadır. Bu radyasyon çeşitlerinden biri yüklü parçacık demetleri olup, bu parçacıklar, ışınlanan ortamın moleküllerini doğrudan iyonlaştırırlar. Bu radyasyon grubunda; yüksek hızlı elektronlar, protonlar, α (alfa) ve β (beta) parçacıkları bulunmaktadır. İkinci tür radyasyon grubunda ise fotonlar ve hızları çok yüksek olan yüksüz parçacıklar bulunmakta olup, bu parçacıklar veya fotonlar etkileştikleri ortamın moleküllerini doğrudan iyonlaştırabilir veya enerjilerini maddeden kopan yüklü parçacıklara aktararak, bu parçacıkların ortamdaki molekülleri iyonlaştırmasını sağlarlar. Bu bahsedilen ikinci tür radyasyon grubunda ise, yüksek enerjili (düşük dalgaboylu) elektromanyetik dalgaları (gama, X ışınları) ve nötronlar bulunmaktadır (Chapiro, 1962; WHO, http://www.who.int/ionizing_radiation/en).

4.2. Gama ve X Işınlarnın Madde ile Etkileşimi

Gama ve X ışınlarının madde ile etkileşimi: Gama ve X ışınları enerjilerini üç ana etkileşim sonucu kaybederler: Compton saçılması, Fotoelektrik etki ve Çift oluşumu (pair production) (Vereshchinskii vd., 1964).

a) Compton saçılması: Bir fotonun, maddedeki zayıf bağlı elektronlarla yaptığı elastik olmayan çarpışma sonucu enerjisini maddeden saçılan elektrona aktarmasıyla enerjisinin azalması olayıdır. Compton etkisinde ışının enerjisinin madde tarafından absorplanma katsayısı, maddenin atomik kütesinden bağımsız fakat maddede bulunan elektron yoğunluğuyla doğru orantılıdır. Hafif elementler (H, C, N, O) içeren bir ortamda, Compton absorpsiyonu sadece foton enerjileri 0,2-2 MeV aralığında ise gerçekleşir ve absorplanan toplam enerji ortamda bulunan elektron yoğunluğuyla doğru orantılı olmaktadır.

b) Fotoelektrik etki: Düşük kuantum enerjili gama ve X ışınlarının absorpsiyonunda genel olarak bu etki gözlenmektedir. Fotoelektrik olayı gerçekleşirken gelen foton bütün enerjisini ışınlanan maddenin bir elektronuna aktarmaktadır. Radyasyon kaynağından gelen fotonun enerjisi, ortamdaki elektronların orbitallerine bağlanma enerjisinden daha yüksek olduğundan, foton ortamdaki bir elektrona çarptığında ona enerjisini aktarır. Ancak bu çarpışma sonucunda serbest kalan elektron birden fazla başka elektronun serbest kalmasına yol açabilecek bir enerjiye sahip olur. Bu sebeple her fotoelektrik olayı gerçekleştiğinde bir foton kaybolmakta ve yerine enerjisinin büyük kısmını hemen kaybeden hızlı bir elektron gelmektedir.

Fotoelektrik absorpsiyonun gerçekleşme olasılığı, radyasyonun dalga boyu, λ , ve ışınlanan ortamın atom numarasıyla, Z , artmaktadır. Bu olasılık için yaklaşık olarak $\lambda^3 Z^3$ ile orantılıdır. Hafif elementleri (H, C, N, O) içeren bir organik bileşikte fotoelektrik absorpsiyon ancak kuantum enerjisi 0,2 MeV'den küçük olduğunda gerçekleşmektedir (Chapiro, 1962).

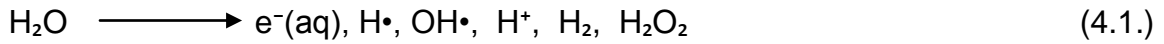
c) Çift oluşumu: Bir fotonun kuantum enerjisi, durağan kütleye sahip bir elektronun enerjisinden (1,02 MeV) üstünde ise, eşit (0,511 MeV) kinetik enerjiye sahip bir elektronu ve bir pozitronu oluşturur. Bu olaya çift oluşumu adı

verilmektedir. Absorpsiyon katsayısı Z^2 ile doğru orantılı olup fotonun enerjisinin artmasıyla artmaktadır.

4.3. Metal Nanokümlerin Sulu Ortamda Işınlama ile Oluşması

Fricke 1934 yılında yayımladığı çalışmasında, çözünmüş gazları uzaklaştırılmış olan metil alkol çözeltisini düşük enerjili UV ışığıyla ışınlamış ve bu ışınlama sonucunda ortamdaki su moleküllerinde herhangi bir değişiklik görülmezken, metil alkolün bir kısmının hidrojen gazına, bir diğer kısmının ise formaldehite dönüştüğünü ve bu dönüşüme su moleküllerinin fotoaktivasyonun yol açtığını görmüştür (Fricke, 1934). Bu çalışma ile yüksek enerjili radyasyonun kimyasal etkileri hakkında öncül bilgiler edinilmiş ve bu konuda birçok çalışma daha yapılmıştır. Fricke'nin bu çalışması radyasyona maruz bırakılan çözeltide, radyasyon enerjisinin aslında, bol miktarda bulunan çözücü molekülleri tarafından absorplandığı ve çözünenin bu uyarılmış çözücü molekülleri, iyonları, radikalleri ile etkileşmesi sonucu yapılarının değiştiğini ortaya koymuştur.

Suyun radyoliz ürünleri:



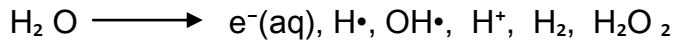
İlerleyen zamanlarda ise bilim insanları özellikle suyun radyoliz tepkimesi sonucu oluşan iyon, molekül ve radikallerin verimi ile araştırmalar yapmaya yönelmiştir. Bu bağlamda yapılan çalışmalardan bazıları ise metal iyonlarının radikal süpürücü etkisi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda metal iyonları indirgeyici türleri süpürmek için ortama eklenmiş ve reaksiyon sonucunda sıfır değerlikli metallerin kolloidler şeklinde oluştuğu görülmüştür. Baxendale ve arkadaşları tarafından yapılan bir radyoliz çalışmasında, kuvvetli indirgeyici olan hidrate elektronların, $\text{e}^-(\text{aq})$, ve hidrojen radikallerinin, $\text{H}\cdot$, gümüş iyonları tarafından süpürülmesi sonucunda Ag^0 atomlarının ve yüklü Ag_2^{2+} dimerlerin oluştuğu ancak bu ürünlerin oksijen ile hızla yükseltgenerek tekrar Ag^+ iyonlarına dönüştüğünü görmüşlerdir (Baxendale vd., 1965). Bu fenomen daha sonra A. Henglein tarafından, su içerisindeki gümüş atomlarının redoks potansiyellerinin ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0) = -1,8\text{V}$), elementel haldeki gümüş metalinin redoks potansiyelinden ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{\text{met}}) = 0,79\text{V}$) 2,6 V daha düşük olduğunu göstermesiyle ve bu sebeple gümüş iyonlarının kolayca oksitlenmesiyle açıklamıştır (Henglein vd., 1977).

Bütün bu çalışmalardan sonra iyonlaştırıcı radyasyon ile metal kümelerin çekirdek oluşumu, büyümesi ve özellikleri birçok araştırmacının gözde konusu olmuştur.

4.3.1. Metal iyonların indirgenmesi

Sulu çözelti içerisindeki metal iyonlarının iyonlaştırıcı radyasyon ile kontrollü olarak indirgenmesiyle oluşan metal atomlarının bir araya gelerek metal nanokümelere oluşturması suyun radyolizi sonucunda oluşan radyoliz ürünleri ile gerçekleştirilmektedir.

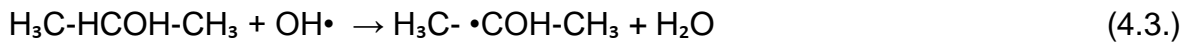
Suyun radyoliz reaksiyonu sonucu şu ürünler oluşmaktadır (Belloni, 2006):



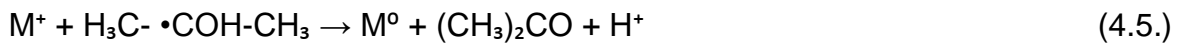
Hidroliz sonucunda oluşan hidrate elektronlar $\text{e}^-(\text{aq})$, ve $\text{H}\cdot$ radikalleri yüksek indirgeyici özelliğine sahiptir ve tek değerlikli metal iyonlarını kolaylıkla metal atomlarına indirgemektedirler. [$E^\circ (\text{H}_2\text{O} / \text{e}^-(\text{aq})) = -2.87 \text{ V}$ ve $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}) = -2.3 \text{ V}$]



Aynı zamanda suyun radyolizi sonucu kuvvetli indirgeyici ajanların yanı sıra kuvvetli yükseltgeyici özelliğe sahip $\text{OH}\cdot$ radikalleri de oluşmaktadır. [$E^\circ (\text{H}_2\text{O}/\text{OH}\cdot)=1.98 \text{ V}$] Bu sebeple oksidasyonu engellemek amacıyla ortama $\text{OH}\cdot$ radikali süpürücü özelliğe sahip ikincil alkoller veya format iyonları eklenir.



Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan α -metil-hidroksietil, $\text{H}_3\text{C}-\cdot\text{COH}-\text{CH}_3$, ve formil, $\text{COO}\cdot^-$, radikalleri de en az hidrojen atomları, $\text{H}\cdot$, kadar kuvvetli olan indirgeyici ajanlardır. [$E^\circ (\text{CH}_3)_2\text{CO} / \text{H}_3\text{C}-\cdot\text{COH}-\text{CH}_3 = -1.8 \text{ V}$ ve $E^\circ (\text{CO}_2 / \text{COO}\cdot^-) = -1.9 \text{ V}$]



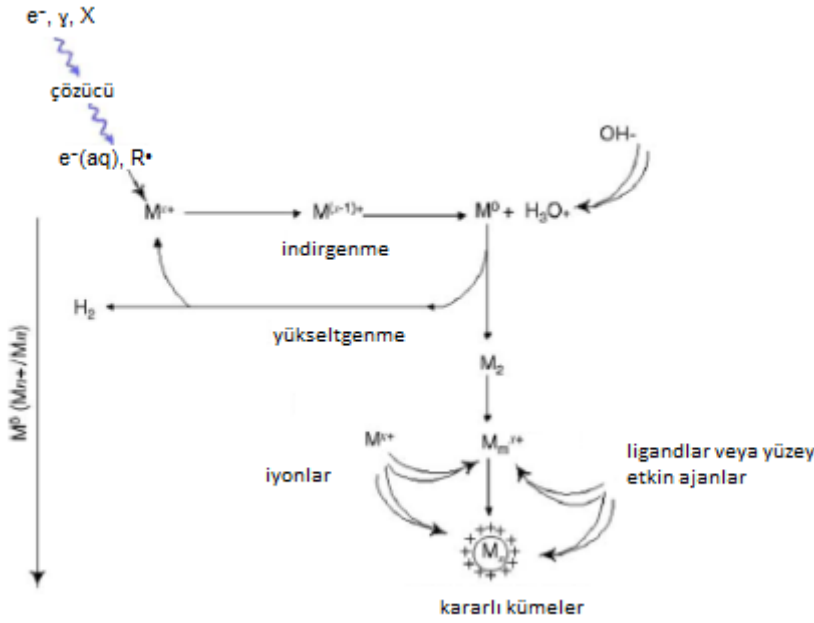
İndirgenme sonucu oluşan metal atomları çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olarak bulunurlar ve iki metal arasındaki bağlanma enerjileri metal atomu-

çözücü ve metal atomu-ligand arasındaki bağ enerjilerinden çok daha kuvvetli olduğu için metal atomları bir araya gelerek nanokümelere oluştururlar.



m, n, p kümelenmeyi göstermektedir (Belloni, 2006).

Aşağıda verilen Şekil.4.1'de metal iyonlarını içeren bir çözeltinin ışınlanması esnasında olası indirgenme reaksiyonlarını ve metal nanokümelere oluşumunu göstermektedir.



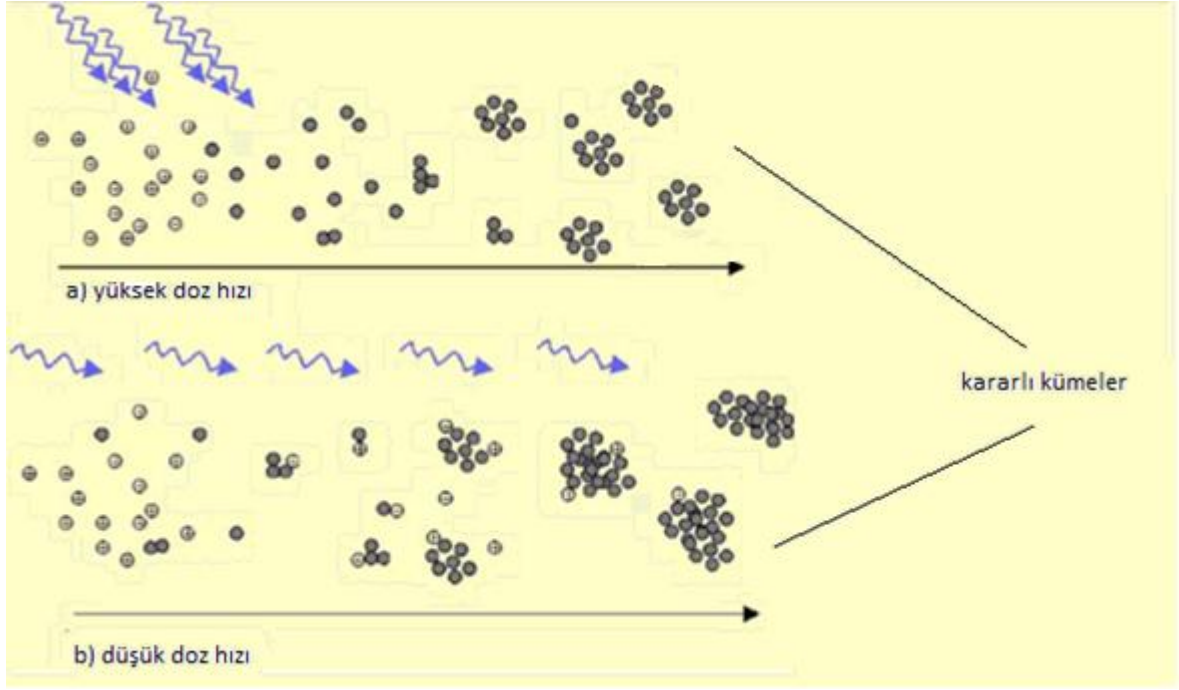
Şekil.4.1. Kararlı nanokümelere iyonlaştırıcı radyasyon ile oluşumu (Belloni, 2006)

İyonik türlerin radyasyonla indirgenmesi, nanoparçacık elde etmede sağladığı; seçicilik, yüksek saflık ve verim dolayısıyla oldukça etkili ve yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Radyasyonla iyonik türlerin indirgenmesinde, ışınlanan malzemenin absorpladığı doz ile radyasyon kaynağının doz hızı, indirgenen türlerin sayısını ve niteliğini etkilemektedir. Doz; malzemenin birim kütle başına absorpladığı enerjiyi ifade ederken, doz hızı ise birim zamanda absorplanan dozu ifade etmektedir. Işınlama ile oluşan aktif türlerin oluşma hızı, doz hızına bağlıdır.

bu oluşan türlerin sayısı da absorplanan dozla doğru orantılıdır (Zezin vd., 2010). Düşük doz hızında, ortamdaki metal iyonların, indirgenmiş metal atomlarıyla olan etkileşimi, yeni indirgeyici türlerin oluşumdan daha hızlı gerçekleşir ve bu sebeple fazla sayıda çekirdeklenme gözlenmez, oluşan çekirdekler metal-metal bağının baskın gelmesiyle büyür. Yüksek doz hızında ise ortamda indirgeyici ajanlar hızla oluşur ve metal iyonlarıyla hızlıca etkileşir. Bu hızlı etkileşim ortamda birçok çekirdeklenmenin oluşmasına sebep olur. Oluşan çekirdekler, metal iyonlarıyla etkileşecek kadar vakit bulamadığından pek fazla büyüyemezler (Şekil.4.2.) (Belloni, 2006).

Kaynağın doz hızı ve malzemenin absorpladığı doz ise kullanılan radyasyon kaynağına göre değişkenlik göstermektedir (Wang vd., 2007). Yapılan çalışmalara göre; gama ile ışınlanan örnekteki iyonik türlerin indirgenme hızı, bu türlerin başlangıçtaki derişimlerinden bağımsızken, X ışınları ile ışınlamada iyonik türlerin indirgenme hızının, bu türlerin başlangıçtaki derişimleriyle doğrudan orantılı olduğu, derişimin artmasıyla indirgenme hızının arttığı, görülmüştür (Zezin vd., 2007;2009). Bu sonuçlar gama ve X ışınlarının maddeyle olan etkileşiminin birbirinden farklı olmasıyla açıklanmıştır. Malzemenin gama ışınlarıyla (1 MeV) olan etkileşimi ve gelen enerjiyi absorplaması Compton Etkisi (Compton Effect) ile gerçekleşirken, X ışınlarıyla (20-50 kV) olan etkileşimi ve gelen enerjiyi absorplaması ise Fotoelektrik Etkisi (Photoelectric Effect) ile gerçekleşmektedir (Zezin vd., 2010).

Gama ve X ışınlarının indirgeme hızlarının birbirinden farklı olması, reaksiyon sonucu oluşturdukları nanoparçacıkların niteliklerini de birbirinden farklı kılmaktadır. Reaksiyon kinetiğinin yavaş olması sebebiyle gama ışınlamasında, yüksek bir verimde nanoparçacık elde edilmesi için, X ışınlarına göre daha uzun ışınlama süresine ihtiyaç duyulmaktadır (Yang vd., 2006). Yavaş ışınlanma hızı, ortamdaki metal-metal etkileşimin metal-çözücü ve metal-ligand etkileşiminden daha fazla olması nedeniyle, metal nanoparçacıkların birbiriyle etkileşmesine ve bu parçacıkların büyümesine yol açmaktadır (Belloni, 2006). Bu sebeple gama ışınları ile daha büyük parçacıklar elde edilirken, X ışınları ile daha küçük parçacıklar elde edilebilmektedir (Wang vd., 2007).



Şekil.4.2. Doz hızının nanokümelerin boyutuna etkisi (Belloni, 2006)

İyonlaştırıcı radyasyon kaynağının türü her ne kadar iyonik türlerin indirgenme hızını değiştirirse de indirgenme mekanizmasını etkilemediği düşünülmektedir (Yang vd., 2006).

Geniş yüzey alanları ve yüksek yüzey enerjileri sebebiyle, oluşan metal atomları kontrolsüz bir şekilde birleşerek çökme eğilimi gösterebilirler. Bunu engellemek için uygun fonksiyonel gruplara sahip, polar özellikteki polimerler kullanılır ve atomların kontrollü bir şekilde bir araya gelmesini sağlarlar. Polimer zincirlerinin yapısı nanoparçacıkların kararlılıklarını önemli bir şekilde etkilemektedir. Özellikle polielektrolitler çok etkili olarak metal parçacıkları kararlı hale getirirler (Mai vd., 2006; Uflyand, 2000).

5. POLİMER-METAL KOMPLEKSLERİ

Makromolekül ve polimerik matriksler, metal nanokümlerin kararlı kılınması için sıklıkla kullanılmakta ve modifikasyona açık yapıları sebebiyle bu kompozit malzemelerin; sensörler, katalitik sistemler, optik ve elektronik malzemeler gibi birçok yerde kullanılmasına olanak vermektedirler. Polimerlerin zincir yapıları ve üzerlerinde buldukları fonksiyonel gruplar, nanokümlerin kararlı hale gelmesinde önemli bir rol almaktadır. Genel olarak, bir polimer-nanometal kompoziti hazırlanırken, hazırlanmadaki basitlik ve metal iyonlarının polimer içerisinde eşit dağılımının rahatça sağlanması sebebiyle, polimer zincirindeki fonksiyonel gruplar ile metallerin arasındaki etkileşim esas alınmaktadır. Bu etkileşim tipik olarak bir ligand-metal iyonu koordinasyonudur. Ligand-metal iyonu koordinasyonu ise bilindiği gibi Lewis sert-yumuşak asit-baz teorisine dayanmaktadır. Bu teoriye göre metaller veya metal iyonları asit gibi davranırlarken, polimer zincirindeki fonksiyonel gruplar baz gibi davranmaktadır. Pearson'ın yumuşak-sert asit-baz teorisine göre; yumuşak asitler yumuşak bazlarla koordine olurken, sert asitler sert bazlarla koordine olmaktadır (Pearson, 1963).

Sert asitler; Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ce^{3+} , Sn^{4+}

Sınırdaki asitler; Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}

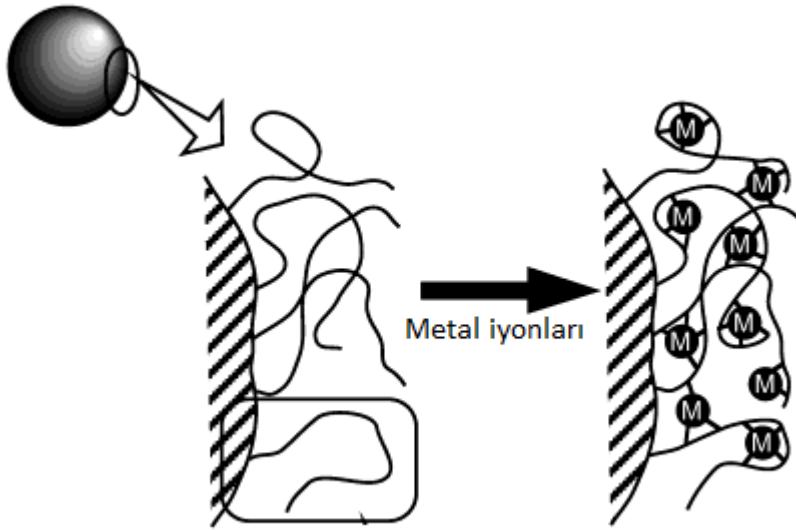
Yumuşak asitler: Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{3+}

Sert bazlar; H_2O , OH^- , F^- , CH_3CO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , NH_3 , RNH_2 ,

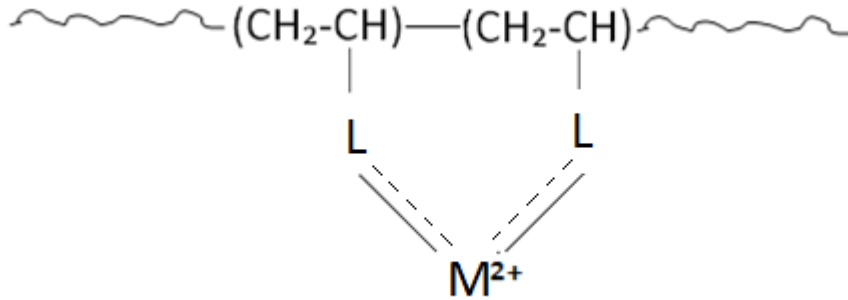
Sınırdaki bazlar; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, N^{3-} , Br^- , O^{2-} , SO_3^{2-} , N_2

Yumuşak bazlar; R_2S , RS^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , CO

Koordinasyon Şekil.5.1 ve 5.2.deki gibidir.



Şekil.5.1. Polimer-metal iyonu kompleks oluşumu



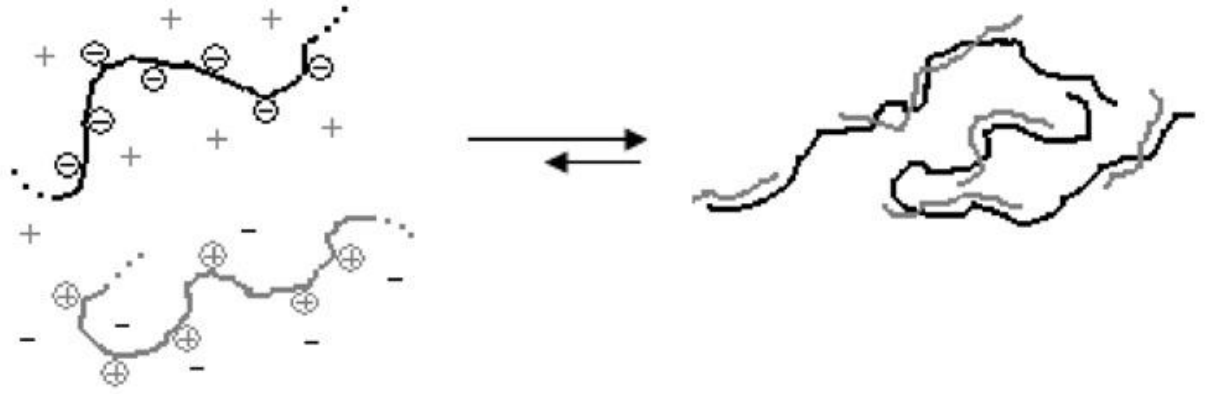
Şekil.5.2. Polimer zinciri üzerindeki ligand-metal iyonu etkileşimi

Ancak metal nanokümelerinin daha fazla kararlı kılınması için ikili polimer sistemleri de hazırlanmaktadır. Bu ikili polimer sistemleri ise genellikle, oldukça kararlı olan interpolielektrolit komplekslerdir (Interpolyelectrolyte complexes, IPEC).(Şekil.5.3.)

Polielektrolitler, polar bir ortamda elektrolitik olarak ayrışarak iyon oluşturabilen gruplara sahip polimerlerdir. Genel olarak suda çözünebilirler. İnterpolielektrolit kompleksler ise zıt yüklü iki polielektrolitin sitokiyometrik oranda bir araya gelerek

oluşturdukları sistemlerdir. Bu sistemler, iki zıt yüklü polimer grubu iyonik etkileşimle bir araya geldiklerinden oldukça kararlı yapılardır. Bu kararlı iyonik etkileşimleri sebebiyle suda çözünmezler, ancak kuvvetli asidik, kuvvetli bazik ortamlar veya yüksek derişimde tuz varlığı bu yapıların bozulmasına neden olabilmektedirler.

İki zıt yüklü polielektrolitin bir araya gelmesi, oluşan kompleks yapının hızlıca ve kontrolsüz olarak topaklanmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple homojen yapı bir sistem hazırlanabilmesi için ortama bazı koruyucu ajanlar eklenmektedir. Bunlar genel olarak zayıf asit ve zayıf bazlardır.

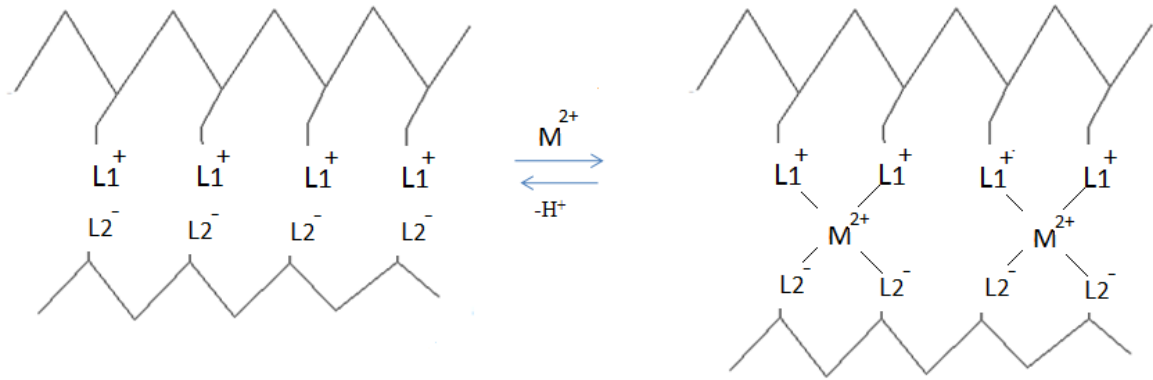


Şekil.5.3. İnterpolielektrolit kompleks oluşumu

Polimer-metal nanokompozit malzemeler, üçlü interpolielektrolit komplekslerden, üç adımda hazırlanırlar.

