

**T.C**  
**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM BOR HİDRÜR (NaBH<sub>4</sub>) BAZININ**  
**İNDİRGEYİCİ AJAN OLARAK KULLANILDIĞI Mn,**  
**Co, Ni, Cu ve Zn AĞIR METALLERİNİN NANO**  
**PARÇACIKLARININ ELDESİNDE KULLANILAN**  
**METAL TUZU ANYONUNUN İNCELENMESİ**

**Sebati İLHAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN**

**Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE**

**ŞUBAT 2017**  
**ÇORUM**



Sebati İLHAN tarafından hazırlanan “Sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) bazının indirgeyici ajan olarak kullanıldığı Mn, Co, Ni, Cu ve Zn ağır metallerinin nano parçacıklarının eldesinde kullanılan metal tuzu anyonunun incelenmesi” adlı tez çalışması 01.03.2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

: 

Yrd. Doç. Dr. Fatma YILMAZ

: 

Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL

: 

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 02.03.2017 tarih ve 2017/61... sayılı kararı ile Sebati İLHAN’ının Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü. 

## TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Sebatı ELHAN

**SODYUM BOR HİDRÜR (NaBH<sub>4</sub>) BAZININ İNDİRGEYİCİ AJAN  
OLARAK KULLANILDIĞI Mn, Co, Ni, Cu ve Zn AĞIR METALLERİNİN  
NANO PARÇACIKLARININ ELDESİNDE KULLANILAN METAL TUZU  
ANYONUNUN İNCELENMESİ**

Sebati İLHAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2017

**ÖZET**

Nano kelime fiziksel bir büyüklüğün milyarda birini ifade etmektedir. Nano parçacıkların çok sayıda alana uyarlanabilmesi ile gelişen nanoteknoloji ise son yıllarda oldukça fazla yararlanılan bir bilim dalı haline gelmiştir. Taneciklerin nano boyutta sentezlenmesi, birim hacimde kapladıkları yüzey alanlarını arttırmış ve bu durum partiküllerin uygulama alanlarının genişlemesini sağlamıştır. Özellikle metal nanopartiküllerin sahip oldukları avantajlar çok sayıda sentez yönteminin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu sentez yöntemlerinden bir tanesi de kimyasal indirgenmedir.

Bu çalışma Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) metallerinin sülfat, nitrat, klorür ve asetatlı tuzlarının sodyum bor hidrür bileşiğiyle indirgenerek nano boyutta sentezi yapılarak, anyon etkisinin oluşacak nanopartiküllerin boyutlarına etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonu için boyut analizi ve geçişli elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nano, metal, sodyum bor hidrür, indirgenme, anyon etkisi

**RESEARCH OF ANIONS SALT OF METALS OBTAINING HEAVY  
METALS SUCH AS Mn, Co, Ni, Cu AND Zn BY USING NaBH<sub>4</sub> AS AN  
AGENT OF REDUCTION**

Sebatı İLHAN

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2017

**ABSTRACT**

The word “Nano” means; one in a billion of a physical mass. Nanotechnology has been frequently beneficial branch of science in recent years by applying nano particles to various fields. Synthesis of particles in nano size, has increased the covered surface area in unit volume and this made expanding of using nanoparticles in many different areas. Especially the metal nanoparticles have many advantages leading to development of many ways of synthesis. One of these methods of synthesis is “chemical reduction”.

This work makes a research on the anion effects on the size mass nano particles of metals Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) and Mn(II) after reduction to nano size of sodium borohydride which belongs to salt of acetate and chloride, nitrate, sulfate. Size analysis and scanning electron microscope (SEM) analysis were made about the characterization of synthesized nano particles.

**Keywords:** Nano, metal, sodium borohydride, reduction anion effect

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, kıymetli bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, tezimin her aşamasında hep desteğini gördüğüm değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Labaratuvar çalışmalarım ve tez yazım sürecinde desteğini hiç esirgemeyen Sayın Uzm. Dr. Kazım KÖSE ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL'a teşekkür ederim.

Hitit Üniversitesi Kimya Bölümü'nün tüm Öğretim Elemanlarına aktardıkları bilgi ve deneyimlerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında hep yanımda olup, yardımını esirgemeyen kardeşim gibi gördüğüm Mustafa KÜYÜKOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yanımda olup yardımlarını esirgemeyen eşim, çocuklarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	5
2.1. Nanopartikül Sentez Yöntemleri.....	5
2.1.1. Elektrokimyasal sentez.....	6
2.1.2. Ters misel/ mikroemülsiyon metodu.....	7
2.1.3. Hidrotermal sentez.....	8
2.1.4. Metal buhar sentezi.....	9
2.1.5. Sonokimyasal depozisyon.....	10
2.1.6. Kimyasal indirgenme.....	11
2.2. Metal Nanopartiküller.....	13
2.2.1. Cu nanopartiküller.....	16
2.2.2. Ni nanopartiküller.....	17
2.2.3. Co nanopartiküller.....	18
2.2.4. Zn nanopartiküller.....	19
2.2.5. Mn nanopartiküller.....	20
2.3. Metal Oksit Nanopartiküller.....	20
2.4. Metal/Metal Oksit Nanopartiküller.....	21
2.5. Metal Nanopartiküllerde Toksikite.....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	23
3.1. Kimyasal Maddeler.....	23
3.2. Deneysel Yöntem .....	23
3.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	23
3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	24



3.3.2. Boyut Analizi.....	24
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI .....	25
4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	25
4.2. Boyut Analizi.....	35
5. TARTIŞMA .....	47
KAYNAKLAR .....	52
ÖZGEÇMİŞ .....	57

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 4.1. Metal tuzlarının boyut analizi .....	35
Çizelge 5.1. Katyon Yarıçap Değerleri .....	47
Çizelge 5.2. Anyon Yarıçap Değerleri .....	48
Çizelge 5.3. Metal Tuzlarının Çözünürlük Değerleri.....	49

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi .....	1
Şekil 1.2. 2000-2011 yılları arasında içerisinde nano kelimesi geçen bilimsel yayın ve patent sayısının değişimi.....	2
Şekil 1.3. Nanopartiküllere ait elektron mikroskobu görüntüleri.....	4
Şekil 2.1. Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar.....	5
Şekil 2.2. Elektrokimyasal sentez oluşumu.....	7
Şekil 2.3. Ters misel yapısı ve mikroemülsiyon.....	8
Şekil 2.4. Metal buhar sentezi.....	9
Şekil 2.5. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi .....	10
Şekil 2.6. Sonokimyasal depozisyon.....	11
Şekil 2.7. Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi.....	12
Şekil 2.8. Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu .....	15
Şekil 4.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	25
Şekil 4.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	26
Şekil 4.3. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü .....	26
Şekil 4.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	27
Şekil 4.5. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	27
Şekil 4.6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	28
Şekil 4.7. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	28

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.8. Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...29	29
Şekil 4.9. CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....29	29
Şekil 4.10. Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....30	30
Şekil 4.11. CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....30	30
Şekil 4.12. Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....31	31
Şekil 4.13. ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...31	31
Şekil 4.14. Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....32	32
Şekil 4.15. ZnCl <sub>2</sub> tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....32	32
Şekil 4.16. Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....33	33
Şekil 4.17. MnSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...33	33
Şekil 4.18. Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü .....34	34
Şekil 4.19. MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...34	34
Şekil 4.20. Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....35	35
Şekil 4.21. CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....37	37
Şekil 4.22. Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....37	37
Şekil 4.23. CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....38	38
Şekil 4.24. Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....38	38
Şekil 4.25. NiSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....39	39

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.26. Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	39
Şekil 4.27. NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	40
Şekil 4.28. Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> nanopartiküllerin boyut grafiği.....	40
Şekil 4.29. CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	41
Şekil 4.30. Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	41
Şekil 4.31. CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	42
Şekil 4.32. Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	42
Şekil 4.33. ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	43
Şekil 4.34. Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	43
Şekil 4.35. ZnCl <sub>2</sub> nanopartiküllerin boyut grafiği.....	44
Şekil 4.36. Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	44
Şekil 4.37. MnSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	45
Şekil 4.38. Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	45
Şekil 4.39. MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	46
Şekil 4.40. Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O nanopartiküllerin boyut grafiği.....	46

**SİMGELER VE KISALTMALAR****Simgeler**

°C	Santigrat derece
Ac	Asetat

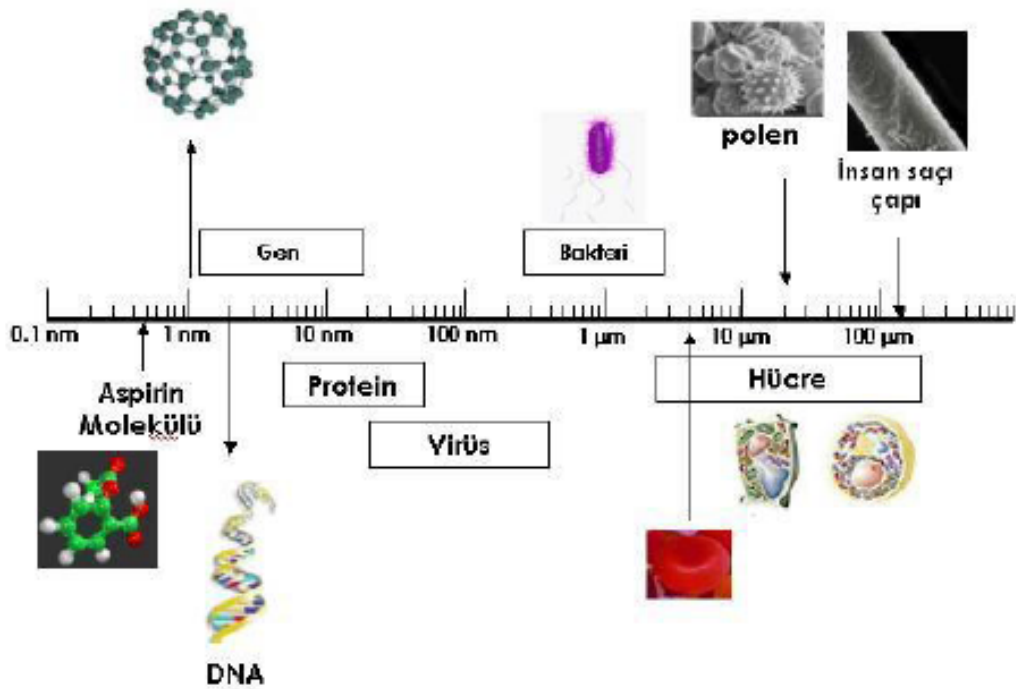
**Kısaltmalar**

SEM	Geçişli Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
nm	Nanometre
g	Gram
rpm	Dakikadaki devir sayısı

## 1. GİRİŞ

Güncel bir bilim dalı olan nanoteknoloji 100 nm'den küçük parçacıkların üretilmesini ve uygulamalarını kapsamaktadır (Mamalis, 2007). Nanoteknolojinin özellikle son yıllarda birçok teknolojik alana uyarlanabilmesi, nanoteknolojiyi çok sayıda bilim insanının çalışma yaptığı bir alan haline getirmiştir.

Nano kelimesi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri olarak ifade edilmekte ve Latince cüce anlamına gelmektedir. 1 nano-metre ise metrenin milyarda biri olarak tanımlanmaktadır. 1 nano-metre yaklaşık 10 hidrojen atomunun çapına eşittir. Bir DNA sarmalının 2,5 nm, bir saç telinin yaklaşık 80.000-100.000 nm kalınlığında, bir inçlik uzunluğunun 25.400.000 nm, ve bir kağıt kalınlığının ise yaklaşık 100.000 nm olduğu düşünüldüğünde nano-metrenin ne kadar küçük bir ölçek olduğu daha iyi anlaşılmaktadır (Şekil 1.1).

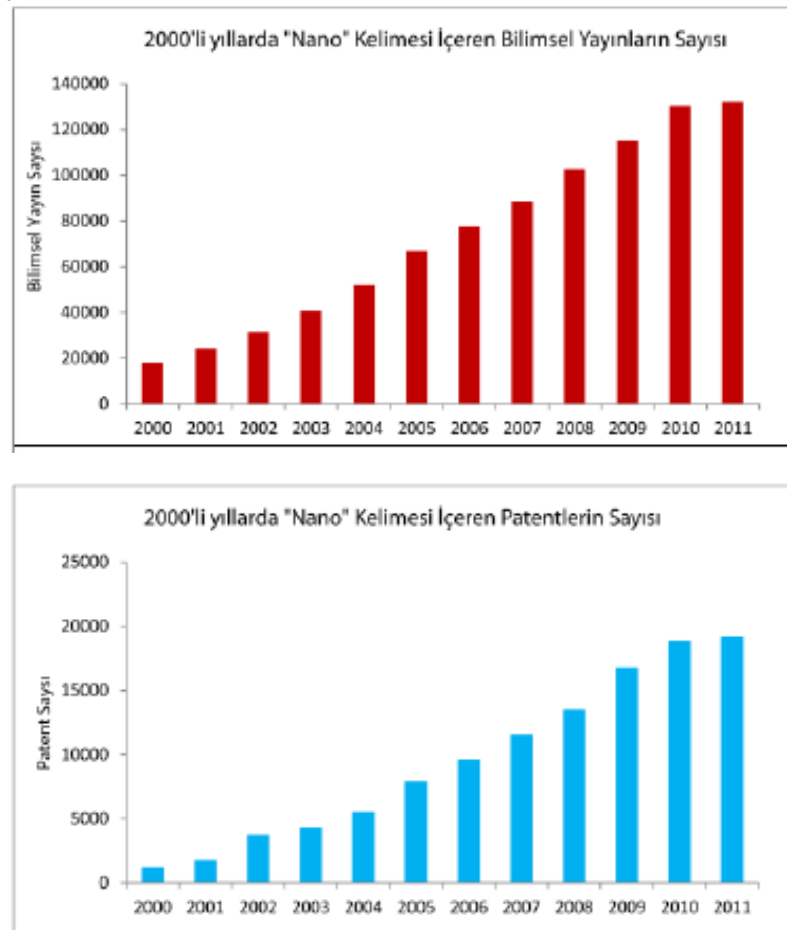


Şekil 1.1. Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi (Ebin, 2015).

Maddenin atomik boyutta işlenebilme olasılığını ilk kez 1959 yılında Richard Feynman dile getirmiştir. Richard Feynman Amerikan Fizik Topluluğu'nda yaptığı konuşmasında, kimya ve biyoloji alanlarında yaşanan sorunların büyük oranda

çözümünün, yaptığımız işlemleri görebilme ve atomik seviyede iş yapabilme yeteneğimizin geliştirilebilmesi ile mümkün olabileceğini ifade etmiştir (Newberry ve Uldrich, 2010).

Nano-boyutlu malzemeler üzerine yapılan çalışmalar bu tarihten sonra çok hızlı gelişmiş ve nano-teknoloji en önemli teknolojik alanlardan biri haline gelmiştir. Son dönemlerde yapılan yayın ve patent çalışmaları incelendiğinde içerisinde nano kelimesi geçen yayın ve patent sayısının giderek hızlı bir şekilde artması bu durumu çok iyi açıklamaktadır (Şekil 1.2).



**Şekil 1.2.** 2000-2011 yılları arasında içerisinde nano kelimesi geçen bilimsel yayın ve patent sayısının değişimi (Newberry ve Uldrich, 2010).

İnsanoğlu, nanoteknoloji ile istedikleri özellikteki atomları bir araya getirerek sıra dışı özellikteki malzemeler üretme şansı yakalamıştır. Örneğin, metaller daha güçlü ve hafif, seramikler daha esnek ve plastikler iletken hale getirilebilir olmuştur. Nano



ölçek mertebesinde maddeleri birleştirerek ve farklı ebatlara büyüterek renk ve saydamlık gibi fiziki özellikleri değiştirmek bile mümkün olmuştur.

Nanoteknolojide partikül boyutunun küçülmesi ile birlikte yüzey alanı/hacim oranı artmaktadır. Bu durum birim hacim başına düşen yüzey alanının oldukça yüksek bir orana ulaşması anlamına gelmektedir. Yüzey alanının artması partikülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Partikül boyutunun küçülmesine bağlı olarak nanopartiküller, materyallerin sertliklerinin ve esnekliklerinin artırılması ve de polimerik yapının güçlendirilmesinde kullanılmaktadır.

Partikül boyutunun küçülmesi nanopartiküllerin optik özelliklerinde değişime neden olmaktadır (Uygun ve ark., 2014). Bu durum partiküllerin optik ve floresans uygulamalarında kullanılmalarını sağlamaktadır (Papazoglou ve Parthasarathy, 2007).

Manyetik nanopartiküller ise bir destek materyali olarak proteinlerin ve enzimlerin immobilizasyonu, biyoayırımı, immunoanalizler, ilaç salınım sistemleri ve biyosensör uygulamaları başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır (Mandal ve ark., 2005). Manyetik nanopartiküllerin bu alanlarda kullanılmasının nedenleri arasında, bu nanopartiküllerin iyi kütle transferi özelliklerine sahip olması, çok kolay bir şekilde basit bir miktarla kompleks ortamlardan ayrılabilmesi, (bu durum immobilize enzimlerin defalarca kullanılmasına olanak sağlamaktadır) ve geniş spesifik yüzey alanları sayesinde etkili enzim immobilizasyonuna neden olması sayılabilir (Kuroiwa ve ark., 2008).

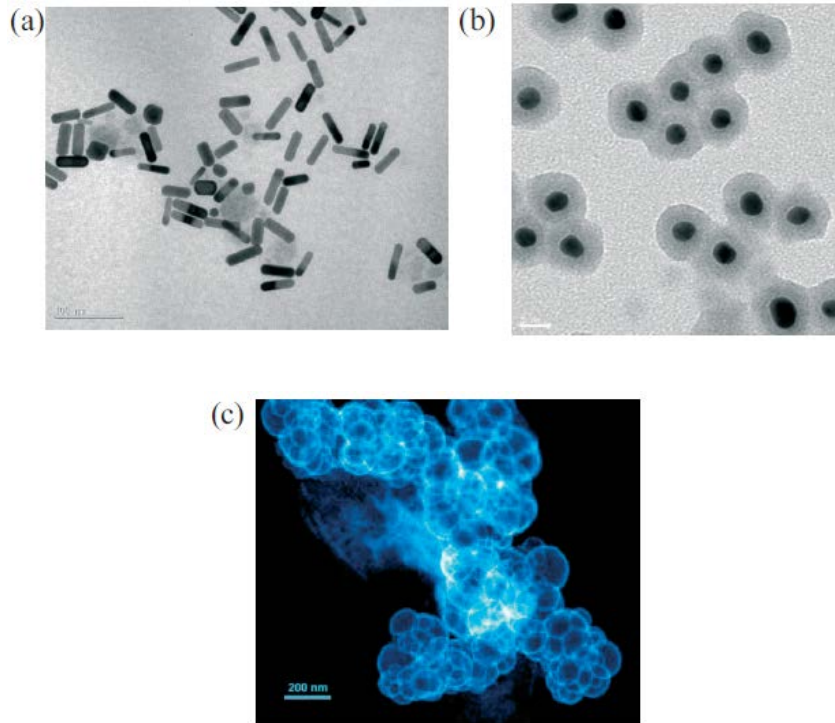
Nanoboyutlu malzemeler nano kristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nano çubuklar ve nano ince flimler gibi sınıflara ayrılmaktadır. Nano boyuttaki bu malzemeleri cazip kılan etkenler ise genel olarak kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı ve yüzey atomlarının eşsiz karakterleridir (Liveri, 2006).

Nanopartiküllerin olağan dışı kabiliyetleri, yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için spesifik malzemeler, süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, nanotaşıyıcılar, sensörler, yüksek yoğunluklu veri depolama aygıtları

gibi teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının önünü açmıştır (Gürmen ve ark., 2008).

Tüm bu anlatılanlar ışığında, nanoteknolojik malzemelerin, nanoteknolojik cihaz ve aygıtların tasarlanması, üretilmesi ve işlevsel hale getirilmesi ve de bu alanda yeni gelişmelerin sağlanabilmesi için ilk ve en önemli adım şüphesiz nanopartikül sentezidir. Günümüzde nanopartikül sentezi, çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk, çok yüzlü gibi farklı şekillerde olabilmektedir. Bu nedenle nanopartikül sentezi, metal, metal alaşımı, seramik, polimer esaslı ve bunların karışımı gibi geniş bir kimyasal alana sahiptir (Şekil 1.3) (Liveri, 2006).

Metal nanopartiküller sahip olduğu üstün özellikleri nedeniyle son yıllarda kullanımları yoğun bir şekilde araştırılmakta ve geliştirilmektedir. Değişik tekniklerle başarıyla sentezlenebilen metal nanopartiküllerin sentezinde yöntemin pahalılığı ve kullanılan kimyasalların çevresel ve biyolojik riskleri göz önüne alınmaktadır. Bu nedenle pahalı olmayan ve çevre dostu teknikler üzerinde ilgi yoğunlaşmaktadır.

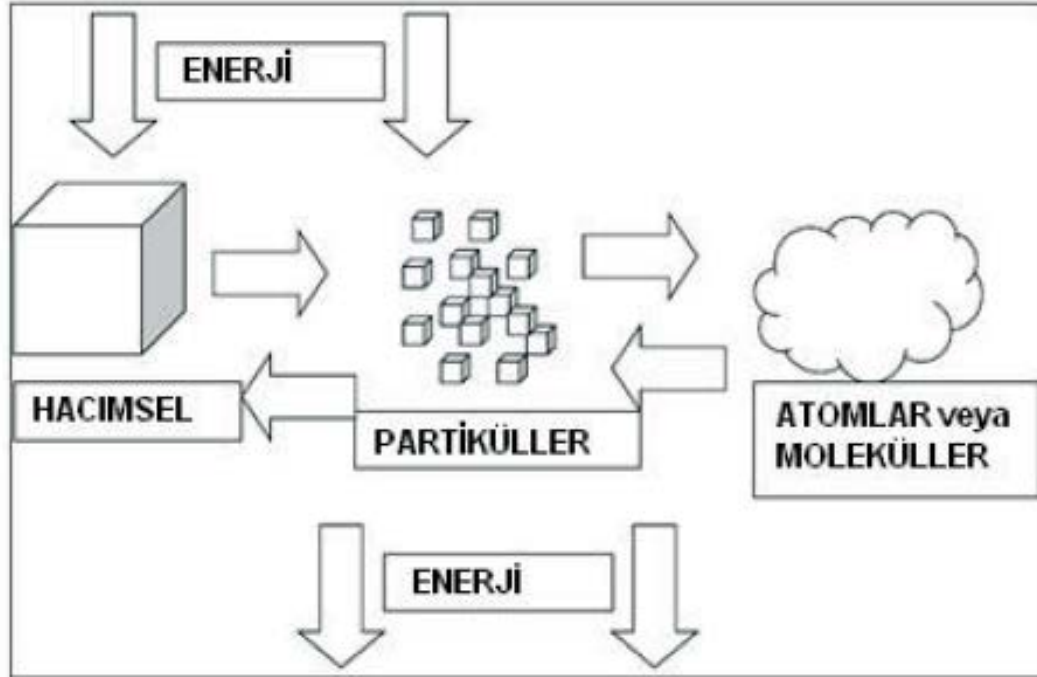


**Şekil 1.3.** Nanopartiküllere ait elektron mikroskobu görüntüleri; (a) altın nano çubuklar, (b) altın çekirdeksilika kabuk nanopartiküller, c) iç boşluklu platin nanopartiküller (Gürmen ve Ebin, 2008).

## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Nanopartikül Sentez Yöntemleri

Nanopartikül sentezi, aşağıdan yukarı “Bottom Up” ve yukarıdan aşağı “Top Down” olmak üzere iki ana yaklaşımla incelenir. Şekil 2.1’ de bu yaklaşımlar görülmektedir.



**Şekil 2.1.** Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar (Wang, 2004 ).

Yukarıdan aşağıya yöntemiyle gerçekleştirilen işlemlerde mekanik, kimyasal veya hem mekanik hem kimyasal uygulamalarla partikülün nano boyuta indirgenmesi amaçlanmaktadır. Yukarıdan aşağıya tekniği ile yapılan çalışmalara genel anlamda mekanik öğütme ve aşındırma yöntemleri örnek verilebilir. Bu yöntemler yüksek enerjili öğütme ve yüksek hız değirmeni gibi isimler de alabilmektedir.

Atomik veya moleküler boyuttaki yapıların kimyasal reaksiyonlar ile büyütülerek nanopartikül boyutuna getirilmesi ise aşağıdan yukarıya nanopartikül sentezi uygulaması yöntemidir. Aşağıdan yukarıya, en çok tercih edilen nanopartikül üretim yöntemleri kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleridir. Nanokristal metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk

yöntem olan gaz yoğunlaştırma yöntemi, aşağıdan yukarıya tekniği ile çalışmaktadır (Wood ve ark., 2003).

Nanopartikül üretiminde kullanılan yöntemler ayrıca fiziksel ve kimyasal yöntemler olarak da sınıflandırılabilir. Yalnızca fiziksel tekniklerin kullanıldığı yöntemler fiziksel, fiziksel ve kimyasal veya sadece kimyasal tekniklerin kullanıldığı yöntemler ise kimyasal yöntemler olarak adlandırılmaktadır (Wolfgang, 2004).

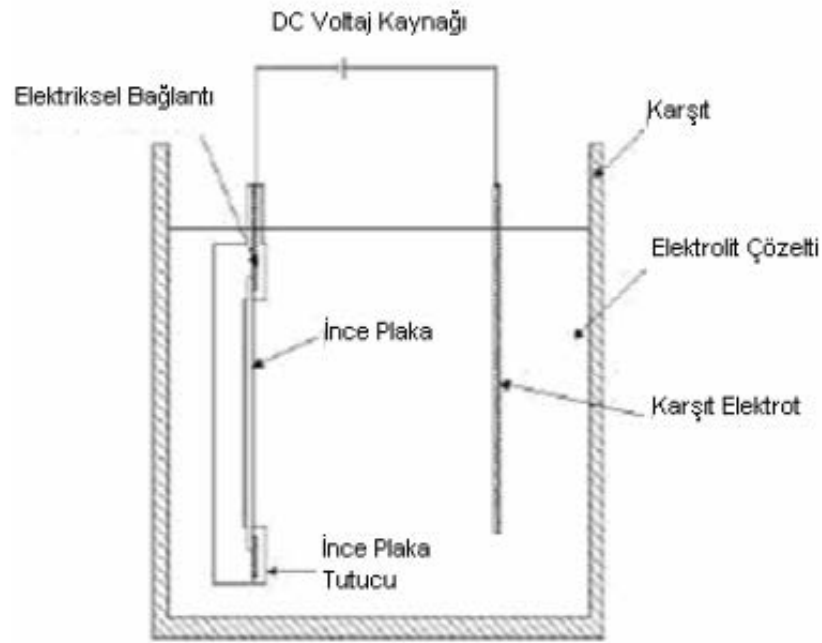
Metalik nanoyapıların çözelti ortamında sentezi için ise birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, elektrokimyasal sentez, ters misel mikroemülsiyon metodu, hidrotermal sentez, metal buhar sentezi, sonokimyasal çöktürme ve kimyasal indirgenme yer almaktadır.

### **2.1.1. Elektrokimyasal sentez**

İnorganik depozitler katı yüzeylerin arasındaki depozitleri elde etmede elektrokimyasal sentez yöntemi kullanılmaktadır. Elementel metalin oksitlenmesi ve çözeltiye aktarılan metalik iyonların katot üzerinde indirgenmesi işlemlerini içeren elektrokimyasal sentez yönteminde parçacıkların katotta birikmesini önlemek için tetraalkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler kullanılmaktadır.

Alsında bu işlem bir kaplama işlemidir. Bunun yanında korozyona karşı direnç, dekoratif amaçlı çalışmalar ve yüzeyde fiziksel anlamda değişiklikler elde etmek amacıyla da uygulanır.

Bu metot son yıllarda, genellikle periyodik cetvelin III/V ve II/VI gruplarında yer alan elementlerin kendi aralarında oluşturduğu bileşik yarı iletkenlerin üretiminde kullanılmaktadır (Sisman ve ark., 2007). Bir malzemenin elektrot olarak bağlanıp elektrik akımı oluşturması Şekil 2.2’de verilmektedir.



**Şekil 2.2.** Elektrokimyasal sentez oluşumu.

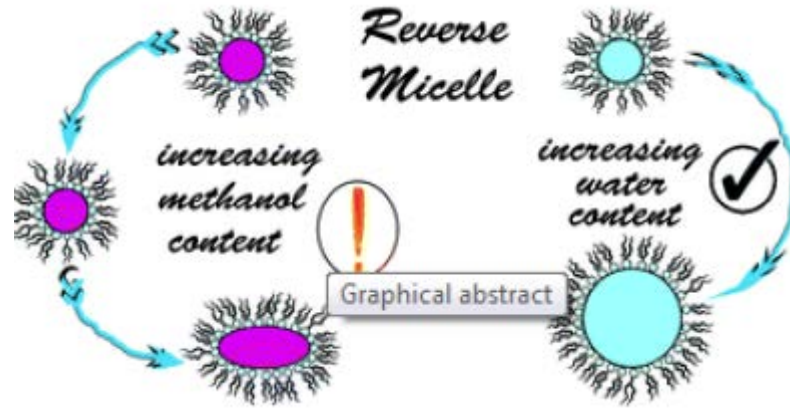
Elektrokimyasal sentezin en çok kullanıldığı alan yarı iletken üretimidir. Elektrokimyasal sentezin avantajları arasında, maliyetinin düşük olması, işlemin düşük sıcaklık ve basınçta yapılabilmesi, porozitesi düşük malzeme ve kaplamalar üretilmesi ve üretim hızının ayarlanabilmesi sayılabilir.

### 2.1.2. Ters misel/ mikroemülsiyon metodu

Bu yöntem yüksek sıcaklık ve basınç yanında özel malzemelere ihtiyaç duyulmaması açısından oldukça önemlidir. İşlem süresince tek ve birden fazla tepkime aynı anda oldukça kolay bir şekilde gerçekleşebilmektedir. Deneysel parametreler değiştirilmek suretiyle taneciklerin fiziksel özellikleri (şekli, büyüklüğü ve kristal yapısı) kontrol altında tutulabilmektedir (Agostiano ve ark., 2000).

Mikroemülsiyon sistemlerinde, nano boyutta su küreleri bulunmaktadır. Bu küreler temel olarak organik faz ortamında elde edilir ve temelde organik faz/su ara yüzeyine uygulanan yüzey aktif maddeler yarımıyla kararlı hale getirilir (Şekil 2.3). Bu kürelerin farklılaşması yüzey aktif maddenin suya olan oranına göre değişkenlik göstermektedir. Oranın 15'in altında olması durumunda ters misel, diğer durumda ise mikroemülsiyon sistem olarak tanımlanan sistemler elde edilir. Su kürelerinin

termodinamik olarak kararlı olduğu durumda (nano ölçekte) bu küreler mikro reaktörler olarak görev yaparlar ve nano yapıların elde edilmelerini sağlarlar. Su kürelerinin boyutu ise oluşacak tanecik boyutunu belirleyen neredeyse en önemli parametredir (Petit ve ark., 1994).



**Şekil 2.3.** Ters misel yapısı ve mikroemülsiyon

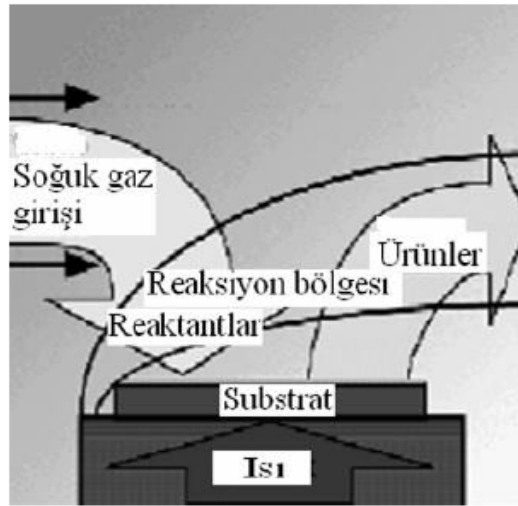
Mikroemülsiyon yöntemi ile elde edilen nanopartiküllerin özellikleri, malzemenin yapısına (kristal, kompozit veya saf), malzemenin derişimine, organik fazın türüne, yüzey aktif maddesinin türüne (polietilen glikol, setiltrimetilamonyum bromür, n-hekzan vb.), su/organik faz molar oranına, ikinci organik fazın türüne (hidrojen peroksit,  $\text{NaBH}_4$ , bütanol vb.) ve tepkime süresine bağlıdır (Srikanth ve ark., 2001).

### 2.1.3. Hidrotermal sentez

Hidrotermal tekniklerde; karışım örneği kapalı sistemlerde suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılır ve yüksek basınç altında numune buharla etkileşime bırakılır. İşlem sonunda dar bir boyut dağılımına sahip, kontrol edilebilir bir bileşim ve morfolojiye sahip tozlar üretilebilir (Tok ve ark., 2007). Örneğin;  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{MgSO}_4$  ya da  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 'ın varlığında hidrotermal etkileşime bırakılmış  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 'tan iğne şeklinde monoklinik zirkon üretilmektedir. Elde edilen zirkon parçacıklarının 0,3 ve 1,3 mikron arası uzunluğa ve 0,1–0,2 mikron arası genişliğe sahip olduğu bulunmuştur (Li ve ark., 1989).

#### 2.1.4. Metal buhar sentezi

Bir kaynaktan nakledilen malzemenin kimyasal içeriğinin kontrol altına alınarak bir substrat üzerinde biriktirilmesidir. Metal buhar biriktirme sentezi esasında bir kaplama prosesidir. Herhangi bir yüzeyin kimyasal yapısını değiştirmek için kullanılabilir ve kaplama hızı ayarlanabilir.



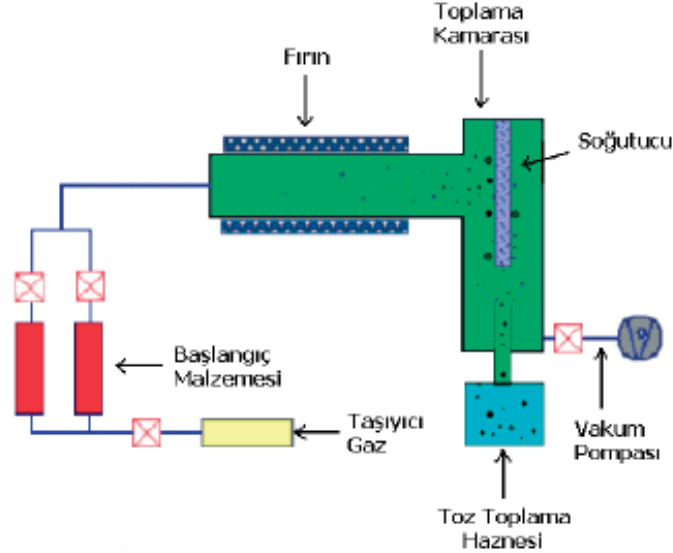
Şekil 2.4. Metal buhar sentezi.

Kimyasal buhar depozisyonu nanometre boyutta partiküller elde etmek için kullanılan yöntemlerdendir. Kimyasal buhar depozisyonu yönteminde bir veya birden fazla gazın sıcak bir altlık üzerinde ayrıştırılmasıyla kararlı bir katı ürün oluşturulur.

Kimyasal buhar depozisyonunun işlem basamaklarını, başlangıç molekülünün yüksek ısı yardımıyla buharlaştırılması, reaktör üzerine taşınması, yüzey üzerine yayılması, yüzey tarafından adsorbe edilmesi, molekülün ayrışması, molekülün birleşmesi, yan ürünlerin moleküller olarak ayrışması ve gaz fazı tarafından emilimi şeklinde sıralayabiliriz.

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC) ilk olarak 1994'de Almanya'da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir (Wang ve ark., 2003). Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metal-organikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç

malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır (Wang ve ark., 2003). Şekil 2.5’de kimyasal buhar depoizasyonunun aşamaları görülmektedir.



**Şekil 2.5.** Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi

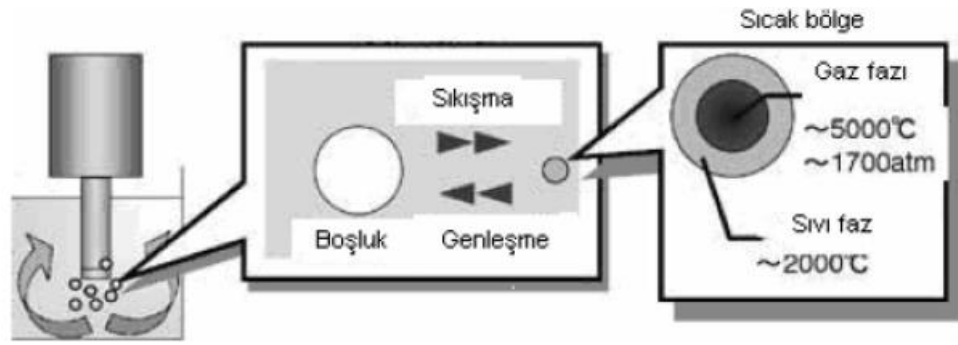
Kimyasal buhar depoizasyonu, metalik, seramik ve yarı iletken kaplamaları üretiminde çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

### 2.1.5. Sonokimyasal depoizasyon

Sonokimyasal reaksiyonlar; bir sıvı içinde bulunan kimyasal türlerin, ultrasonik etki ile moleküler birleşme olmaksızın topaklar şeklinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi ile nanoyapıların meydana gelmesidir. Bu durum yüksek enerjili sonokimyasal reaksiyonlarda olmaktadır (Suslick, 1998).

Sıvı içerisinde oluşan yaklaşık 5000°C sıcaklık ve 1700 atm'lik basınca sahip akustik bir boşluk 109°C/sn soğuma hızına sahiptir. Bu tabaka soğurken boşluğu saran düşük basınçtaki sıvı tabaka yaklaşık 2000°C sıcaklığa sahip olmaktadır. Bu sıcaklığın etkisinde sıvı filmi içinde yer alan kimyasalların nanoyapılı birikimi meydana gelir. Şekil 2.6’da sonokimyasal depoizasyonun aşamaları görülmektedir.





**Şekil 2.6.** Sonokimyasal depozisyon.

Sıcak kısımda gaz fazına geçen numune genişler ve sonikasyon bölümüne gönderilir. Burada genişen kabarcıklar ultrasonik etki ile çok hızlı bir şekilde karışır ve zamanla şekillenir. Sonokimyasal depozisyon, yaklaşık 3 saatlik zaman diliminde değişik sıcaklıklarda inert gaz atmosferinde gerçekleştirilir.

#### **2.1.6. Kimyasal indirgenme**

Kimyasal indirgenme, metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gibi) metalik partiküllere indirgenmesine dayanan bir yöntemdir. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir (Devaux ve ark., 1993).

İndirgenecek ve oksitlenecek reaktiflerin çözeltiye eklenmesi ile beraber kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve reaksiyon neticesinde ortam, aşırı doymuş çözelti haline gelir. Aşırı doymuşluk durumu, kimyasal sistemi en düşük serbest enerji konfigürasyonundan uzaklaştırır. Eşitlik durumunda sistemdeki termodinamik denge çekirdekçenin yoğunlaşmasıyla meydana gelir ve reaksiyon ürünü partikülleri meydana getirir.

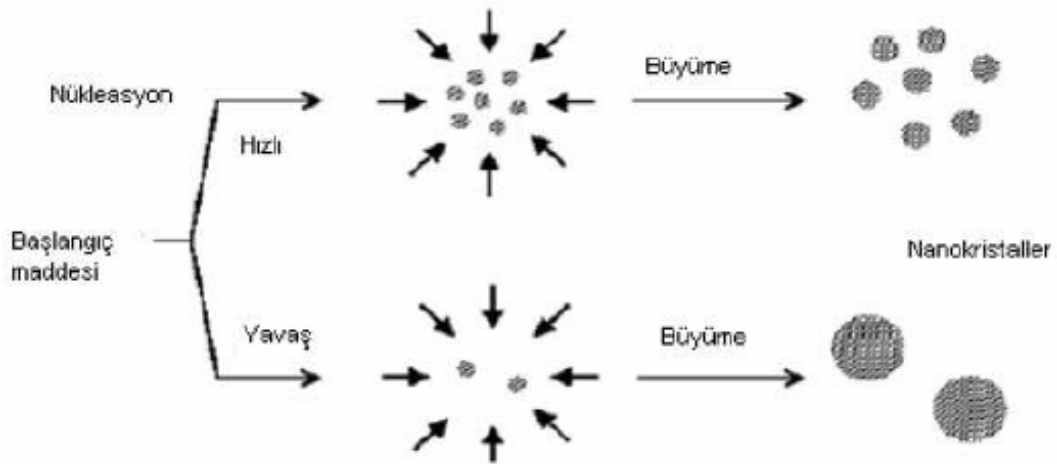
Partiküller son durumlarına, çekirdeklenme ve sonradan gelişen parçacıkların büyümesi sonucunda kavuşurlar. Oluşan metalik tozlar çökeltme ile sistemden ayrılır. Çözücü olarak dielektrik sabitleri büyük olan çözücüler kullanılır.

Çökeltme tek başına olduğu gibi çok bileşenli parçacıklar kullanılarak da yapılabilmektedir. Çok bileşenli partikül oluşumu isteniyorsa, son ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak için çökeltme koşullarına oldukça dikkat edilmelidir. Son

ürünün kimyasal homojenliğini sağlamak çok önemlidir. Çünkü çok bileşenli yapılarda değişik pH ve sıcaklık koşullarında farklı çözünürlük çarpımı değerlerine sahip ürünler çökler.

Çekirdeklenme homojen ve heterojen olmak üzere iki şekilde olmaktadır. Kinetik faktörler büyüme işlemindeki sistemin termodinamik hali ile aynı hızda ilerler. Reaksiyon hızı, reaktiflerin taşınma oranları, yer değişikliği, ayıraç ve maddelerin dağılımı gibi kinetik faktörler, parçacık büyümesinin termodinamik yapısını etkilemektedir.

Reaksiyon ve partiküllerin oluşum hızı; reaktiflerin konsantrasyonu, sıcaklık, pH, eklenme sırası ve karışımın genel yapısından etkilenir (Saribuğa, 2014). Şekil 2.7 reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne olan etkisini göstermektedir.



Şekil 2.7 Reaksiyon hızının partikül büyüklüğüne etkisi.

Kimyasal indirgenmeyi kısaca ifade etmek gerekirse, reaksiyon hızlı gerçekleştiğinde çok sayıda küçük çekirdekler meydana gelirken, reaksiyon yavaş gerçekleştiğinde ise az sayıda ve büyük çekirdekler meydana gelir. Parçacığın kristallenmesi ise reaksiyon hızına ve kirliliğe bağlıdır.

Parçacık morfolojisini ise aşırı doymuşluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, kolloidal kararlılık, geri kristallenme ve işleme süresi gibi parametreler belirler (Nozik ve Mičić, 1998).

## 2.2. Metal Nanopartiküller

Metal nanopartiküller, karakteristik özellikleri, boyuta bağlı özellikleri, kolay hazırlanabilmeleri ve fotokimyasal aktiviteleri nedeniyle son dönemde bilimsel ilginin odak noktası haline gelmiştir (Fedlheim ve Foss, 2001). Monometalik nanopartiküllerin değişik metotlar kullanılarak sentezlenmesi uzun süredir üzerinde çalışılan bir konudur. Yapılan bu çalışmalar, bimetalik kolloidal nanopartikülleri içeren daha kompleks sistemlerin araştırılmasına imkan vermiştir.

Metal nanopartiküller yüksek aktiflikleri nedeniyle birçok uygulama için kritik öneme sahiptir. Kontrollü üretilen düşük boyutlu metal nanopartiküllerin katalizör uygulamalarında kullanımları oldukça yaygındır. Örneğin platin nanopartiküller CO gaz salınımının azaltılmasında katalitik konvertörlerde kullanılır. Bu alanda platin nanopartiküller homojen ve heterojen reaksiyonların vazgeçilmez katalizörleridir. Kataliz uygulamalarında kullanılan metal nanopartiküllerinin boyut ve şekli de kritik öneme sahiptir.

Geçiş metal nanopartiküller, kuantum bilgisayarlar veya diğer elektronik cihazlarda ışın yayan diyotlar ve nano merkezli kimyasal sensörlerin katalizdeki olası uygulaması için oldukça önemlidir. Ayrıca nanopartiküllerin, optikte, elektronikte ve manyetik cihazlarda önemli uygulamaları bulunmaktadır.

Altın nanopartikülleri ise yakıt hücrelerinde ve seçici oksidasyon yaparak NOx gazlarının azaltılmasında katalizör olarak kullanılmaktadırlar (Recycling ve ark., 2011).

Altın nanopartikülleri ayrıca metal oksitlerin içerisine katılarak metal oksit nanopartiküllerin özelliklerini iyileştirmede, metal olarak elektrokimya, sağlık ve nano araçların üretiminde kullanılmaktadır (Masoomi ve Morsali, 2012).

Demir nanopartiküller, kaynak çubuklarında, kurşun, bakır, nikel, gümüş ve arsenik içeren çözeltilerin iyileştirilmesinde, alev kesicilerde, elektronik, manyetik, kimyasal uygulamalarda toz metalürjisi ürünlerinde, ayrıca inorganik anyon içeren atıkların temizlenmesinde etkili olduğundan kirlenmiş toprak ve suların temizlenme uygulamalarında kullanılabilir (Dickinson ve Scott, 2010).