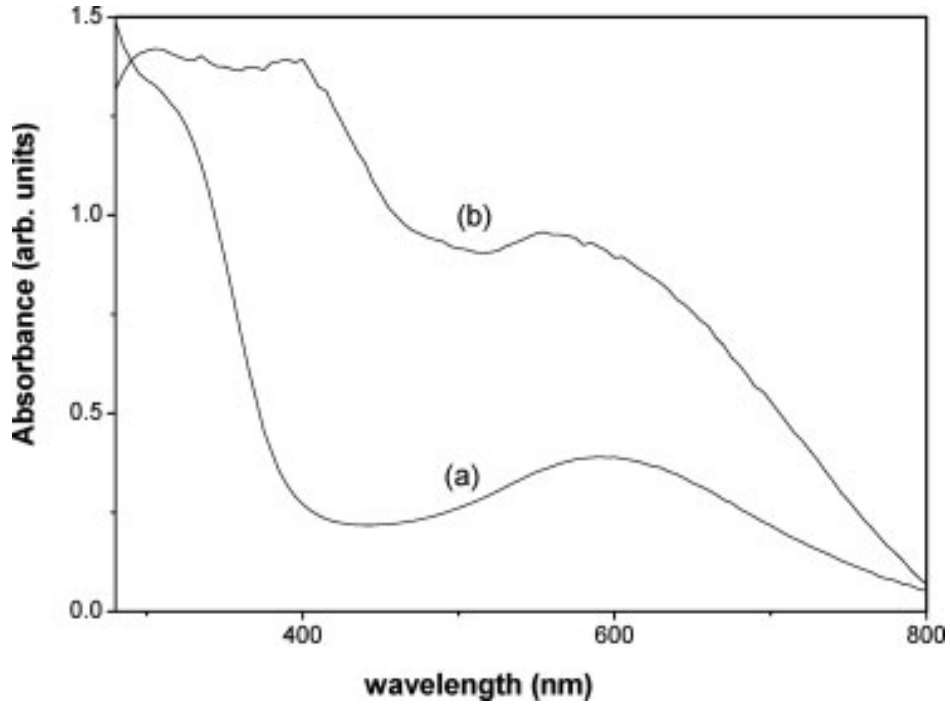
- 1) IPEC matriksinin hazırlanması
- 2) Geçiş metal iyonlarının bu matriksin içerisine dağıtılması
- 3) Metal nanokümelerin bu matriks içerisinde elde edilmesi

İnterpolielektrolit polimer matriksi ile metallerin oluşturduğu sistemlere ise üçlü interpolielektrolit kompleksler (triple interpolyelectrolyte complexes, TIPEC) adı verilmektedir.(Şekil.5.4.)

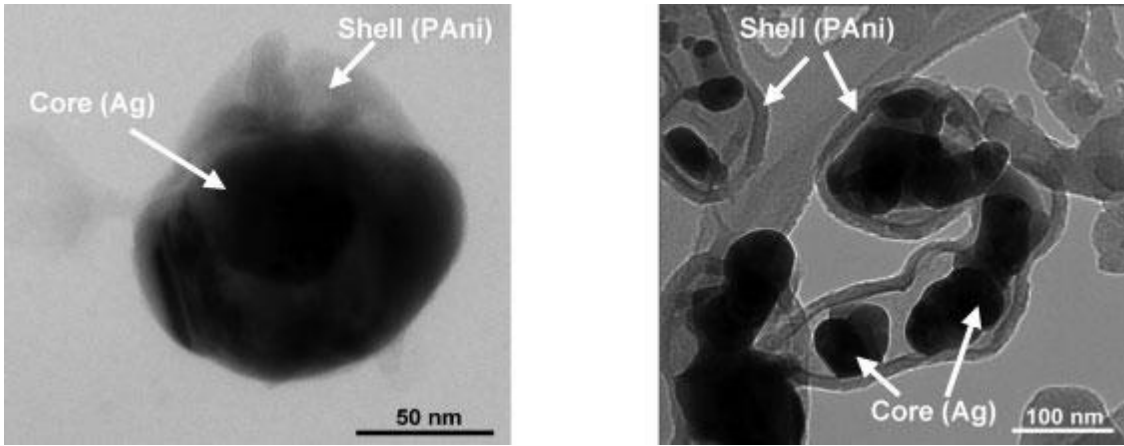


Şekil.5.4. Üçlü interpolielektrolit kompleks

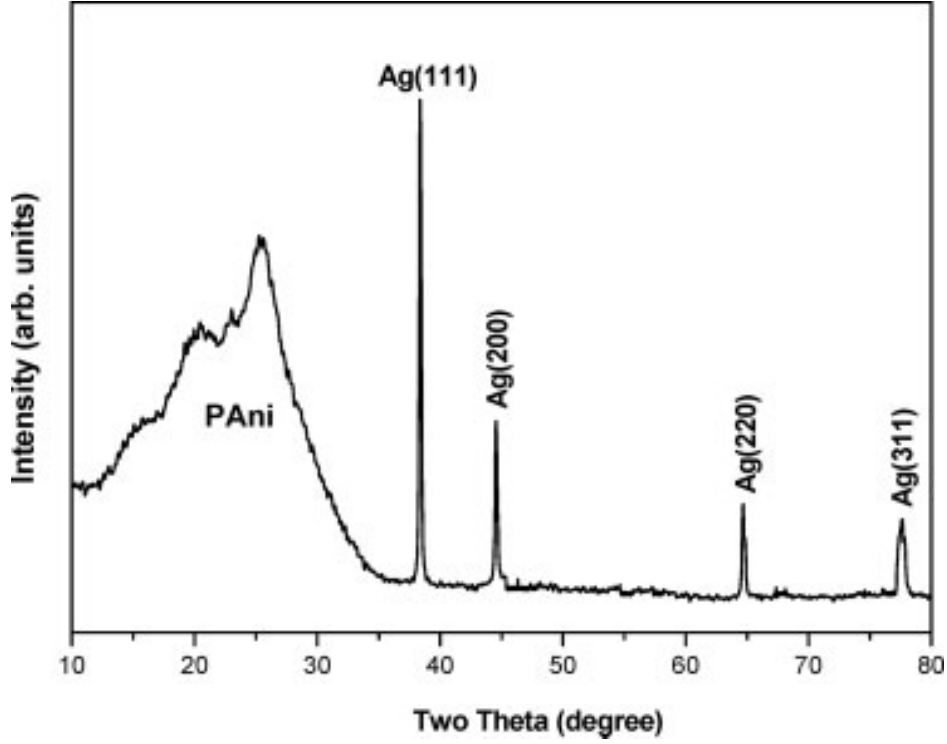
Daha önce de bahsedildiği gibi, iyonlaştırıcı radyasyon ile polimer matrisi içerisinde metal nanokümlerin oluşturulması, araştırmacılar tarafından çok büyük ilgi gören bir konu olmuştur. Bu konuda yapılan çalışmalardan bir tanesi, Karim ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Karim vd., 2007). Bu çalışmada anilin çözeltisi içinde bulunan gümüş tuzları gama ışınları ile ışınlanmış ve ışınlama sonucu gümüş iyonları indirgenerek gümüş nanoparçacıkları oluşurken anilin de bu parçacıkların üzerinde polimerleşerek çekirdek-kabuk (core-shell) şekilde nanokompozit yapılar elde edilmiştir. Bu nanoçekirdek-kabuk yapıların karakterizasyonu UV-görünür spektroskopisi, XRD ve TEM ile yapılmıştır. Şekil.5.5'teki UV-Görünür spektrumunda görüldüğü gibi gümüş iyonlarının metalik forma indirgenmeleri gümüş metale ait karakteristik olan 400 nm'de yeni bir absorpsiyon pikinin oluşmasına ve 595 nm'deki katı PANi'ye ait olan pikin 555 nm'ye kaymasına (maviye kayma) sebep olmuştur. Şekil.5.6'daki TEM analizi sonucunda elde edilen görüntülerde PANi-Ag çekirdek-kabuk yapılarının açıkça görülmesi ve Şekil.5.7'deki XRD verilerinde metalik gümüşe ait karakteristik piklerin gözlenmesi ile bu yapıların oluşumu kanıtlanmıştır.



Şekil.5.5. a) Katı PANi'ye, b) PANi-Ag nanokompozitine ait UV-görünür spektrumu

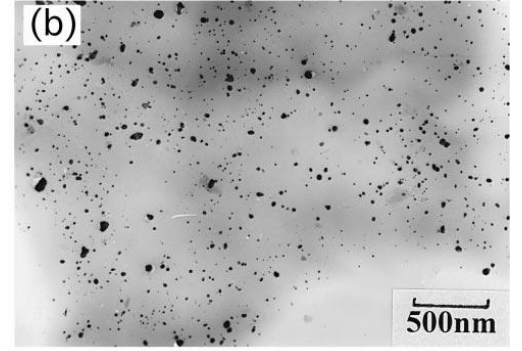
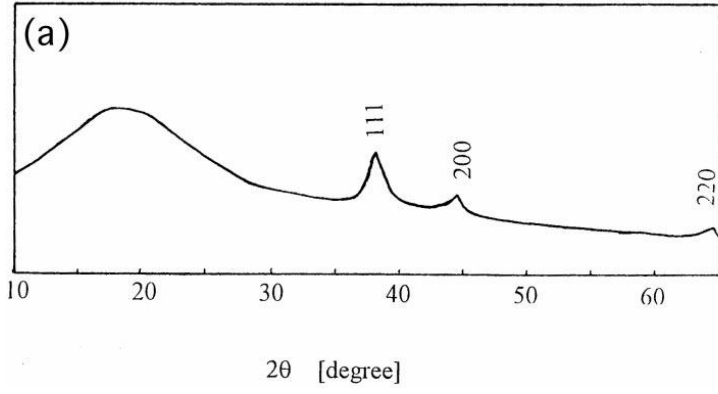


Şekil.5.6. PANi-Ag nanokompozitine ait TEM görüntüleri

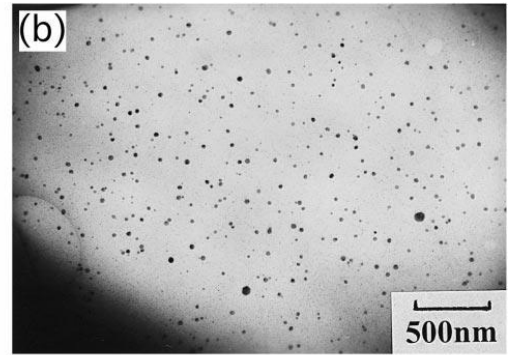
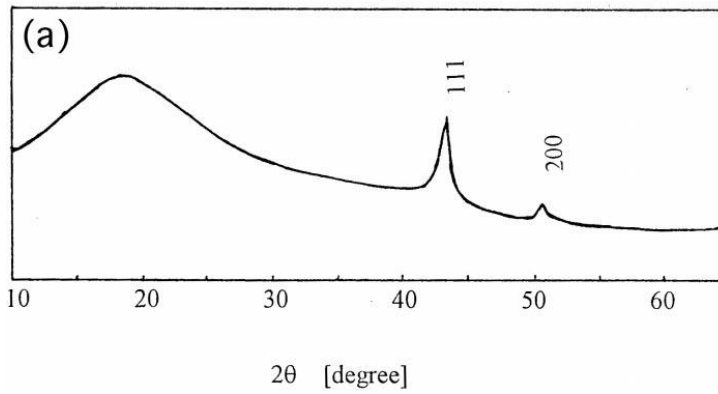


Şekil.5.7. PANi-Ag nanokompozitine ait XRD spektrumu

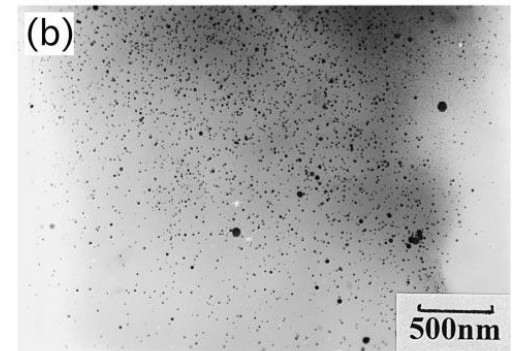
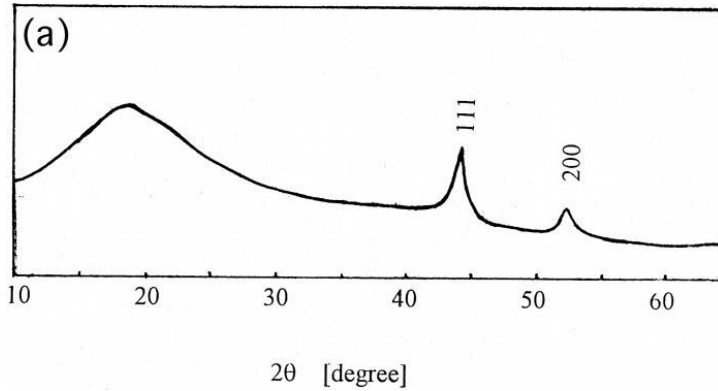
Dikkat çeken bir diğer çalışma da Xu ve çalışma arkadaşlarına ait çalışmada (1998) Ag^+ , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarını içeren akrilik asit monomer çözeltileri gama ışınları ile ışınlanmış ve PAA-Metal nanokompozitleri tek adımda elde edilmiştir. Ag^+/AA çözeltisine kompleksleştirici ajan koyulmazken, Ni^{2+}/AA çözeltisine NH_3 , ve Cu^{2+}/AA çözeltisine ise EDTA eklenmiştir. Hazırlanan bu çözeltilerin hepsi gama kaynağı ile ışınlanmış ve radyasyonla; metal iyonların indirgenmesi ve PAA oluşumu aynı anda gerçekleştirilmiştir. PAA içerisinde elde edilen metal nanokümlerin oluşumu XRD verilerinde gözlemlenen, kullanılan metallere ait karakteristik piklerin varlığı ve TEM görüntüleri ile gösterilmiştir. (Şekil.5.8.-10.)



Şekil.5.8. PAA-Ag nanokompozitine ait a) XRD spektrumu b) TEM görüntüsü



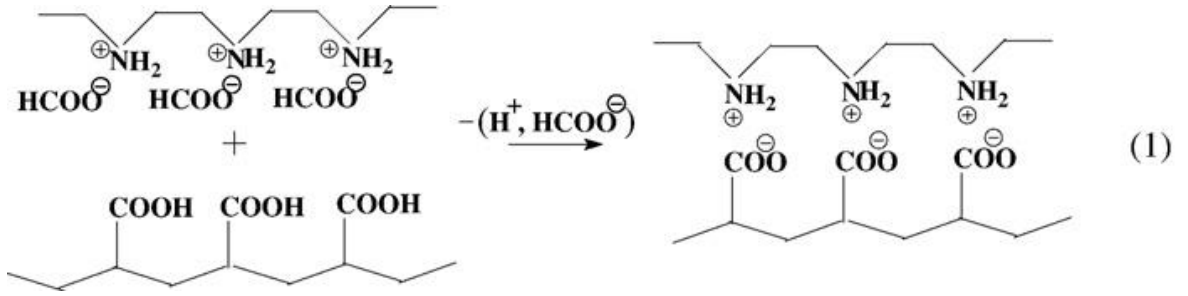
Şekil.5.9. PAA-Cu nanokompozitine ait a) XRD spektrumu b) TEM görüntüsü



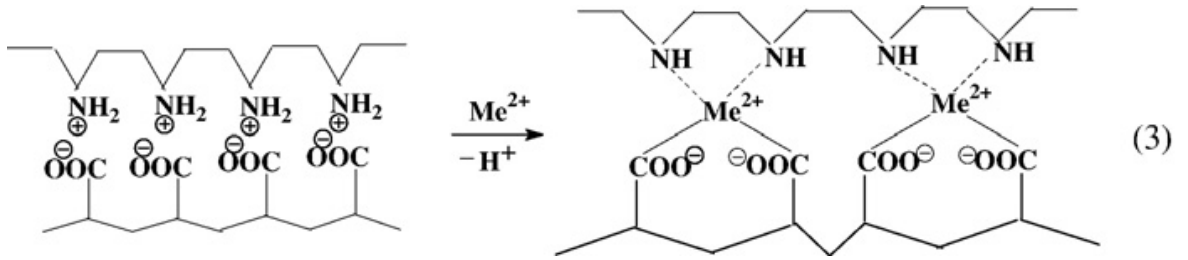
Şekil.5.10. PAA-Ni nanokompozitine ait a) XRD spektrumu b) TEM görüntüsü

Bu konuda yapılmış, dikkat çeken çalışmalardan bir diğeri ise A. B. Zezin ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Zezin vd., 2010). Bu çalışmada, poli(etilenimin)-poli(akrilik asit) interpolielektrolit komplekslerinin (PEI-PAA) içerisine dağıtılmış olan (2+) değerlikli olan nikel ve bakır iyonlarının iyonlaştırıcı radyasyon ile

indirgenmeleri incelenmiştir. Bu çalışmada öncelikle interpolielektrolit kompleks filmi formik asit varlığında hazırlanmış (Şekil.5.11.) ve daha sonra bu filmler (2+) değerlikli metal iyonlarını içeren sulu çözelti ortamında bekletilerek, metal iyonlarının film içerisinde koordine edilmesi sağlanmıştır. (Şekil.5.12.)



Şekil.5.11. PEI-PAA polielektrolit kompleksin oluşum mekanizması

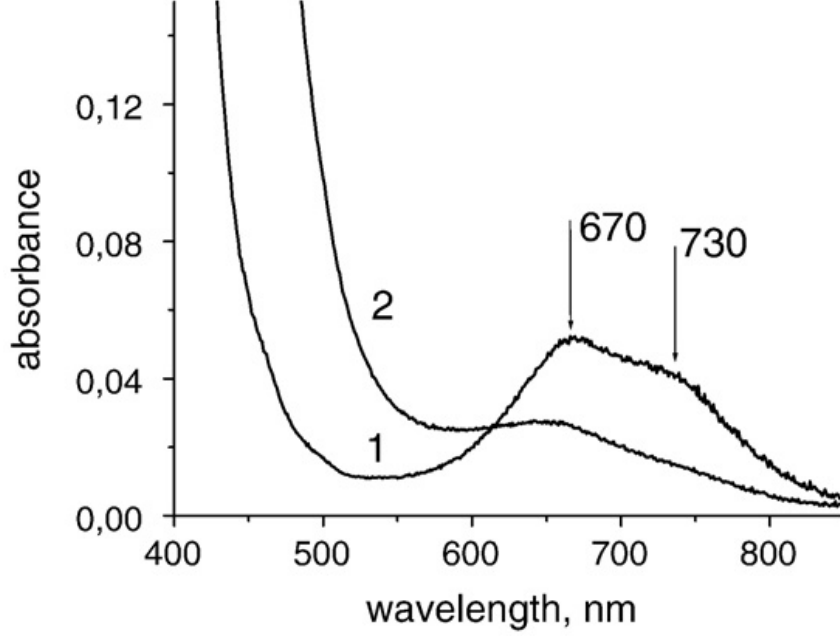


Şekil.5.12. PEI-PAA-Me²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksin oluşum mekanizması

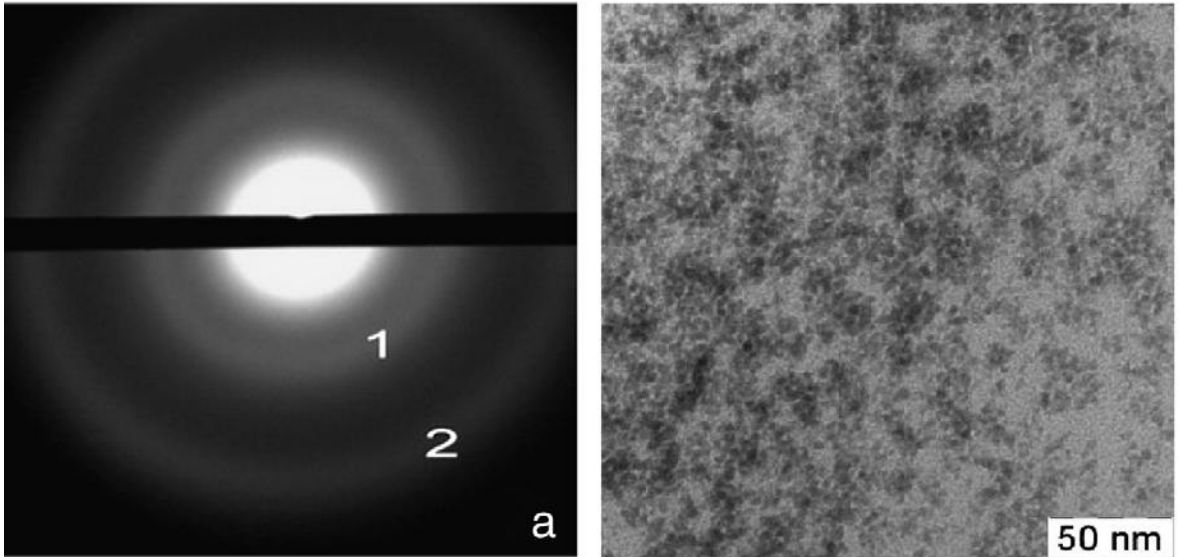
Üçlü interpolielektrolit komplekslerinin hazırlanmasının ardından bu kompleksler, alkol çözeltisi ortamında iyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlanmışlardır.

Oluşan nikel nanokümlerinin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ve TEM ile yapılmıştır. Buna göre nikel nanokümlerin varlığı UV-Gör spektrumunda ışınlanmadan önceki üçlü polimer-film kompleksinde 670 nm ve 730 nm'lerde gözlenen Ni²⁺ iyonuna ait absorpsiyon bantlarındaki şiddetli düşüşle ve nanoparçacık yapıları TEM görüntüleri ile bu görüntülere ait mikrodifraktogramlardaki sırasıyla 1 ve 2 numaraları saçılmaların Ni metaline ait karakteristik düzlemlerarası uzaklıkların 2,03 Å ve 1,76 Å olması ile kanıtlanmıştır.

Işınlatma sonucunda elde edilen Ni(0) nanokümelerin boyutunun 2,5-40 nm arasında değişmekte olduğu ifade edilmektedir. (Şekil.5.13-15.)

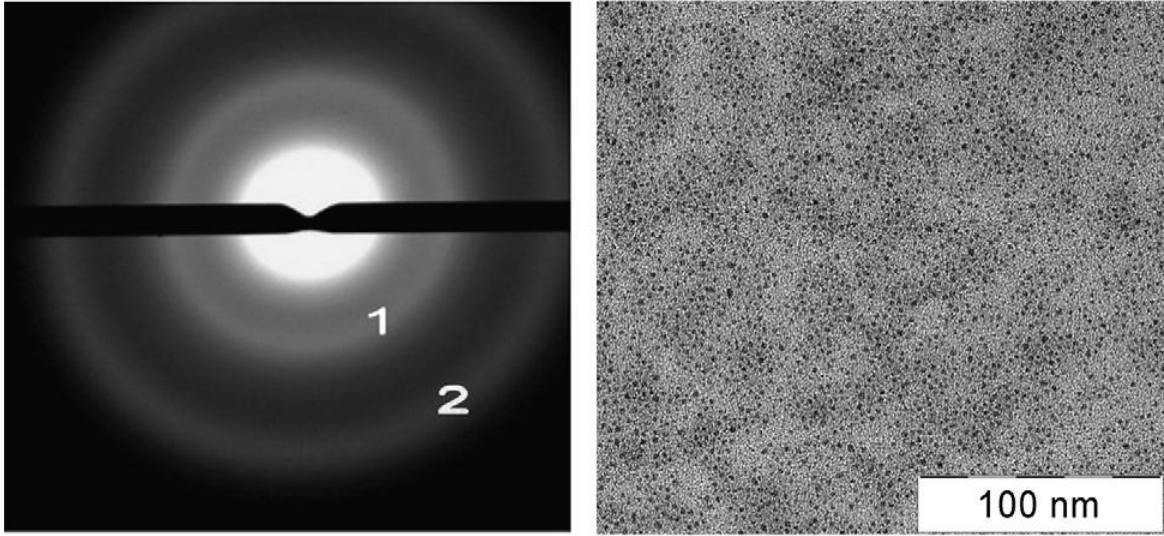


Şekil.5.13. PAA-PEI-Ni²⁺ kompleksinin 1) ışınlanmadan önceki 2) ışınlanmadan sonraki absorpsiyon spektrumu



Şekil.5.14. PAA-PEI-Ni²⁺ kompleksinin ışınlanması (40 kGy) sonucu oluşan Ni nanometal kümeler

Benzer şekilde Cu^{2+} iyonları ile oluşturulan üçlü komplekslerin de ışınlanması sonucu elde edilen bakır nanokümlerin varlığı TEM görüntüleri ve bu görüntülere ait mikrodifraktogramlar ile gösterilmiştir. Şekil.5.15'te gösterilen ışınlanmış PAA-PEI- Cu^{2+} kompleksine ait 1 ve 2 numaralı saçılmaların Cu metaline ait karakteristik düzlemlerarası uzaklıkların 2,01 Å ve 1,19 Å olması ile kanıtlanmıştır. Işınlama ile elde edilen parçacık büyüklüğü ortalama 2,5 nm'dir.



Şekil.5.15. 320 kGy ışınlanan PAA-PEI- Cu^{2+} kompleksine ait TEM görüntüleri

Bu tez çalışmasında ise, bahsi geçen çalışmalar ve benzerlerinin ışığında, poli(N-vinil imidazol)-poli(akrilik asit) interpolimer komplekslerinde iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak bakır metal nanokümlerinin oluşturulması amaçlanmış ve bu amaca yönelik yapılan araştırma sonuçları değerlendirilmiştir.

6. DENEYSEL TEKNİKLER

6.1. Kimyasallar

Poli(N-vinil imidazol) (PVI_m) sentezinde kullanılan 1-vinil imidazol (>%99) monomeri; Sigma firmasından, AIBN (azobis(isobütronitril)) ısısal başlatıcısı Merck firmasından, Poli(akrilik asit) (PAA) %25'lik polimer çözeltisi (M_w=230.000) ise BDH firmasından temin edilmiştir. Komplekslerde kullanılan Cu²⁺ iyonu CuSO₄.5H₂O (%99,995) Aldrich firmasından temin edilerek hazırlanmıştır.

Işınlama sürecinde radikal süpürücü olarak kullanılan etil alkol (≥%99,8), pH ayarlanmasında kullanılan formik asit (%98-100) ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bütün deneylerde deiyonize su kullanılmıştır.

6.2. Poli(N-vinil imidazol) (PVI_m) Sentezi

Poli(N-vinil imidazol) (PVI_m); 1-vinil imidazol monomeri ile AIBN (azobis(isobütronitril)) ısısal başlatıcısının sulu çözeltisinden serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir.

Polimerizasyonda kullanılan yöntem aşağıdaki gibidir:

0,16 g AIBN, 1-vinil imidazol monomeri (10 ml) içerisinde çözüldükten sonra çözeltiliye deiyonize (10 ml) su eklenmiştir. Elde edilen çözelti 2 cm çapında 10 cm uzunluğundaki cam tüplere dökülerek su banyosunda 55 °C'de, 24 saat boyunca polimerleştirme gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan polimer çözeltisi teknik aseton ile çöktürülmüş ve ardından 40 °C'lik fırında kurutulmuştur. Elde edilen katı polimer, karanlık ve kuru ortamda saklanmıştır.

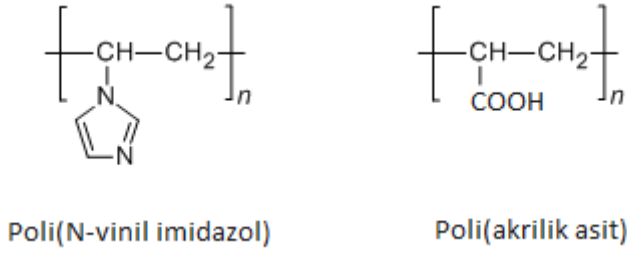
Monomerin polimere yüzde dönüşümü; monomerin başlangıçtaki ağırlığı baz alınarak aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\text{Dönüşüm}(\%) = m / m_0 \times 100 \quad (6.1.)$$

Denklemden gösterilen “m” PVI_m polimerinin kütlesini belirtirken, “m₀” ise 1-vinil imidazol monomerinin başlangıçtaki kütlesini ifade etmektedir.

Buna göre PVIm yüzde dönüşümü %50 olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen poli(N-Vinil imidazol) polimerinin molekül ağırlığı ölçümü Ubbelohde tipi vizkozimetrede 25°C'de yapılmış, $[\eta] = 1,22 \times 10^{-3} \times M^{0,51}$ eşitliği kullanılarak 60,000 olarak hesaplanmıştır (Pekel vd., 1999).

6.3. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerinin Hazırlanması



Şekil.6.1. PVIm ve PAA zincir yapıları

6.3.1. PVIm- Cu²⁺ ikili komplekslerin hazırlanması:

PVIm-Cu²⁺(sulu) (ikili) ile PVIm-PAA-Cu²⁺(sulu) (üçlü) kompleksleri, PVIm derişimi %2 ve %1 (g/mL) (yinelenen birim bazında sırasıyla 0,2M ve 0,1M) olacak şekilde hazırlanmıştır.

PVIm- Cu²⁺(sulu) kompleks çözeltileri; derişimleri %2 g/mL PVIm ile 0,02M CuSO₄.5H₂O ve %1 g/mL PVIm ile 0,01M CuSO₄.5H₂O olan sulu çözeltilerinin pH:4'te hacimce 1:1 oranda karıştırılmasıyla koyu mavi renkte elde edilmiştir.