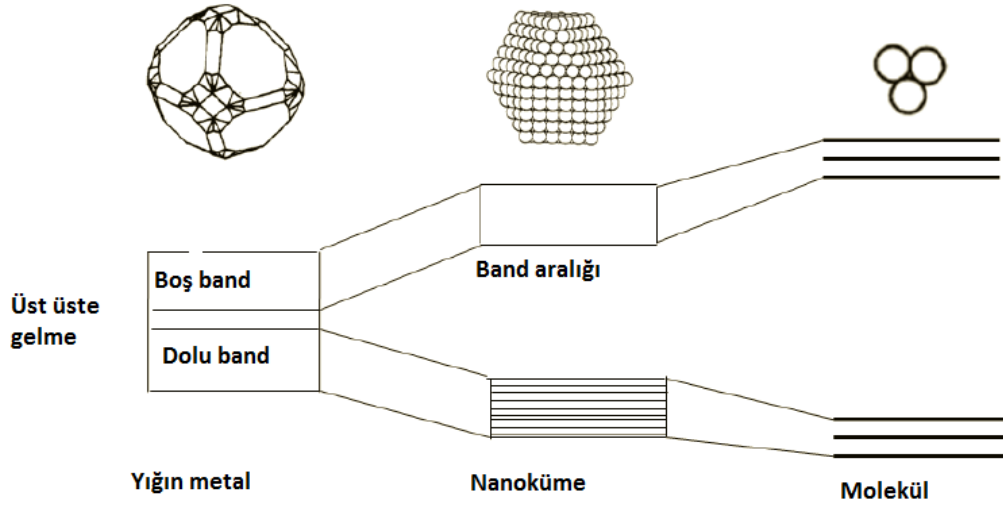
Gümüş nanopartiküller, toksik olmaması nedeniyle, günlük hayatta kullanılan ve zararlı mikroorganizmaların yoğun olarak bulunduğu birçok malzeme yüzeyinin (tekstil, metal, seramik, plastik, cam, fayans, kâğıt boya vb.) üretimi esnasında yüzeylere uygulanarak kullanılmaktadır. Gümüş nanopartiküller antibakteriyel özelliklerinden dolayı birçok sterilizasyon uygulaması için çok önemlidir. Gümüş nanopartiküller ayrıca iletken mürekkep, pasta ve yapıştırıcı olarak elektronik sektöründe ve biyosensor uygulamalarında da geniş kullanım alanına sahiptir (Chou ve Ren, 2000).

Metal nanotaneçiklerin üstün optik özellikleri, Faraday'ın 1800'lerin ortasında koloidal altın araştırmaları ile başlamış fizik ve kimya çevrelerince araştırılmaya devam etmiştir (Kelly ve ark., 2003). Metal nanotaneçikleri karakteristik özellikleri sayesinde günümüzde elektronik, malzeme bilimi, nanotıp gibi yeni teknolojilerde geniş kullanım alanına sahiptir. Metal nanotaneçiklerinin sahip olduğu bu eşsiz özellikleri bilim adamlarının oldukça dikkatini çekmektedir (Bar ve ark., 2009).

Metal parçacıklar topaklaşma özelliğine sahiptir ve nanometre boyutuna indirgendiği zaman değerlik ve iletkenlik bandındaki yoğunluk durumu azalır ve enerji seviyesinde ayrılma meydana gelir (Şekil 2.8). Nanometre boyutlara indirgenme sonucu birçok fiziksel, elektronik ve kimyasal özelliklerde çarpıcı değişikler meydana gelir. Bu durum altın örneğinde net bir şekilde görölmektedir. Eđer topaklaşmış altın, çözelti içerisinde 50 nm'lik bir boyuta indirilirse, sarı renk kendiliğinden kaybolur ve maviye döner, mor rengin azalması sonucunda nihayet kırmızıya döner (Seifert, 1994). Ayrıca topaklaşmış altın katalitik olarak aktif değil iken nanometre boyutundaki altın nanopartiküllerin katalitik olarak aktif olduğuna dair birçok çalışma mevcuttur.

Geçiş metal nanopartikülleri metal topaklaşmadığı sürece çözelti içinde kinetik olarak kararlıdır. Bu yüzden metal topaklanmasını önlemek için özel önlemler alınmalı ya da çözelti içerisindeki bu tür nanopartiküller hazırlık aşamasındayken çökeltilmelidir (Aiken ve ark., 1996).

Sonuç olarak, geçiş metal nanopartiküllerinin çözelti içinde kararlı olması, metal nanopartiküllerinin pratik uygulamaları yönünden oldukça önemlidir. Bu yüzden, nanopartiküllerin hazırlanması için sentetik yöntemlere başlamadan önce geçiş metali nanopartiküllerinin kararlılaştırılması ile ilgili uygun bir yöntem belirlenmelidir.



**Şekil 2.8.** Topaklaşmış metalin molekül yapısına geçişindeki ayrılmış elektronik enerji seviyelerinin oluşumu (Haruta ve ark., 2008).

Nanomateryal, nanokristal, nanotanecik, koloidal kuantum noktaları gibi birçok isimle adlandırılabilen metal nanotaneciklerin bazı kullanım alanları:

1. Bilgisayar teknolojisi, hafıza kartları
2. Hidrojen üretimi ve bataryalar
3. Televizyon teknolojisi, elektronik cihazlar, mobil iletişim sistemleri
4. Nanotüp içeren bileşikler, kimyasal kaplamalar, alaşımlar, akıllı malzemeler
5. Optik sistemler
6. Sensörler, dedektörler, lazerler
7. Biyoanaliz sistemleri, ayrıştırma teknolojileri
8. Tıpta görüntüleme teknolojileri
9. Filtre sistemleri, yapıştırıcılar, parlaticı maddeler, boyalar
10. Tekstil, otomobil endüstrisi, inşaat malzemeleri,
11. Tümörlerin tedavi edilmesi, şeklinde sıralanabilir (Yıldız, 2011).

Metal nanopartiküller, yüksek yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle yüzeylerine yüzlerce molekülün tutunmasını sağlayarak, molekülleri hedeflenen bölgeye taşıyabilmektedir.

### 2.2.1. Cu nanopartiküller

Metal nanopartiküller katalizör, manyetik kayıt ediciler ve elektronik gibi farklı alanlarda potansiyel kullanım alanlarına sahiptir. Bu nedenle metal nanopartiküller üzerine olan ilgi son zamanlarda oldukça fazladır (Khanna ve ark., 2007).

Bakır nanopartiküller sahip oldukları üstün katalitik, optik, ve elektronik özellikleri yanında diğer metallerle karşılaştırıldığında ucuz olması, kolay bulunabilir olması ve kullanım alanlarının geniş olması gibi avantajlarından ötürü daha caziptir (Park ve ark., 2007).

Bakır, yüksek elektrik iletkenliğine sahip olup, kırmızımsı renkte bir metaldir. Ayrıca bilinen en eski metallere dendir. Bir geçiş metali olan bakır periyodik cetvelde 1B grubunda bulunur ve yüzey merkez kübik kristal yapısına sahiptir

Bakır nanopartiküller mekanik sistemlerde sürtünme ve aşınmayı önlemek amacıyla yağlayıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunun temel sebebi bakır partiküllerin yağlayıcı içindeki yeterli kararlılıkları ve iyi disperse olmaları ve de düşük üretim maliyetleridir. Bu işlem yapılarak malzemelerin aşınması azaltılmış ve yağlayıcıların yük taşıma kapasiteleri arttırılmıştır. Bakır nanopartiküllerin yağlayıcı malzemeler endüstrisinde yeni ve daha iyi özellikli yağlayıcıların geliştirilmesinde katkı maddesi olarak kullanılması üzerine çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca bakır nanopartiküllerin, metalik bakır filmi oluşturabilmeleri sayesinde çelik üzerine ince film olarak kaplanabilmiş ve bu sayede aşınmaya ve sürtünmeye karşı oldukça dirençli bir yapı ortaya çıkmıştır (Yu ve ark., 2008).

Bakır nanopartiküllerin en önemli kullanım alanlarından biride katalizör uygulamalarıdır. Bakır nanopartikülleri katalizör olarak kimyasal reaksiyonlarda kullanıldığında büyük boyutlu katalizör malzemelerine göre, daha hızlı ve daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Bakır nanopartiküller düşük maliyet ve iyi iletkenliğe sahip olmalarından dolayı mürekkep püskürtme baskı teknolojisinde de kullanılabilir. Mürekkep püskürtme baskı teknolojisinde, düşük viskoziteye sahip sıvı fazdaki malzemeler ve mürekkepler kullanılmaktadır. Bu sistemde bakırın kolayca oksitlenmesini önlemek

için nanoboyutlu bakır partikülleri polimer tabaka ile kaplanmalıdır (Park ve ark., 2007).

Bakır nanopartiküllerin hazırlanması için birçok metot geliştirilmiştir. Bu metotlar arasında elektroliz metodu, gaz buharlaştırma metodu, kimyasal indirgenme metodu, süperkritik hidrotermal sentez metodu sayılabilir (Ding ve ark., 1996).

Bakır nanopartikül morfolojisi yani partikül büyüklüğü ve şekli, oldukça önemlidir. Nanopartiküllerin büyüklük ve şekil özellikleri ise partikül sentezi sırasındaki kimyasal ortama bağlıdır. Bakır nanopartiküllerin sentezi için kimyasal ve fiziksel metotları içeren çok çeşitli yöntemler vardır. Fiziksel metotlar nispeten daha karmaşıktır. Kimyasal indirgenme, mikro-emülsiyon, termal ayrıştırma ve elektrokimyasal sentez gibi kimyasal metotlar kontrol kolaylığı, uygulama basitliği, sınırlı ekipman gereksinimi ve yüksek kalitede partiküller elde edilebilmesi sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. Bakır nanopartiküllerin kolaylıkla bakır oksite yükseltgenebilmeleri nedeniyle sentez sırasında oldukça dikkat edilmelidir. Bu yükseltgenmeyi önlemek için bu metotlar susuz ortamda ve inert atmosferde (argon, nitrojen) gerçekleştirilirler (Mott ve ark., 2007).

### **2.2.2. Ni nanopartiküller**

Nikel, demir ve kobalt nanopartikülleri manyetik özelliklerinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ni nanopartiküllerin manyetik özelliği, elektronik, optik, manyetik depolama, tıbbi tanı, katalizörler ve manyetik sıvılara kadar pek çok alanda tercih nedenidir. Nikel nanopartiküller yaygın olarak katalitik, iletken ve manyetik malzeme uygulamalarında kullanılmakta ve gelişim göstermektedir. Ni nanopartiküller yukarıda belirtilenler dışında enerji (Wang ve Yang, 2008), Demir akışkanları (Gubin, 2009), elektroanaliz (Welch ve Compton, 2006) ve yakın zamanlarda biyoloji ve ilaç (Guo ve ark., 2009; Hajipour ve ark., 2012; Magaye ve Zhao, 2012; Zhang ve ark., 2013) gibi diğer alanlarda da kullanılmaktadır.

Son yıllarda nikel nanopartiküller; nano tüp, nano çubuk, nano prizma ve altıgen tanecik gibi değişik formlarda üretilmektedir. Bakır nanopartiküllerin üretiminde olduğu gibi nikel nanopartiküllerin üretimi de oksitlenme nedeniyle zordur. Bu

nedenle üretim yöntemi ve çalışma parametreleri oldukça önem arz etmektedir. Düzenli nanopartikül üretebilmek için en uygun üretim yöntemini belirlemek zorunludur. Bunun için de partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol altına almak gerekir. Nikel nanopartiküller nikel tuzlarının kimyasal redüksiyonu, mekanik öğütme, sonokimyasal yöntem, piroliz, elektrokimyasal çöktürme ve hidrazin yöntemleri ile üretilmektedir (Alonso ve ark., 2010; Hou ve ark., 2005).

Nikel nanopartiküllerin elde edilme yöntemlerinin zayıf yönü ise nanopartiküllerin kütle nikel oranla düşük doygunlukta mıknatıslanmasıdır (Fernández-García ve ark., 2011). Ancak bu özellik, manyetik olarak geri dönüştürülebilir Ni katalizörlerin hidrojenlenme reaksiyonlarında kullanılabilir olmasını sağlamaktadır.

### **2.2.3. Co nanopartiküller**

Kobalt hidrojenlenme reaksiyonları için oldukça aktif bir katalizördür. Çoğunda destekli olmak üzere, düşük sıcaklık Fischer Tropsch prosesinde Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya Co/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizörleri oksoaldehitlerin hidrojenlenmesi, alkollerin aminlenmesi, etil amin ve propil aminlerin üretimi için aldehitlerin ve ketonların aminlenmesinde CoO/SiO<sub>2</sub> ve CoO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO/ZrO<sub>2</sub>-Kieselguhr katalizörleri kullanılmıştır (Busca, 2014, Chen ve ark., 2005).

Ticari Raney-tip kobalt, nitrillerin ve nitro bileşiklerin aminlere hidrojenlenmesinde kullanılmakta iken, Desteksiz kobalt geçmişte Fischer Tropsch sentezinde kullanılmıştır (Maitlis ve de Klerk, 2013).

Kobalt oksitin indirgenmesi ile üretilen desteksiz kobalt katalizörler etanolden buharla yeniden yapılandırma metodu için çok aktiftir. Kobalt klorürün NaBH<sub>4</sub> ile indirgenmesiyle sentezlenen desteksiz kobalt nanopartiküllerin etanolden buharla yeniden yapılandırma yönteminde çok iyi bir katalizör olduğu görülmüştür (Garbarino ve ark., 2013).

Fischer-Tropsch sentezi (FTS) XTL teknolojilerinde (biyokütle-sıvı, gaz-sıvı ve kömür-sıvı) anahtar bir işlemdir. Çünkü bu katalitik reaksiyonla sentez gazı (H<sub>2</sub> ve CO karışımı) temiz yakıtta dönüştürülebilir. FTS'de aktif olan metaller arasında yüksek



aktivitesi ve kararlılığı ile kobalt, demire kıyasla daha fazla ilgi görmektedir (Calderone ve ark., 2013).

Fischer-Tropsch araştırmalarındaki başlıca zorluklardan biri sadece aktif ve kararlı katalizörlerin tasarımı değildir. Aynı zamanda dar zincir uzunluk dağılımı olan hidrokarbonları sağlayan yüksek seçiciliğı olan aktif fazların tasarımıdır. Bu kapsamda kolloidal nano bilimdeki gelişmeler, kataliz alanındaki potansiyel uygulamalarda metalik nanopartiküllerin büyüklüğü ve morfolojisi üzerinde etkin bir kontrol sağlamıştır. Kolloidal nanopartiküller katalizde kullanıldığında dengeleyici maddenin etkisi bu katalizörlere yapısal bir özellik katmaktadır. Organik dengeleyici maddenin metal yüzeye koordinasyon gücü artarken nanopartiküllerin aktivitesi düşmektedir (Quek ve ark., 2013).

#### **2.2.4. Zn nanopartiküller**

ZnO nanopartiküller, TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ile birlikte endüstriyel ve ticari alanda en fazla yararlanılan nanomalzemeler sınıfında yer alır. ZnO nanopartiküllerin dünyadaki üretimi herhangi bir nano malzemeninkinden 10-100 kat daha fazladır. Yıllık üretimi 550 ile 5550 ton aralığında değişmektedir. Zn nanopartiküller, kişisel bakım ürünleri, güneş losyonu ve kozmetiklerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Antibakteriyel özelliğı ve mantar oluşumunu engelleme özelliğı boya ve gıda paketlenme sektöründe kullanımını sağlamaktadır (Espitia ve ark., 2012). ZnO yığın haliyle hayvan besiciliğı sektöründe Zn yem katkısı olarak kullanılmaktadır.

Saydam elektrotlar optik ve elektriksel özellikleri (görünür bölgede yüksek saydamlık ve yüksek elektriksel iletkenlik) sebebiyle çok çeşitli elektronik cihazların (dokunmatik ekranlar, düz panel ekran, ışık saçan diyotlar ve güneş pilleri) önemli bir bileşenidir. Son zamanlarda oldukça sık kullanılan saydam elektrotlar indiyum kalay oksit veya flor katkılı kalay oksittir. Çünkü bu maddeler yüksek geçirgenlik ve düşük özdirenç gösterirler. İndiyumun nadir bulunması, kırılma göstermesi alternatif saydam elektrotlar üzerinde çalışmalar yapılmasına neden olmuştur (Oo ve ark., 2012).

ZnO, maliyetinin düşük olması ve malzeme bolluğı sebebiyle bu zamana kadar en çok ilgi çeken oksit konumundadır (Kim ve ark., 2013). ZnO nanopartikül elektrotları,

içine gömülü Ag nanoteller ile birlikte çalışılmıştır. Bu çalışma çok katmanlı elektrodun spin-kaplama ile fabrikasyonunun yapıldığı ilk çalışmadır.

### **2.2.5. Mn nanopartiküller**

Görüntüleme tekniklerinin en güçlülerinden birisi manyetik rezonans (MR) görüntüleme tekniğidir. Patolojik dokuların çok hassas ve spesifik MR görüntülemesinin yapılabilmesi için MR kontrast maddelerinin kullanımı olmaz olmaz konumundadır. Son yıllarda kullanılan MR kontrast maddelerinin çoğu ya  $Gd^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  ve süperparamanyetik demir oksit nanopartikülleridir (Pan ve ark., 2012). Ancak  $Gd^{3+}$  bazlı maddelerin nefrojenik sistemik fibrozis hastalığına sebep olduğu raporlanmıştır (Kim ve ark., 2011; Kuo ve ark., 2007).

Nanoteknolojideki gelişmeler, MR görüntüleme uygulamaları için  $Gd_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ , ve  $MnFe_2O_4$  gibi farklı metal oksit nanopartiküllerin geliştirilmesini sağlamıştır (Douglas ve ark., 2014).

### **2.3. Metal Oksit Nanopartiküller**

Metaller çok çeşitli oksit bileşikleri oluşturabilmektedirler. Bu nedenle farklı elektronik yapıya sahip metal oksit nanopartiküller, yarı iletken ve yalıtkan özellik gösterebilmektedirler. Bu özellikleri nedeniyle metal oksit nanopartiküller kimya, fizik ve malzeme bilimi alanında önemli bir yer tutmaktadır. Metal oksit nanopartiküllerinin sahip oldukları karakteristik özellikleri, geniş bir kullanım alanına sahip olmalarını sağlamaktadır. Metal oksit nanopartiküllerinin uygulama alanları, sert yüksek tokluğa sahip ve aynı zamanda işlenebilen metal oksit seramiklerin üretimi, gaz ve nanopartikül filtrasyonu için gerekli membranlar, yüksek performanslı elektronik malzemeler, yeni nesil bilgisayar çipleri üretimi, uzun ömürlü implant malzemeler, yüksek hassaslığa sahip sensörler, kırılma tokluğu artırılmış parçalar şeklinde sıralanabilir. Metal oksit nanopartiküllerin uygulama alanları, elektronik cihazların küçülmesi ile birlikte hızla artmaktadır.

#### 2.4. Metal/Metal Oksit Nanopartiküller

Metal ve metal oksit nanopartiküllerinin karışık olarak üretilmesiyle çok fonksiyonlu malzemeler üretilmiştir. Özellikle gaz sensör uygulamalarında kullanılan metal oksit nanopartiküller içine metal nanopartiküller depolanarak daha verimli ürünler haline dönüştürülmektedir. Örneğin titanyum dioksit nanopartikülleri içerisine antibakteriyel özelliğinden dolayı en çok kullanılan nanopartikül olan gümüş nanopartikül depolanarak gümüş titanyum dioksit metal/metal oksit karışık nanopartikülleri üretilmiştir.

Gümüş içeren titanyum dioksit nanopartiküllerinin, çok fonksiyonlu ipek tekstil malzemelerinde meydana gelen kararma sorununu çözebileceği düşünülmektedir. Ayrıca gümüş içeren titanyum dioksit nanopartiküllerinin, hastane sterilizasyonu ve çevresel temizlik sorunlarında da çözüm olabileceği sanılmaktadır. Gümüş içeren titanyum dioksit nanopartikülleri doldurucu olarak antibakteriyel plastik, kaplama, fonksiyonel fiber, medikal uygulamalar, tabak takımlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Li ve ark., 2011).

İçerisine gümüş doplanan demir oksit partiküllerinin saf demir oksit partiküllere oranla daha düşük sıcaklıklarda verimli olarak çalışabildikleri ve H<sub>2</sub>S'e karşı duyarlılıklarının arttığı görülmüştür (Wang ve ark., 2008).

#### 2.5. Metal Nanopartiküllerde Toksikite

Nanoteknoloji ürünlerinin insanlar için olabilecek toksisitesi ile ilgili bilgiler sınırlıdır. Biyolojik sistemler ile nano materyaller arasındaki etkileşimin iyi bilinmesi bu malzemelerin güvenli kullanılması açısından çok önemlidir (Pankhurst ve ark., 2003).

Nanopartikülün biyoyumlu olup olmadığını tespit etmek için partikülün ilk olarak sitotoksitesinin tespit edilmesi gerekir. Nanopartiküllerin toksisitesinin belirlenmesinde nanopartiküllerin boyutları, nanopartikülün konsantrasyonu ve nanopartiküllerin hücreyle olan yüzey etkileşimi rol oynar. Çünkü nanopartiküllerin çok küçük olmaları toksik reaksiyonlara girmelerine neden olabilmektedir. Nanopartiküllerin yüksek konsantrasyonlardaki durumları düşük konsantrasyonlardaki durumlarına göre hücre için daha toksik olabilirler.

Nanopartiküllerin hücreler ile olan yüzey etkileşimleri de toksik etkiye sebep olabilmektedir (Shukla ve ark., 2005).

Metal nanopartiküllerin toksisitesi üzerine son dönemde yapılan araştırmalardan elde edilen sonuçlara göre, kobalt-krom metal nanopartiküllerinin DNA kırıklarına, yapısal ve sayısal kromozom anormalliklerine neden olduğu ve DNA hasarına yol açtığı görülmüştür. Ayrıca nanopartiküllerin ya doğrudan DNA'ya bağlanarak ya da DNA'ya bağlı proteinlerle etkileşime geçerek replikasyon ve transkripsiyon olaylarına engel olabilecekleri, diğer hücresel proteinlere bağlanarak da hücre bölünmesi sürecini etkileyebilecekleri, oksidatif strese, anormal sinyal oluşumuna ve anormal tepkiye neden olabilecekleri ve sonuçta hücresel hasara yol açabilecekleri düşünülmektedir (Singh ve ark., 2009).

Ağır metallerden olan nanopartikül boyutundaki manganezin (Mn) sinir sisteminde birikerek parkinson hastalığına sebep olduğu, sinir sisteminde reaktif oksijen ürünlerini ve dopamin tüketimini artırdığı bildirilmiştir (Olanow, 2004).

Bakır nanopartikül üzerine yapılan bir çalışmada ise, farelere oral yolla verilen nanopartikül boyutlarındaki (23.5 nm) bakır elementinin böbrek, karaciğer ve dalakta, mikropartiküler (17 µm) boyuttaki bakır elementinden daha fazla hasara yol açtığı saptanmıştır (Chen ve ark., 2006).

Sonuç olarak, nanopartiküllerin canlılar üzerinde toksik etkilerinin olduğu *in vivo* ve *in vitro* araştırmalarla gösterilmiştir. Gelecekte nanoteknolojinin daha yaygın kullanılacağı düşünüldüğünde, insanlar nanopartiküllerle daha fazla temas edecektir. Bu nedenle insanoğlunun "asbestle gördüğü korkulu rüya"nın tekrarlanmaması için nanopartiküllerin, başta solunum sistemi olmak üzere insan sağlığı üzerine muhtemel olumsuz etkilerinin daha fazla araştırılması gereklidir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasal Maddeler

CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub>.4H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve sodyum bor hidrür (NaBH<sub>4</sub>) asit kimyasalları Sigma-Aldrich (St. Louis, ABD) firmasından tedarik edilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

#### 3.2. Deneysel Yöntem

Bu çalışmada Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) geçiş metallerinin Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> tuzlarından Cu, Ni, Co, Zn ve Mn nanopartikül sentezi için aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanmıştır.

- 1) 0.001 mol geçiş metali tuzu ve 0.005 mol NaBH<sub>4</sub> 100 mL distile suda çözülmüştür.
- 2) Çözeltinin pH değeri HCl çözeltisi ile 6.50 civarına getirilmiştir.
- 3) Daha sonra çözelti bir balon içerisine alınmış ve su banyosu ve mekanik karıştırıcıdan oluşan düzenek içerisine yerleştirilmiştir.
- 4) Geçiş metali çözeltisi 2.5 saat boyunca 85°C'de, 700 rpm hızda karıştırılmıştır.

Son aşamada dibe çöken büyük partiküller ve istenmeyen safsızlıklar vakum altında süzölmüş ve evaporatör cihazı ile suyun uzaklaştırılmasından sonra balonunun dibinde kalan metal nanopartikül katısı vakumlu fırın ile kurutulmuştur.

#### 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

##### 3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Sentezlenen nanopartiküllerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI / Quanta 450 FEG, ABD) kullanılarak incelenmiştir. SEM tutucusu üzerine çift taraflı karbon bant ile tutturulan numune daha sonra ince bir altın tabakası ile vakum altında kaplanmıştır. Daha sonra elde edilen SEM numunesi cihaza yerleştirilmiş ve görüntüsü alınmıştır.

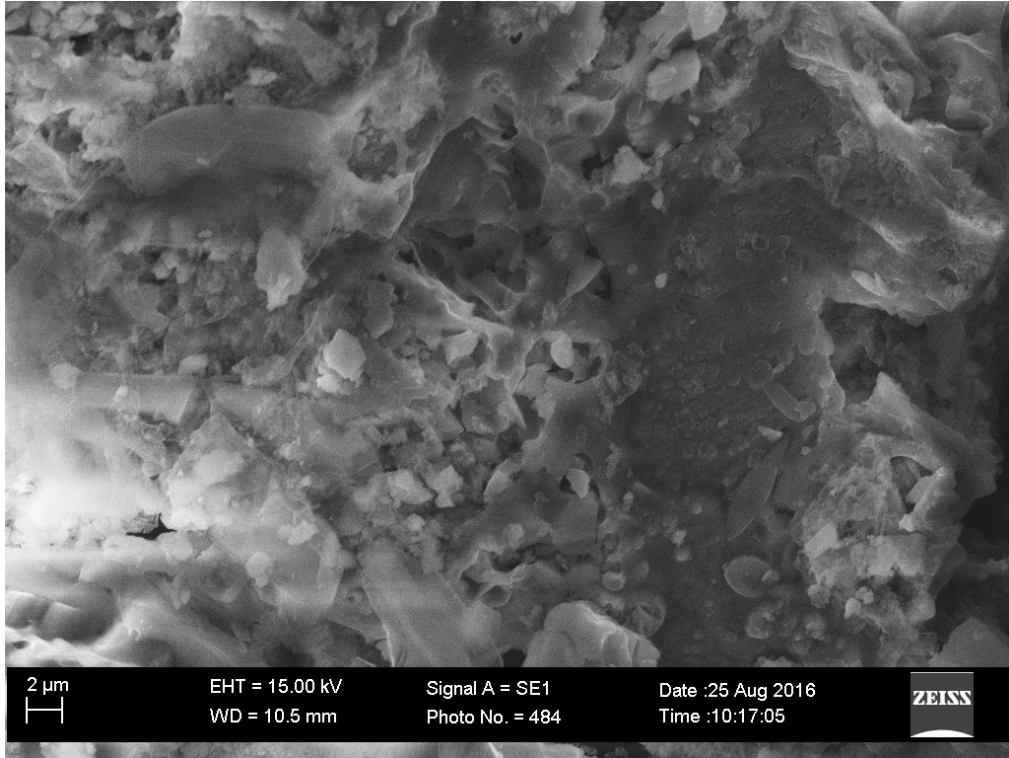
### **3.3.2. Boyut Analizi**

Sulu çözeltilerde bulunan nanopartiküllerin boyut analizi yapılmıştır. Parçacık içerisinde geçen lazer ışığının saçılma açısı parçacık boyutuna bağlıdır. Parçacık boyutu düştükçe saçılma açısı logaritmik olarak artar. Büyük parçacıkların saçılma açıları düşük, saçılan lazer ışığının şiddeti yüksektir. Küçük parçacıklarda ise saçılma açısı yüksek, saçılan lazer ışığının şiddeti düşüktür.

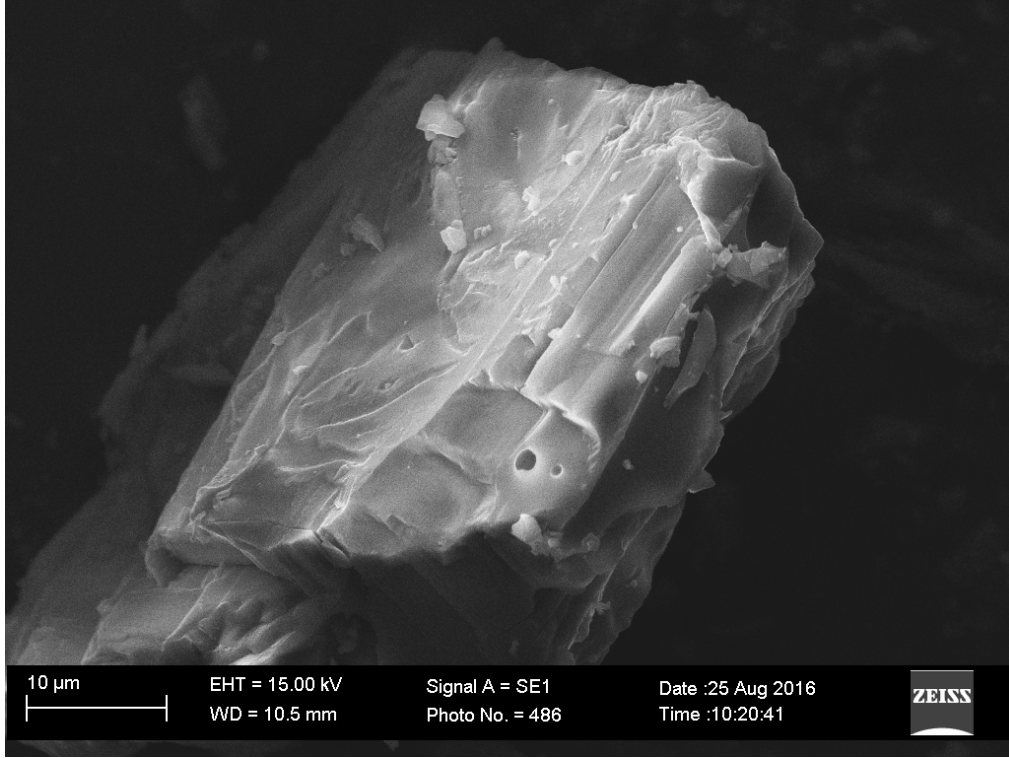
#### 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

##### 4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

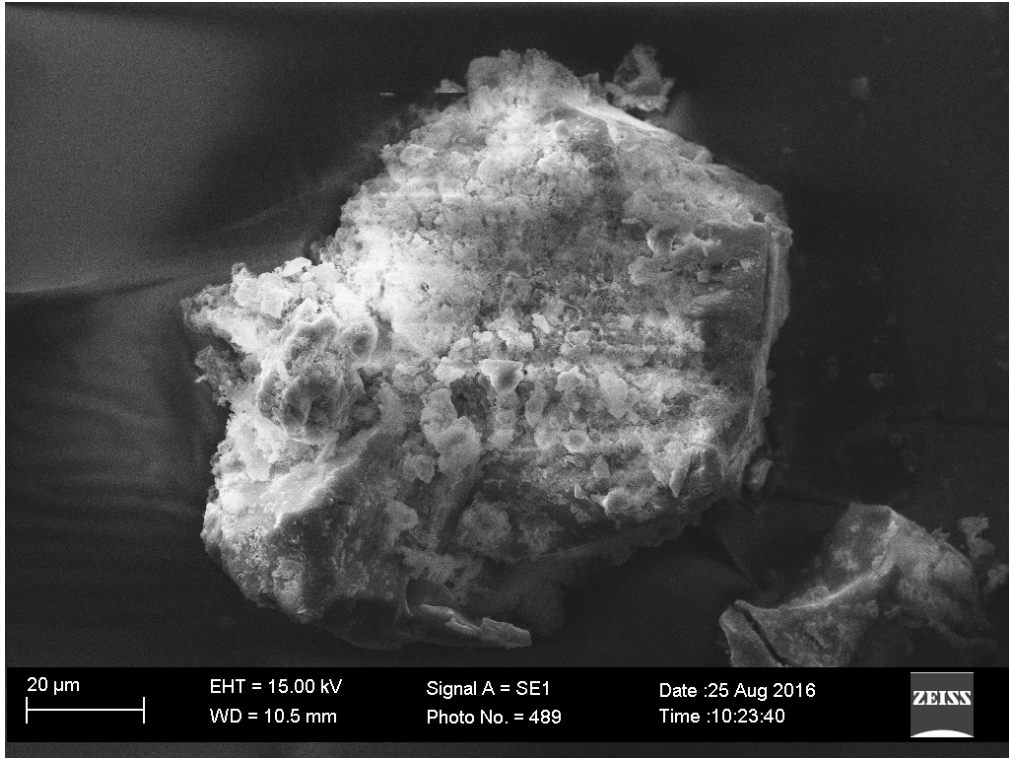
Şekil 4.1 – Şekil 4.20 arasında  $\text{NaBH}_4$  ile 2+ yükseltgenme basamağından indirgenerek elde edilen nano partiküllerin taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.

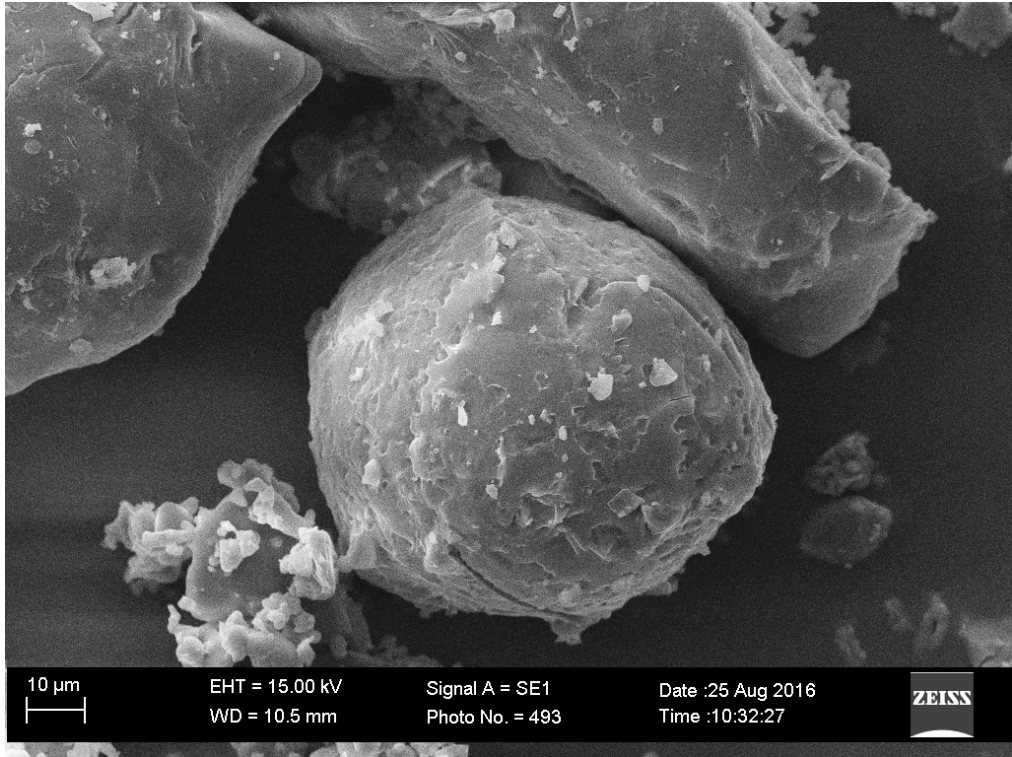


Şekil 4.2.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.

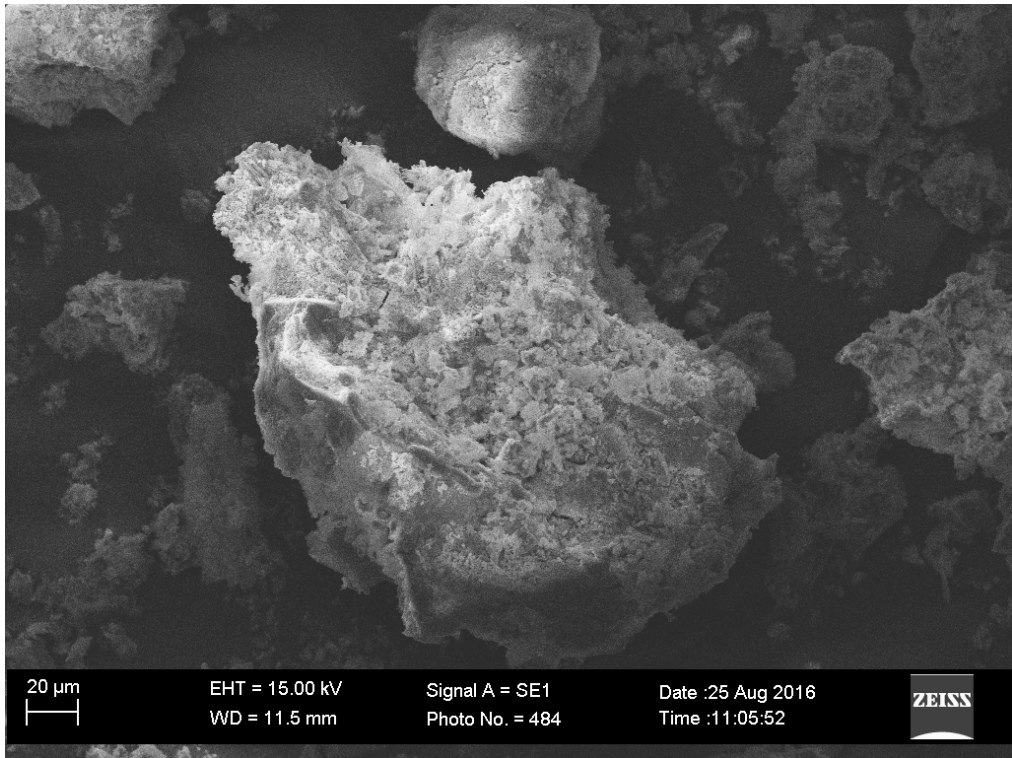


Şekil 4.3.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.

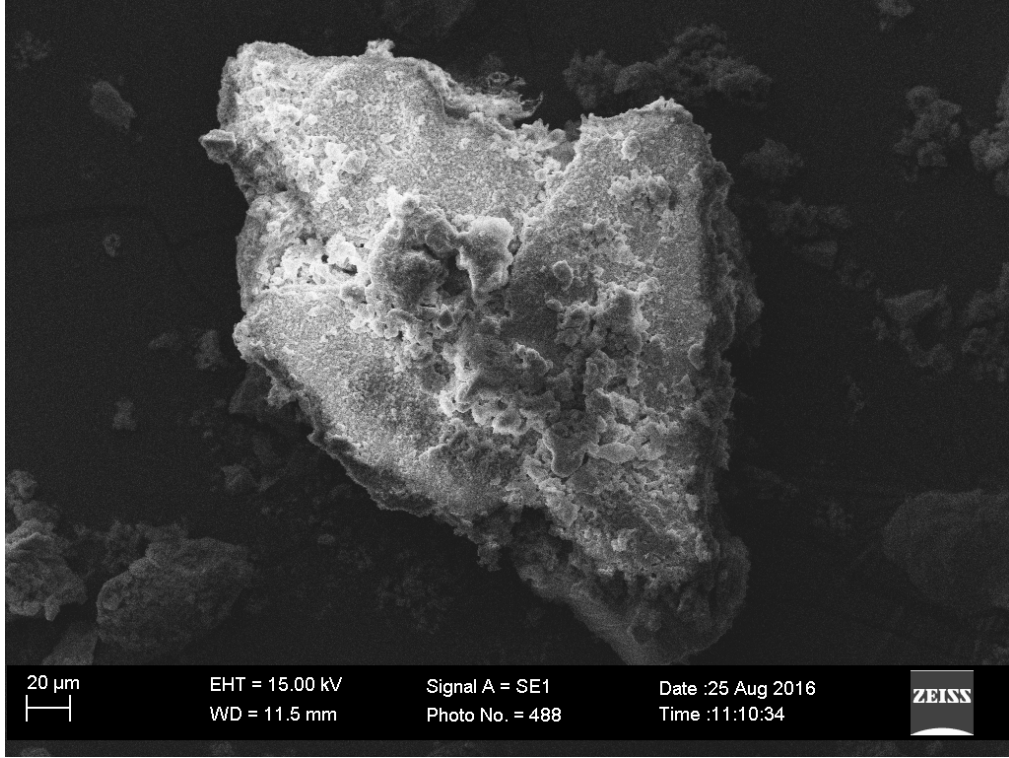




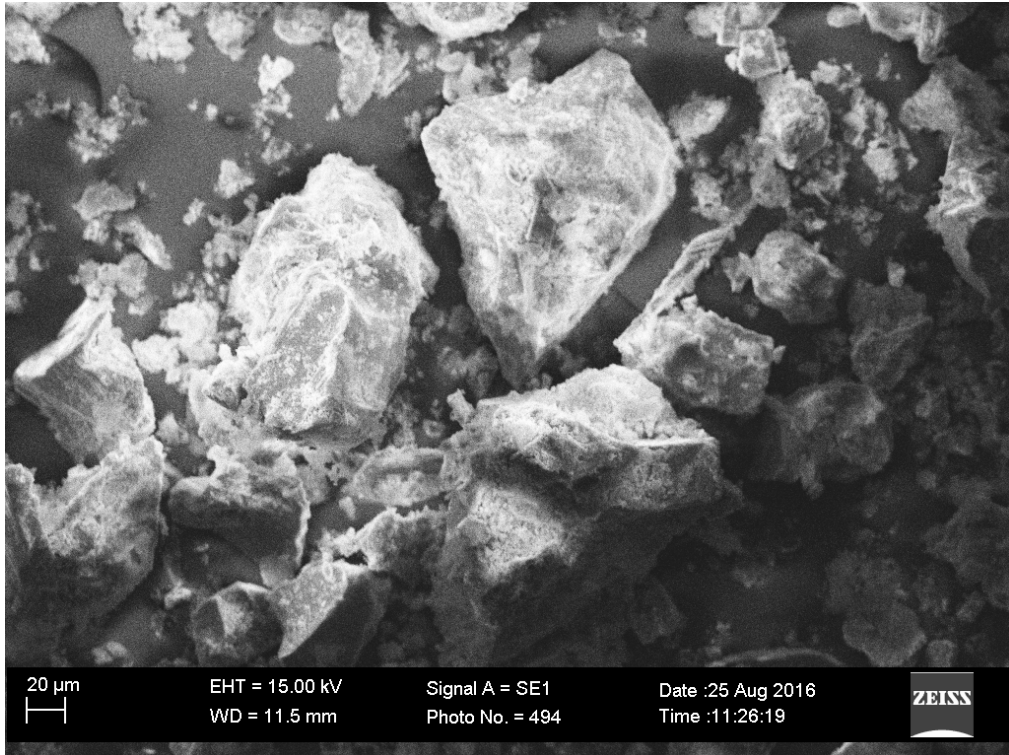
Şekil 4.4.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



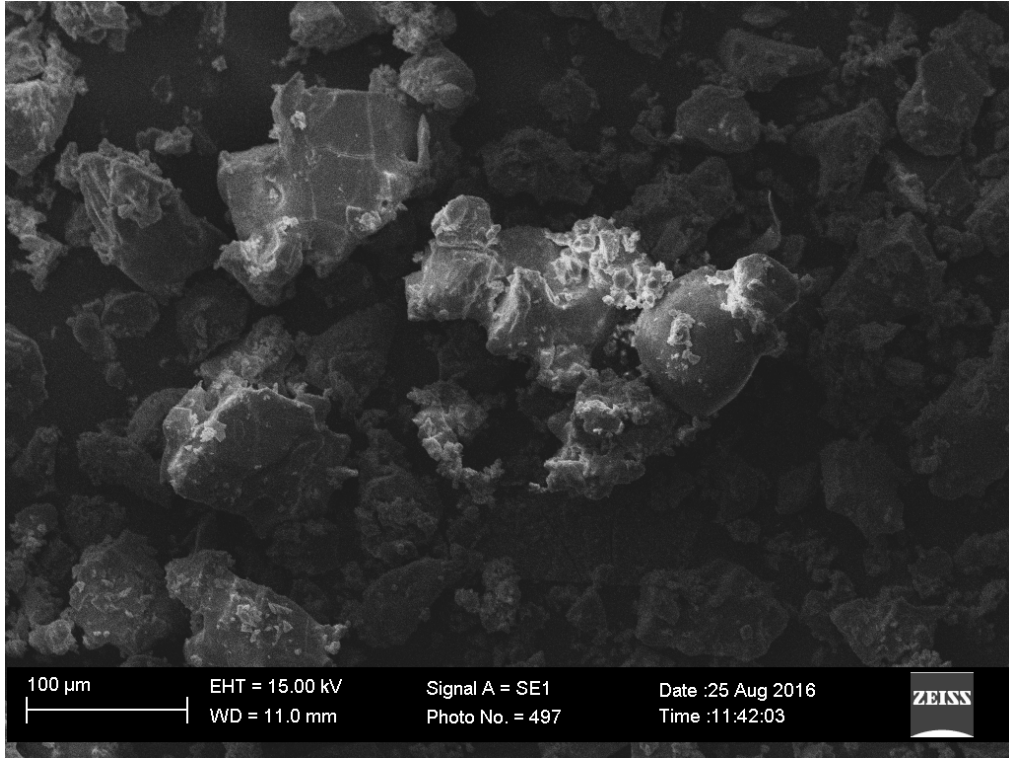
Şekil 4.5.  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