Poli(N-vinil imidazol) - Cu²⁺ (sulu) kompleksinin, yumuşak-sert asit-baz teoremine dayanılarak imidazol grubundaki orta sert baz azot ile yine orta sert asit olan bakır(2+) iyonunun etkileşmesi sonucu oluştuğu öngörülmektedir.

6.3.2. PVIm-PAA- Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit komplekslerin hazırlanması

PVIm-PAA- Cu²⁺(sulu) interpolielektrolit kompleksleri; derişimleri (0,1M) %1 g/mL PVIm ve (0,1M) %0,76 g/mL PAA ile 0,03 M CuSO₄.5H₂O sulu çözeltilerinin 1:1:1 oranda pH:1.2'de karıştırılmasıyla ve yine aynı şekilde (0,05M) %0,5 g/mL PVIm ve (0,05M) %0,37 g/mL PAA ile 0,005M CuSO₄.5H₂O olan sulu çözeltilerinin

pH:1.2'de 1:1:1 oranda karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Her iki kompleks de açık mavi renkte süspansiyon halinde elde edilmiştir.

PVIm-PAA- Cu^{2+} (sulu) interpolielektrolit kompleks filmleri ise şu şekilde hazırlanmıştır. Öncelikle 0,4M PVIm çözeltisi ile 0,4M PAA çözeltisinin formik asit varlığında karıştırılarak polielektrolit kompleks çözeltisi oluşturulmuş, suyun buharlaştırılması ve formik asidin uzaklaştırılması ile PVIm-PAA ikili kompleks filmi elde edilmiştir. Elde edilen filme ardından 1,0M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi eklenmiş ve Cu^{2+} iyonlarının film içerisine difüzyonla geçmesiyle üçlü PVIm-PAA- Cu^{2+} (sulu) interpolielektrolit kompleks filmi hazırlanmıştır.

Bütün pH ayarlamaları formik asitle yapılmıştır.

Hazırlanan PVIm-PAA- Cu^{2+} (sulu) interpolielektrolit kompleks filmi içerisindeki Cu^{2+} iyonunun ağırlıkça yüzdesi termogravimetrik yöntemle %30 olarak bulunmuştur.

6.4. İkili ve Üçlü Kompleks Oluşumunun İncelenmesi

Polimer-polimer ve polimer-metal komplekslerinin oluşumu UV-Gör spektroskopisi ile absorpsiyon piklerinin oluşumu ve kompleksleşmenin getirdiği bu piklere ait dalga boylarındaki değişimler ile incelenebilmektedir.

PVIm- Cu^{2+} ikili kompleksi, PVIm-PAA polielektrolit kompleksi ve PVIm-PAA- Cu^{2+} üçlü interpolielektrolit komplekslerinin oluşumu Varian Cary 100 model UV-Görünür spektroskopisi ile incelenmiştir.

6.5. Örneklerin Işınlanması

İyonlaştırıcı radyasyon; metal iyonlarının hidrate elektronlar ile indirgenmesi ile metal nano kümelerinin bir matris içerisnde yüksek saflıkta, istenilen boyut ve şekilde oluşturulması için sıklıkla başvurulan bir indirgeme yöntemidir.

PVIm- Cu^{2+} ikili kompleksi ve PVIm-PAA- Cu^{2+} üçlü interpolielektrolit kompleksleri içerisindeki Cu^{2+} iyonları farklı dozlarda, gama ışınları ve X ışınları ile ışınlanarak indirgenme ile $\text{Cu}(0)$ nano kümeler elde edilmiştir.

Örneklerin gama ışınları ile ışınlanmaları GAMMA-PAK Sterilizasyon San. Ve Tic. A.Ş.'de 101 Bq (3.000.000 Ci) kapasiteli Co-60 gama kaynağı 1,44 kGy/saat doz

hızında, X ışınları ışınlanmaları ise Moskova Devlet Üniversitesindeki 5-BkhV-6W (38 kV) X-ray tüpü ile 17,64 kGy/saat doz hızında gerçekleştirilmiştir.

6.6. Polimer Matriksi İçerisinde İyonlaştırıcı Radyasyon ile Oluşturulan Cu(0) Nano Kümelerinin Karakterizasyonu

6.6.1. UV-Görünür spektroskopisi

Polimer-metal komplekslerindeki metal iyonlarının ve bu iyonların iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesiyle oluşan metal nano kümelerin varlığı UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. Özellikle sıvı örneklerde çalışmak için oldukça uygun bir yöntemdir.

PVIm-Cu²⁺ ikili kompleksi ve PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksleri içerisindeki Cu(2+) iyonlarının iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesiyle oluşan Cu(0) nano kümelerinin karakterizasyonu UV-Vis spektroskopisi ile 200-900 nm dalga boyları arasında incelenmiştir.

Gama ışınları ile yapılan sentezler; Varian Cary 100 model UV-Gör spektroskopisi ile Hacettepe Üniversitesinde, X ışınları ile olan sentezler; PerkinElmer Lambda 9 UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir.

6.6.2. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

İyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlama sonucunda oluşan metal nano kümelerin varlığını kanıtlamak için kullanılan en önemli cihazdır. Bu cihaz ile oluşan nano kümelerin boyutları ve şekilleri rahatlıkla incelebilmektedir.

PVIm-Cu²⁺ ikili kompleksi ve PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksleri içerisindeki Cu(2+) iyonlarının iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesiyle oluşan Cu(0) nano kümeler, TEM ile görüntülenmiştir.

Gama ışınları ile elde edilen nano kümeler; Tecnai G2 F30 model Geçirimli Elektron Mikroskobu (300 kV) ile Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde, X ışınları ile elde edilenler ise; Leo-912 AB OMEGA taramalı elektron mikroskobu (150 kV) ile Moskova Devlet Üniversitesi'nde incelenmiştir.

6.6.3. Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

AFM; örneklerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için sıklıkla başvuru alan bir cihazdır. İndirgenmeyle oluşturulan metal nano kümelerin yüzeydeki morfolojileri bu cihazla incelenebilmektedir.

PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmlerinin yüzey morfolojileri ve içerisinde iyonlaştırıcı radyasyon ile Cu(2+) iyonlarının indirgenmesiyle oluşan Cu(0) nano kümeler, AFM ile görüntülenmiştir.

Gama ve X ışınlarıyla yapılan çalışmalarda örneklerin her ikisi de Nanoscope® IV kumandalı Veeco Multimode™ V taramalı prob mikroskobu (Veeco Metrology LLC, Santa Barbara, CA) ile 1-10 ohm-cm fosfor doplanmış silisyum tipleri ile oda sıcaklığında 70-92 kHz aralığında, tıklama modunda incelenmiştir.

6.6.4. X-ışını difraksiyonu (XRD)

XRD, elde edilen Cu(0) nano kümelerin varlığını göstermek ve kristal yapısını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. X-ray difraksiyonu, sistemdeki atomlardan ve elektron bulutlarından elastik çarpışma sonucu kırınımına uğrayan X ışınlarını kullanarak malzemenin atomik yapısına dair ipuçları vermektedir. X ışınlarının kırılma açısı her kristal için karakteristik olan bir özelliktir.

PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmlerinin içerisinde iyonlaştırıcı radyasyon ile oluşturulan Cu(0) nano kümelerin varlığı ve kristal yapıları bu cihazla incelenmiştir.

Gama ışınları ile yapılan çalışmalara ait analizler; Pananalytical, X'pert Pro MPD model XRD cihazı ile dalga boyu 1,54 Å ve tarama alanı 24 mm olan Cu_{Kα1} ışını kullanılarak, Bilkent Üniversitesi Ulusal Nano Teknoloji Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

X ışınları ile yapılan çalışmalara ait analizler ise Moskova Devlet Üniversitesinde yapılmıştır.

6.6.5. Elektron spin rezonans spektroskopisi (ESR)

ESR spektrometresi, çalışılan örnekte bulunan paramanyetik türlerin varlığını saptamak ve buldukları ortam ile etkileşimlerini incelemek için kullanılan bir yöntemdir. İndirgenme ile oluşturulan meta nano kümelerin varlığı bu nano kümelerin manyetik alana maruz bırakıldıklarında gösterdikleri davranış ile saptanabilir, indirgenme verimi hesaplanabilmektedir.

İşınlanan ve işınlanmayan PVI_m-PAA-Cu²⁺ l interpolielektrolit kompleks filmlerindeki Cu(2+) paramanyetik iyonlarının işınlanma sonucunda Cu(0) diamanyetik iyonlara indirgenmesi ESR spektroskopisi ile incelenmiştir.

Gama işınları ile yapılan çalışmalara ait ESR analizleri; Bruker EMX 131 X-band spektrometresi ile Hacettepe Üniversitesi Fizik Bölümünde yapılmış ve şartları aşağıda verilmiştir:

Bütün analizler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Merkez alan (Central field): 3400 G, Süpürme genişliği (Sweep width): 3000 G, Mikrodalga frekansı (Microwave frequency): 9.86 GHz, Mikrodalga gücü (Microwave power): 1 mW, Modülasyon frekansı (Modulation frequency): 100 kHz, Modülasyon şiddeti (Modulation amplitude): 1 G, Süpürme zamanı (Sweep time): 83.89 s, Zaman sabiti (Time constant): 327.68 ms, Dönüşüm zamanı (Conversion time): 81.92 ms

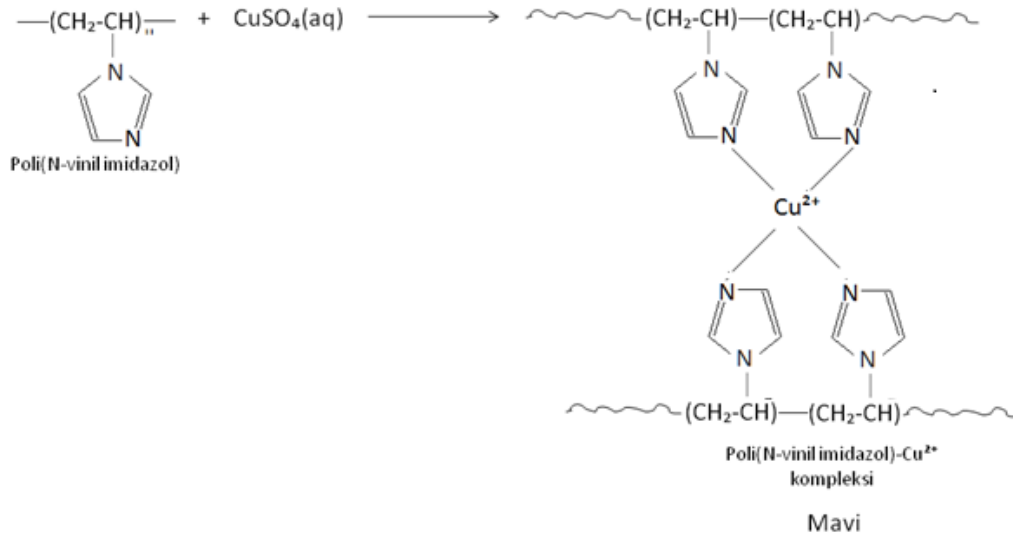
X işınları ile yapılan çalışmalara ait analizler ise, (SPIN, St. Petersburg, Russia) 100 kHz yüksek frekans modülasyonunda X-band ESR spektrokobu ile yapılmıştır. Cihazın şarkları aşağıda verilmiştir:

Merkez alan: 2750 G, Süpürme genişliği: 1700 G, Mikrodalga frekansı: 9.25 GHz, Mikrodalga gücü: 0,5 mW, Modülasyon: 4,00 G, Süpürme zamanı: 118 s, Zaman sabiti: 1000 ms

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

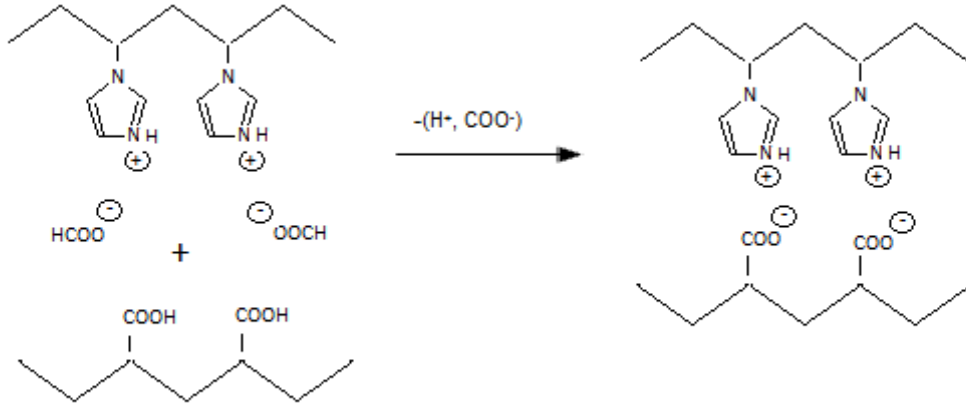
7.1. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerinin Oluşumu

Bölüm 6.3.1.de anlatıldığı gibi Cu^{2+} iyonlarının polimerlerle kompleksleşmeleri sert-yumuşak asit-baz teorisi ile açıklanmaktadır. Daha önce laboratuvarlarımızda Cu^{2+} iyonlarının PVIm ile kompleksleşmesi incelenmiştir. Yapılan bu çalışmaya göre PVIm/ Cu^{2+} oranı 4 ve üstü için komplekse ait absorptans değerinin sabit kaldığı görülmüş, PVIm- Cu^{2+} ikili kompleksinde 1 Cu^{2+} iyonuna 4 imidazol ligand grubunun koordine olduğu görülmüştür (Pekel vd.,1999). Fakat bu tez çalışmasında iyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlanan hacimce 4:1 oranda hazırlanmış PVIm/ Cu^{2+} kompleksinin, ışınlama sonucunda oluşan $\text{Cu}(0)$ nanokümlerin sulu polimer fazından ayrılarak çöktüğü gözlenmiş ve analizi yapılamamıştır. Bu sebeple, polimer/metal oranı daha yüksek olan 10:1 olan sistemle çalışılmıştır. PVIm- Cu^{2+} kompleks oluşum mekanizması Şekil.7.1’de verildiği gibidir.

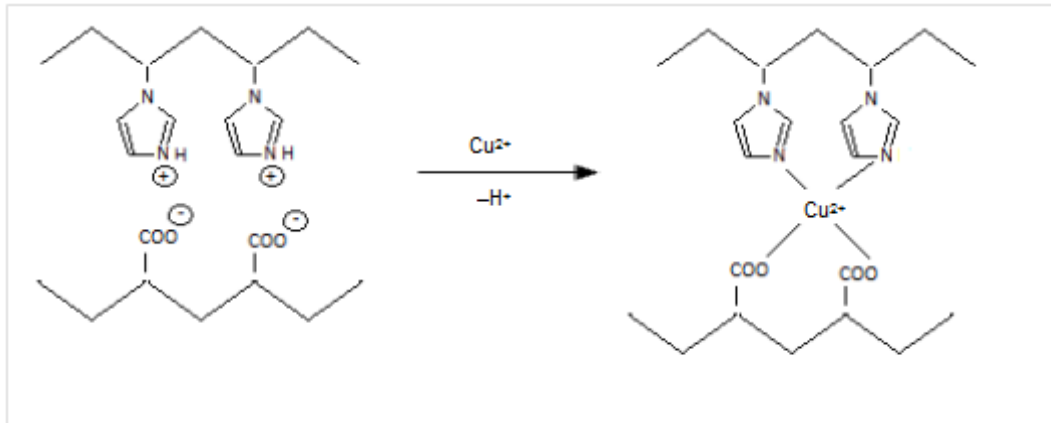


Şekil.7.1. PVIm- Cu^{2+} ikili kompleks oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

Hazırlanan PVIm-PAA polielektrolit kompleksi ile PVIm-PAA- Cu^{2+} üçlü interpolielektrolit kompleks yapıları Şekil.7. 2,3’de gösterildiği gibidir:

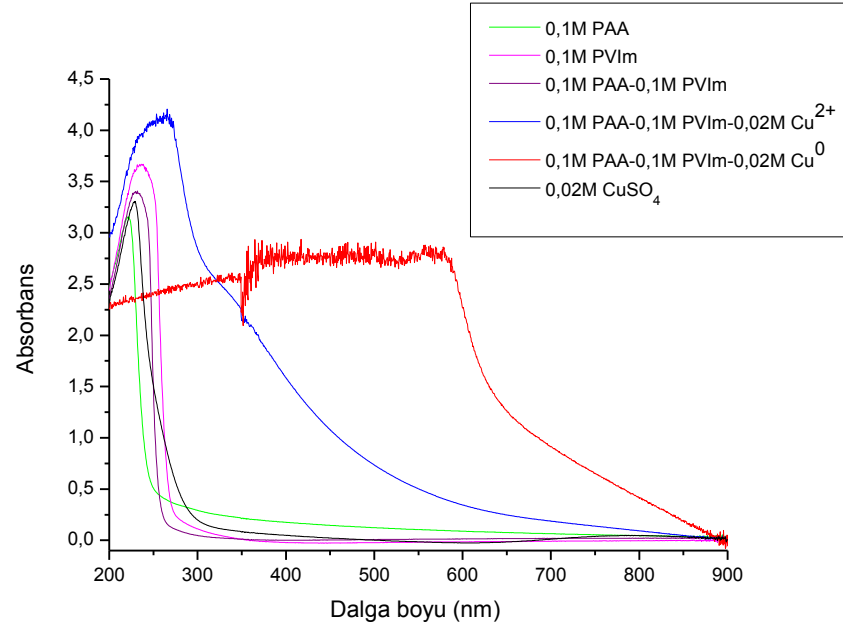


Şekil.7.2. PVIm-PAA polielektrolit kompleks oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

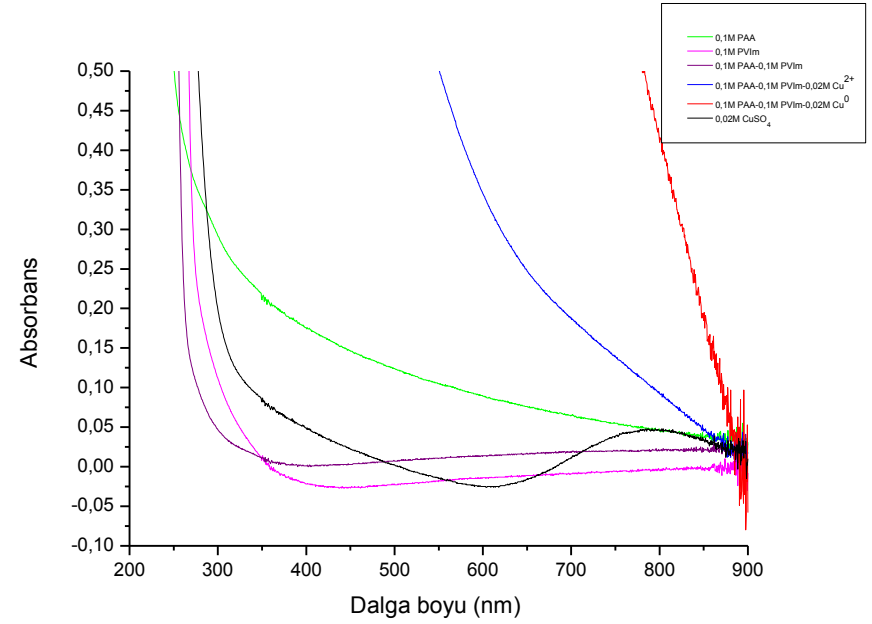


Şekil.7.3. PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksinin oluşum mekanizmasının şematik gösterimi

PVIm-PAA interpolielektrolit kompleksinin ve bu kompleksin içerisine Cu²⁺ iyonlarının eklenmesi ile oluşan PVIm-PAA-Cu²⁺ kompleks oluşumları UV-Gör spektroskopisinde incelenmiştir (Şekil.7.4,5.). Polimer:metal iyonu molar oranı 10:3 olan 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu²⁺ kompleks derişimi bu çalışma için



Şekil.7.4. 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu²⁺ üçlü kompleks oluşumuna ait UV-Gör spektrumları



Şekil.7.5. 0,1M PVIm- 0,1M PAA- 0,03M Cu²⁺ üçlü kompleks oluşumuna ait UV-Gör spektrumlarının detay görüntüleri

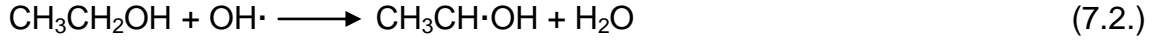
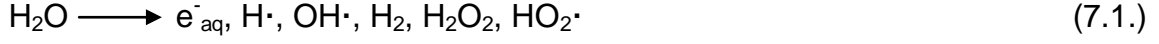
PVIm ve PAA sulu çözeltileri ile PVIm-PAA kompleksi renksiz olduğu için görünür bölgede absorpsiyon gözlenmezken, Cu^{2+} absorbands piki görünür bölgede 770 nm civarındadır. Cu^{2+} iyonunun 3d orbitalindeki d-d geçişleri, CuSO_4 'ün sulu çözeltisinin mavi renkte olmasına ve görünür bölgede absorbands piki vermesine sebep olmaktadır. PVIm ile PAA kompleksinin spektrumu ise belirtildiği gibi herhangi bir absorbands piki vermeyip, PVIm'a ait spektrum ile PAA'ya ait olan spektrum arasında çıkması, interpolielektrolit kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. Cu^{2+} iyonlarının ortalama ilave edilmesi ile oluşan PVIm-PAA- Cu^{2+} kompleksine ait pik ise 372 nm'de omuz şeklinde gözlenmiştir. Kısa dalga boyuna kaymalar kompleksleşmenin daha güçlü olduğunu, uzun dalga boyuna kaymalar ise daha zayıf olduğunu göstermektedir. Cu^{2+} iyonunun PVIm-PAA ikilisiyle oluşturduğu kompleksin absorbands pikinin daha kısa dalga boyunda çıkmasının sebebi ise Cu^{2+} iyonunun 3d orbitalindeki d-d geçişlerinin zorlaşması olarak öngörülebilir. $\text{Cu}(0)$ nanokümelere ait absorbands pikleri ışınlanmadan sonra oluşan $\text{Cu}(0)$ nanokümelere ait karakteristik pik genellikle 600nm civarında çıkmaktadır. Ancak bakır nanokümelere boyutunun küçülmesi ile bu pik 440nm'ye kadar kayabilmektedir. 2 nm'in altındaki bakır nanokümelere için ise absorpsiyon piki gözlenmemektedir. Bakır nanokümelere için daha uzun dalga boyuna kayma boyutun arttığına göstergesidir (Mott vd., 2007) Hazırlanan bu örnekte ise $\text{Cu}(0)$ nanokümelere ait karakteristik pik 579 nm'de gözlenmiştir (Şekil.7.4.).

7.2. İyonlaştırıcı Radyasyon ile PVIm- Cu^{2+} İkili Kompleksi ve PVIm-PAA- Cu^{2+} Üçlü Kompleksleri İçerisindeki Cu^{2+} İyonlarının İndirgenmesi

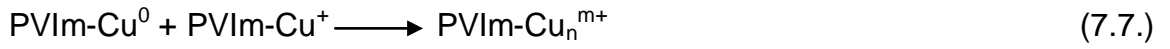
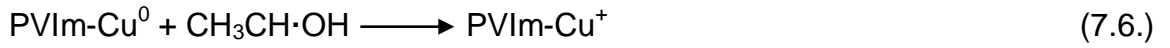
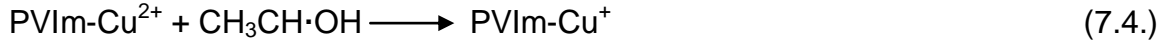
Hazırlanan bütün komplekslerin içerisine, karışımın 10% (hacimce) kadar etanol eklenip argon gazı geçirildikten sonra oda sıcaklığında ^{60}Co kaynağı ile 1.44 kGy/saat doz hızında 300 kGy dozda ve X ışınları tüpü ile 140 kGy'e kadar olan dozlarda ışınlanmıştır.

Argon atmosferinde ışınlanan komplekslerdeki $\text{Cu}(2+)$ iyonları, suyun radyolizi sonucunda; kuvvetli yükseltgeyici olan hidroksi radikalleri ($\text{OH}\cdot$) (redoks potansiyeli: +2,8 V) ile kuvvetli indirgeyici olan hidrate elektronlar (e^-_{aq}) (redoks potansiyeli: -2,9 V) aynı anda oluşmaktadır. $\text{OH}\cdot$ radikali bilinen en kuvvetli yükseltgeyicilerden biridir ve metal iyonların indirgenerek nanokümelere oluşturabilmesi için ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu sebeple $\text{OH}\cdot$

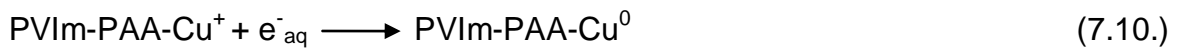
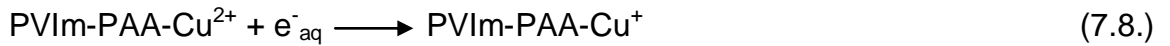
radikallerinin ortamdan süpürülmesi için etanol kullanılmıştır. Etanol ile OH· radikallerinin tepkimesi ile indirgeyici ajan olan asetaldehit radikalleri (CH₃CH·OH) (redoks potansiyeli: -1,5 V) oluşmaktadır (Zezin vd., 2007). Su ve etanolün radyoliz ürünleri ve tepkimeleri aşağıda verilmiştir.

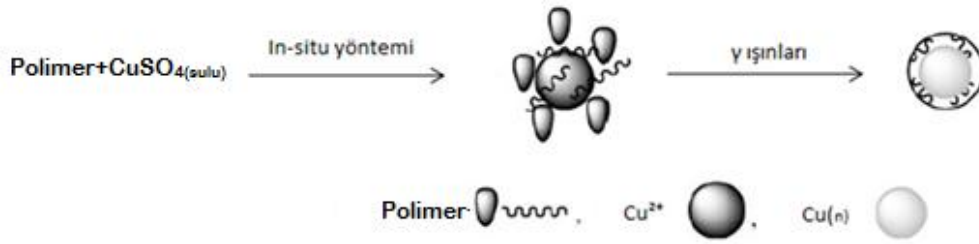


PVIm-Cu²⁺ komplekslerindeki Cu²⁺ iyonlarının bu radyoliz ürünleri ile indirgenmesi aşağıdaki gibidir:



PVIm-PAA-Cu²⁺ komplekslerindeki Cu²⁺ iyonlarının bu radyoliz ürünleri ile indirgenmesi ise aşağıdaki gibidir:





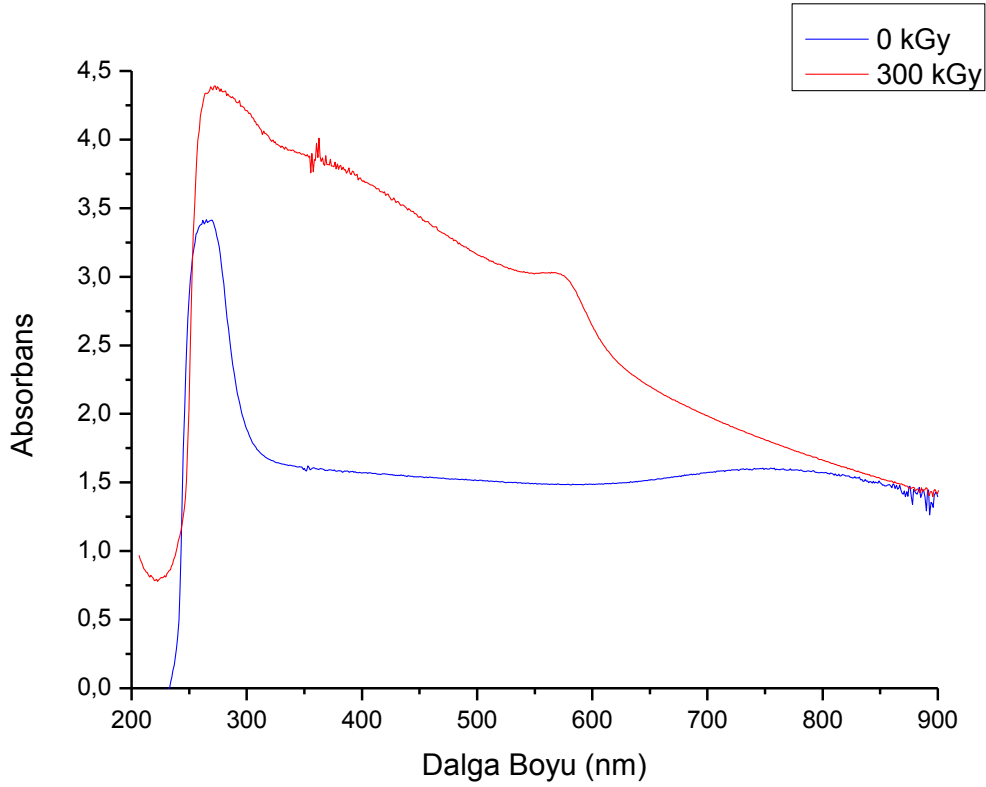
Şekil.7.5. Polimer-metal nanokompozit oluşumu

Komplekslerdeki Cu²⁺ iyonlarının X ışınları ile indirgenmesi, gama ışınları ile indirgenmesi ile aynı mekanizmaya sahiptir (Zezin vd., 2007).

7.3. Gama ışınlaması ile yapılan çalışmalar

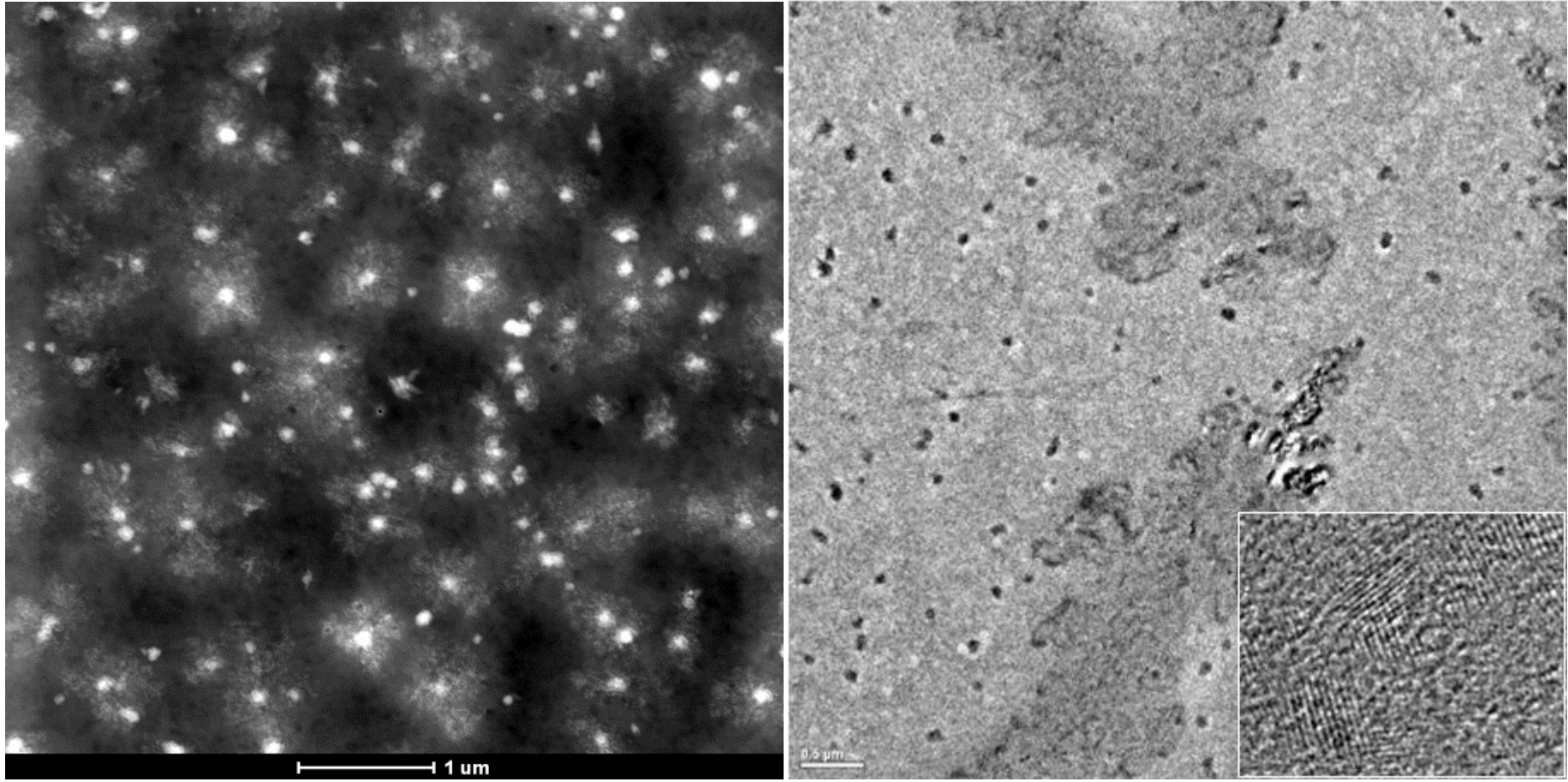
7.3.1.PVIm içerisinde metalik Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması

0,2M PVIm polimer çözeltisi ile 0,02M CuSO₄ çözeltisi karıştırılarak PVIm-Cu²⁺ kompleks çözeltisi hazırlanmış ve içerisine çözelti hacminin %10'u kadar etanol eklenmiştir. Alkol varlığındaki bu kompleks çözeltisi argon atmosferinde gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmıştır. Işınlanan çözeltilde oluşan bakır nanokümlerin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ile yapılmış ve TEM ile görüntülenmiştir. Yapılan bu çalışmada PVIm-Cu²⁺ ikili kompleksinin gama ışınları ile ışınlanması sonucunda Cu²⁺ iyonunun Cu⁰ 'a indirgendiği Şekil.7.6'da verilen UV-Gör spektrumunda açıkça görülmektedir. Şekil.7.6'da görüldüğü gibi, ışınlanan örnekte 574 nm'de yeni bir absorbands piki gözlenmiş ve bu pikin aralarında metal-metal bağı oluşan metal atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu nanokümlere ait yüzey plazmon absorpsiyon piki olduğu görülmüştür (Mallick vd., 2007). Işınlanma ile spektrumdaki 645 nm'de başlayan ve 900 nm'de biten CuSO₄ çözeltisinden gelen Cu²⁺ iyonlarına ait absorbands pikinin kaybolması, kompleks içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının indirgenliğini göstermektedir.



Şekil.7.6. Gama ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,2M PVIIm-Cu²⁺ ikili kompleksine ait UV-Gör spektrumu

Oluşan metalik bakır nanokümlerinin morfolojisi ve boyutları TEM ile incelenmiştir. PVIIm içerisinde oluşmuş olan bakır nanokümlerinin, küresel yapıda olduğu ancak boyutlarının homojen olmadığı Şekil.7.7'de görülmektedir. Oluşan bakır nanokümler oldukça büyük olup, ortalama 95 nm boyuttadır (Şekil.7.8.). Işınlama süresinin uzun olması ve yüzey üzerinde birikimin yeni çekirdek oluşumundan daha kolay olması sebebiyle büyük boyutlu ve geniş dağılımlı nanokümlerinin oluştuğu görülmüştür. PVIIm içerisinde oluşturulan Cu(0) nanokümlerinin oksijenle teması ile hemen oksitlenerek açık kırmızı renkten koyu yeşil renge döndüğü görülmüştür.

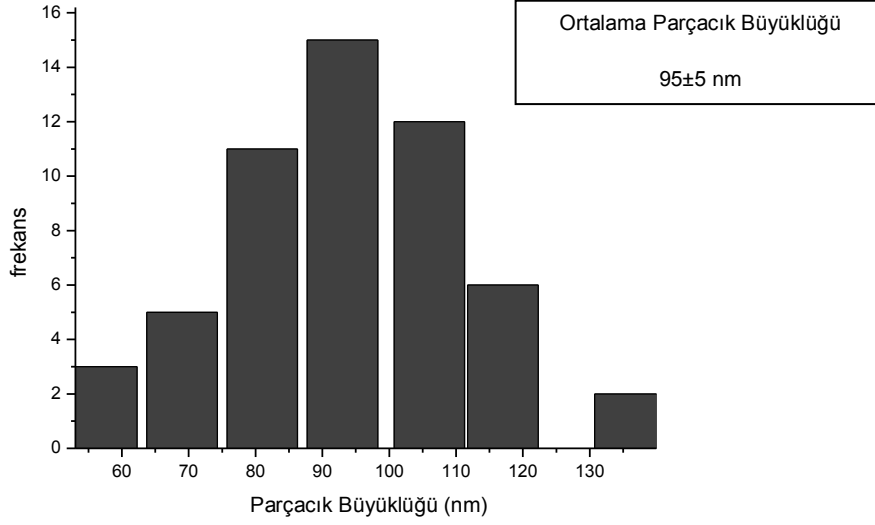


a)

b)

c)

Şekil.7.6. 300 kGy gama ile ışınlanmış PVIIm-Cu²⁺ ikili kompleksine ait a) STEM (dark field), b) STEM (bright field) c) Cu(0) nanokümelerin örgü yapısı görüntüleri



Şekil.7.7. 300 kGy gama ile ışınlanmış PVIIm-Cu²⁺ ikili kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı

Benzer bir çalışma Joshi ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada Poli(vinil alkol) içerisinde radyasyon ile indirgemeye Cu(0) nanokümler oluşturulmuştur. Elde edilen Cu(0) nanokümlerin yüzey plazmon absorpsiyon pikinin 575 nm'de olduğu, boyutlarının ise 17-80 nm arasında, geniş bir dağılımda olup, ortalama parçacık büyüklüğünün 49 nm olduğu belirtilmiştir. A.A. Zezin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PAA-Cu²⁺ kompleksi hazırlanmış ve X ışınları ile ışınlanmıştır. Işınlanma sonucu oluşan Cu(0) nanokümlerin ortalama boyutlarının 3 nm'dir (Zezin A.A., 2012, sözlü görüşme).

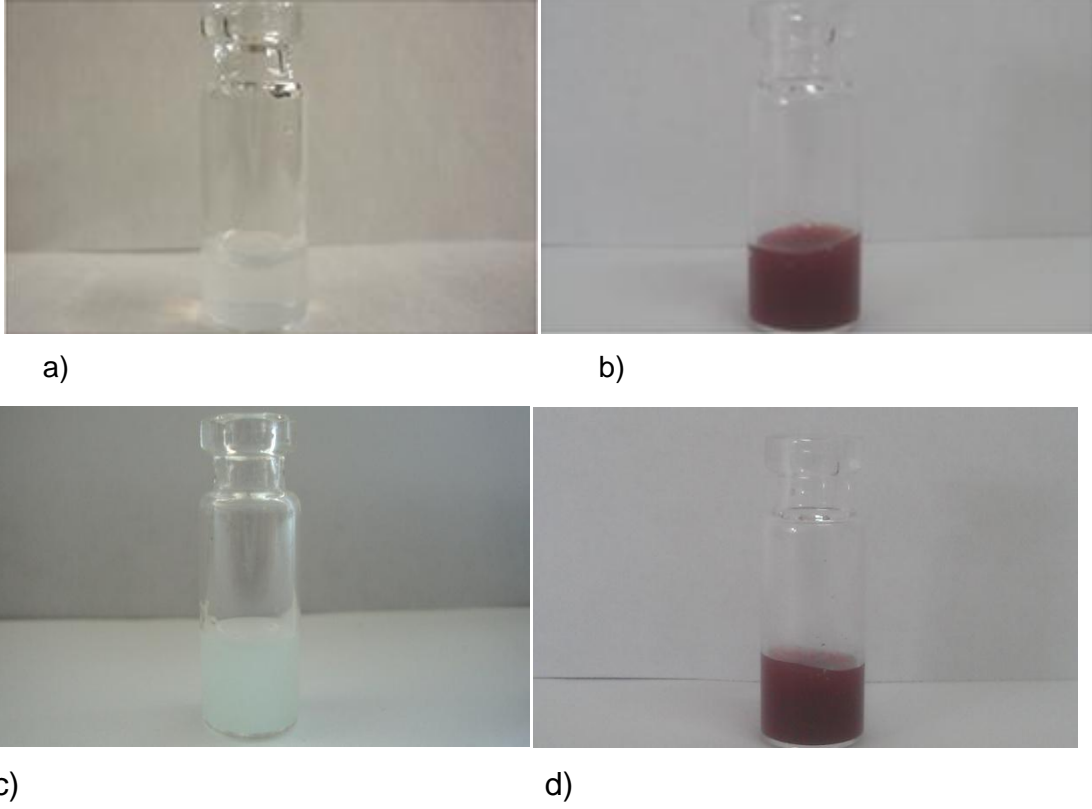
Bu bilgilerin ışığında tek başına PVIIm'ın uygun bir matriks olmadığı sonucuna varılmış ve elde edilen Cu(0) nanokümlerin büyüklük kontrolünün sağlanabilmesi için çalışmanın devamında PVIIm-PAA interpolielektrolit kompleksi matriks olarak kullanılmıştır.

7.3.2. PVIIm-PAA interpolielektrolit kompleksi içerisinde Cu(0) nanokümelerinin oluşturulması

İnterpolielektrolit komplekslerin, nanokümelerin kararlılığının ve boyut dağılımının sağlanmasında oldukça etkili olduğu bilinmektedir (Zezin vd., 2010). Bu sebeple asidik ortamda eş molar PVIIm ve PAA sulu çözeltileri karıştırılarak interpolielektrolit kompleksi hazırlanmıştır. Katı ve sıvı fazda hazırlanan bu komplekslerin içine Cu^{2+} iyonları dağıtılarak üçlü polielektrolit kompleksleri hazırlanmıştır. Sulu fazdaki üçlü kompleks, polimer:metal iyonu molar oranı 10:1 ve 10:3 olacak şekilde iki farklı derişimde süspansiyon şeklinde hazırlanmış ve bu oranın oluşan Cu(0) nanokümelere olan etkisi incelenmiştir. 10:3 oranda hazırlanan üçlü sisteme ait kompleksleşme UV-Gör spektroskopisinde incelenmiştir. Katı fazdaki üçlü kompleks yalnızca bir derişimde hazırlanmıştır. Süspansiyon ve katı kompleksler, etanol varlığında argon atmosferinde gama ışınları ile 300kGy ışınlanmıştır.

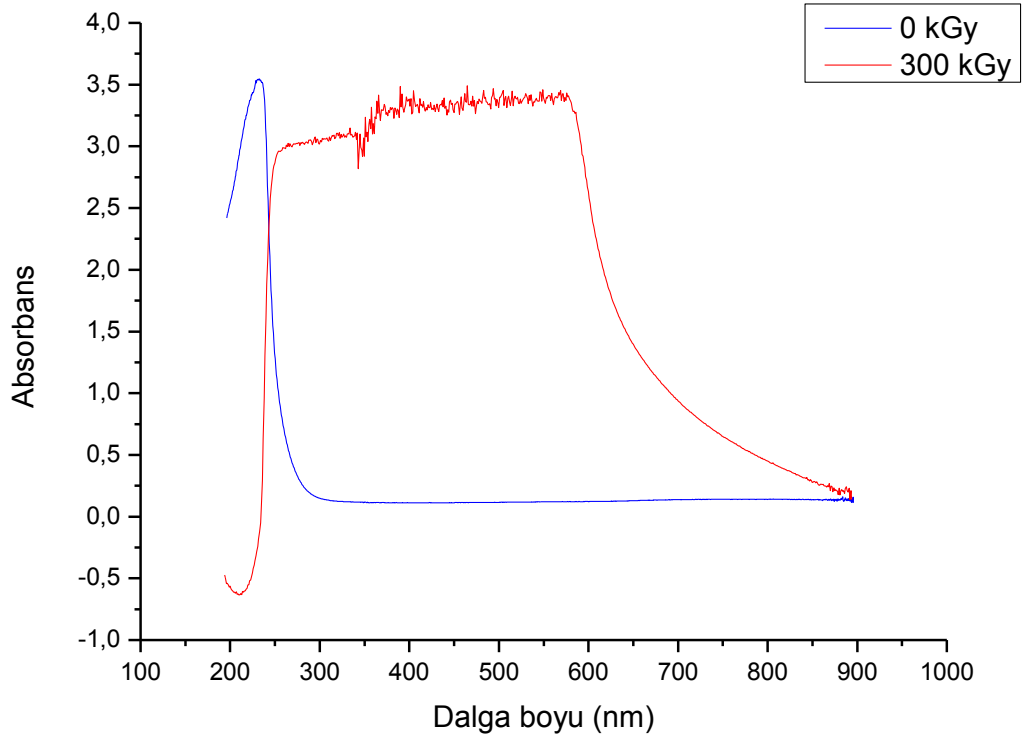
7.3.2.1. PVIIm-PAA çözeltisi içinde Cu(0) nanokümelerin oluşturulması

Polimer:metal iyonu molar oranı 10:1 ve 10:3 olacak şekilde hazırlanan üçlü komplekslere hacimlerinin %10'u kadar etanol eklenmiş ve argon ortamında gama ışınları ile 300kGy'de ışınlanmıştır. Her iki süspansiyonun da renginin açık maviden kırmızıya döndüğü görülmüştür.(Şekil.7.8.). Işınlama sonucu oluşan kırmızı renk kalitatif olarak Cu(0) nanokümelerin varlığını göstermektedir. Oluşan Cu(0) nanokümelerin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ile yapılmış ve morfolojisi ile büyüklükleri TEM ile görüntülenmiştir. Oksijene maruz bırakılan örneklerin 24 saat içerisinde renklerinin tekrar açık maviye döndükleri gözlemlenmiştir.



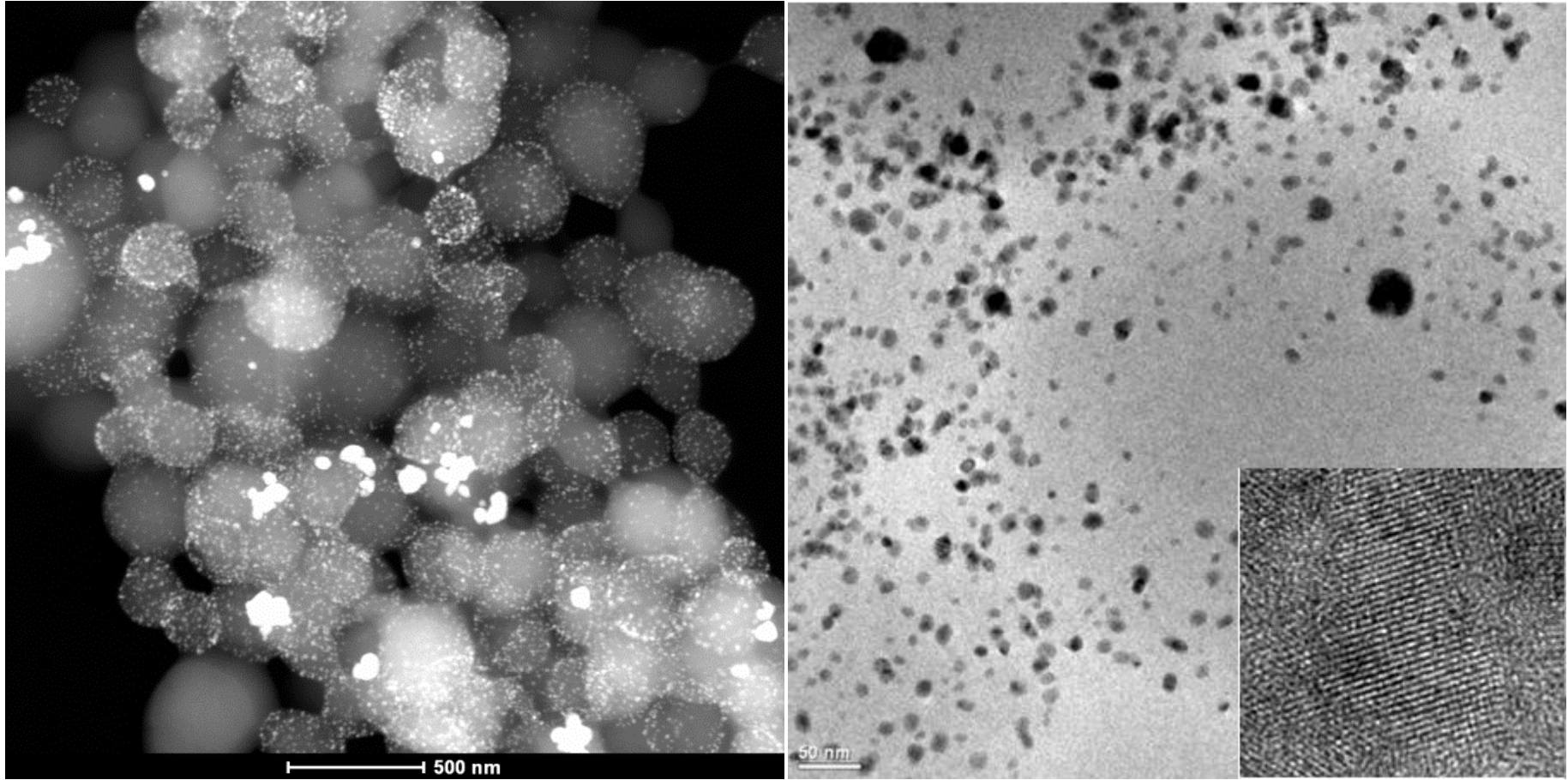
Şekil.7.8. a) 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu^{2+} üçlü kompleksi ışınlanmadan önce, b) ışınlanmadan sonra, c) 0,1M PVIIm-0,1M PAA-0,03M Cu^{2+} üçlü kompleksi ışınlanmadan önce, d) ışınlanmadan sonra

10:1 molar oranında hazırlanan 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu^{2+} üçlü kompleksinde, gama ışınları ile ışınlandıktan sonra oluşan $\text{Cu}(0)$ bu nanokümelere ait yüzey plazmon absorpsiyon piki 578nm'de gözlenmiştir (Şekil.7.9.).



Şekil.7.9. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksine ait UV-Gör spektrumu

Şekil.7.10'da verilen TEM görüntülerinde, PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleksinin ışınlanma sonucunda dışında büyük, içerisinde ise oldukça düzlemlerarası uzaklığı 0,208 nm olan küçük bakır nanokümlerin olduğu polimer kümleri gözlenmektedir. Oluşan Cu(0) nanokümlerin boyutlarının, kümlerin bazı yerlerde üst üste gelmeleri sebebiyle homojenlik göstermediği ve ortalama parçacık büyüklüğünün 15 nm olduğu görülmüştür (Şekil.7.11.).

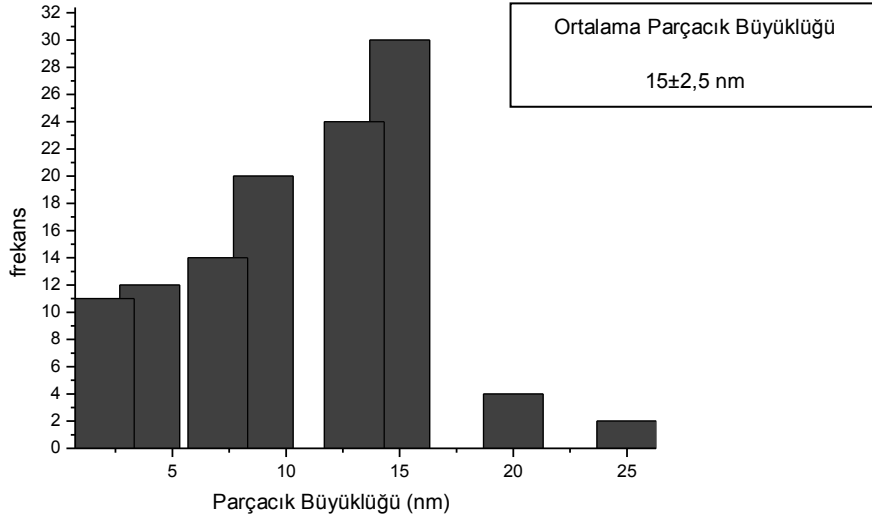


a)

b)

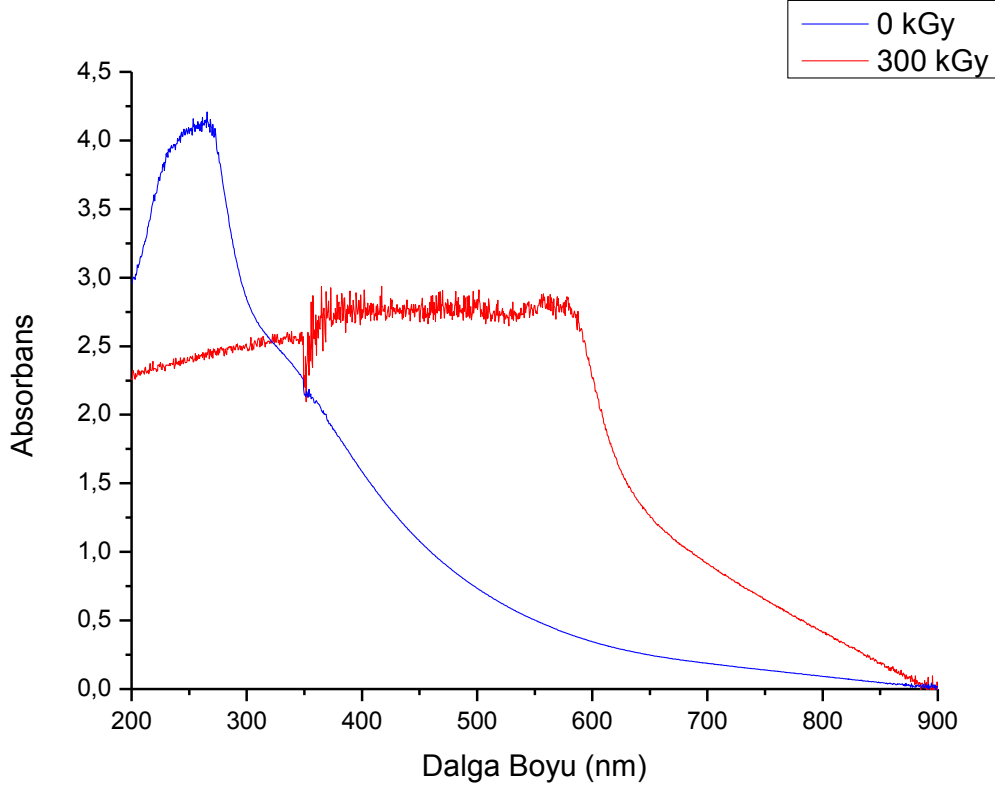
c)

Şekil.7.10. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu^{2+} üçlü kompleksine ait a) STEM (dark field), b) STEM (bright field), c) Cu(0) nanokümlerin örgü yapıları görüntüleri



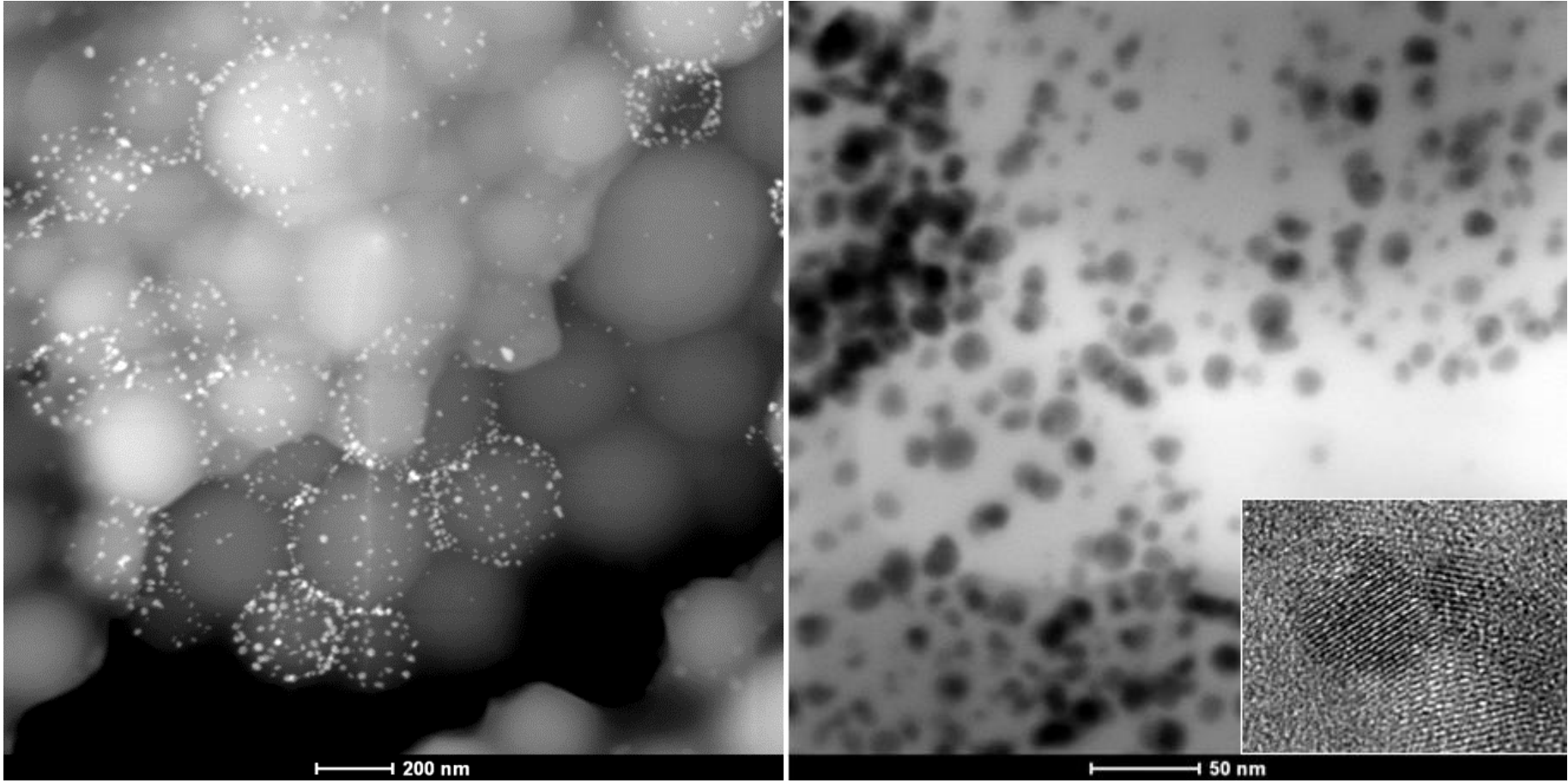
Şekil.7.11. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,05M PVI_m-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı

10:3 molar oranında hazırlanan 0,1M PVI_m-0,1M PAA-0,03M Cu²⁺ üçlü kompleksinde, gama ışınları ile ışındandıktan sonra oluşan Cu(0) nanokümelere karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ile yapılmış ve bu nanokümelere ait karakteristik pik 579 nm'de gözlenmiştir (Şekil.7.12.).