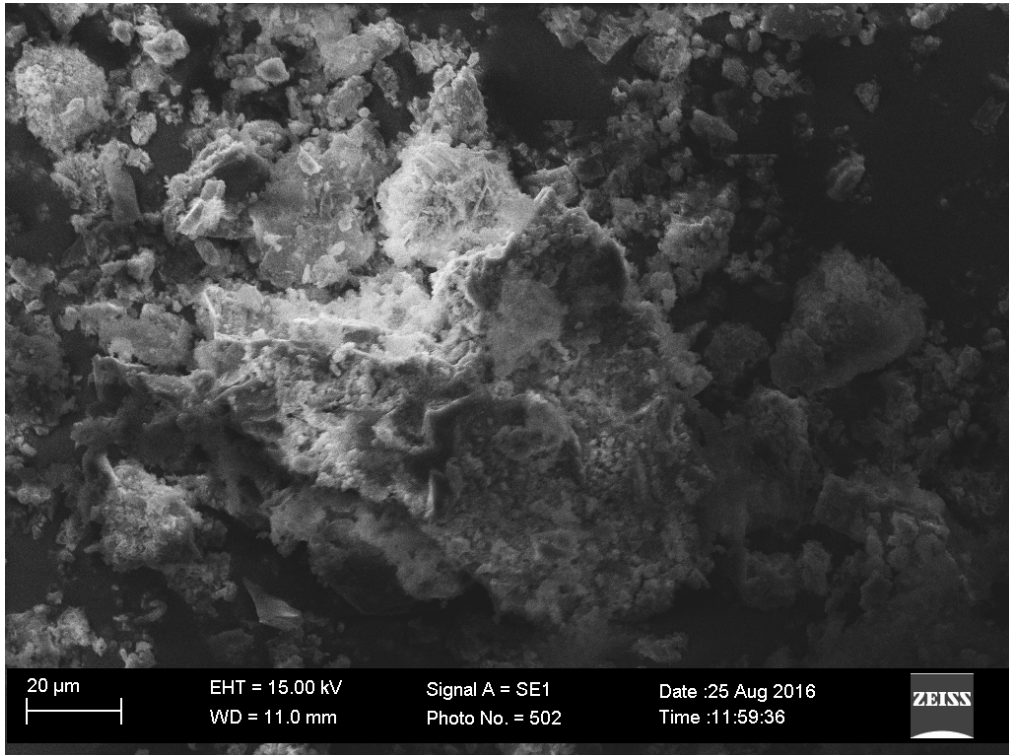
Şekil 4.6.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



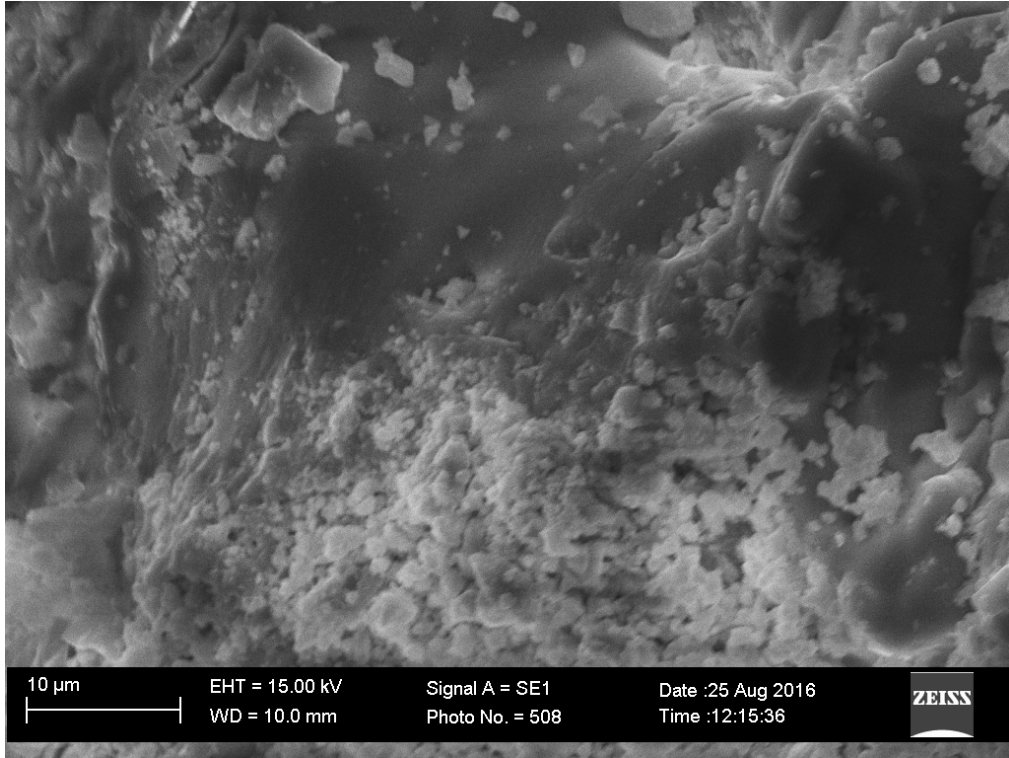
Şekil 4.7.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



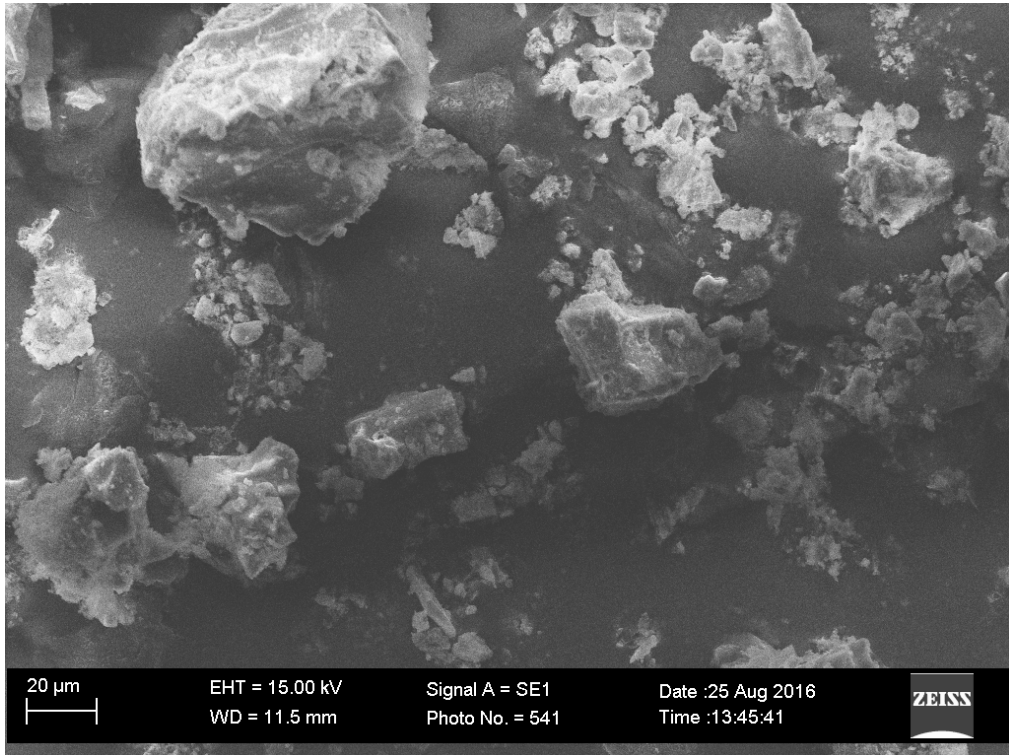
Şekil 4.8. Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



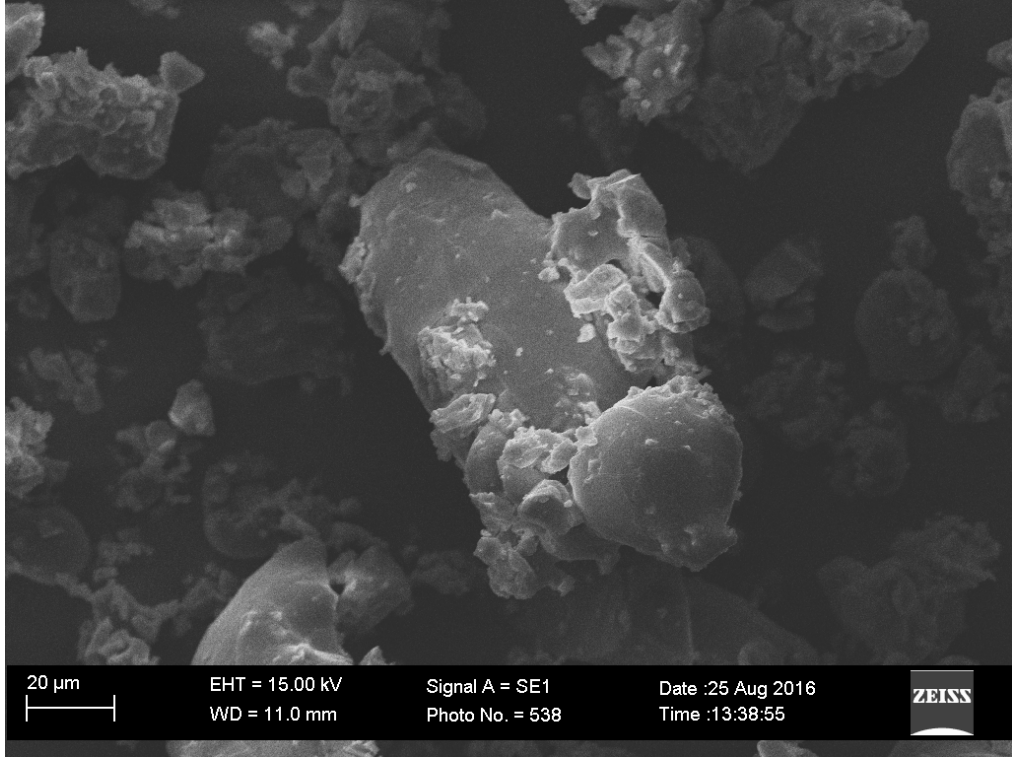
Şekil 4.9. CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



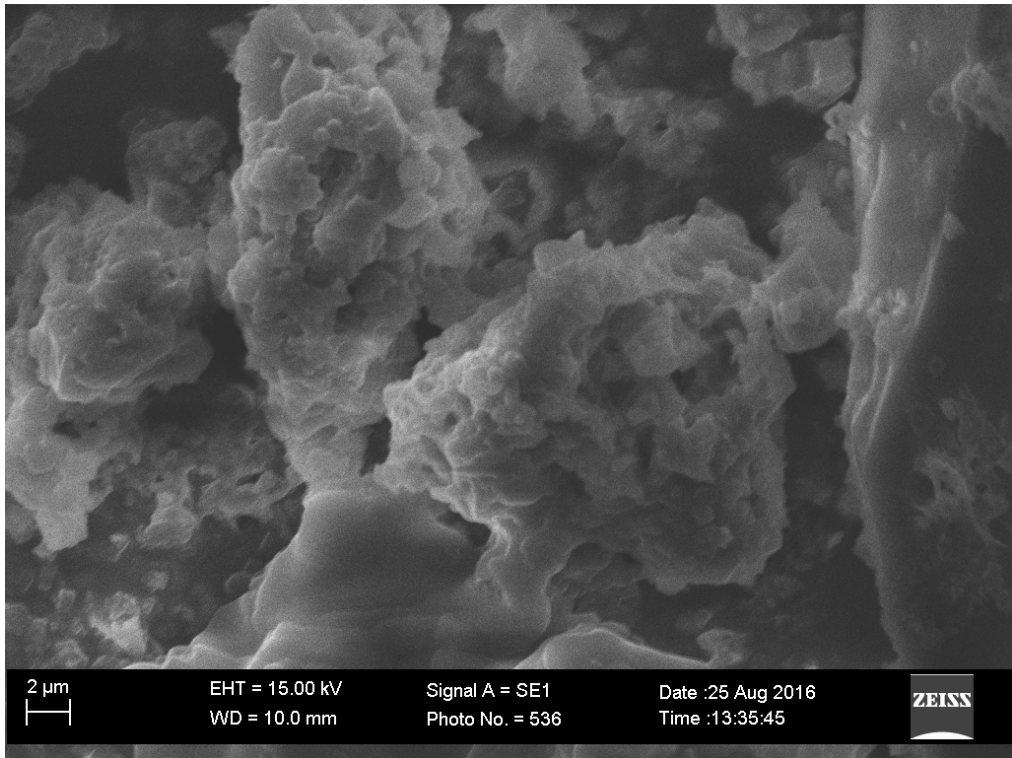
Şekil 4.10.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



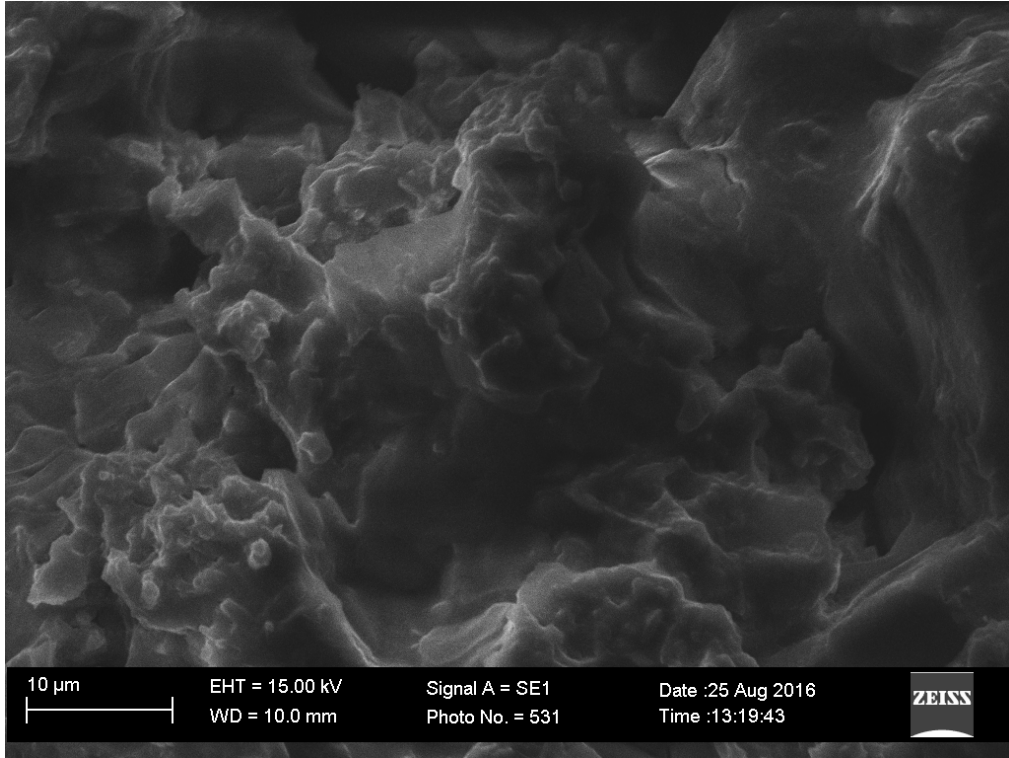
Şekil 4.11.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



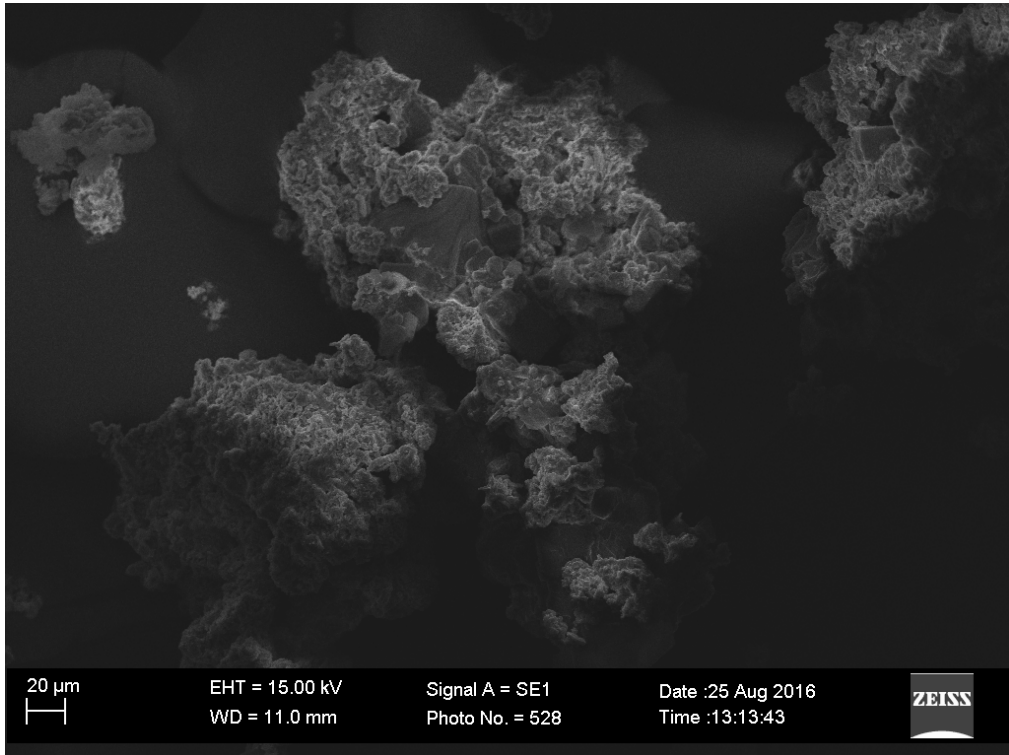
Şekil 4.12.  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



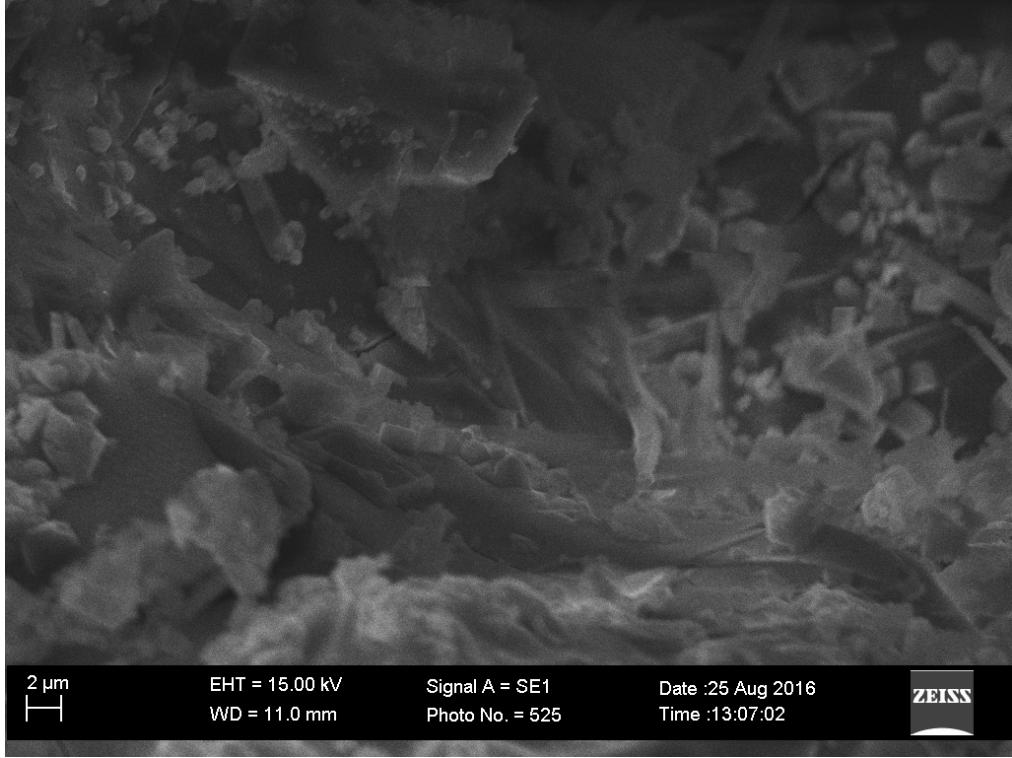
Şekil 4.13.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



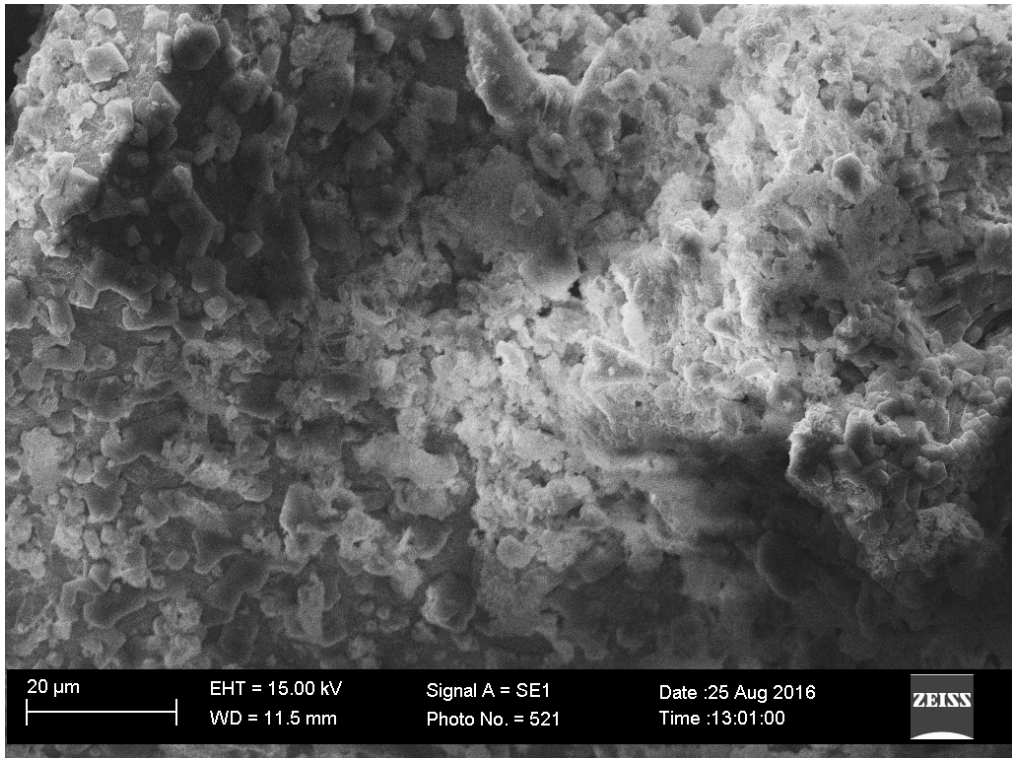
Şekil 4.14.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