Şekil.7.12. Işınlanmış ve ışınlanmamış 0,1M PVIIm-0,1M PAA-0,03M Cu²⁺ üçlü kompleksine ait UV-Gör spektrumu

Daha derişik hazırlanan sistem için verilen TEM görüntülerinde (Şekil.7.13.), PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleksinin ışınlanma sonucunda bir önceki örnek gibi dışında büyük, içerisinde ise oldukça küçük bakır nanokümelerin oluştuğu polimer kümeleri gözlenmekte ve artan polimer miktarıyla bu kümelerin yoğunlaştığı görülmektedir. Oluşan Cu(0) nanokümelerin boyutları ortalama olarak 20 nm olduğu ve düzlemlerarası uzaklığın 0,209 nm'dir görülmüştür (Şekil.7.13,14.).

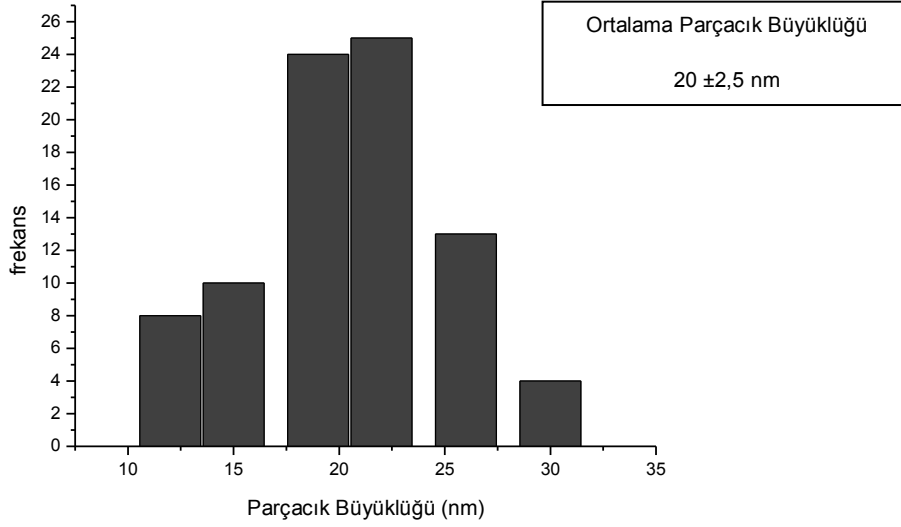


a)

b)

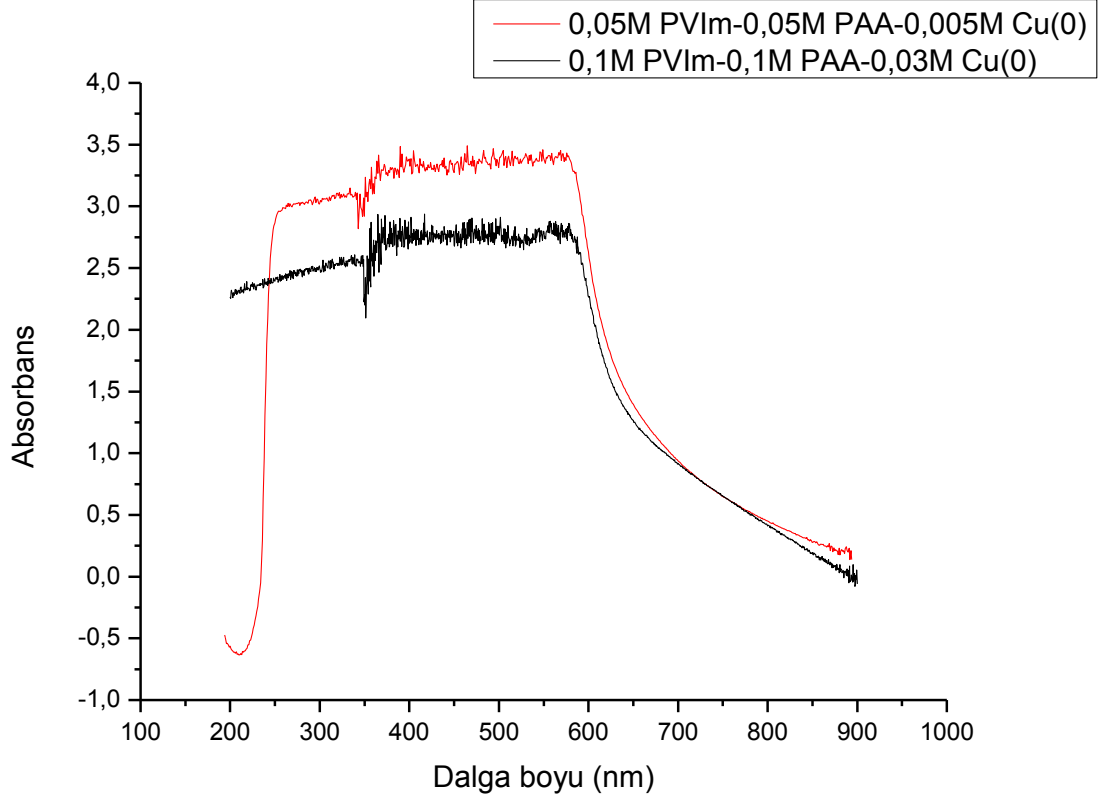
c)

Şekil.7.13. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,1M PVIm-0,1M PAA-0,03M Cu^{2+} üçlü kompleksine ait a) STEM (dark field), b) STEM (bright field), c) Cu(0) nanokümelerin örgü yapıları görüntüleri



Şekil.7.14. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,1M PVI-0,1M PAA-0,03M Cu²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı

Polimer:metal iyonu oranı 10:1 ile 10:3 olan üçlü komplekslerin UV-Gör spektrumlarının karşılaştırılması Şekil.7.15'te verilmiştir. Buna göre metal oranının değişmesi ile absorbans pikinin şiddetinde ve dalga boyunda değişiklik olduğu gözlenmektedir. Metal oranı arttıkça Cu(0) nanokümelerine ait karakteristik pikin dalga boyu değişmemekte, absorbans ise nanokümelerin bir araya gelerek çökmesi sebebiyle azalmaktadır. Her iki sistemin boyut dağılımları incelendiğinde metal oranı fazla olan sistemdeki (10:3) parçacık boyutlarının daha büyük olduğu görülmektedir (ort. 20 nm) ve bu sonuç daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyum içerisindedir (Chen vd., 2005). Parçacık boyutunun artması geçirgenliğin artmasına sebep olmakta ve absorbansın azalmasına yol açmaktadır.



Şekil.7.15. 300 kGy gama ile ışınlanmış polimer:metal oranları 10:1 ve 10:3 PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü komplekslerine ait UV-Gör spektrumlarının karşılaştırılması

7.3.2.2. PVIIm-PAA filmi içinde Cu(0) nanokümlerin oluşturulması

Formik asit varlığında hazırlanan sulu 0,4M PVIIm-0,4M PAA polielektrolit kompleks çözeltisindeki suyun buharlaştırılması ardından formik asidin uzaklaştırılmasıyla PVIIm-PAA kompleks filmi hazırlanmıştır. Daha sonra bu film 1,0M CuSO₄ çözeltisi içerisinde bekletilerek Cu²⁺ iyonlarının absorplanması sağlanmış ve PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksi oluşturulmuştur. Elde edilen üçlü kompleks filmi, %10 etanol içeren su içerisinde argon atmosferinde gama ışınları ile 300 kGy dozda ışınlanmıştır. Işınlanan filmlerde çözeltide olduğu gibi kırmızı renk oluşumu gözlenmiştir (Şekil.7.16.). Oksijene maruz bırakılan örneklerin 24 saat içerisinde bölgesel olarak maviye döndüğü ve zamanla bu mavi rengin artmadığı gözlemlenmiştir.



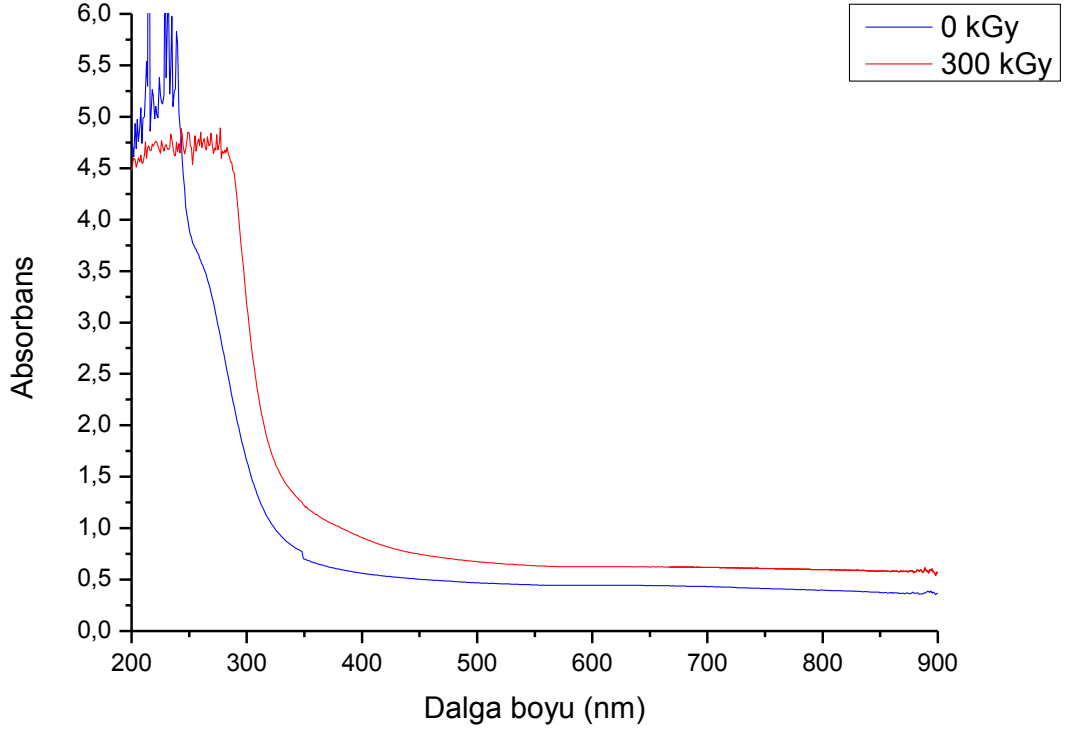
a)

b)

Şekil.7.16. 0,4M PVIIm-0,4M PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmi a) ışınlanmadan önce, b) ışınlandıktan sonra

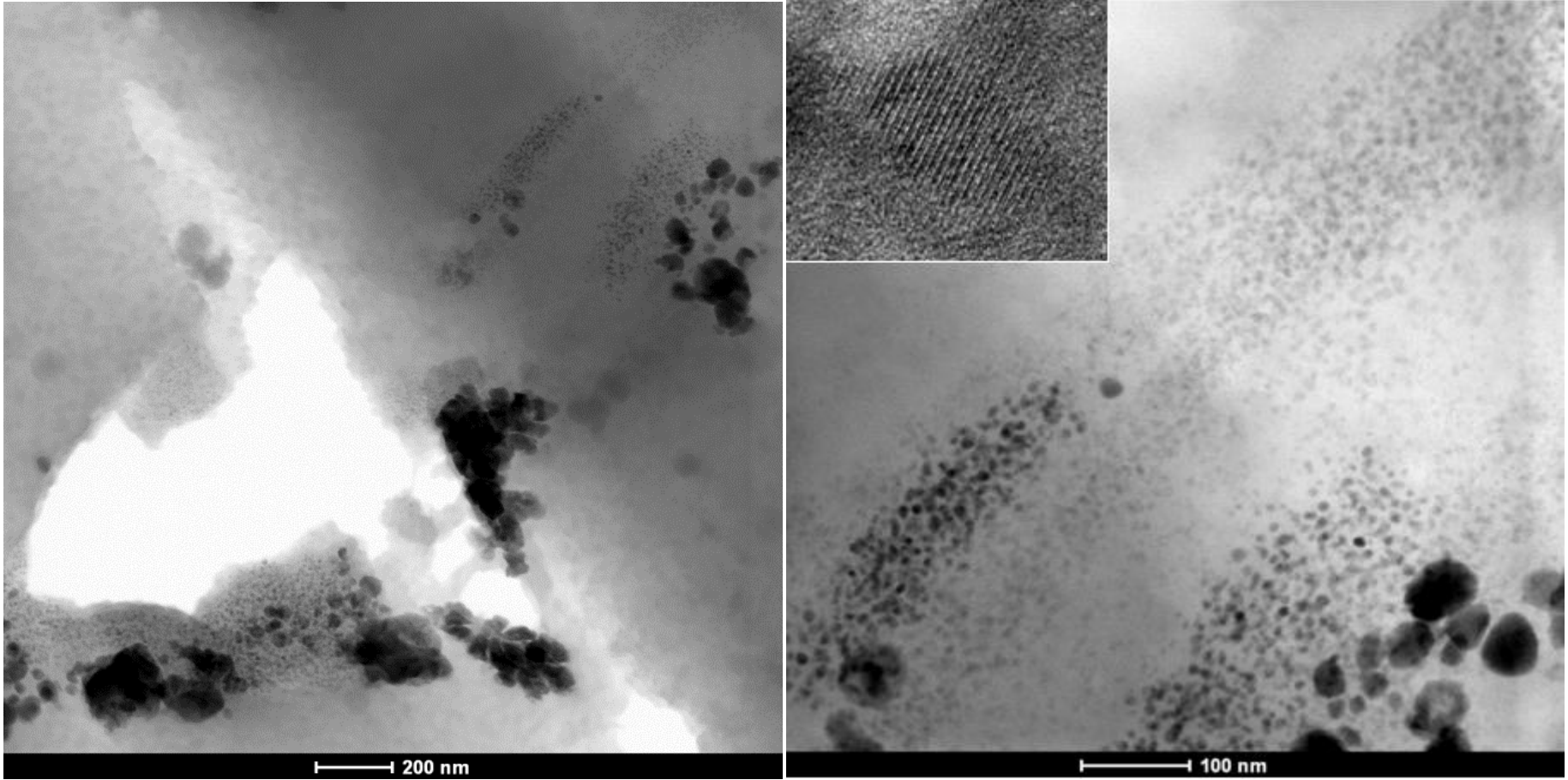
Işınlanan PVIIm-PAA-Cu(0) üçlü kompleks filminin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi, ESR, XRD, TEM ve AFM ile yapılmıştır.

Şekil.7.17.de üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumu görülmektedir. PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltisinde 372 nm'de çıkan komplekse ait omuz piki kompleks filminde gözlenememiştir. Ayrıca ışınlanmış filmin spektrumunda bakıra ait karakteristik pik gözlenmemiş, sadece absorbands artışı görülmüştür. Bu davranış film içerisindeki nanokümelelerin büyük olması ve gelen ışığı saçması ile açıklanabilir.

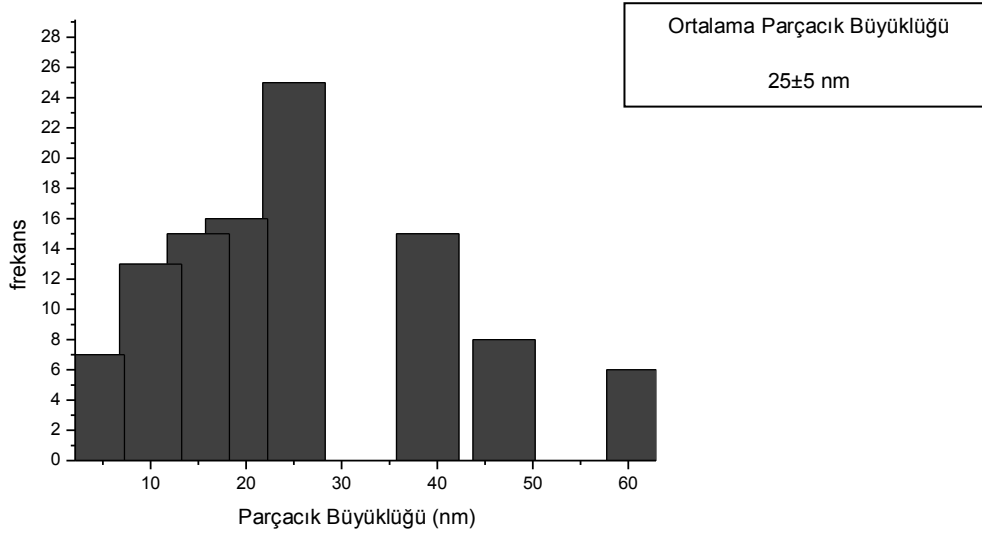


Şekil.7.17. 300 kGy gama ile ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumu

PVIIm-PAA-Cu(0) üçlü kompleks filmindeki Cu(0) nanokümelerin yapısı ve boyutları TEM ve AFM ile görüntülenmiştir. Şekil.7.18'de verilen görüntülerden ve bu görüntülere ait parçacık büyüklük dağılım grafiğinden (Şekil.7.19.) anlaşıldığı üzere, oluşan bakır nanokümeler, geniş bir boyut dağılımına sahiptir ve ortalama parçacık büyüklüğü 25 nm ve düzlemlerarası uzaklık 0,208 nm'dir. Cu(0) nanokümelerin, filmin yüzeyinde ve içinde olduğu gözlemlenmiştir. Film halindeki komplekste oluşan Cu(0) nanokümelerin büyüklüğünün, süspansiyon haldeki komplekslerde oluşan nanokümelerden daha büyük olmasının sebebi, çözeltilerden dökme yöntemiyle hazırlanan PVIIm-PAA filmin her yerinde homojen kalınlıkta olmaması ve bu sebeple indirgenme sonucu oluşan Cu(0) kümelerin, filmin daha kalın olan yerlerinde üst üste gelmesi ile açıklanabilir.

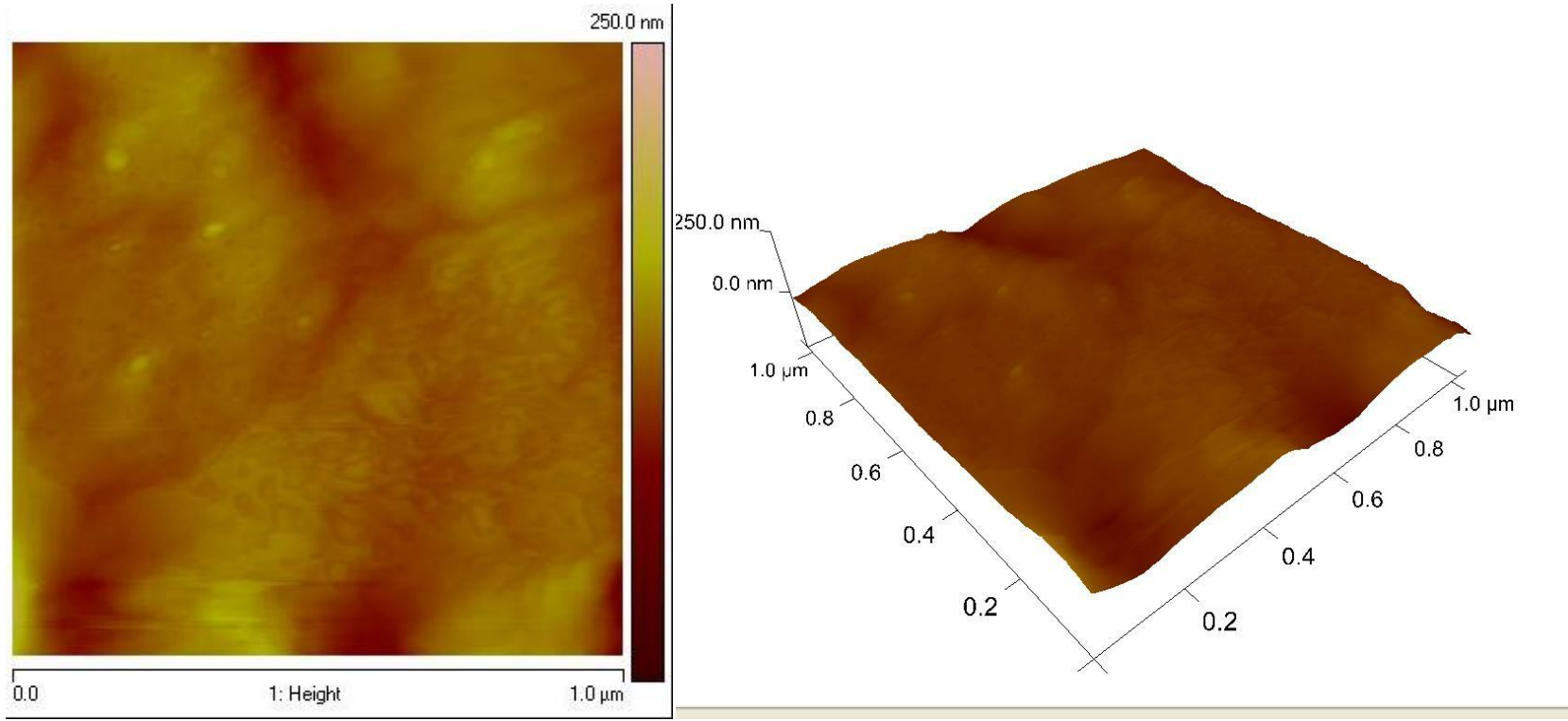


Şekil.7.18. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIM-0,4M PAA-%30 Cu^{2+} üçlü kompleks filmine ait STEM görüntüleri ve $\text{Cu}(0)$ nanokümelerin örgü yapıları

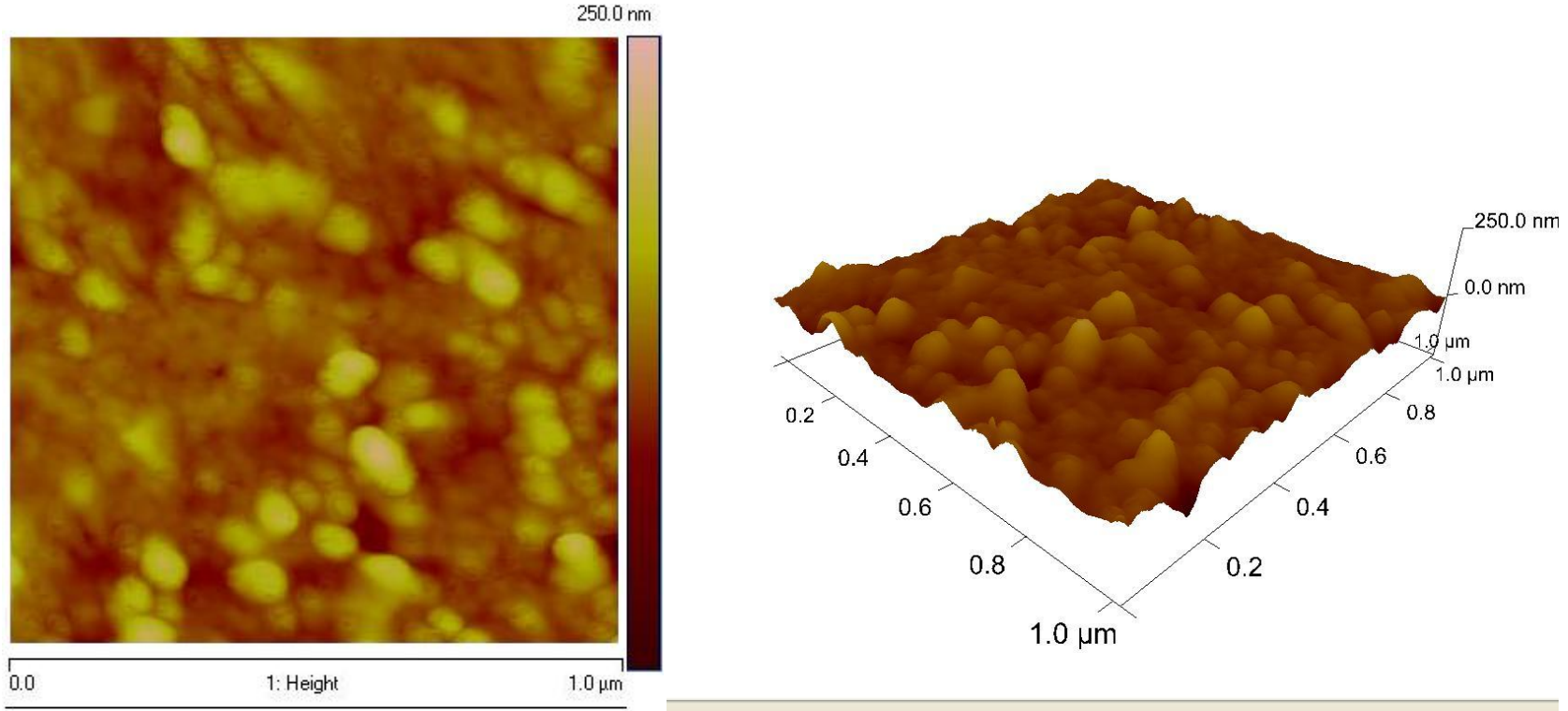


Şekil.7.19. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIM-0,4M PAA-%30 Cu^{2+} TEM görüntülerine ait parçacık büyüklük dağılımı

Işınlanmamış ve ışınlanmış PVIm-PAA- Cu^{2+} üçlü kompleks filminin yüzey morfolojisi AFM ile araştırılmış ve görüntüler Şekil.7.20,21'de verilmiştir. Yüzeyler $1\mu m^2$ 'lik alanda ve 250 nm'lik ölçekte incelenmiştir ve ışınlanan filmin yüzeyinde Cu(0) nanokümlerin 25-30 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç TEM analizleriyle uyum içindedir.

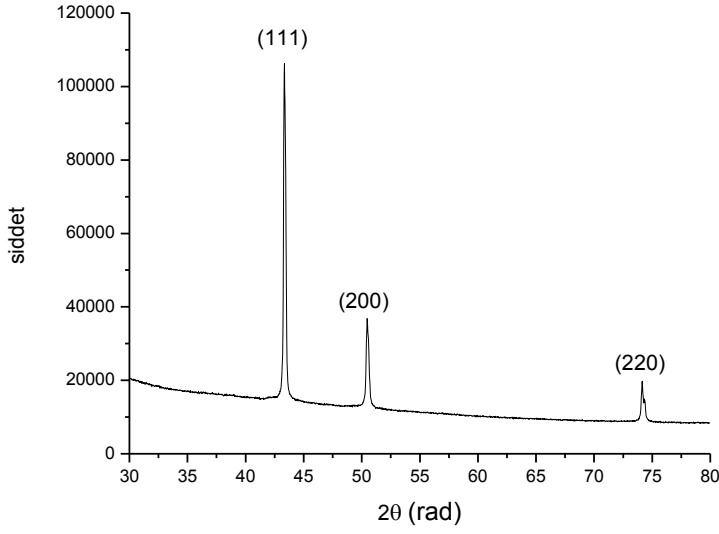


Şekil.7.20. Işınlanmamış 0,4M PVI_m-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks film yüzeyi

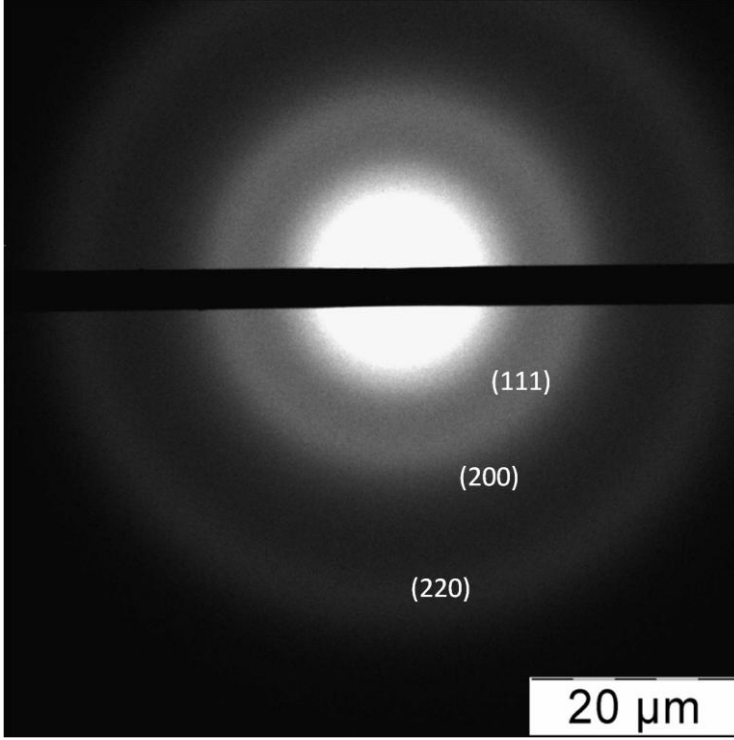


Şekil.7.21. 300 kGy ışınlanmış 0,4 PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks film yüzeyi

Yapılan XRD analizleri ile PVIm-PAA-Cu(2+) üçlü kompleks filminde oluşturulan Cu(0) nanokümelerin yüzey merkezli kübik (face centered cubic, fcc) yapıda olduğu Şekil.7.22'de verilen XRD spektrumdan anlaşılmaktadır. $2\Theta=43,34; 50,47; 74.14$ değerleri sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerini (Miller indisleri) işaret etmekte ve bakır nanoparçacıkların fcc yapıda olduğunu göstermektedir (Wu vd., 2004). TEM difraktogramı ile de bu düzlemler görüntülenmiştir. (Şekil.7.23.)



Şekil.7.22. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filminin XRD spektrumu



Şekil.7.23. 300 kGy ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filminin TEM mikrodifraktogramı

Şekil.7.22'de verilen spektrumdan Cu(0) nanokümelerin kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanmıştır.

Debye-Scherrer eşitliği:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7.13.)$$

D değeri kristal boyutu olup, λ değeri ise X ışınlarının dalga boyudur ve 0,154 nm'dir. β değeri, XRD spektrumunda pikin yarı maksimumunun tam genişliği olup, θ değeri ise kırınım açısıdır.

Bragg eşitliğinden ise atomlar arasındaki düzlemlerarası uzaklık hesaplanmaktadır.

Bragg eşitliği:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (7.14.)$$

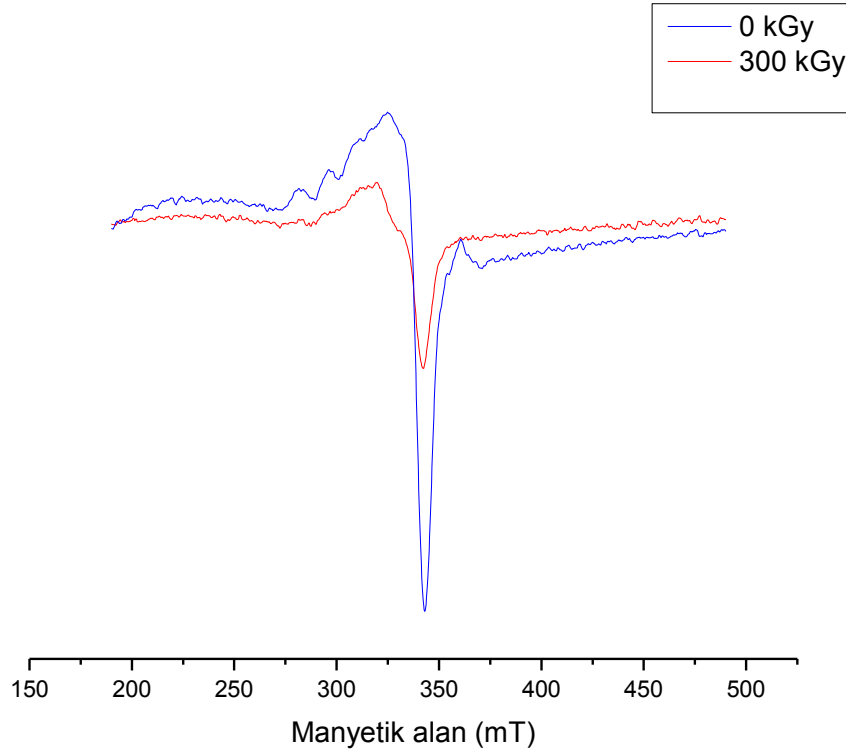
Bu değerlerle hesaplanan kristal boyutları ve düzlemlerarası uzaklıklar ise Tablo.1.de verildiği gibidir:

Tablo.1. Gama ile ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumuna göre hesaplanan değerler

2θ	(hkl)	Parçacık boyutu (D) nm	d-aralığı (nm)
43.34	111	40.72	0.231
50.47	200	12.34	0.199
74.14	220	80.38	0.140

Hesaplanan parçacık büyüklükleri, TEM görüntülerinde görülen ve bu görüntülere ait parçacık büyüklük dağılımı ile paralellik göstermektedir. Ancak hesaplanan düzlemlerarası uzaklık değerlerin, bakıra ait referans değerlerden saptığı görülmüştür. Sırasıyla 0,208; 0,181; 0,128 nm olan referans değerinden (Hanawalt vd., 1938) sapmanın sebebi Cu(0) nanokümelerinin oksitlenmesidir ve bu sonuç Şekil.7.24'de verilen ESR spektrumunda gözlenmektedir.

Işınlanmamış, PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait ESR spektrumunda, Cu(2+) (3d⁹) paramanyetik iyonlara ait pikler görülmektedir. 300 kGy ışınlanan filmde ise bu paramanyetik iyonlar, Cu(0) (4s¹3d¹⁰) diyamanyetik iyonlara indirgendiği ve paramanyetik iyonlara ait bu piklerin şiddetinin azaldığı fakat yok olmadığı görülmüştür. Işınlanan kompleks filmine ait spektrumda paramanyetik bakır iyonlarına ait piklerin bulunması, indirgenmenin tam verimle gerçekleşmediği veya indirgenmiş bakır iyonlarının oksijen ile temas etmesiyle bu türlerin tekrar paramanyetik iyonlara yükseltgenmesi ile açıklanabilir.

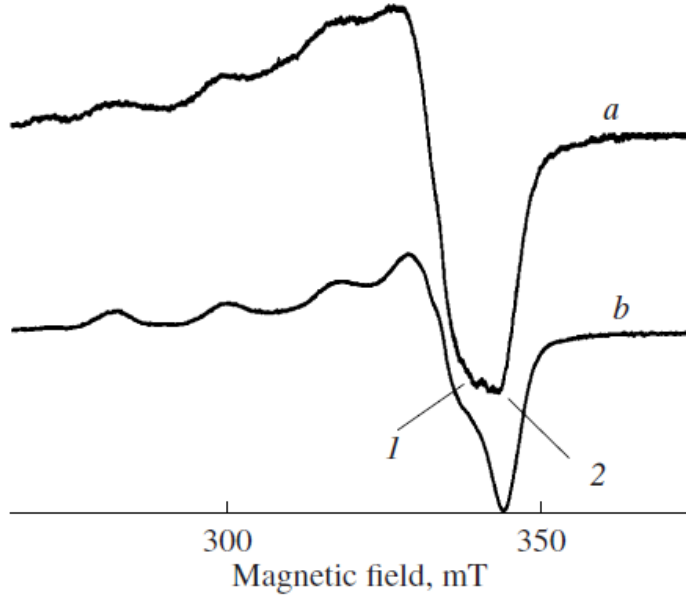


Şekil.7.24. 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,4M PVI_m-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ filmine ait ESR spektrumu

Kaydedilen ESR spektrumları yaklaşık 100 mT'lık bir spektrum alanına yayılmıştır. Spektrumun orta pikine ait spektroskopik yarıılma çarpanı, $g=2.0714$, yarı eğri genişliği $\Delta H_{pp} = 10$ mT olarak belirlenmiştir. Işınlanmamış örneğe ait ESR spektrumunun, 300 kGy gama ışınlanmış örneğe ait olan spektrumdan yaklaşık 5 kat daha fazla şiddete sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu hesaplama, birinci türev eğrisi çizdirilen spektrumlarının 2 kez integrali alınarak, eğrinin altında kalan alanların oranlanması şeklinde yapılmıştır.

Kompleks filmine ait ESR spektrumunda, ışınlanmadan önce 289, 300 ve 343 mT'da görülen sinyallerin ışınlanmayla beraber şiddetlerinin azaldığı, 272 ve 370 mT'da görülen sinyallerin ise ışınlama sonrasında tamamen kaybolduğu görülmektedir. Işınlamadan sonra 329 mT'da yeni bir sinyal oluşumu gözlenmiştir. A.A. Zezin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada bu yeni sinyalin, ligandlar ile kompleks yapmış olan Cu²⁺ iyonlarının oranının değişmesi ile açıklanmıştır. Şekil.7.25'de verilen spektrumda, 1 ile gösterilen sinyalin karboksilat grupları ile, 2 ile gösterilen sinyalin ise imin grupları ile kompleks yapmış olan Cu²⁺ iyonlarına ait

olduğu belirtilmiştir. Bahsi geçen çalışmada elde edilen Cu(0) nanokümelerin boyutlarının 2-30 nm arasında değiştiği ifade edilmiştir (Zezin vd., 2009).

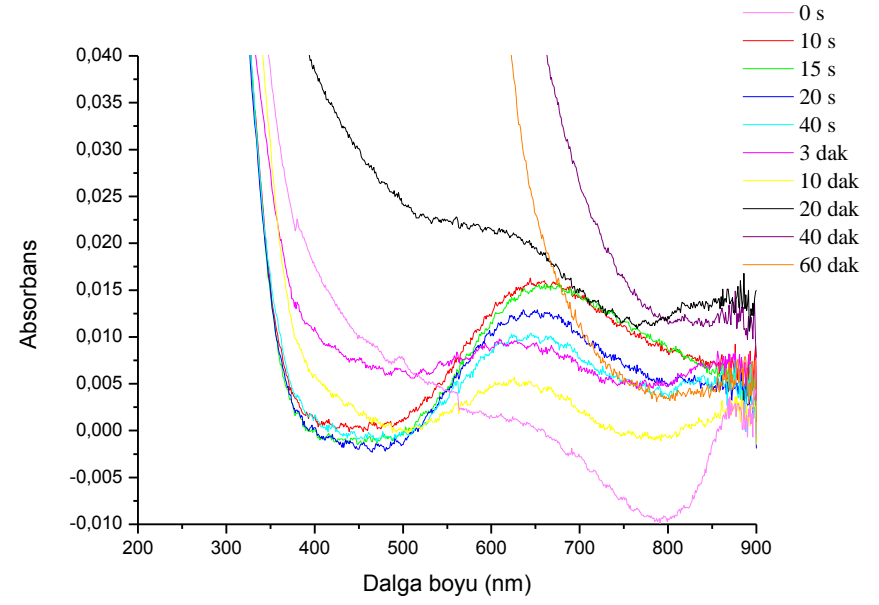
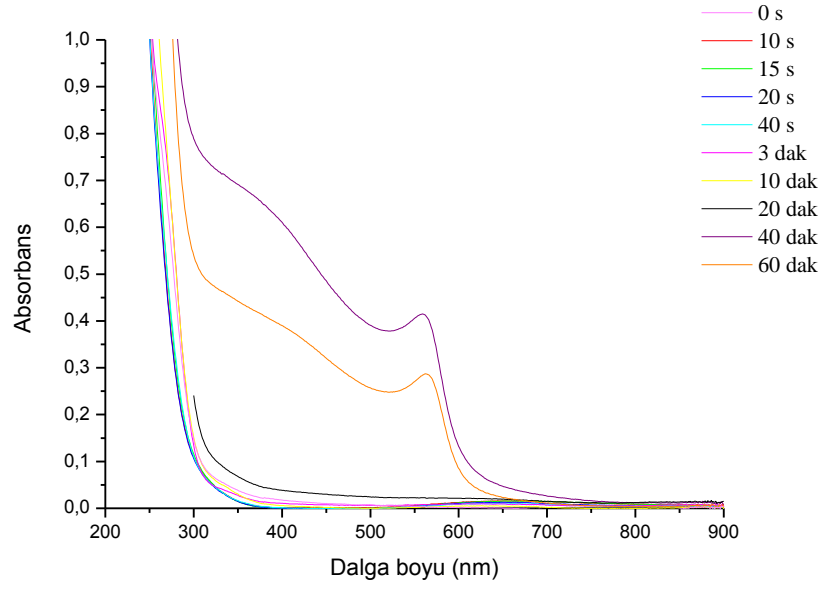


şekil.7.25. Poli(akrilik asit)-Poli(etilen imin)-Cu²⁺ filminin ESR spektrumu a) işinlamadan önce, b) işinlamadan sonra

7.4. X Işınları ile Yapılan alışmalar

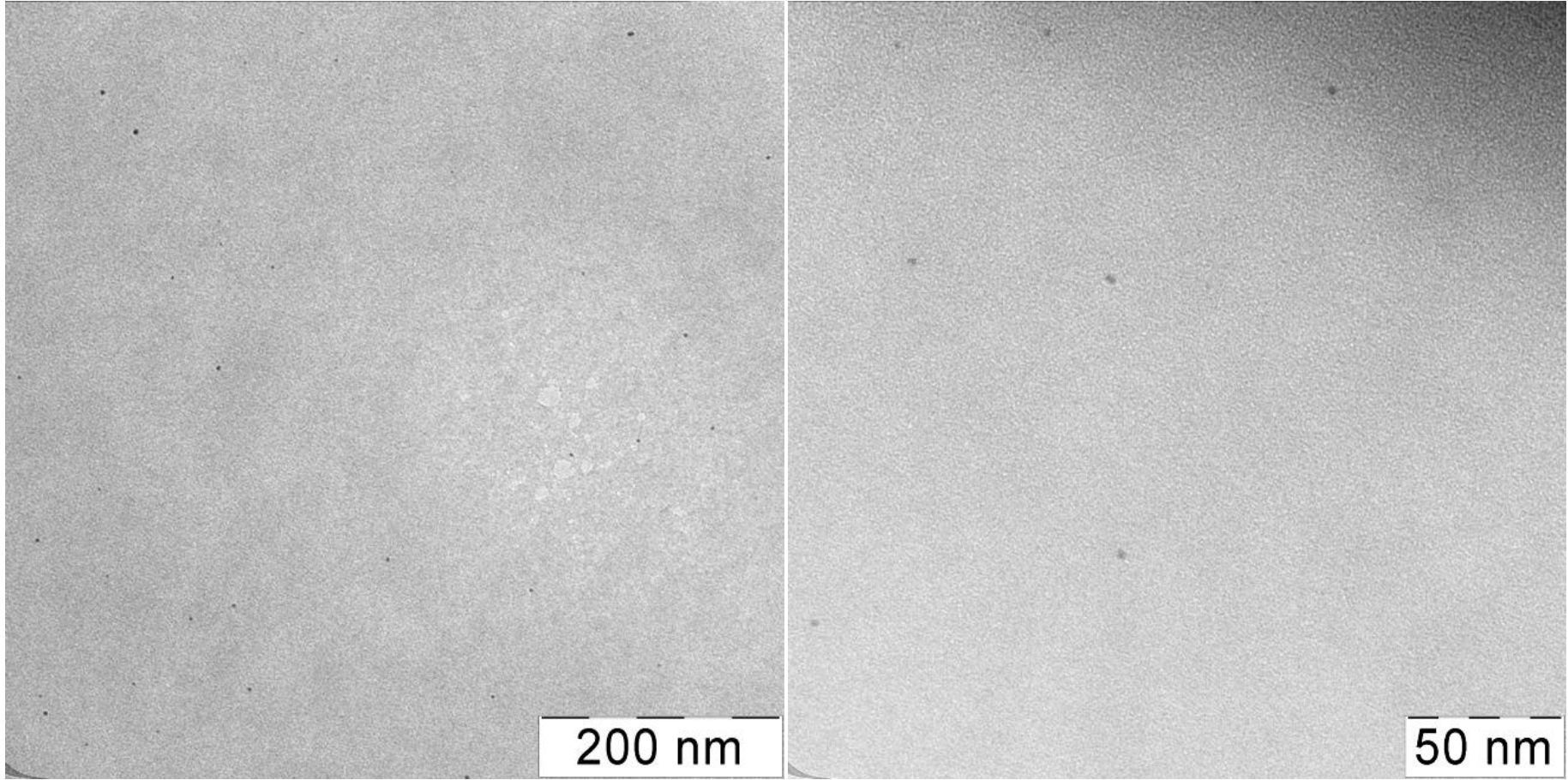
7.4.1. PVI_m zeltisi içerisinde Cu(0) nanokümelerinin oluşturulması

0,1 M PVI_m zeltisi ile 0,01M CuSO₄ zeltisi 1:1 oranda karıştırılmış ve PVI_m-Cu²⁺ kompleksi elde edilmiştir. Elde edilen kompleks zeltisine toplam hacmin %10'u kadar etanol eklenmiş ve X işınları ile farklı sürelerde işinlanmıştır. PVI_m-Cu²⁺ kompleksi içerisindeki Cu²⁺ iyonların indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir.(şekil.7.26,27.). 10, 15, 20, 40 saniye ve 3, 10, 20, 40, 60 dakika olan işinlama sürelerine ait dozlar sırasıyla yaklaşık olarak 0,19; 0,29; 0,39; 0,78; 3,5; 11,7; 23,3; 46,7; 70 kGy'dir. 60 dakika işinlanan örnekte oluşan Cu(0) nanokümeler TEM ile görüntülenmiştir.

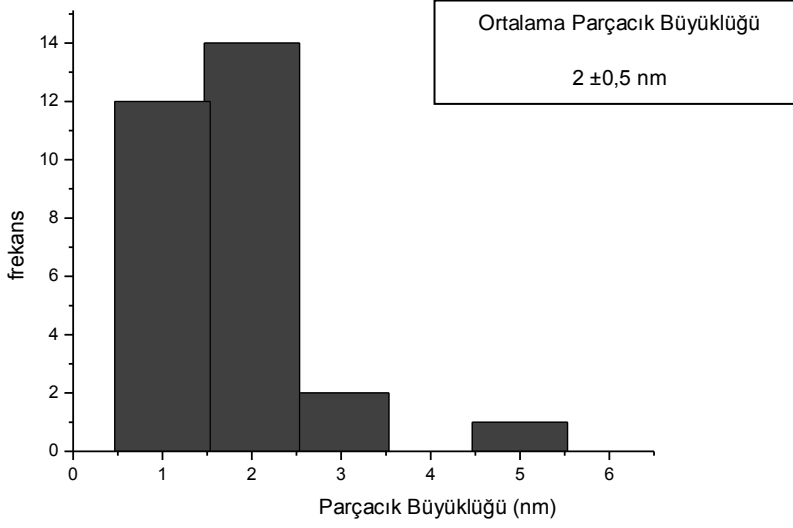


Moskova Devlet Üniversitesi Elektrokimya Bölümünde yürütülen çalışmalarda PVI_m-Cu²⁺ ikili kompleksi X-ışınları ile ışınlanarak UV-Gör spektroskopisinde Cu²⁺ iyonunun Cu⁰ 'a indirgenme kinetiği incelenmiştir. Saçılmanın engellenerek kinetiğin daha rahat incelenmesi için daha seyreltik olan 0,1M PVI_m-0,01M CuSO₄ kompleks çözeltisi ile çalışılmıştır. Kompleksin indirgenme spektrumu Şekil.7.26,27'deki gibidir. Şekil.7.26'da görüldüğü gibi, ışınlanan örneklerde 40'inci dakikada 563 nm'de yeni bir absorpsiyon piki gözlenmiş ve bu pikin aralarında metal-metal bağı oluşan metal atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu nanokümelere ait yüzey plazmon absorpsiyon piki olduğu görülmüştür (Mallick vd., 2006). Şekil.7.27'de kompleksin görünür bölgedeki absorpsiyon değişimi verilmiştir. Işınlanma süresinin artmasıyla 645 nm'deki absorpsiyon pikinin şiddetinin azalarak kaybolması, kompleks içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının metalik bakıra indirgenmesini göstermektedir. Ancak 40 dakika ile 60 dakika arasındaki absorpsiyon piklerindeki şiddet ve dalga boyu farklılığı, 60 dakika ışınlanan örneklerde küçük nanokümelere ait yüzey plazmon absorpsiyon pikinin şiddetinin beklenenden daha düşük çıkmasının aletsel bir hatadan kaynaklandığı sanılmaktadır.

60 dakika ışınlanmış örneğe ait TEM görüntüleri ve buna ait boyut dağılımları Şekil.7.28,29'da verilmiştir. Görüntülerden de anlaşıldığı gibi, PVI_m içerisinde oldukça küçük ve seyrek şekilde Cu(0) nanokümelere oluşmuştur. Ortalama boyutun 2 nm olduğu hesaplanmıştır. Küçük nanoküme oluşumu X ışınları ile ışınlamada daha önce açıklandığı gibi beklenen bir durumdur. Doz hızının artması nanokümelere ait yüzey plazmon absorpsiyon pikinin şiddetinin beklenenden daha düşük çıkmasını engelleyerek küçük kümelere oluşmasına yol açmaktadır.



Şekil.7.28. 60 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,1M PVIIm-0,01M Cu^{2+} ikili kompleksine ait TEM görüntüleri



Şekil.7.29. 60 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,1M PVIIm-0,01M Cu²⁺ ikili kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklük dağılımı

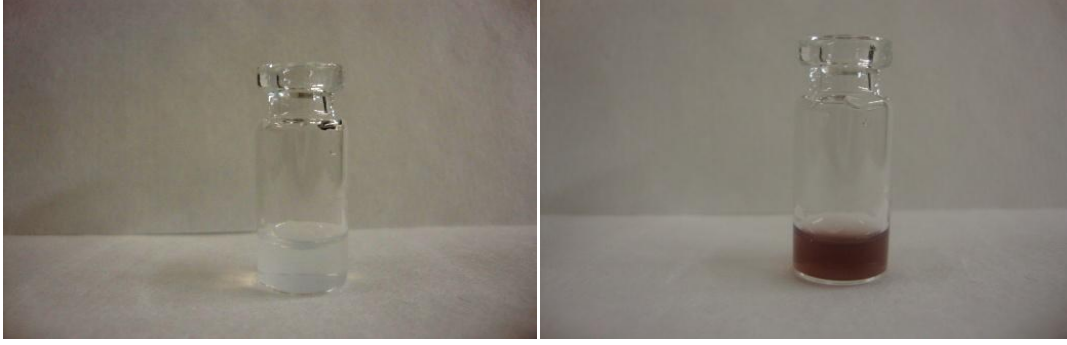
7.4.2. PVIIm-PAA interpolielektrolit kompleksi içerisinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması

Gama ışınlaması ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi X ışınları ile yapılan çalışmalarda PVIIm-PAA-Cu²⁺ kompleksleri süspansiyon çözeltisi ve film olarak hazırlanmış ve ışınlanmışlardır. Bu çalışmada 0,05M PVIIm-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ süspansiyon kompleksleri hazırlanmış, farklı bir derişim denenmemiştir. Film olarak hazırlanan kompleks için ise gama ışınları ile yapılan çalışmalarda kullanılan 0,4M PVIIm- 0,4M PAA- %30 Cu²⁺ derişimi kullanılmıştır. Süspansiyon kompleksine hacminin %10'u kadar etanol eklenerek, film halindeki kompleks ise %10'luk etanol çözeltisinde ve argon ortamında ışınlanmışlardır. Işınlanan süspansiyon komplekslerin renginin açık maviden kırmızıya, kompleks filminin ise bakır rengine döndüğü görülmüştür(Şekil.7.30,37.). Örneklerin oksijenle teması ile birkaç saat içerisinde mavi renge döndükleri gözlemlenmiştir.

7.4.2.1. PVIIm-PAA çözeltisi içinde Cu(0) nanokümlerinin oluşturulması

Formik asit varlığında hazırlanan 0,05M PVIIm-0,05M PAA polielektrolit çözeltisi içerisine 0,005M CuSO₄ çözeltisi 1:1 oranda eklenmiş ve üçlü interpolielektrolit kompleksi hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon halindeki komplekse toplam

hacmin %10'u kadar etanol eklenmiş ve X ışınları ile farklı sürelerde ışınlanmıştır. PVI_m-PAA-Cu²⁺ kompleksi içerisindeki Cu²⁺ iyonların indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir.(Şekil.7.31,32.). 2, 5, 10, 15, 20, 40, 60 dakika olan ışınlama sürelerine ait dozlar sırasıyla yaklaşık olarak 2,3; 5,8; 11,7; 17,5; 23,3; 46,7; 70 kGy'dir. 5 ve 60 dakika ışınlanan örneklerde oluşan Cu(0) nanokümler TEM ile görüntülenmiştir.



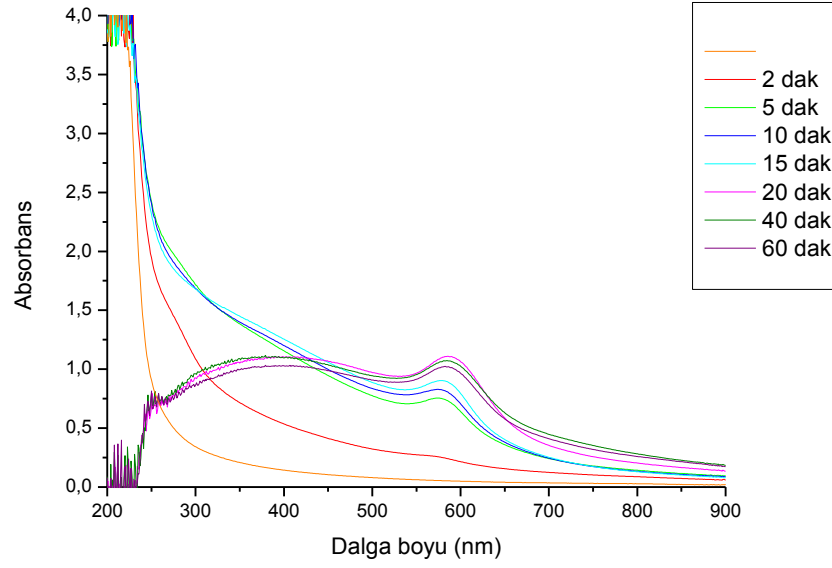
a)

b)

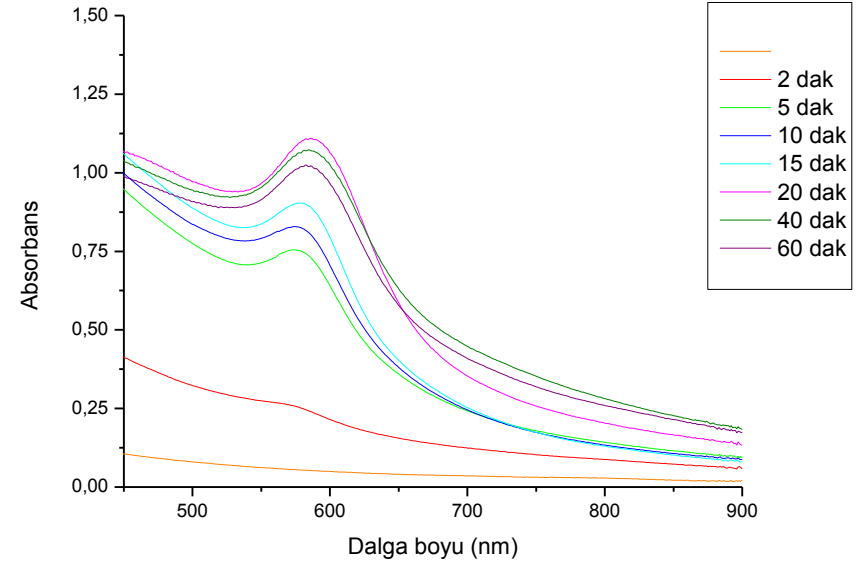
Şekil.7.30. 0,05M PVI_m- 0,05M PAA-0,05M Cu²⁺ üçlü kompleksi a) ışınlanmadan önce b) 5 dak ışınlamadan sonra

0,05M PVI_m-0,5M PAA-0,005M Cu²⁺ kompleksinin indirgenme spektrumu Şekil.7.31,32'deki gibidir. Şekil.7.32'de görüldüğü gibi, ışınlanan örneklerde 2'inci dakikada 572 nm'de Cu(0) nanokümlerine ait karakteristik pikin oluştuğu görülmüştür. 20'inci dakikaya kadar olan ışınlamalarda bu pikin şiddetinin arttığı görülmüştür. Bu durum artan ışınlama süresiyle ortamda daha çok nanokümlerin oluştuğunu göstermektedir. Ancak 20'inci dakikadan itibaren artan ışınlama süresiyle beraber Cu(0) nanokümlere ait karakteristik pikin absorpsiyon şiddetinin azaldığı görülmüştür. 20, 40 ile 60 dakika arasındaki absorpsiyon piklerindeki şiddet ve dalga boyu farklılığının sebebi, ışınlama süresinin artmasıyla örneklerde küçük nanokümlerin bir araya gelerek daha büyük kümleri oluşturması ve geçirgenliğin artmasıyla absorpsiyon pikinin şiddetinde azalmasıdır.