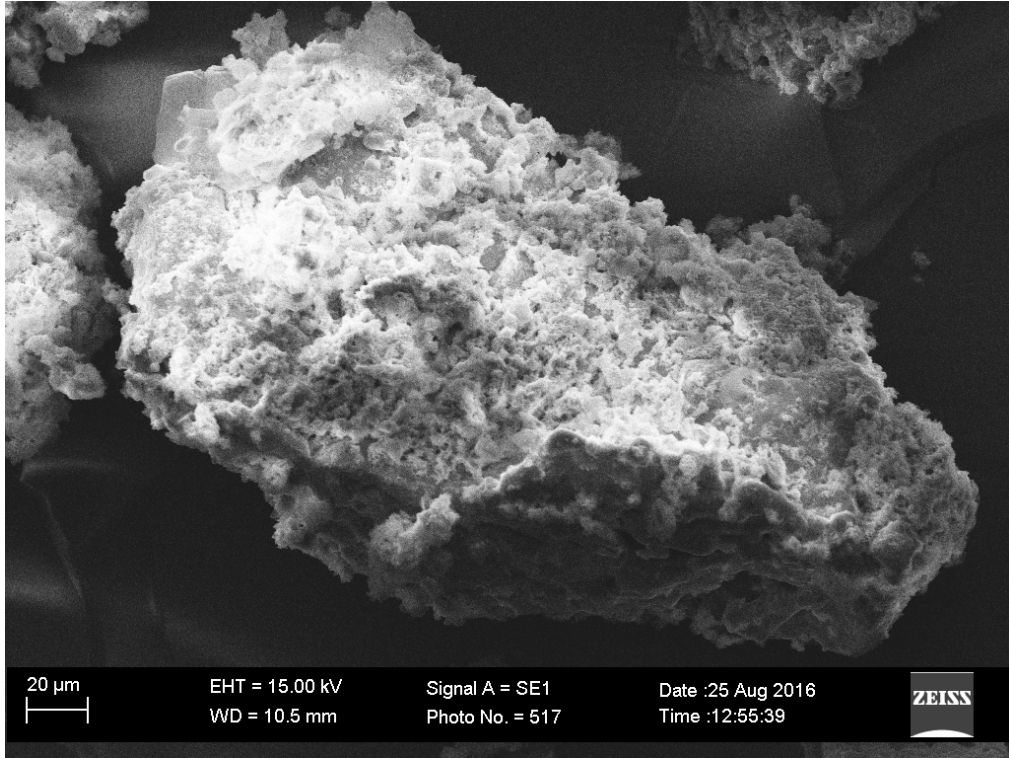
Şekil 4.15.  $\text{ZnCl}_2$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



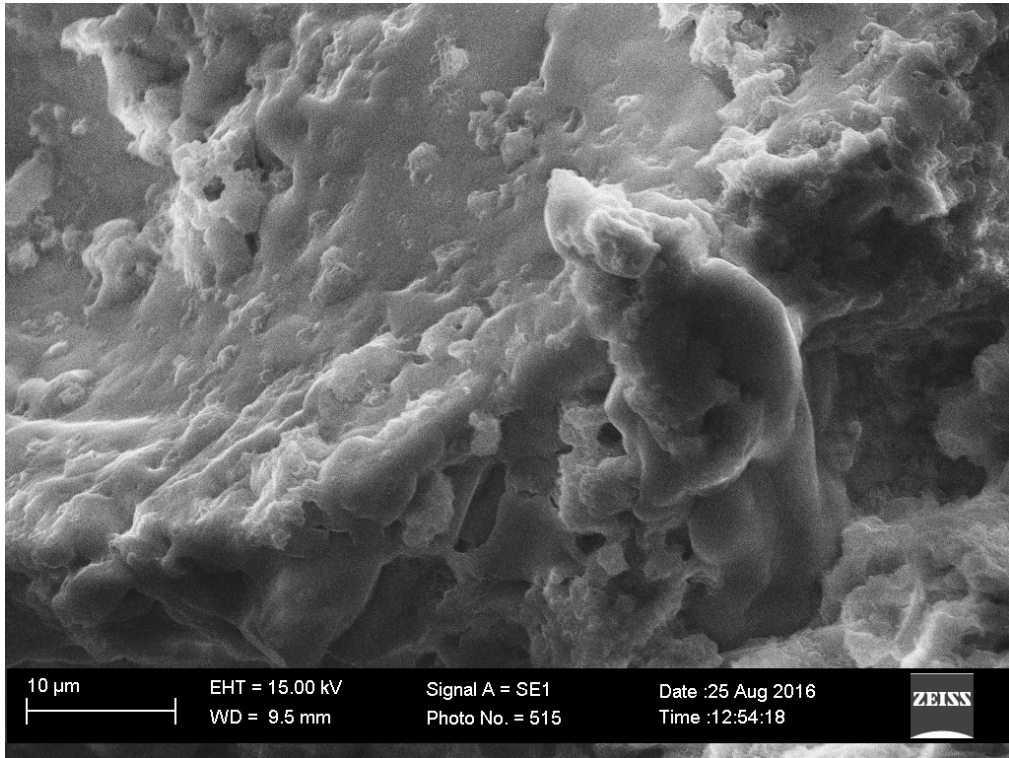
Şekil 4.16.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.17.  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.

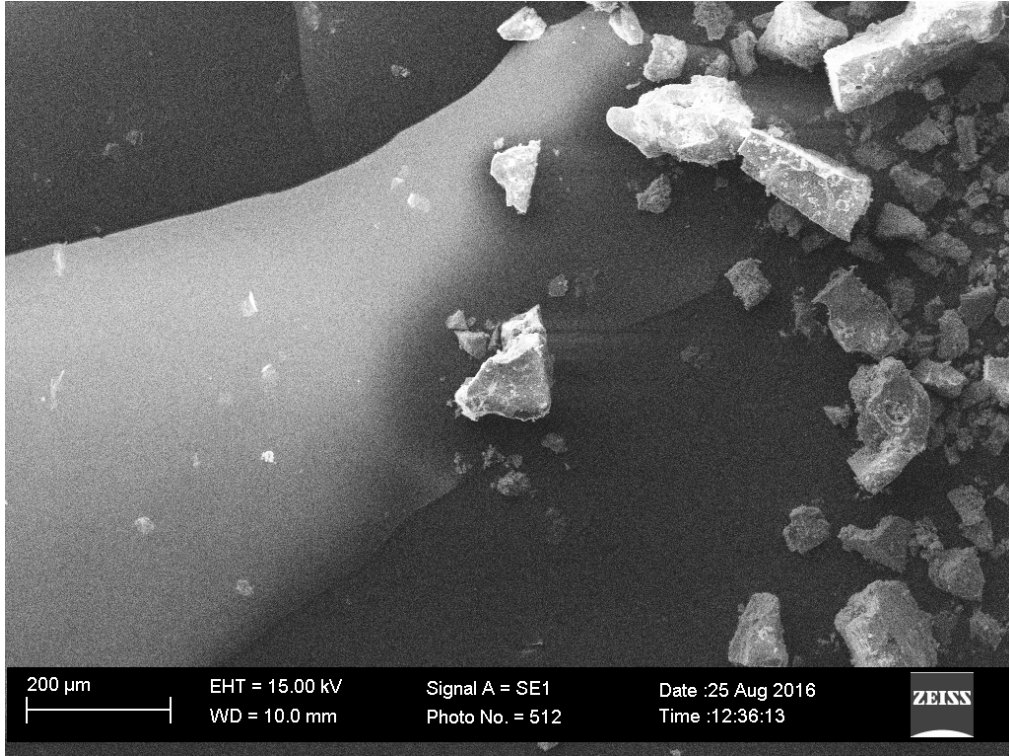


Şekil 4.18.  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



Şekil 4.19.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.





Şekil 4.20.  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.

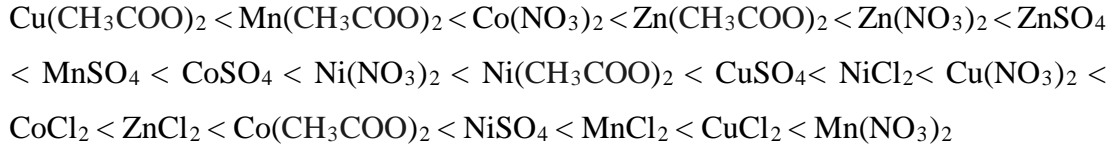
#### 4.2. Boyut Analizi

Zeta-Sizer yöntemi ile boyut analizi çalışmaları yapılan nano partikül metal tozlarının Zeta-Sizer grafikleri Şekil 4.21 – 4.40 arasında gösterilmiştir. Parçacıkların boyut taraması sonuları da Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Metal tuzlarının boyut analiz çalışma sonuçları

<i>Anyon</i>	<i>Cu (nm)</i>	<i>Ni (nm)</i>	<i>Co (nm)</i>	<i>Zn (nm)</i>	<i>Mn (nm)</i>	<i>Ort. (nm)</i>
<i>Sülfat</i>	40,49	369,2	1,553	0,8212	0,8907	82,59
<i>Nitrat</i>	281,0	2,171	0,6823	0,7146	770,4	210,99
<i>Klorür</i>	546,9	243,4	307,4	338,8	543,7	457,52
<i>Asetat</i>	0,6393	2,710	364,2	0,6835	0,6696	73,78
<i>Ortalama</i>	294,11	154,37	168,45	85,26	328,92	

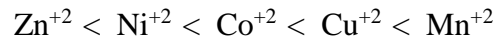
Çizelge 4.1’de özetlenen veriler ışığında metal tuzlarının boyut analizleri incelendiğinde elde edilen parçacıkların boyutuna göre tuzların küçükten büyüğe doğru aşağıdaki sıralama oluşur.

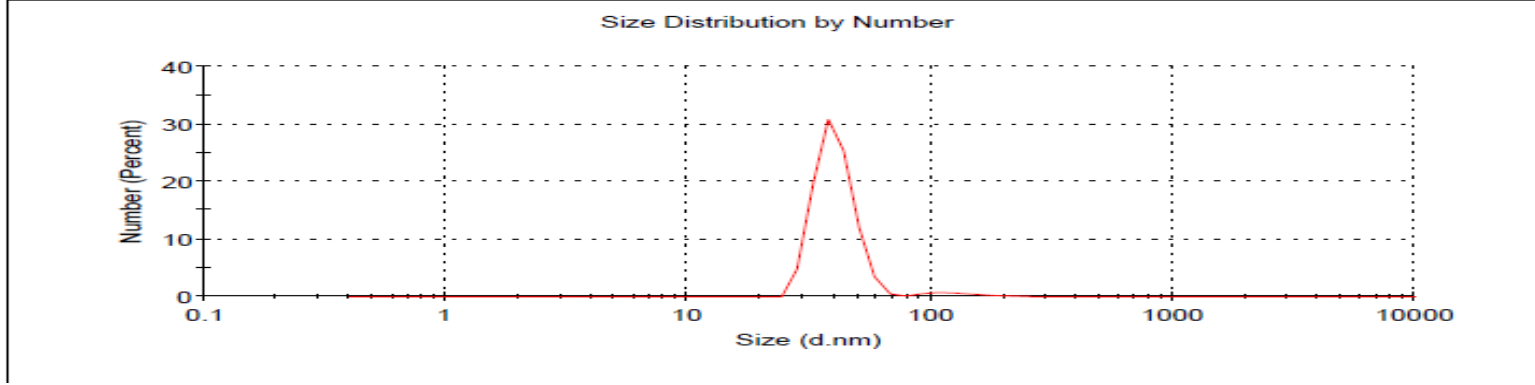


Anyon temelli boyut analizleri incelendiğinde küçükten büyüğe doğru aşağıdaki sıralama oluşur.

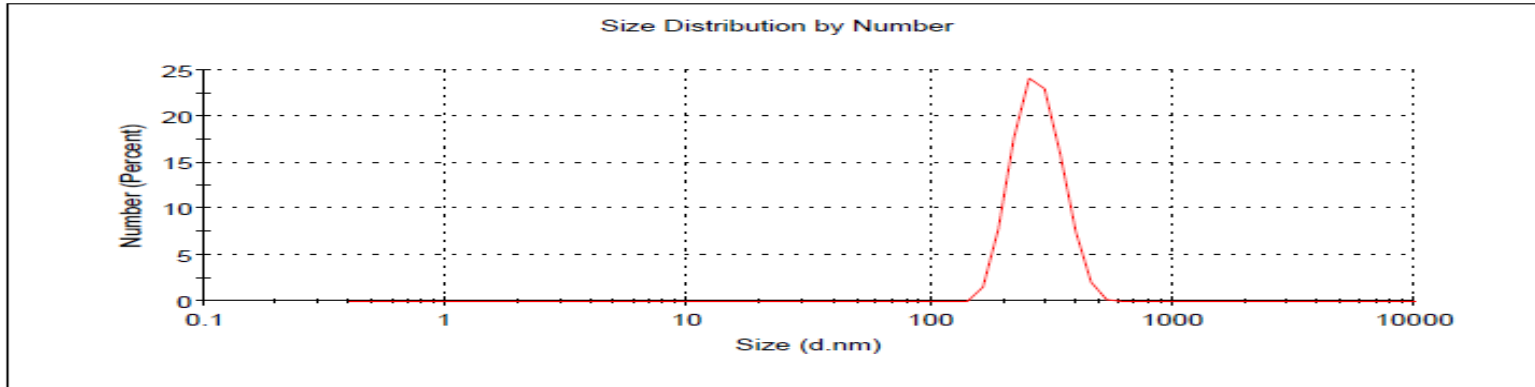


Kasyon temelli boyut analizleri incelendiğinde küçükten büyüğe doğru aşağıdaki sıralama oluşur.

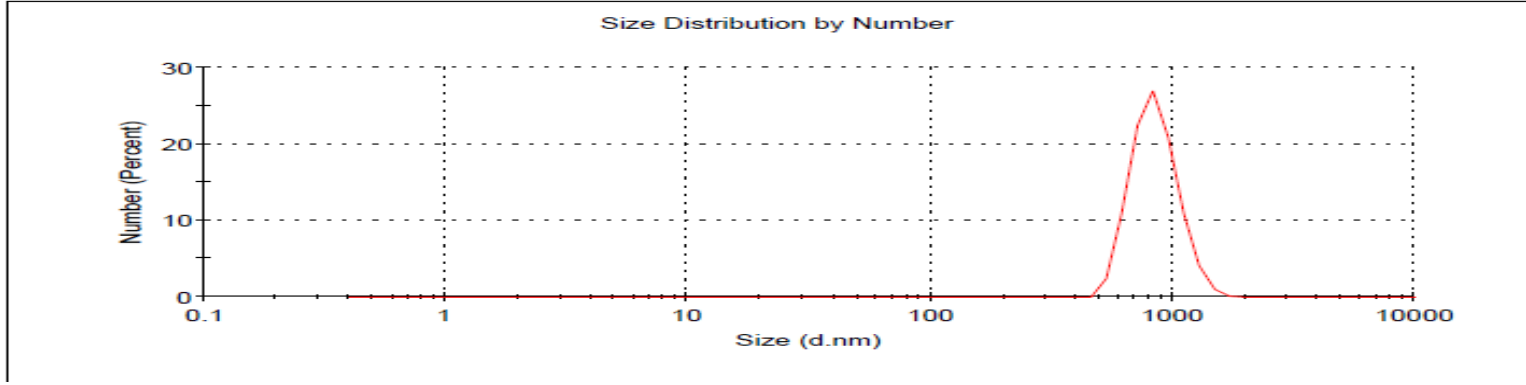




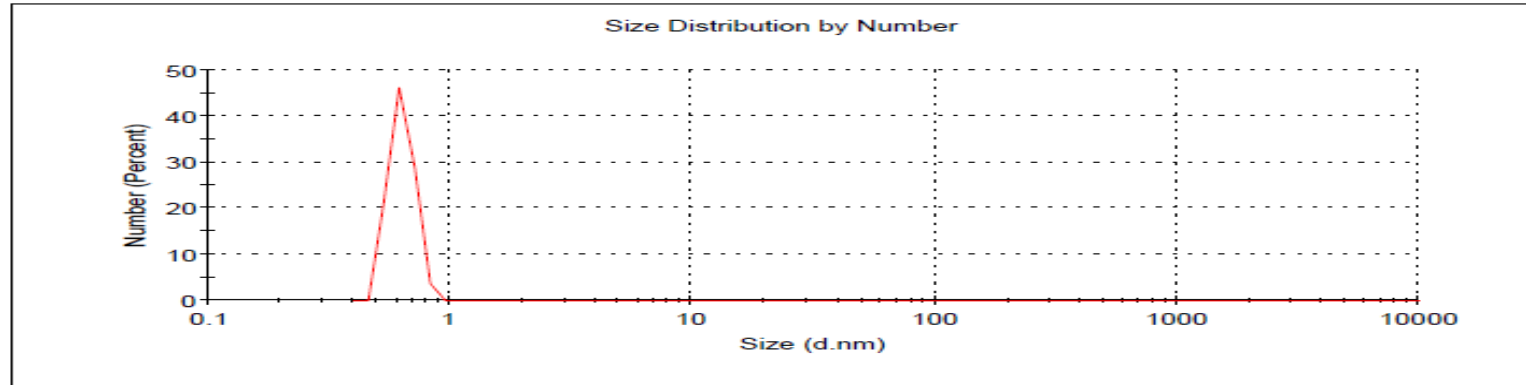
Şekil 4.21.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



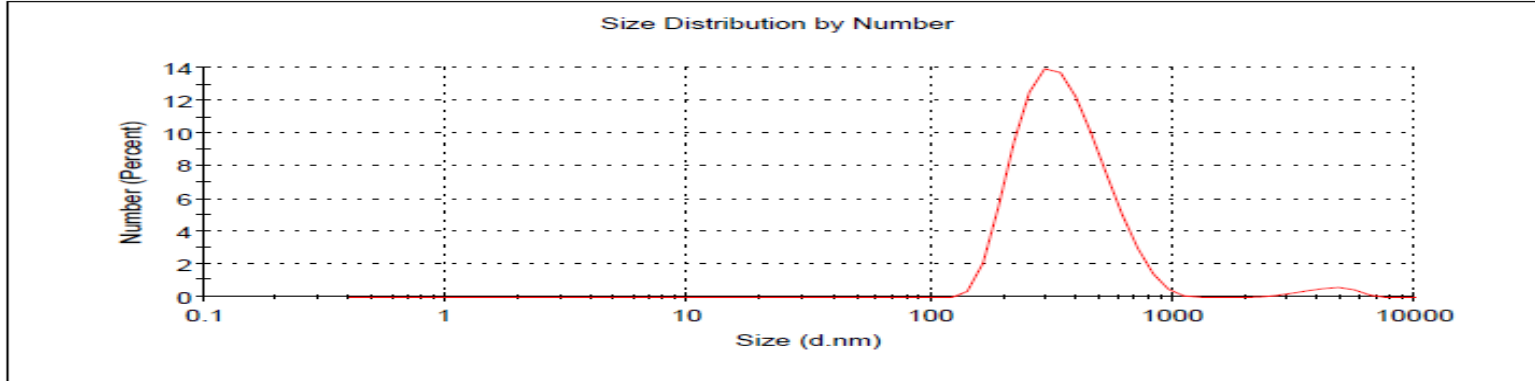
Şekil 4.22.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



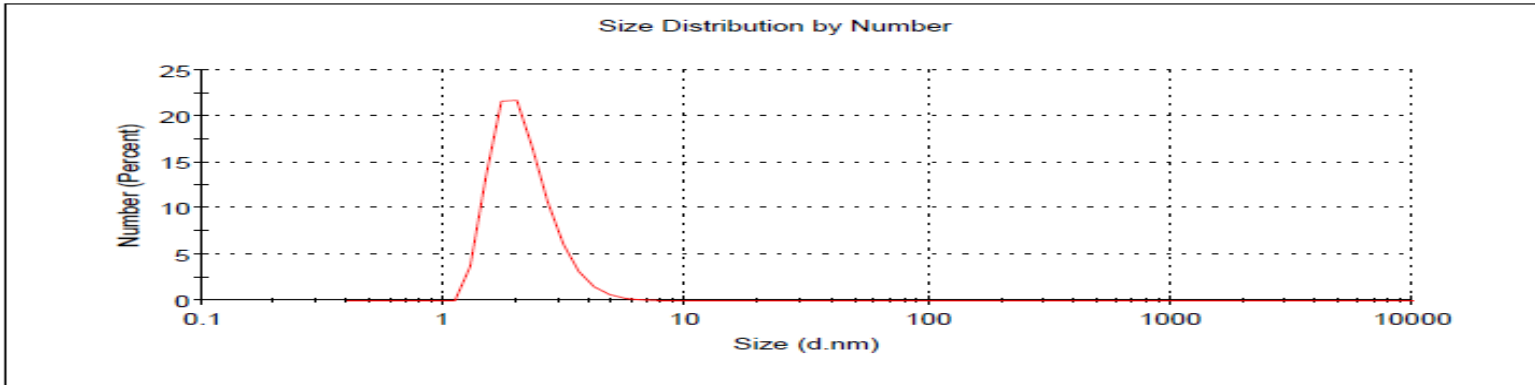
Şekil 4.23.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



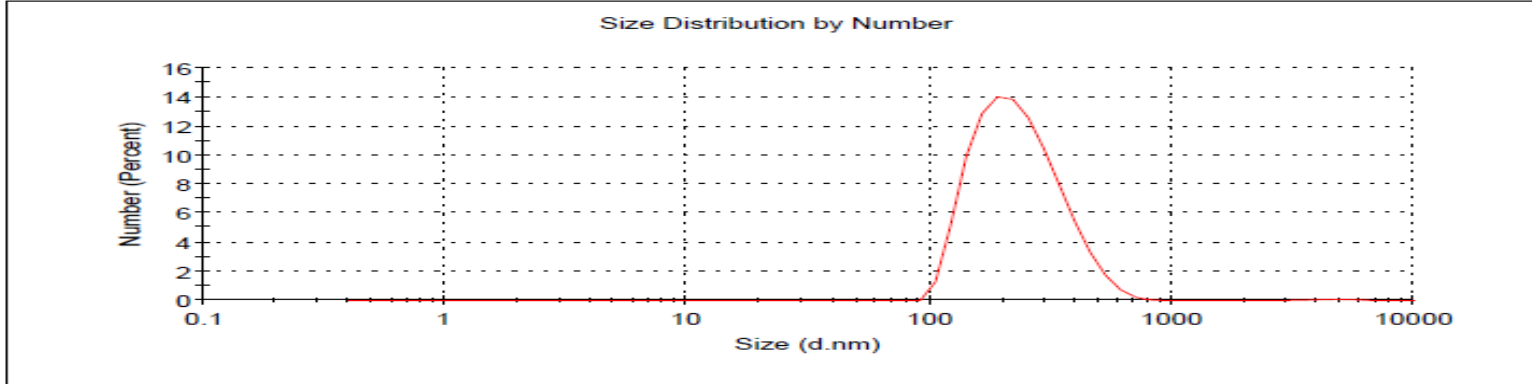
Şekil 4.24.  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



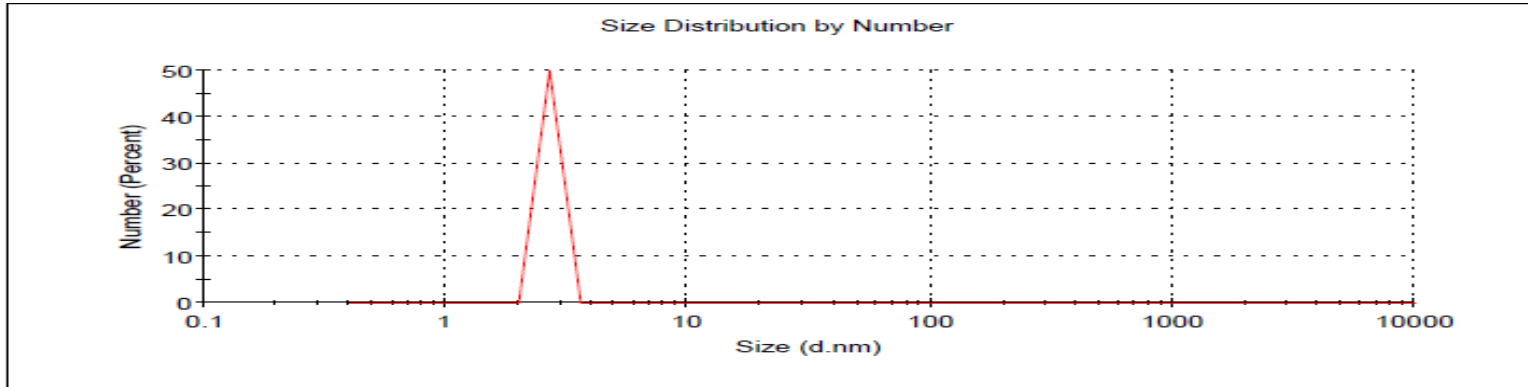
Şekil 4.25. NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O nanopartiküllerin boyut grafiği.