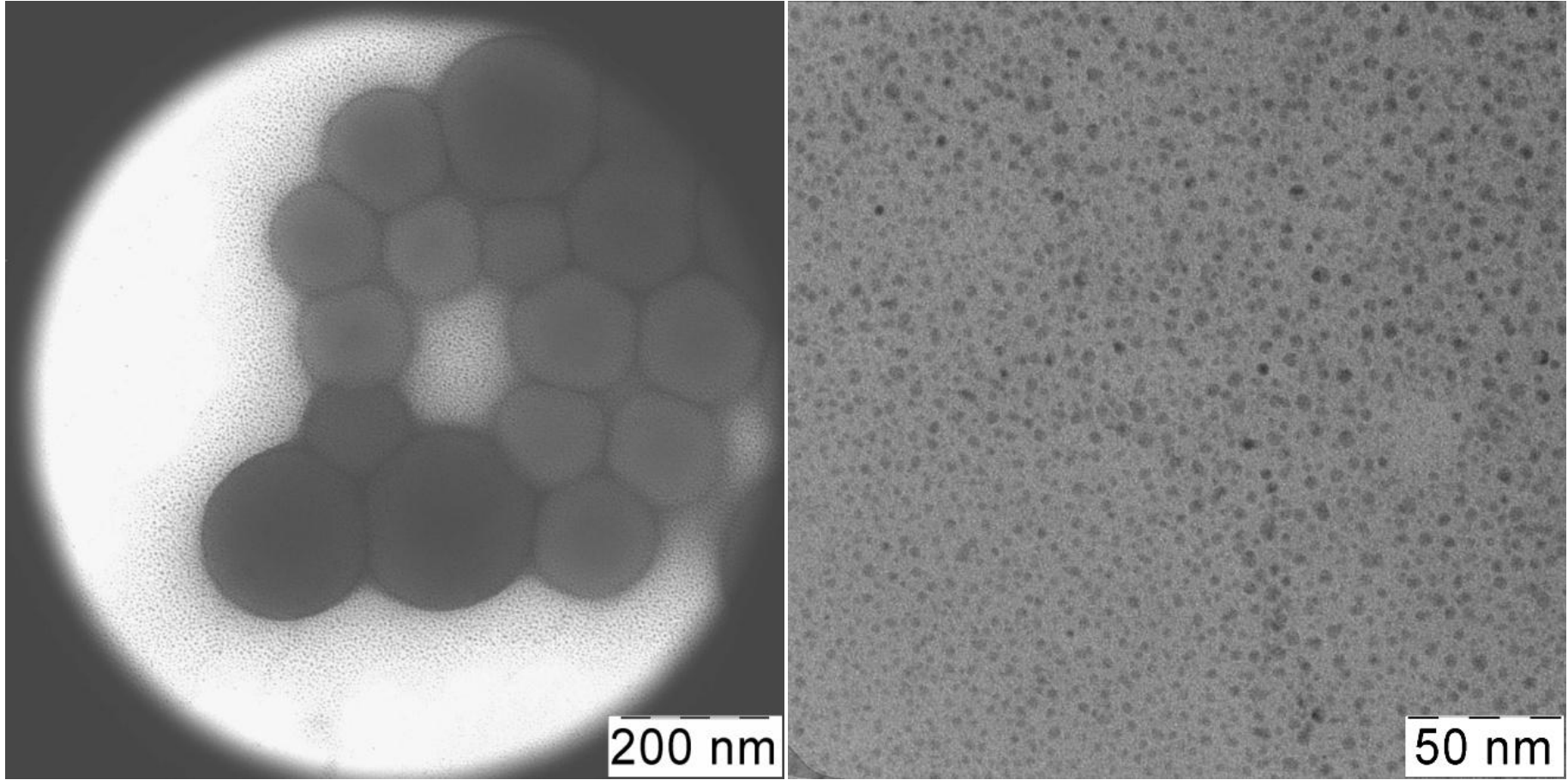
5 ve 60 dakika ışınlanan komplekslerdeki Cu(0) nanokümlerinin oluşumu TEM ile görüntülenmiş ve ışınlama süresiyle bu kümlerin boyut ve yapı farklılıklarına bakılmıştır.



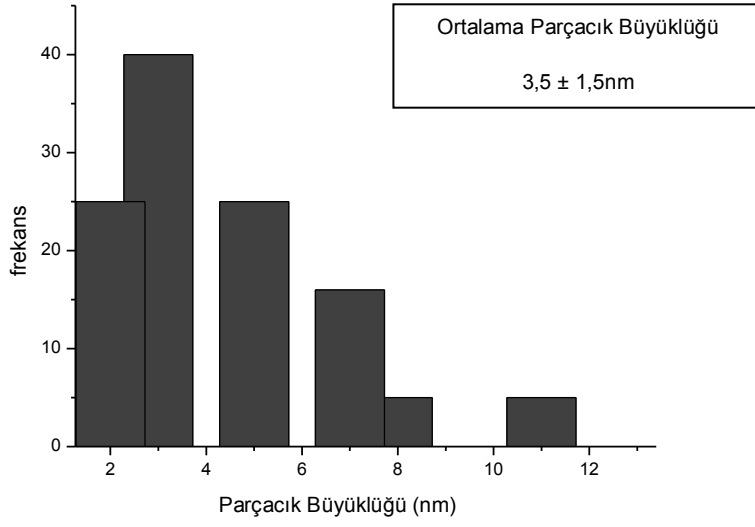
Şekil.7.31. 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksinin indirgenme kinetiği



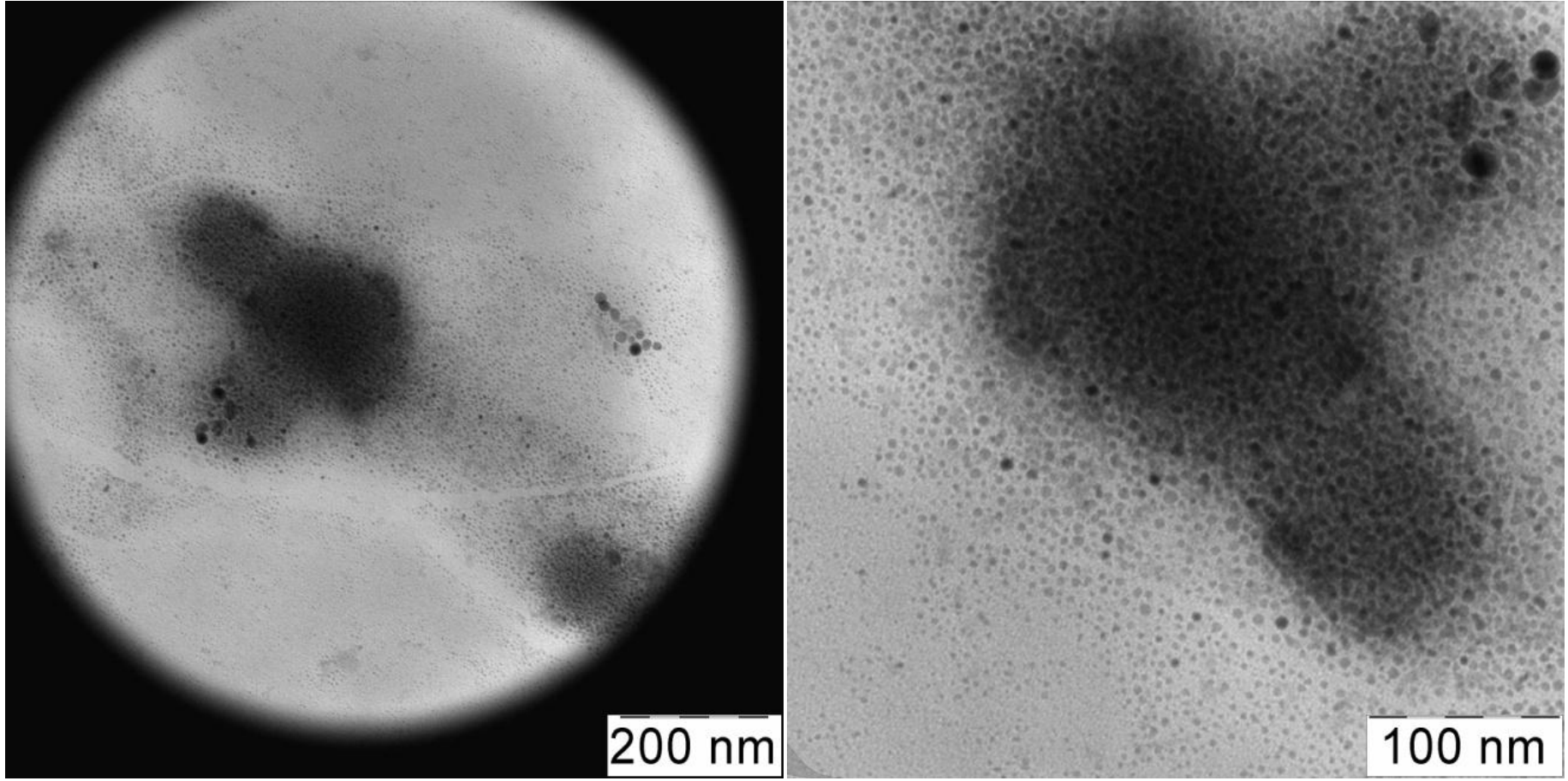
Şekil.7.32. 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksinin görünür bölgede indirgenme kinetiği



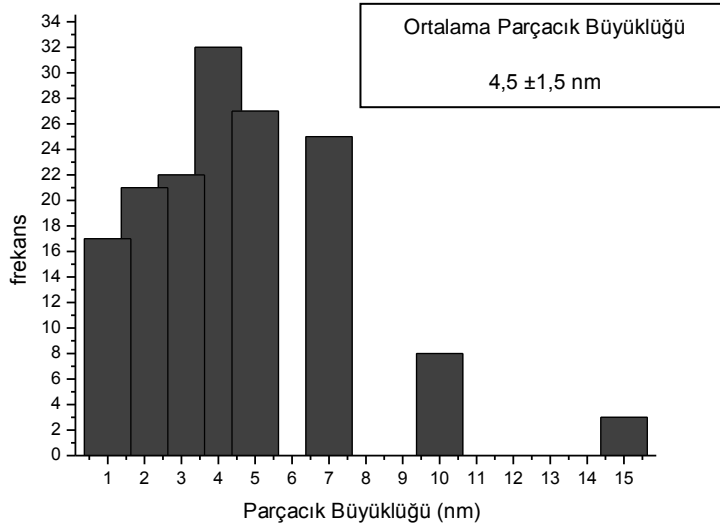
Şekil.7.33. 5 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,05M PVI_m-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksine ait TEM görüntüleri



Şekil.7.34. 5 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,05M PVI_m-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı



Şekil.7.35. 60 dak X ışınları ile ışınlanmış 0,05M PVIIm-0,05M PAA-Cu²⁺ üçlü kompleksine ait TEM görüntüleri

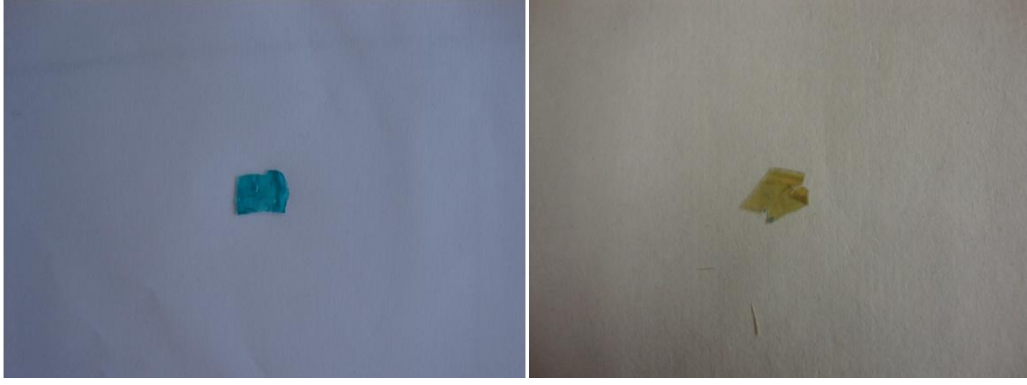


Şekil.7.36. 60 dak ışınlanmış 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı

Şekil.7.33,34'te görüldüğü gibi 5 dakika ışınlanan 0,05M PVIm-0,05M PAA-0,005M Cu (2+) kompleksinde oluşan Cu(0) nanokümlerin boyutları ortalama 3,5 nm'dir ve kümelerde yığılma gerçekleşmemiştir. Şekil.7.35,36'da ise 1 saat ışınlanmış olan komplekse ait görüntülere ve boyut dağılımına göre ortalama küme büyüklüğü 4,5 nm olmasına rağmen yer yer yığılmalar görülmüş ve bu büyüklüklerin 12 nm'ye kadar çıktığı görülmektedir. Bu yığılmalar, UV-Gör spektrumunda elde edilen verileri ve yorumları desteklemektedir.

7.4.2.2. PVIm-PAA filmi içinde Cu(0) nanokümlerin oluşturulması

Formik asit varlığında hazırlanan sulu 0,4M PVIm-0,4M PAA polielektrolit kompleks çözeltisindeki suyun buharlaştırılması ardından formik asidin uzaklaştırılmasıyla PVIm-PAA kompleks filmi hazırlanmıştır. Daha sonra bu film 1,0M CuSO₄ çözeltisi içerisinde bekletilerek Cu²⁺ iyonlarının absorplanması sağlanmış ve PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksi oluşturulmuştur. Elde edilen üçlü kompleks filmi, %10 etanol içeren su içerisinde argon atmosferinde X ışınları ile 2 saat (140 kGy) ışınlanmıştır. Işınlanan filmlerde çözeltelerde olduğu gibi renk değişimi gözlenmiştir (Şekil.7.37.). Örneklerin oksijenle teması ile 24 saat içerisinde renklerinin bölgesel olarak maviye döndüğü ve zamanla bu mavi rengin artmadığı gözlemlenmiştir.



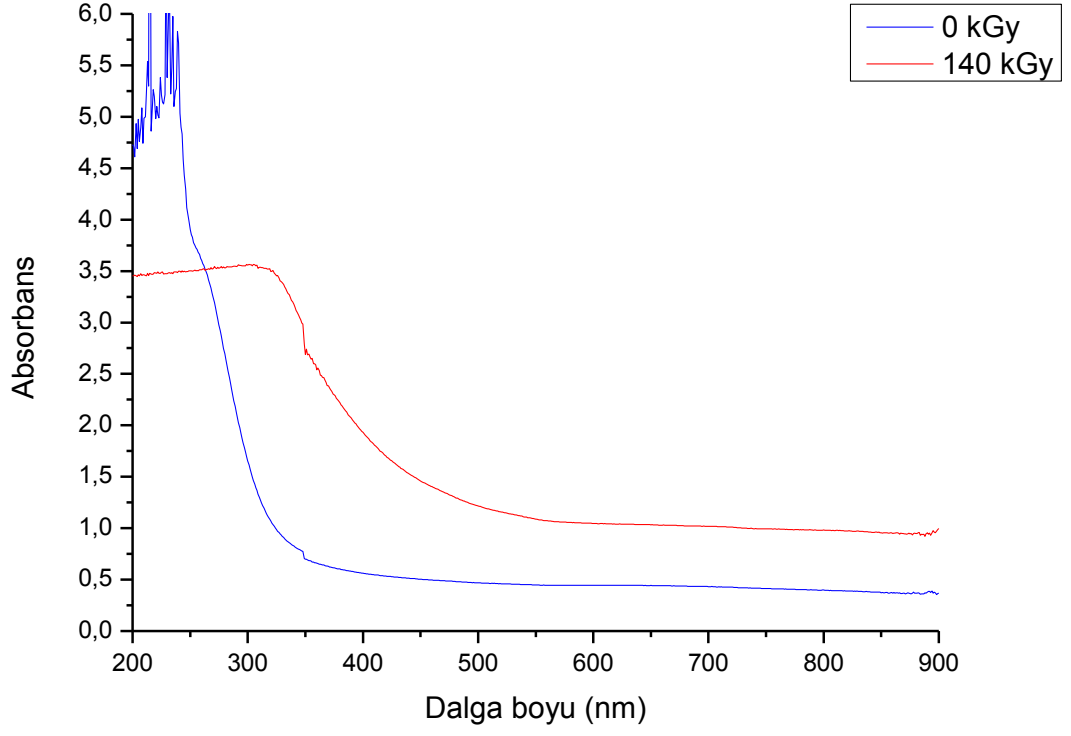
a)

b)

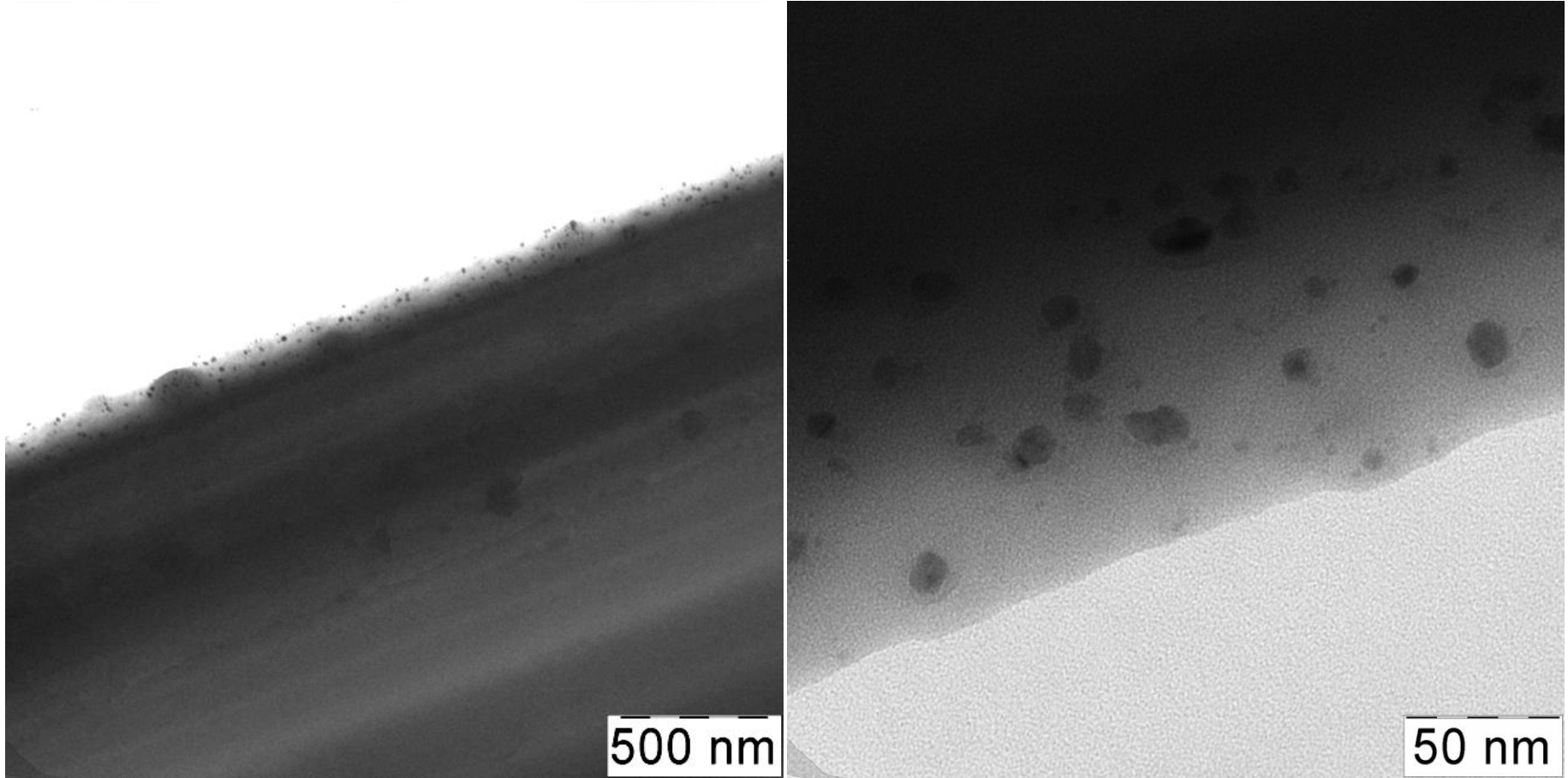
Şekil.7.37. 0,4M PVIIm-0,4M PAA- %30 Cu²⁺ kompleks filmi a) ışınlamadan önce, b) ışınlamadan sonra

Işınlanan PVIIm-PAA-Cu(0) üçlü kompleks filminin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi, ESR, XRD, TEM ve AFM ile yapılmıştır.

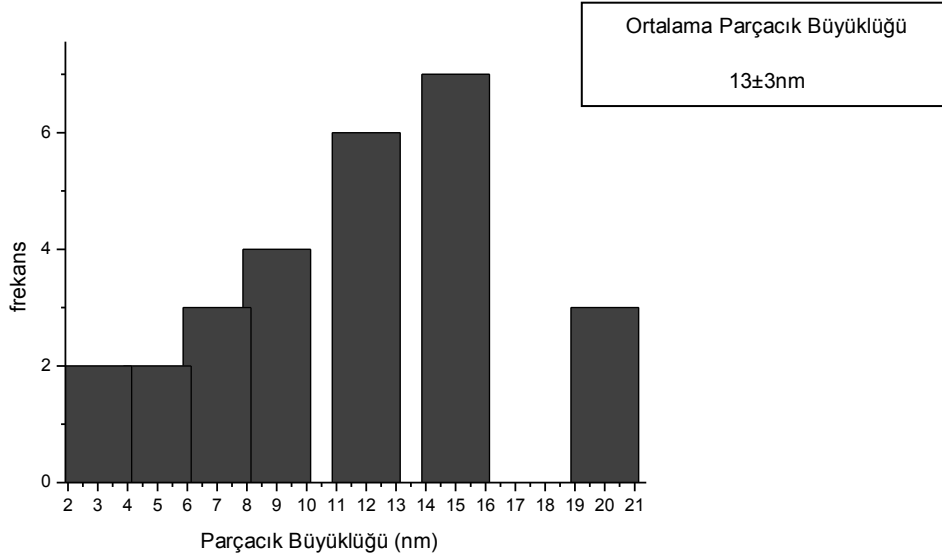
Şekil.7.38'de üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumu görülmektedir. Gama ışınları ile yapılan çalışmalarda anlatılmış olduğu gibi, PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltisinde 372 nm'de çıkan komplekse ait pikin, kompleks filmde ise gözlenememiştir. Ayrıca X ışınları ile ışınlanmış filmin spektrumunda da bakıra ait karakteristik pik gözlenmemiş, sadece absorpsiyon artışı görülmüştür.



Şekil.7.38. X ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumu



Şekil.7.39. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVI_m-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait TEM görüntüleri

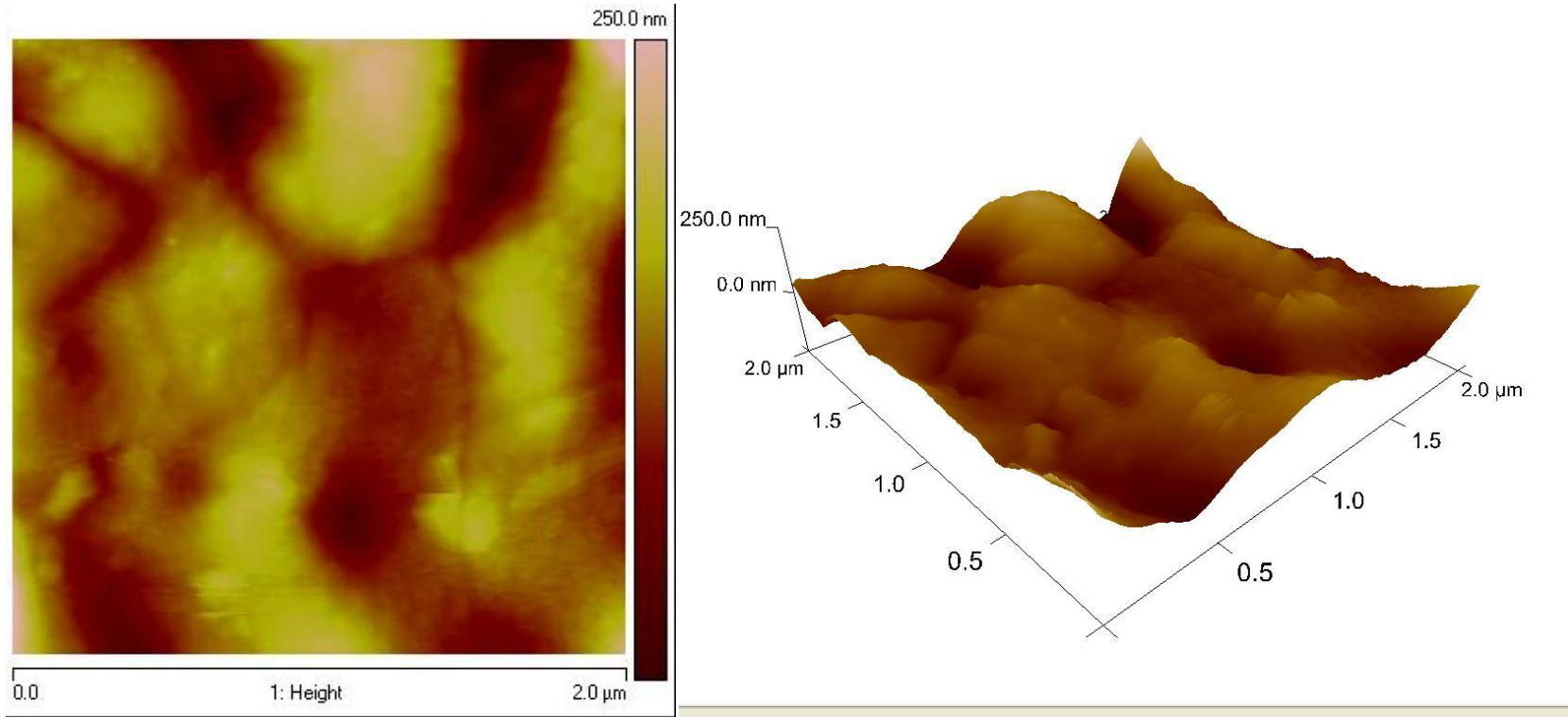


Şekil.7.40. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filmi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklük dağılımı

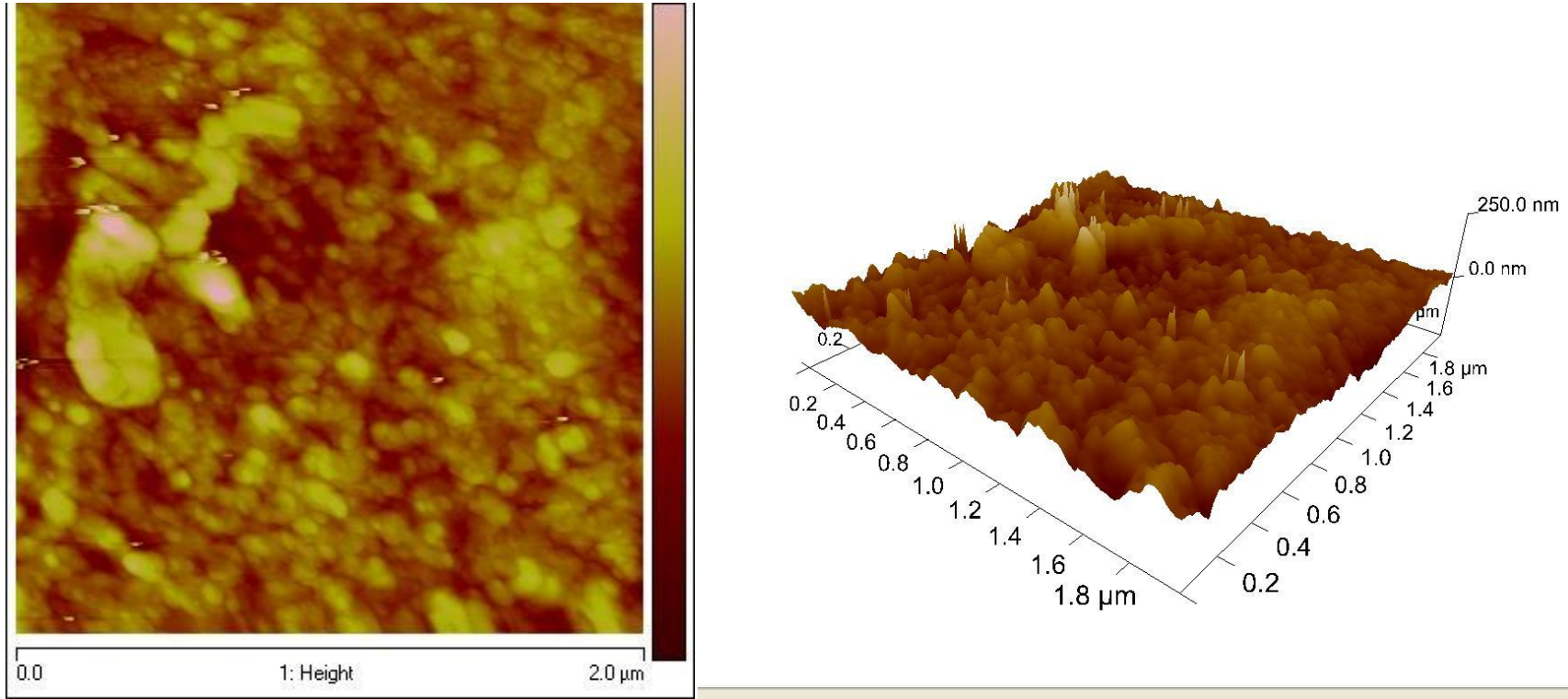
Şekil.7.39'da verilen görüntülerden ve bu görüntülere ait parçacık büyüklük dağılım grafiğinden (Şekil.7.40.) anlaşıldığı üzere, oluşan bakır nanokümler, geniş bir boyut dağılımı sergilemektedir ve ortalama parçacık büyüklüğü 13 nm'dir. Gama ışınları ile yapılan çalışmalara ait sonuçlardan farklı olarak Cu(0) nanokümlerin filmin yüzeyinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum A.A. Zezin ve arkadaşları tarafından açıklanmıştır. Bu çalışmada alkol varlığında, X ışınları ile yapılan ışınlamalarda film yüzeyinde gerçekleşen indirgenme ile içerisinde gerçekleşen indirgenme arasında farklılıklar olduğu ve alkol ile doğrudan teması olan yüzeyde metal nanokümlerinin daha hızlı indirgendiği ifade edilmiştir. Çalışmanın devamında ise; alkol-su karışımına ait radyoliz ürünlerinin, filmin içine difüzenmesinin yavaş olması sebebiyle öncelikle filmin yüzeyinde metal iyonlarının indirgenerek nanokümlerin oluştuğunu, boşalan ligandlara ise filmin içinden metal iyonlarının göç ettiği ifade edilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen Cu(0) nanokümlerin boyutlarının 10-30 nm olduğu belirtilmiştir (Zezin vd., 2011). Bu sebeplerle, bu çalışmada da Cu(0) nanokümlerin yüzeyde oluştuğu düşünülmektedir.