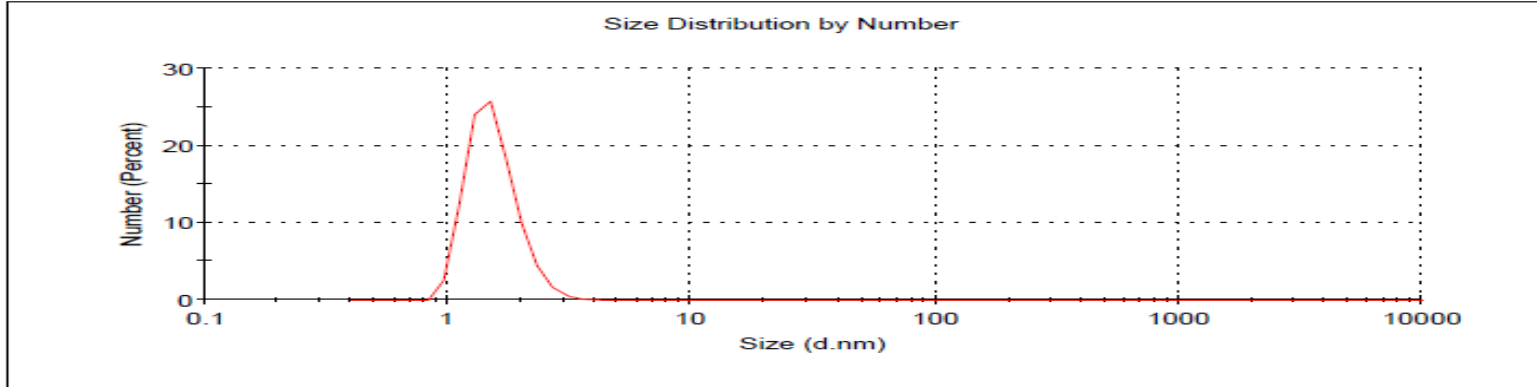
Şekil 4.26. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O nanopartiküllerin boyut grafiği.



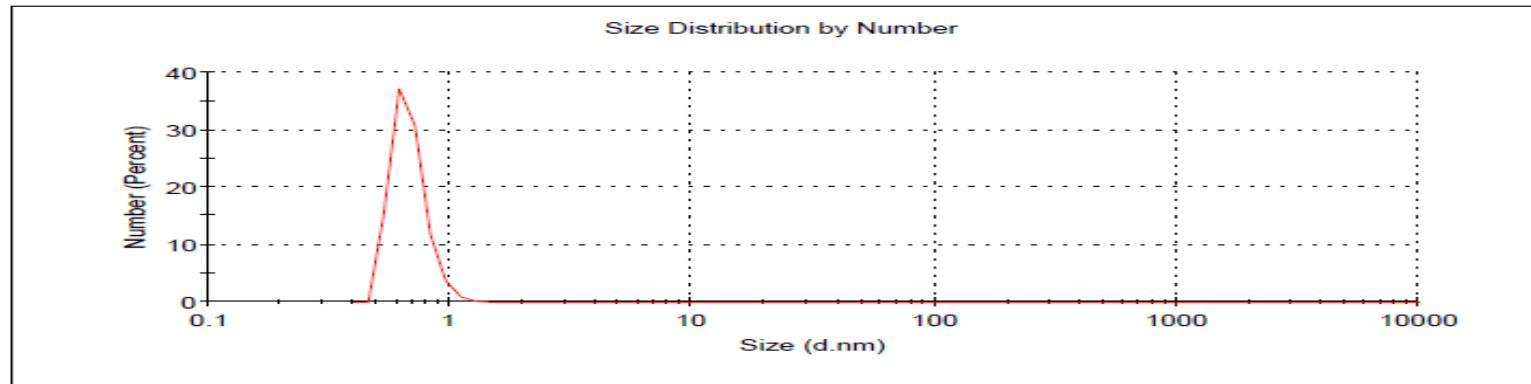
Şekil 4.27. NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O nanopartiküllerin boyut grafiği.



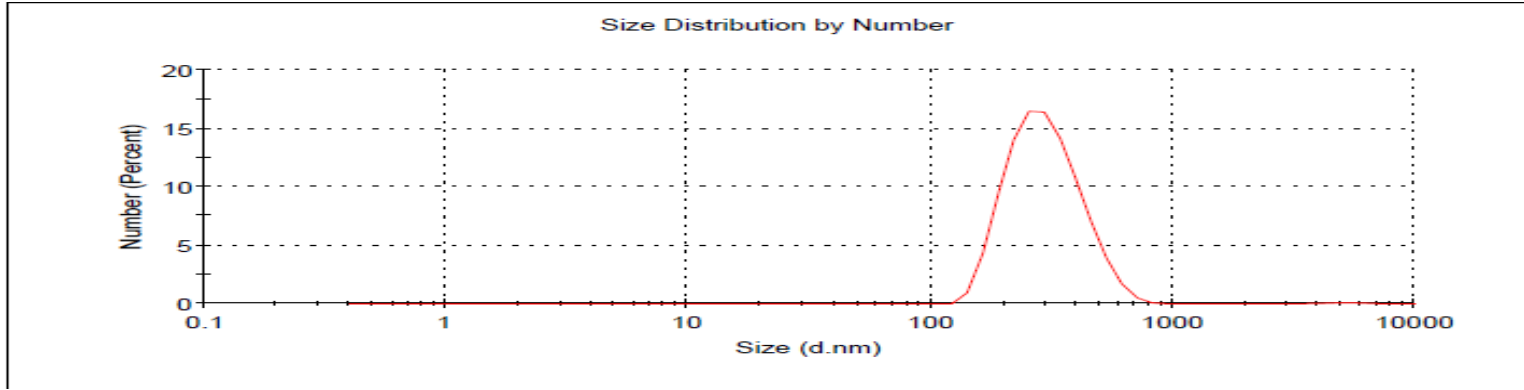
Şekil 4.28. Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> nanopartiküllerin boyut grafiği.



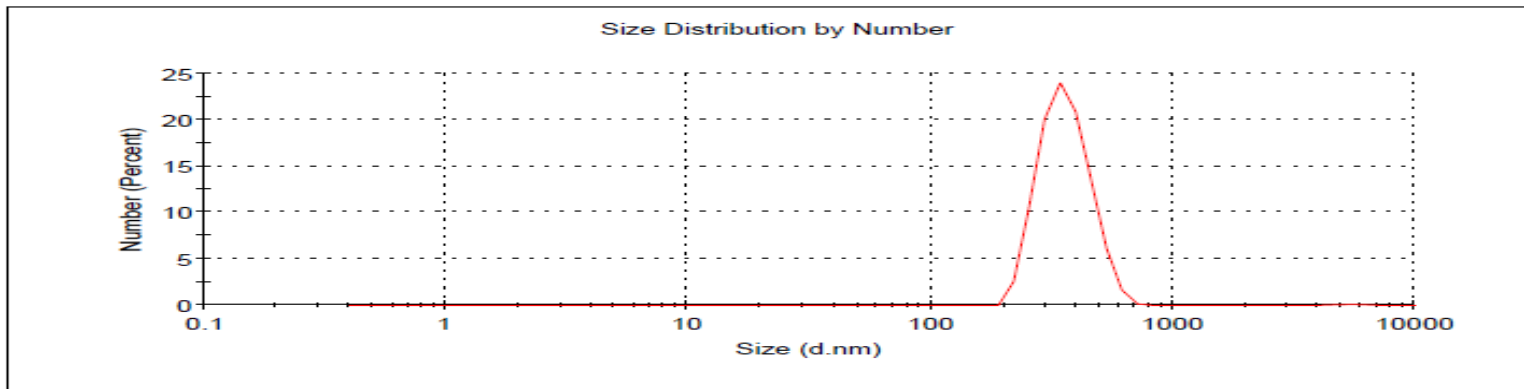
Şekil 4.29.  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



Şekil 4.30.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.

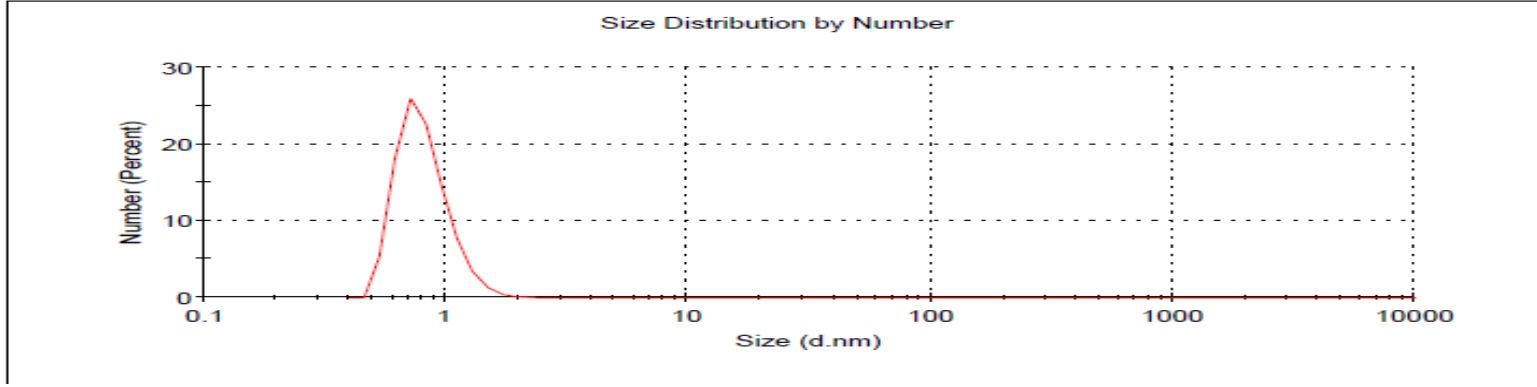


Şekil 4.31.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.

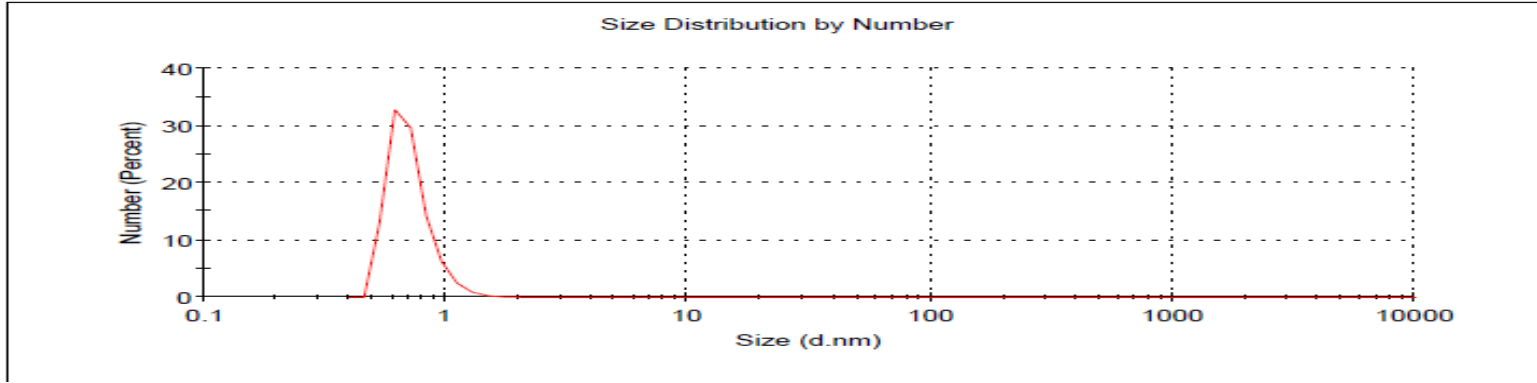


Şekil 4.32.  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.

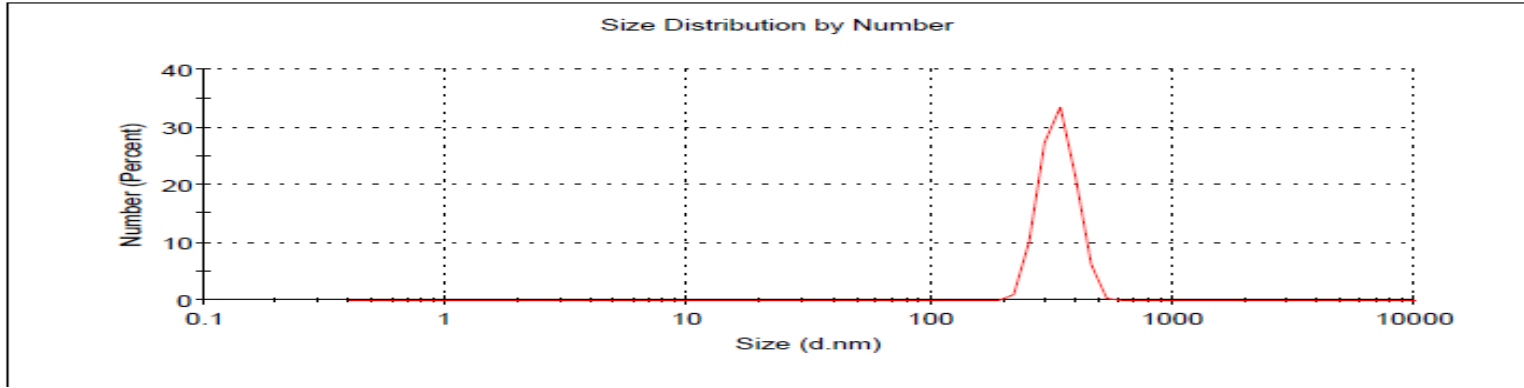




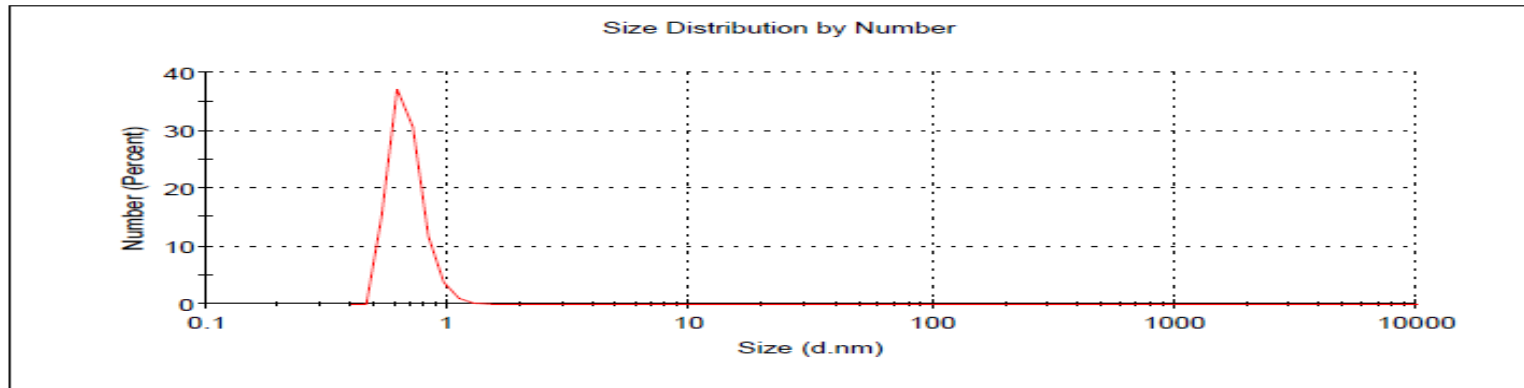
Şekil 4.33.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



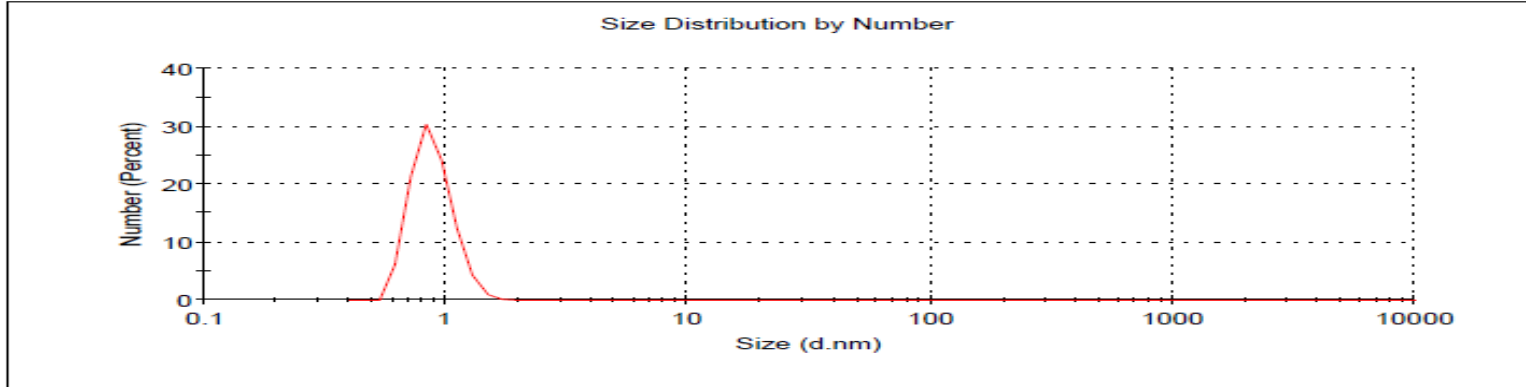
Şekil 4.34.  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



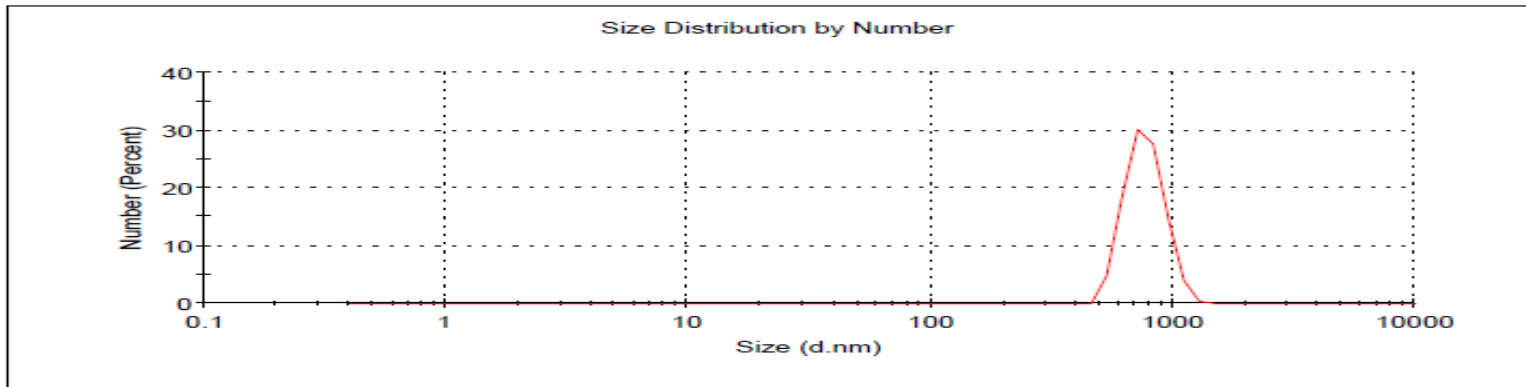
Şekil 4.35. ZnCl<sub>2</sub> nanopartiküllerin boyut grafiği.



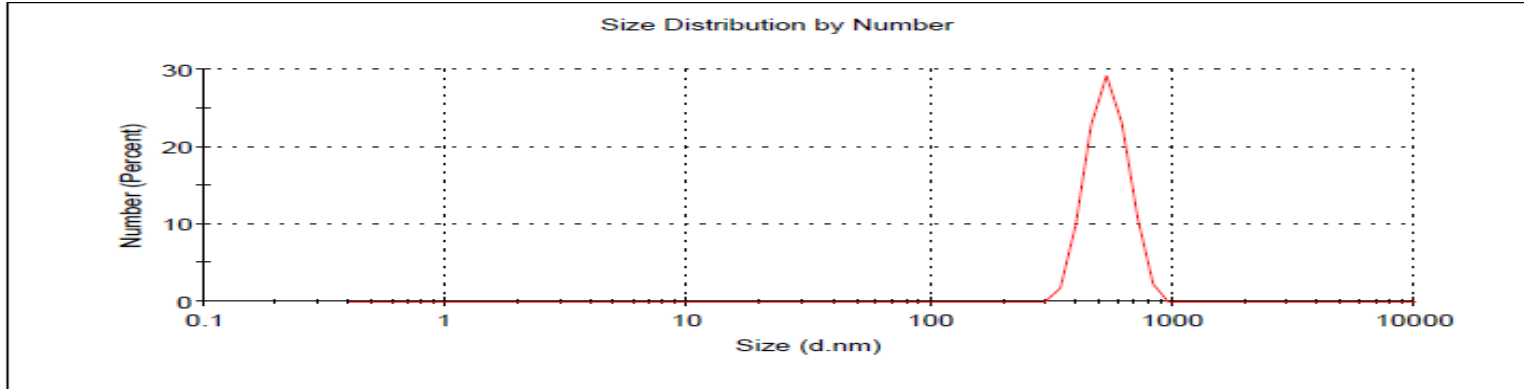
Şekil 4.36. Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O nanopartiküllerin boyut grafiği.