Işınlanmamış ve ışınlanmış PVIIm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filminin yüzey morfolojisi AFM ile de araştırılmış ve görüntüler Şekil.7.41,42'de verilmiştir. Yüzeyler 2µm²'lik alanda ve 250 nm'lik ölçekte incelenmiştir ve ışınlanan filmin yüzeyinde gama ile ışınlanan film kompleksine göre daha küçük Cu(0)

nanokümelerin ortalama 10-15 nm boyutlarda oluştuğu ve TEM sonuçları ile uyuştuğu görülmüştür.

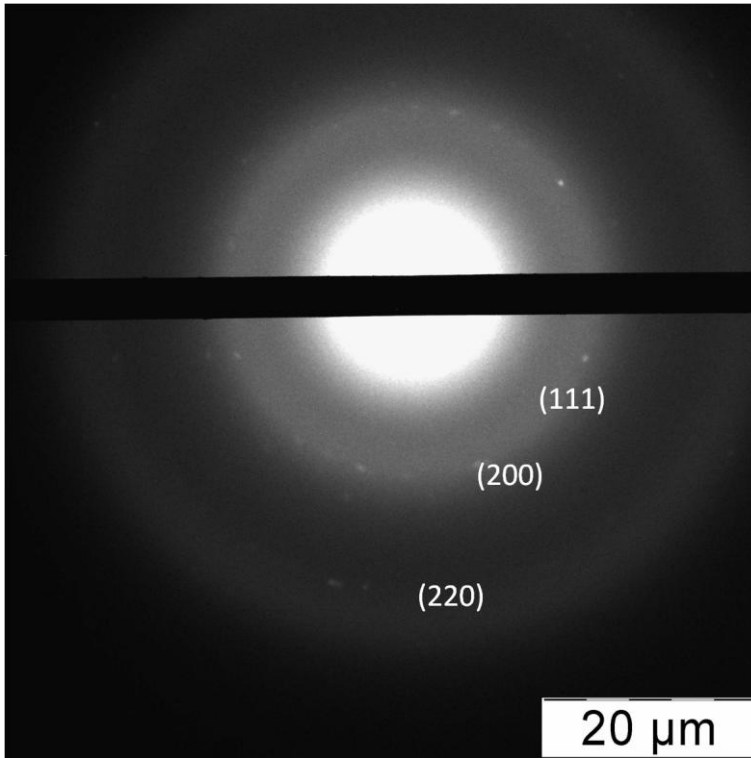


Şekil.7.41. Işınlanmamış 0,4PVI_m- 0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filmi yüzeyi

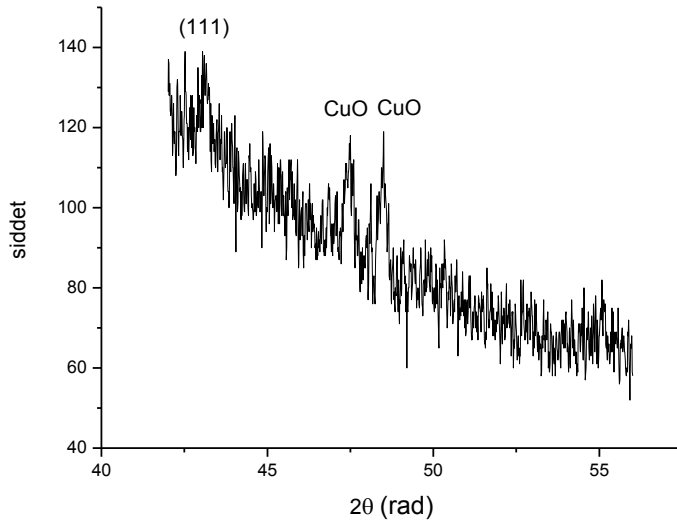


Şekil.7.42. 2 saat (140 kGy) X ışınları ile ışınlanmış 0,4PVI_m-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filmi yüzeyi

Yapılan XRD analizleri ile 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü kompleks filminde oluşturulan Cu(0) nanokümelerin yüzey merkezi kübik yapıda olduğu Şekil.7.43,44'te verilen TEM difraktogramından ve XRD spektrumundan anlaşılmaktadır. Şekil.7.43'te verilen mikrodifraktogramda bakıra ait (111), (200) ve (220) düzlemleri görülmektedir. Düzlemlerarası uzaklıklar 0,209; 0,185; 0,127 nm olarak ölçülmüştür. Moskova Devlet Üniversitesi'nde yapılan XRD analizi (111), (200) düzlemleri görüntülenecek şekilde yapılmıştır. (111) düzlemine ait kırınım 2 Θ =43,07'de görülürken (200) indisine ait kırınım 2 Θ =50,43 açısı gözlenememiştir. 2 Θ =47,50 ve 48,45 olan kırınım pikleri CuO nanokümelerin oluştuğunu göstermektedir (Şekil.7.44.) (Reddy vd., 2012).



Şekil.7.43. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ kompleksine ait TEM mikrodifraktogramı



Şekil.7.44. 140 kGy (2 saat) X ışınları ile ışınlanmış 0,4 M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu^{2+} kompleksine ait XRD spektrumu

Şekil.7.44'te verilen XRD spektrumundan Debye-Sherrer eşitliği (7.13.) kullanılarak kristal büyüklükleri ve Bragg eşitliğinden (7.14.) düzlemlerarası uzaklık değerleri hesaplanmıştır. Değerler Tablo.2.de verilmiştir:

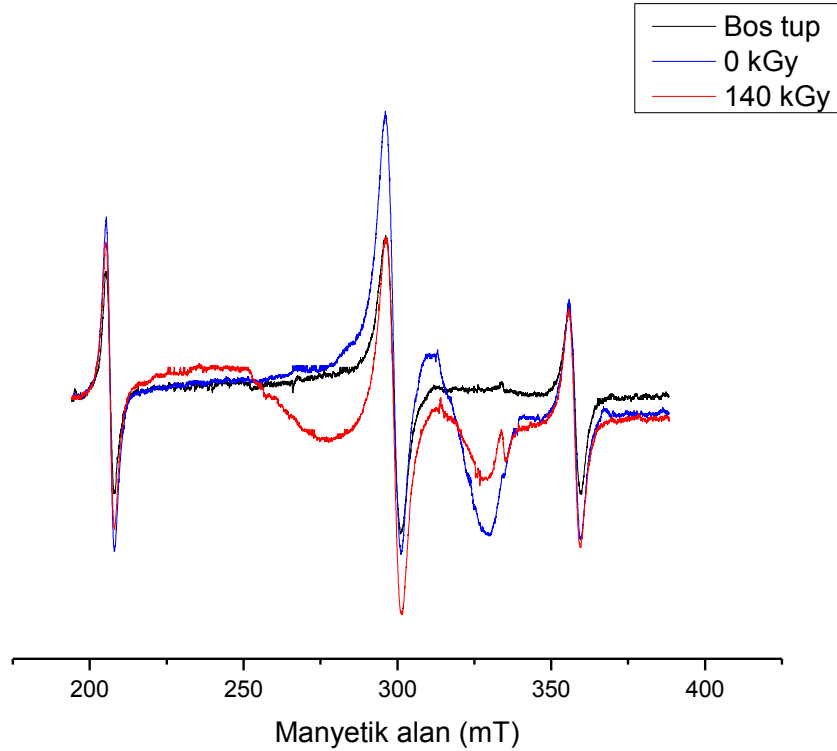
Tablo.2. X ışınları ile ışınlanmış 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu^{2+} üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumuna göre hesaplanan değerler

2θ	(hkl)	Parçacık boyutu (D) nm	d-aralığı (nm)
43.07	111	37.72	0.231
47.50(CuO)	020	35.62	0.113
48.45(CuO)	202	30.03	0.112

Ancak hesaplanan düzlemlerarası uzaklık değerlerin, bakıra ait referans değerinden saptığı görülmüştür. 0,208 nm olan referans değerinden sapmanın

sebebi Cu(0) nanokümelerinin oksitlenmesidir ve bu sonuç Şekil.7.45'de verilen ESR spektrumunda gözlenmektedir.

Şekil.7.45'de verilen ESR spektrumunda boş tüp, ışınlanmamış film ve ışınlanmış filme ait pikler görülmektedir. Işınlanmamış, PVI_m-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait ESR spektrumunda, Cu(2+) (3d⁹) paramanyetik iyonlara ait pikler görülmektedir. 140 kGy ışınlanan filmde ise bu paramanyetik iyonlar, Cu(0) (4s¹3d¹⁰) diyamanyetik iyonlara indirgendiği ve paramanyetik iyonlara ait bu piklerin şiddetinin azaldığı fakat yok olmadığı görülmüştür. Işınlanan kompleks filmine ait spektrumda paramanyetik bakır iyonlarına ait piklerin bulunması, indirgenmenin tam verimle gerçekleşmediği veya indirgenmiş bakır iyonlarının oksijen ile temas etmesiyle bu türlerin tekrar paramanyetik iyonlara yükseltgenmesi ile açıklanabilir.



Şekil.7.45. X ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,4M PVI_m-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ kompleks filmlerine ait ESR spektrumu

Kompleks filmine ait ESR spektrumunda, 329 mT'da görülen sinyalin ışınlanmayla beraber şiddetinin %50 azaldığı hesaplanmış, 335 mT'da ise yeni bir sinyal oluşumu gözlenmiştir. Bu sonuçlar bölüm 7.3.2.2'de açıklanan durum ile örtüşmektedir. Spektrumların ΔH_{pp} ve g değerleri tarafımıza bildirilmemiştir.

8. TOPLU SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar toplu olarak aşağıda verilmiştir:

- Gama ışınları ile yapılan çalışma sonuçları:
 - Işınlama ile PVIm-Cu²⁺ ikili kompleksi ve PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksi içerisinde Cu(0) nanokümler başarı ile elde edilmesi, bütün komplekslerin renginin maviden kırmızıya dönmesi ile kalitatif olarak gözlenmiştir.
 - Matris olarak tek başına PVIm'in kullanılarak hazırlanmış olan 0,2M PVIm-0,02M Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisinin ışınlanması ile içerisinde büyük (ort. 95 nm) Cu(0) nanokümlerin oluştuğu ve UV-Gör'de 574 nm'de Cu(0) nanokümlerine ait yüzey plazmon absorpsiyonu görülmüştür.
 - Küçük Cu(0) nanokümlerin elde edilmesi için PVIm-PAA polielektrolit kompleksleri matris olarak kullanılmış ve PVIm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksleri; süspansiyon çözeltisi ve film halinde hazırlanmıştır. Hazırlanan üçlü interpolielektrolit komplekslerin, kompleks oluşumları UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. PVIm ve PAA sulu çözeltileri ile PVIm-PAA kompleksi renksiz olduğu için görünür bölgede absorpsiyon piki vermemiş, Cu²⁺ absorpsiyon pikinin ise görünür bölgede 770 nm'de, PVIm-PAA kompleksinin spektrumu PVIm ile PAA spektrumlarının arasında çıkmıştır. Cu²⁺ iyonlarının ortama ilave edilmesi ile oluşan PVIm-PAA-Cu²⁺ kompleksine ait pik 372 nm'de, PVIm-PAA-Cu⁰ kompleksine ait pik ise 579nm'de gözlenmiştir. Kısa dalga boyuna kaymalar kompleksleşmenin daha güçlü olduğunu, uzun dalga boyuna kaymalar ise daha zayıf olduğunu gösterirken, ışınlanmadan sonra oluşan Cu(0) nanokümlerine ait karakteristik pikin daha uzun dalga boyuna kayması, nanoküme boyutunun artması ile açıklanmıştır.
 - Süspansiyon haldeki kompleksler polimer/metal iyonu oranı 10:1 ve 10:3 olacak şekilde iki farklı derişimde hazırlanmış ve derişimin ve hazırlanma türünün oluşan Cu(0) nanokümlerinin boyutuna ve yapısına etkisi

araştırılmıştır. 0,05M PVI_m-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksinde ışınlama sonucu oluşan nanokümelerin boyutu ortalama 15 nm iken 0,1M PVI_m-0,1M PAA-0,03M Cu²⁺ üçlü kompleksinde oluşan nanokümelerin boyutları ise ortalama 20 nm'dir.

- Süspansiyon haldeki komplekslerde metal oranı arttıkça oluşan Cu(0) nanokümelerin boyutunun arttığı ve artan boyutla beraber çökmenin gerçekleştiği ve böylece geçirgenliğin de artmasıyla UV-Gör absorbansının azaldığı görülmüştür.
- UV-Gör analizleri ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,4M PVI_m-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmleri karşılaştırılmış, ve ışınlanan filmin absorbansının arttığı gözlemlenmiştir.
- Film olarak hazırlanan komplekste oluşan Cu(0) nanokümelerin boyutunun ortalama 25 nm olduğu görülmüştür.
- Kompleks filminde oluşan Cu(0) nanokümelerin, süspansiyon halindeki komplekste oluşan kümelerden daha büyük olduğu (ort. 25 nm) görülmüştür.
- PVI_m-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filminde Cu(0) nanokümelerin oluştuğu AFM görüntülerinde görülmüştür.
- Yapılan XRD analizleri ile PVI_m-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filminde oluşturulan Cu(0) nanokümelerin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu XRD spektrumda görülen 2 Θ =43,34; 50,47; 74.14 kırınım değerlerinin sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerini (Miller indisleri) işaret etmesiyle anlaşılmıştır.
- TEM difraktogramından (111), (200) ve (220) düzlemleri görülmüş ve bakır atomlarına ait düzlemler arası uzaklıkların, XRD verilerinden hesaplanan değerler ile uyduğu görülmüştür.

- Yapılan ESR çalışmasında ise ışınlanan ve ışınlanmayan PVI_m-PAA-Cu üçlü interpolielektrolit kompleks filmleri karşılaştırılmıştır. ESR spektrumuna göre ışınlanan filmde paramanyetik bakır iyonlarının pik şiddetinin %80 azaldığı fakat yok olmadığı görülmüştür. Bu sonuç film içinde oluşan Cu(0) nanokümelere oksijenle yükseltildiğini veya Cu²⁺ iyonlarının ışınlama sonucunda kısmi olarak indirildiğini göstermektedir.

➤ X ışınları ile yapılan çalışma sonuçları:

- 0,1M PVI_m-0,01M Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisindeki Cu²⁺ iyonlarının indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. Işınlanan örneklerde 40'inci dakikada 563 nm'de yeni bir absorban pik gözlenmiş ve bu pikin aralarında metal-metal bağı oluşan metal atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu nanokümelere ait yüzey plazmon absorpsiyon pik olduğu görülmüştür. Işınlanma süresinin artmasıyla 645 nm'deki absorban pikin, şiddetinin azalarak kaybolması ile kompleks içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının metalik bakıra indirildiği görülmüştür. Ancak 40 dakika ile 60 dakika arasındaki absorban piklerinde şiddet ve dalga boyu farklılığı gözlenmiştir. Işınlama süresinin artması ile küçük nanokümelere bir araya gelerek daha büyük kümeleri oluşturduğu ve geçirgenliğin artmasıyla absorban pikinin şiddetinde azalmaya yol açtığı sonucuna varılmıştır.
- İkili kompleks çözeltisinin ışınlanması ile ortalama 2 nm boyutta oldukça küçük Cu(0) nanokümelere oluştuğu görülmüştür.
- 0,05M PVI_m-0,05M PAA-0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksine ait indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. Işınlanan örneklerde 2'inci dakikada 572 nm'de Cu(0) nanokümelere ait karakteristik pik oluştuğu görülmüştür. 20'inci dakikaya kadar olan ışınlamalarda bu pikin şiddetinin arttığı görülmüştür. Bu durum artan ışınlama süresiyle ortamda daha çok nanokümenin oluştuğunu göstermiştir. Ancak 20'inci dakikadan itibaren artan ışınlama süresiyle beraber Cu(0) nanokümelere ait karakteristik pik absorban şiddetinin azaldığı görülmüştür. 20, 40 ile 60 dakika arasındaki absorban piklerindeki şiddet farklılığının sebebi, ışınlama süresinin

artmasıyla örneklerde küçük nanokümlerin bir araya gelerek daha büyük kümeleri oluşturması ve geçirgenliğin artmasıyla absorbanst pikinin şiddetinin azalması sonucuna varılmıştır.

- 0,05M PVIIm-0,05M PAA- 0,005M Cu²⁺ üçlü kompleksinde 5 dakika ve 1 saat (140 kGy) ışınlanma sonucu oluşan Cu(0) nanokümlerin boyutları karşılaştırılmıştır. 5 dakika ışınlanan komplekste ortalama 3,5 nm kümeler gözlenirken, 1 saat ışınlanan komplekste bu kümelerin boyutunun 4,5 nm'dir. Bu sonuçlar ile ışınlama süresinin artmasıyla daha büyük nanokümlerin oluştuğu görülmüştür.
- 0,4M PVIIm-0,4M PAA-%30 Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmleri 2 saat ışınlanmıştır. Işınlanan ve ışınlanmayan filmlerin UV-Gör'deki absorbanstları karşılaştırılmış ve ışınlanan örneğin daha yüksek absorbanst verdiği görülmüştür.
- Üçlü kompleks filminin ışınlanması sonucunda Cu(0) nanokümlerin filmin yüzeyinde oluştuğu ve ortalama 13 nm boyutta görülmüştür. Bunun sebebinin ise bakır iyonlarının yüzeydeki indirgenme ile boşalan ligandlara göç etmesiyle açıklanmıştır.
- Işınlanan filmde oluşan Cu(0) nanokümler AFM ile görüntülenmiştir.
- Işınlanan filme ait TEM difraktogramından Cu(0) nanokümelere ait (111), (200) ve (220) düzlemleri gözlenmiş ve düzlemlerarası uzaklığın referans değerlerle örtüştüğü görülmüştür. Ancak daha sonra yapılan XRD analizlerinde (111) düzlemine ait kırınım 2 Θ =43,07'de görülürken (200) indisine ait kırınım 2 Θ =50,43 açısı gözlenememiştir. Spektrumda görülen 2 Θ =48,45 ve 47,50 olan kırınım piklerinin CuO nanokümelere ait olduğu ve zamanla film içerisindeki Cu(0) nanokümlerin oksijene karşı kararlılığının sağlanamadığı görülmüştür.

- Yapılan ESR çalışmasında ışınlanmış ve ışınlanmamış filmlerin spektrumları karşılaştırılmış ve ışınlanmış filmde hala %50 oranında paramanyetik Cu(2+) iyonlarının varlığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Alexandre M., Dubois P., 2000, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng: R: Rep*, 28, 1–63
- Athawale A.A., Prachi P.K., Kumar M., Majumdar M.B., 2005, Synthesis of CTAB-IPA reduced copper nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, 91, 507-512
- Belloni J., 2006, Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry Application to catalysis, *Catalysis Today*, 113, 141–156
- Chen H., Lee J., Kim Y., 2010, Metallic copper nanostructures synthesized by a facile hydrothermal method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 629,636
- Chen W., Yuan Y., Yan L., 2000, Preparation of organic/inorganic nanocomposites with polyacrylamide (PAM) hydrogel by ^{60}Co gamma irradiation, *Materials Research Bulletin* 35, 807–812
- Chmielewski A.G, Chmielewska D.K., 2007, Prospect and Challenges in application of gamma, electron and ion beams in processing of nanomaterials, *Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res B.* 265, 339-346
- Edwards P. P., Johnston R. L., Rao C. N. R., 1999, Metal clusters in chemistry, Braunstein P., Oro G., Raithby P. R. (Ed), Wiley-VCH, Weinham
- Feldheim D.L., Foss C.A., 2002, Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications, New York [u.a.], Dekker, 1-17
- Fendler J.H. (Ed.), 1998, Nanoparticles and nanostructured films, Wiley, 25-51
- Hanawalt J.D., Rinn H.W., Frevel L.K., 1938, Chemical analysis by X-Ray diffraction, *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, Harrison E. Howe Editor, 10, 9, 457-512
- Heilmann A., 2003, Polymer films with embedded metal nanoparticles, *Materials Science*, 1-43
- Herron N., Thorn DL., 1998, Nanoparticles: uses and relationships to molecular clusters. *Adv Mater*, 10, 1173–84.
- Hubert A., Schaffer R., 1998, *Magnetic Domains*, Springer, Berlin
- Iwamori, Satoru, 2008, Adhesion and Tribological Properties of Sputtered Polymer Thin Films with Thermally Stable Polymer Targets, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 50, 619-624

- Jiang A., Awasthi N., Kolmogorov A. N., Setyawan W., Borjesson A., Bolton K., 2007, Theoretical study of the thermal behavior of free and alumina-supported Fe-C nanoparticles, *Phys. Rev. B* 75, 205-426
- Joshi S., Patil S.F., Iyer V., Mahumuni S., 1998, Radiation induced synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Nanostructured Materials*, 10, 7, 1135-1144
- Karim M.R., Taeklim K., Lee C.L., 2007, Synthesis of core-shell silver–polyaniline nanocomposites by gamma radiolysis Method, *Polym Chem* 45, 5741–5747
- Krebs H., Weisheit M., Faupel J., Süske E., PLD - a versatile thin film technique <http://www.pcgg.de/download/publication4.pdf>
- Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S, Singh R.P., 2009, Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives, *Progress in Polymer Science* 34, 479–515
- Mai Y., Yu Z., 2006, *Polymer nanocomposites*. Woodhead Publishing; Pomogailo AD, Rosenberg AS, 29-54
- Mallick K., Witcomb M., Scurrill M., 2006, In situ synthesis of copper nanoparticles and poly(o-toluidine): A metal–polymer composite material, *European Polymer Journal*, 42, 670–675
- Martinu L., Biedermann H., Zemek J., 1985, Polymer films with embedded metal nanoparticles, *Vacuum* 35, 171
- Mbhele Z. H., Salemane M. G., Sittert C.G.C.E., Nedeljkovic J. M., 2003, *Chem. Mater.*, 15, 5019
- Middleman S., Hochberg A.K., 1993, *Process engineering analysis in semiconductor device fabrication*, McGraw-Hill, 313
- Mott D., Galkowski J., Wang L., Luo J, Zhong C, 2007, Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles, *Langmuir*, 23, 5740-5745
- Nicolais L., Carotenuto G., 2005, *Metal-Polymer Nanocomposites*, Wiley, 1-15
- Pearson R.G., 1963, *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 3533-3543
- Pekel N., Güven O., 1999, Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method, *Colloid and Polymer Science*, 277, 570-573
- Ramesh G. V., Porel S., Radhakrishnan T. P., 2009, Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2646-2656

- Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Thomas P. J., Edwards P.P., 2002, Size-dependent chemistry: properties of nanocrystals, *Chem. Eur. J.* 29, 27-35
- Reddy S., Kumar B.E., Jayadevapp H., 2012, CuO nanoparticle sensor for the electrochemical determination of dopamine, *Electrochimica Acta*, 61, 78–86
- Sharma S., Nirkhe C., Pethkar S., Athawale A.A., 2002, Chloroform vapor sensors based on copper/polyaniline nanocomposites, *Sensors and Actuators B: Chemical* 85, 131–136
- Sun J., Simon S.L., 2007, The melting behavior of aluminum nanoparticles, *Thermochimica Acta*, 463, 32–40
- Tabrizi A., Ayhan F., Ayhan H., 2009, Gold nanoparticle synthesis and characterisation, *Hacettepe J. Biol.& Chem.*, 37, 217-226
- Uflyand, 2000, UE. Nanoscale metal particles in polymers; *Khimiya*, 672
- Usui H., Yamada I., Takagi T., 1986, Anthracene and polyethylene thin film deposited by ionized cluster beam" *J. Vac. Sci. Technol.*, 4, 52-60
- Wang C.H., Huaa T., Chien C., Yu Y., Yang T., 2007, Aqueous gold nanosols stabilized by electrostatic protection generated by X-ray irradiation assisted radical reduction *Materials Chemistry and Physics*, 106, 323-329
- WHO (World Health Organization), http://www.who.int/ionizing_radiation/en
- Wu S., Chen D., 2004, Synthesis of Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 165-169
- Xu X., Yin Y., Ge X., Wu H., Zhang Z., 1998, γ -Radiation synthesis of poly-acrylic acid/metal nanocomposites, *Materials Letters*, 37 , 354–358
- Yang Y., Wang C., Hwu Y., Je J., 2006, Synchrotron X-ray synthesis of colloidal gold particles for drug delivery, *Materials Chemistry and Physics* 100, 72–76
- Yasuda H., 1981, *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 16, 199–293
- Zein A.A., Feldman V.I., 2011, Formation of metal-polymer hybrid nanostructures during radiation-induced reduction of metal ions in poly(acrylic acid)-poly(ethyleneimine) complexes, *Polymer Science*, 53, 1, 61-67
- Zein A.A., Feldman V.I., Dudnikov A.V., 2009, Reduction of copper(II) ions in polyacrylic acid-polyethyleneimine complexes using X-Ray radiation, *High Energy Chemistry*, 43, 2, 100-104

Zein A.A., Feldman V.I., Shmakova N.A., Valueva S.P., Ivanchenko V.K., Nikanorova N.I., 2007, Peculiarities of formation of the metal nanoparticles in irradiated polymer metal complexes, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 265, 334–338

Zein A.B., Rogacheva V.B., Feldman V.I., 2010, From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites, Advances in Colloid and Interface Science 158, 84-93

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Deniz Ece DAĞAŞ

Doğum Yeri : Niğde

Doğum Yılı : 28/08/1986

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Durumu : Yüksek Lisans

Lise 2000-2004

Lisans2004-2009

Yabancı Dil: İngilizce, Japonca

İş Tecrübesi: Yok