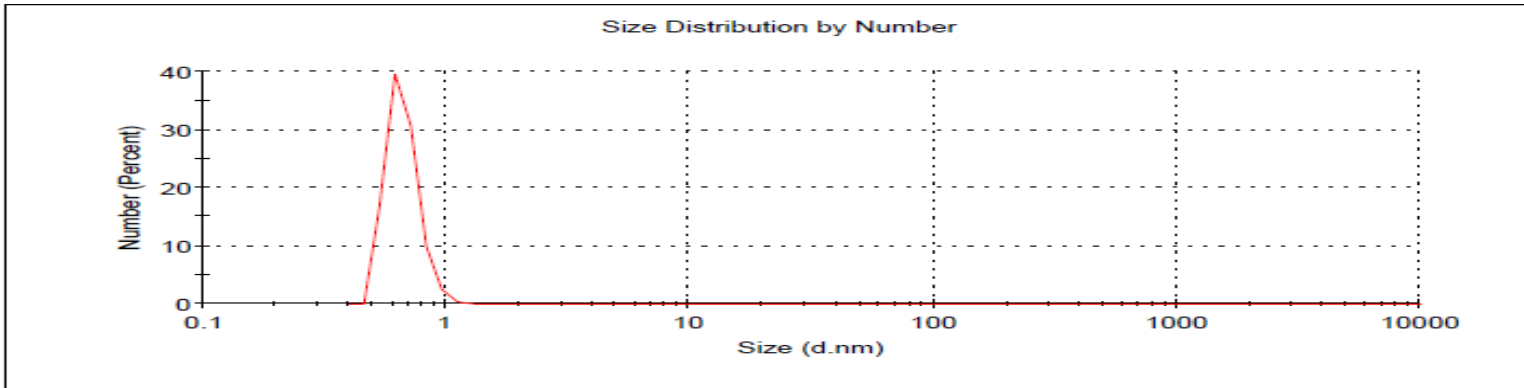
Şekil 4.37.  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



Şekil 4.38.  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



Şekil 4.39.  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.



Şekil 4.40.  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  nanopartiküllerin boyut grafiği.

## 5. TARTIŞMA

Sonuçlar incelendiğinde katyonlar arasında en küçük tanecik boyutu Zn(II)'de elde edilmiştir. Anyonların içinde de en küçük boyuta asetat anyonunda ulaşılmıştır. Buna göre çinko asetatın sulu ortamdaki çözünürlüğünün diğer tuzlara göre düşük olması elde edilen nanopartiküllerin boyutlarının daha küçük olmasına neden olmuştur denilebilir. Aynı düşünce ile yola çıkıldığında sulu ortamda nispeten diğer tuzlara göre daha iyi çözünen bakır(II) klorür tuzundan elde edilen partiküller en büyük parçacıklar olarak tespit edilmiştir.

Çalışmamızda kullandığımız metal tuzlarının çizelge 5,1.'de 2+ yükseltgenme basamağına sahip katyonlarının yarıçap değerleri verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde periyodik tabloda beklenen sıralamadan farklı olarak değişim gösterdikleri görülmektedir.

$Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$  periyodik tabloda beklenen sıralama

$Co^{2+} < Cu^{2+} < Mn^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+}$  2+ metal katyonlarının sahip olduğu gerçek sıralama

**Çizelge 5.1.** Katyon yarıçap değerleri (Shannon, 1976).

<i>Katyon</i>	<i>Yarıçap(pm)</i>
$Co^{+2}$	65 (ds) 74,5 (ys)
$Cu^{+2}$	73
$Mn^{+2}$	81(ds) 97 (ys)
$Ni^{+2}$	83
$Zn^{+2}$	88

*ds: düşük sipin, ys: yüksek sipin*

Periyodik tabloda beklenenden farklı olarak gösterdikleri davranış metal katyonlarının 2+ yükseltgenme basamağı formuna dönüştükleri zamanda elektronik konfigürasyonlarının değişmesine bağlanabilir. En küçük yarıçaplı olması beklenen  $Mn^{2+}$  katyonu  $d^5$  yarıdolgu kararlılık formunda sahip olduğu tüm elektronları tek tek 3d orbitallerine dağıtmış olarak kararlı olur ki bu da yarıçapının büyümesine sebep olur.  $Ni^{2+}$  katyonunun  $Cu^{2+}$  katyonundan daha küçük olması da yine beklenen 2+ metal

kasyonu elektronik konfigürasyonunun metalin yalın elektronik konfigürasyonlarına göre farklılık göstermelerine bağlanabilir (Pearson, 1963, Pearson, 1968).

Anyonların çizelge 5.2.'de verilmiş olan yarıçap değerleri kıyaslandığında beklenen teamüllere göre en büyük yarıçap değerine  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonunun, en küçük değere de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  anyonun sahip olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Anyon yarıçap değerleri (Jenkins, 1979).

<i>Anyon</i>	<i>Yarıçap(nm)</i>
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	162
$\text{NO}_3^-$	179
$\text{Cl}^-$	184
$\text{SO}_4^{2-}$	258

Sert asit – sert baz ve yumuşak asit – yumuşak baz ikili bileşiklerinin oluşturduğu iyonik tuzlarının kation/anyon oranları 1 değerine yaklaştıkça artan kovalent karaktere bağlı olarak çözünürlük özelliklerinin azalması beklenmektedir. Çizelge 5.3.'de  $20^\circ\text{C}$ 'de sulu ortamda g/ml olarak verilen metal tuzlarının çözünürlük değerleri incelendiğinde, küçük de olsa sapmalar içererek (periyodik tablo istisnalarından kaynaklı) beklenen değişimleri göstermektedirler.

**Çizelge 5.3.** Metal Tuzlarının Çözünürlük Değerleri (suda) (Anonim, 2017).

<i>Metal Tuzları</i>	<i>Çözünürlük(g/100ml, 20°C)</i>
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	184
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	96
$\text{ZnCl}_2$	395
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,2
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	125
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	32
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	730
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	38

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	134
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	36,2
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52,9
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	182
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	238,5
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75,6
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	254
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23,3
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	380
$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198

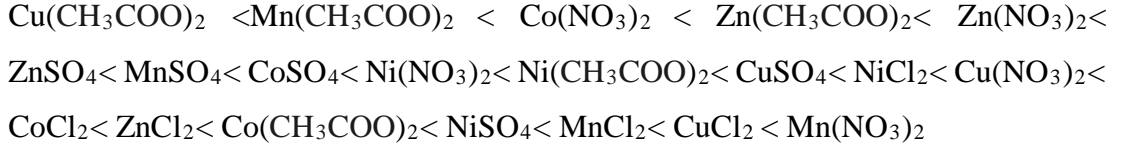
Metal tuzlarının, 2+ metal katyonu temelli kıyaslamaları aşağıda verildiği gibi olmakla beraber çözünürlüğü en yüksek olan anyon tuzları  $\text{Ni}^{2+}$  metal katyonu içeren tuzlar olup, çözünürlüğü en düşük olan anyon tuzu grubu  $\text{Cu}^{2+}$  metal katyonuna sahip tuzlardır.

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{CuCl}_2 > \text{CuSO}_4 > \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  59,30
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 > \text{CoCl}_2 > \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{CoSO}_4$  65,28
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 > \text{MnCl}_2 > \text{MnSO}_4 > \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  167,82
- $\text{ZnCl}_2 > \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 > \text{ZnSO}_4 > \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  179,50
- $\text{NiCl}_2 > \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > \text{NiSO}_4$  187,53

1- yükseltgenme basamağına sahip  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  anyonlarından farklı olarak  
 2- yükseltgenme basamağına sahip  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonu yapısında barındırdığı 2- yükün oluşturduğu elektronik gerginliği azaltmak için diğer anyonlardan daha güçlü elektron verme isteği ortaya çıkaracaktır. Bu sebeple diğer anyonların yarıçap oranlarına göre metal katyonlarıyla daha kuvvetli kovalent karakterli etkileşim gerçekleştirecek, buna bağlı olarak da oluşturduğu tuz bileşiklerinin çözünürlüğü beklenenden daha düşük olacaktır.

Metal tuzlarından elde edilen sulu çözeltilerin kuvvetli indirgeyici sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) ile metallerin  $\text{M}^{2+}$  yükseltgenme basamağından  $\text{M}^0$  yalın metal formuna

indirgenmesiyle elde edilen ve Çizelge 4.1.'de verilen metal nano tozlarının partikül büyüklüklerinin küçükten büyüğe doğru kıyaslama sıralaması aşağıdaki gibidir.

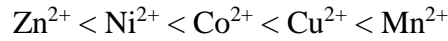


Metal nano tozlarının elde edildiği tuzların anyon yarıçap sıralaması incelendiğinde asetat anyonuna sahip tuzların en küçük partikülleri oluşturduğu tespit edilirken, klorür anyonu içeren tuzlardan indirgenen metal nano tozların yarıçap ortalamalarının en büyük oldukları tespit edilmiştir.

Metal katyon tuzlarından  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek elde edilen nano tozların anyon bazlı partikül büyüklüğü sıralamaları aşağıdaki gibidir.



Metal katyon tuzlarından  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek elde edilen nano tozların katyon bazlı partikül büyüklüğü sıralamaları aşağıdaki gibidir.



Yukarıda verilen metal katyonlarıyla anyonların yarıçap oranlarına ve buna bağlı artan veya azalan çözünürlük değerlerine bağlı olarak çözünürlüğü en düşük olan  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  anyonu içeren tuz bileşikleri indirgenme sonucu en küçük metal nano partikülleri oluşturmaktadır. Özellikle  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  tuzundan elde edilen nano partikül en küçük yarıçapa sahiptir (Çizelge 4.1.). En büyük yarıçapa sahip nano metal partiküller ise çözünürlüğü en yüksek olan  $\text{Cl}^-$  iyon tuzlarının indirgenmesi sonucu elde edilmişlerdir. Bunun sebebi klorür olarak anyonlarından oluşan tuzların ortalama çözünürlük değerlerinin çok yüksek olması ve sulu ortamda ortaya çıkan  $\text{M}^{2+}$  katyonlarının sodyum bor hidrür ile çok hızlı indirgenerek topaklanmaya yol açması olarak değerlendirilebilir.

Yapılan tez çalışma sonucunda metal katyonları ile yarıçap oranı en yakın olan asetat anyonlarının oluşturduğu metal tuzlarının çözünürlüğünün en zor olmasına bağlı olarak suda kısmi çözünme sonucu elde edilen metal katyonu miktarının kontrollü bir şekilde indirgenerek metal nano tozlarına dönüşmesine bağlanabilir. Sulu ortamda



çözünürlüğü daha yüksek (kolay çözünen) olan metal tuzlarının güçlü bir indirgeyici ajan olan  $\text{NaBH}_4$  ile çok hızlı bir şekilde indirgenerek elde edilen metal nano tozların topaklanma sonucu boyutlarının büyüdüğü düşünülmektedir.

Metal nano tozlarının elde edildiği tuzların katyon yarıçap sıralaması incelendiğinde (Çizelge 5.1.) yarıçapı diğer katyonlara göre büyük olan  $\text{Zn}^{2+}$  katyonlarından elde edilen nano tozların partikül boyutlarının ortalamasının en küçük olduğu ve yarıçapı en küçük olan  $\text{Co}^{2+}$  katyon tuzlarından elde edilen nano metal tozlarının yarıçaplarının en büyük ortalamaya sahip olması beklenirken  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  metal katyonlarından elde edilen nano partiküllerin daha düşük oldukları tespit edilmiştir. Beklenen farklı gelişen bu davranış  $\text{Co}^{2+}$  metal katyonunun yüksek spinli olarak davranış göstermesi ve yüksek spinli  $\text{Co}^{2+}$  metal katyonu ile  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Mn}^{2+}$  metal katyonların yarıçaplarının birbirlerine çok yakın olmasına bağlanabilir. Anyon/katyon yarıçap oranına göre çözünürlüğü en düşük olan  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ve  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  tuzlarından elde edilen nano tozun partikül boyutunun en düşük olduğu ve çözünürlüğü en yüksek olan  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  tuzundan elde edilen nano metal tozunun partikül boyutunun en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Diğer nano metal tozlarının partikül boyutlarının da iyonik tuzların çözünürlüğünün değişimine paralellik göstererek (istisnai durumlar içererek) değiştikleri tespit edilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Agostiano, A., Catalano, M., Curri, M., Della Monica, M., Manna, L. ve Vasanelli, L., 2000. Synthesis and structural characterisation of cds nanoparticles prepared in a four-components “water-in-oil” microemulsion. *Micron*, 31(3), 253-258.
- Aiken, J.D., Lin, Y. ve Finke, R.G., 1996. A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-c 4 h 9) 4 n+ stabilized ir (0)~ 300 nanocluster ‘soluble heterogeneous catalysts’. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 114(1), 29-51.
- Alonso, F., Riente, P., Sirvent, J.A. ve Yus, M., 2010. Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 378(1), 42-51.
- Anonim, 2017. Solubility table. [https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility\\_table](https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table)
- Bar, H., Bhui, D.K., Sahoo, G.P., Sarkar, P., Pyne, S. ve Misra, A., 2009. Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of jatropha curcas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 348(1), 212-216.
- Busca, G., *Heterogeneous catalytic materials*. 2014, Amsterdam: Elsevier.
- Calderone, V.R., Shiju, N.R., Curulla-Ferré, D., Chambrey, S., Khodakov, A., Rose, A., Thiessen, J., Jess, A. ve Rothenberg, G., 2013. De novo design of nanostructured iron–cobalt fischer–tropsch catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(16), 4397-4401.
- Chen, B., Dingerdissen, U., Krauter, J., Rotgerink, H.L., Möbus, K., Ostgard, D., Panster, P., Riermeier, T., Seebald, S. ve Tacke, T., 2005. New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals. *Applied Catalysis A: General*, 280(1), 17-46.
- Chen, Z., Meng, H., Xing, G., Chen, C., Zhao, Y., Jia, G., Wang, T., Yuan, H., Ye, C. ve Zhao, F., 2006. Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. *Toxicology letters*, 163(2), 109-120.
- Chou, K.-S. ve Ren, C.-Y., 2000. Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method. *Materials Chemistry and Physics*, 64(3), 241-246.
- Devaux, X., Laurent, C. ve Rousset, A., 1993. Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina. *Nanostructured materials*, 2(4), 339-346.
- Dickinson, M. ve Scott, T.B., 2010. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1), 171-179.
- Ding, J., Tsuzuki, T., McCormick, P. ve Street, R., 1996. Ultrafine cu particles prepared by mechanochemical process. *Journal of Alloys and Compounds*, 234(2), L1-L3.

- Douglas, F.J., MacLaren, D.A., Tuna, F., Holmes, W.M., Berry, C.C. ve Murrie, M., 2014. Formation of octapod mno nanoparticles with enhanced magnetic properties through kinetically-controlled thermal decomposition of polynuclear manganese complexes. *Nanoscale*, 6(1), 172-176.
- Ebin, B., 2015. Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu (usp-hr) Yöntemi İle Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Espitia, P.J.P., Soares, N.d.F.F., dos Reis Coimbra, J.S., de Andrade, N.J., Cruz, R.S. ve Medeiros, E.A.A., 2012. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1447-1464.
- Fedlheim, D.L. ve Foss, C.A., 2001 *Metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications.*: CRC press.
- Fernández-García, M.P., Gorria, P., Sevilla, M., Proença, M.P., Boada, R., Chaboy, J., Fuertes, A.B. ve Blanco, J.A., 2011. Enhanced protection of carbon-encapsulated magnetic nickel nanoparticles through a sucrose-based synthetic strategy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(13), 5294-5300.
- Garbarino, G., Riani, P., Lucchini, M.A., Canepa, F., Kawale, S. ve Busca, G., 2013. Cobalt-based nanoparticles as catalysts for low temperature hydrogen production by ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(1), 82-91.
- Gürmen, S., Ebin, B. ve İTÜ, M., 2008. Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. *Metalurji Dergisi*, 150, 31-38.
- Haruta, M., Corain, B., Schmid, G. ve Toshima, N., 2008. Relevance of metal nanoclusters size control in gold (0) catalytic chemistry. Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands.
- Hou, Y., Kondoh, H., Ohta, T. ve Gao, S., 2005. Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles. *Applied surface science*, 241(1), 218-222.
- Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L. ve Schatz, G.C., 2003. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677.
- Khanna, P., Gaikwad, S., Adhyapak, P., Singh, N. ve Marimuthu, R., 2007. Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*, 61(25), 4711-4714.
- Kim, A., Won, Y., Woo, K., Kim, C.-H. ve Moon, J., 2013. Highly transparent low resistance zno/ag nanowire/zno composite electrode for thin film solar cells. *ACS nano*, 7(2), 1081-1091.

- Kuroiwa, T., Noguchi, Y., Nakajima, M., Sato, S., Mukataka, S. ve Ichikawa, S., 2008. Production of chitosan oligosaccharides using chitosanase immobilized on amylose-coated magnetic nanoparticles. *Process Biochemistry*, 43(1), 62-69.
- Li, C., Yamai, I., Murase, Y. ve Kato, E., 1989. Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(8), 1479-1482.
- Li, G., Liu, H., Zhao, H., Gao, Y., Wang, J., Jiang, H. ve Boughton, R., 2011. Chemical assembly of tio 2 and tio 2@ ag nanoparticles on silk fiber to produce multifunctional fabrics. *Journal of colloid and interface science*, 358(1), 307-315.
- Liveri, V.T., *Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*. 2006: Springer Science & Business Media.
- Maitlis, P. M. ve de Klerk, A., 2003. *Greener fischer-tropsch processes for fuels and feedstocks*. John Wiley & Sons.
- Mamalis, A., 2007. Recent advances in nanotechnology. *Journal of Materials Processing Technology*, 181(1), 52-58.
- Mandal, M., Kundu, S., Ghosh, S.K., Panigrahi, S., Sau, T.K., Yusuf, S. ve Pal, T., 2005. Magnetite nanoparticles with tunable gold or silver shell. *Journal of colloid and interface science*, 286(1), 187-194.
- Masoomi, M.Y. ve Morsali, A., 2012. Applications of metal-organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 256(23), 2921-2943.
- Mott, D., Galkowski, J., Wang, L., Luo, J. ve Zhong, C.-J., 2007. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles. *Langmuir*, 23(10), 5740-5745.
- Newberry, D. ve Uldrich, J., 2010. *The next big thing is really small: How nanotechnology will change the future of your business*. Random House.
- Nozik, A.J. ve Mičić, O.I., 1998. Colloidal quantum dots of III-V semiconductors. *MRs Bulletin*, 23(02), 24-30.
- Olanow, C.W., 2004. Manganese-induced parkinsonism and parkinson's disease. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1012(1), 209-223.
- Oo, T.Z., Mathews, N., Xing, G., Wu, B., Xing, B., Wong, L.H., Sum, T.C. ve Mhaisalkar, S.G., 2012. Ultrafine gold nanowire networks as plasmonic antennae in organic photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(10), 6453-6458.
- Pan, Y., Du, X., Zhao, F. ve Xu, B., 2012. Magnetic nanoparticles for the manipulation of proteins and cells. *Chemical Society Reviews*, 41(7), 2912-2942.

- Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K. ve Dobson, J., 2003. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, 36(13), R167.
- Papazoglou, E.S. ve Parthasarathy, A., 2007. Bionanotechnology. *Synthesis Lectures on Biomedical Engineering*, 2(1), 1-139.
- Park, B.K., Kim, D., Jeong, S., Moon, J. ve Kim, J.S., 2007. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing. *Thin Solid Films*, 515(19), 7706-7711.
- Park, B.K., Jeong, S., Kim, D., Moon, J., Lim, S. ve Kim, J.S., 2007. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of colloid and interface science*, 311(2), 417-424.
- Pearson, R.G., 1963. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
- Pearson, R.G., 1968. Hard and soft acids and bases, hsab, part 1: Fundamental principles. *Journal of the American Chemical Education*, 45(9), 581.
- Petit, C., Jain, T., Billoudet, F. ve Pileni, M., 1994. Oil in water micellar solution used to synthesize cds particles: Structural study and photoelectron transfer reaction. *Langmuir*, 10(12), 4446-4450.
- Quek, X.Y., Pestman, R., van Santen, R.A. ve Hensen, E.J., 2013. Effect of organic capping agents on ruthenium-nanoparticle-catalyzed aqueous-phase fischer-tropsch synthesis. *ChemCatChem*, 5(10), 3148-3155.
- Recycling, M., Dittrich, R., Stopic, I.S. ve Friedrich, B. 2011. Mechanism of nanogold formation by ul-trasonic spray pyrolysis. in *Proceedings of EMC*.
- Sarıbuğa, S., Manyetik nanopartiküllerin analitik İncelenmesi. 2014, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Seifert, G., 1994. G. Schmid (ed.). *Clusters and colloids. From theory to applications*. Vch verlagsgesellschaft, weinheim 1994, 546 p., 232 figs., 37 tabs., hard cover, isbn 3-527-29043-5. *Crystal Research and Technology*, 29(7), 956-956.
- Shukla, R., Bansal, V., Chaudhary, M., Basu, A., Bhonde, R.R. ve Sastry, M., 2005. Biocompatibility of gold nanoparticles and their endocytotic fate inside the cellular compartment: A microscopic overview. *Langmuir*, 21(23), 10644-10654.
- Singh, N., Manshian, B., Jenkins, G.J., Griffiths, S.M., Williams, P.M., Maffei, T.G., Wright, C.J. ve Doak, S.H., 2009. Nanogenotoxicology: The DNA damaging potential of engineered nanomaterials. *Biomaterials*, 30(23), 3891-3914.
- Sisman, I., Alanyalioglu, M. ve Demir, Ü., 2007. Atom-by-atom growth of cds thin films by an electrochemical co-deposition method: Effects of ph on the growth

- mechanism and structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6), 2670-2674.
- Srikanth, H., Carpenter, E., Spinu, L., Wiggins, J., Zhou, W. ve O'Connor, C., 2001. Dynamic transverse susceptibility in au-fe-au nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 304, 901-904.
- Stephen Wood, Richard Jones ve Geldart, A., 2003. *Physics at the nanoscale, and nanotechnology production methods with special focus on biology.*
- Suslick, K. S., 1998. *Sonochemistry.* Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology.
- Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Dong, Z. ve Sun, X., 2007. Hydrothermal synthesis of ceo<sub>2</sub> nano-particles. *Journal of Materials Processing Technology*, 190(1), 217-222.
- Uygun, M., Sibel, C., Kaplan, M. ve Uygun, D.A., 2014. Katalaz immobilizasyonu için manyetik gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu. *Tralleis*, 1(3), 11-17.
- Wang, Y., Wang, Y., Cao, J., Kong, F., Xia, H., Zhang, J., Zhu, B., Wang, S. ve Wu, S., 2008. Low-temperature h<sub>2</sub>s sensors based on ag-doped α-fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub> nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131(1), 183-189.
- Wang, Y., ve Xia, Y., 2004. Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. *Nano Letters*, 4(10), 2047–2050.
- Yıldız, N., 2011. Gümüş nanopartiküllerinin liken özütü ile biyosentezi., *Bilimsel Araştırma Projesi*, Ankara Üniversitesi.
- Yu, H., Xu, Y., Shi, P., Xu, B., Wang, X., Liu, Q. ve Wang, H., 2008. Characterization and nano-mechanical properties of tribofilms using Cu nanoparticles as additives. *Surface and Coatings Technology*, 203(1), 28-34.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : İLHAN, Sebati  
Uyruđu : T.C.  
Dođum tarihi ve yeri : 16.07.1976 – Havza/Samsun  
Medeni Hali : Evli  
Telefon : 0 5054987928  
e-mail : [sebatihilhan55@gmail.com](mailto:sebatihilhan55@gmail.com)

Eđitim	Eđitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	19 Mayıs Üniversitesi Eđitim Fakóltesi Kimya Öğretmenliği Bölümü	1998
Lise	Bafra Lisesi	1994

### Yabancı Dil

İngilizce