

T.C
KILIS 7 ARALIK UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FERROSİVİ-KİL KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ, MEKANİK VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

SERKAN ERDOĞAN

DANIŞMAN: Doç. Dr. METİN AÇIKYILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2018

KİLİS

TEZ ONAYI

Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ danışmanlığında, Serkan ERDOĞAN tarafından hazırlanan “**Ferrosıvı-Kil Kompozitlerinin Üretilmesi, Mekanik ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi**” adlı tez çalışması 02.02.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Üyeler	Unvanı, Adı Soyadı (Kurumu)	İmza
Başkan	Prof. Dr. Kani ARICI (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik ABD)	
Üye	Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ (Atatürk Üniversitesi, K.K. Eğitim Fakültesi, Fizik Eğitimi ABD)	
Üye	Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ (Kilis 7 Aralık Üniversitesi, M.R. Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi ABD)	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/...../201.... tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Tez No:

Yrd. Doç. Dr. Hülya DEDE
Enstitü Müdürü

ÖZET

FERROSIVI-KİL KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİLMESİ, MEKANİK VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Serkan Erdoğan

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ

Yıl: 2018

Sayfa: 71

Manyetik nanopartiküller (MN) ve inorganik matriste manyetik nanopartiküllerle hazırlanan kompozitler hem bilimsel hem de teknolojik açıdan büyük önem taşıyan kendilerine has fiziksel özelliklerinin yanında hücresel ve moleküler düzeyde işleve sahip malzemelerdir.

Manyetik Fe_3O_4 -Kil nanokompozitlerin üretim ve karakterizasyonunun amaçlandığı bu çalışmada doğal kil örneği saflaştırıldıktan sonra katyonik yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromidin farklı konsantrasyonlarıyla modifiye edilmiş ve organo kil örnekleri üretilmiştir. Sitrik asitle muamele edilen manyetik nanopartiküller kullanılarak sulu ortamda Fe_3O_4 -Kil kompozitleri hazırlanmıştır. Fe_3O_4 /Kil oranı yanında yüzey aktif madde oranı gibi parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerden üretilen kompozitlerin karakterizasyonu için mekanik (mikro sertlik), manyetik (VSM) ve yapısal özellikleri (XRD) belirlenmiştir. Kompozitlerin sertlik değerlerinin, artan yüzey aktif madde miktarıyla 0,8 CEC'e kadar azaldığı ve sonrasında hemen hemen sabit kaldığı ve artan kil miktarıyla 0,5 g'a kadar arttığı ve sonrasında kısmen azaldığı belirlenmiştir. Kompozitlerin koerzivite değerlerinin 153-82 Oe arasında, magnetik doygunluk değerlerinin ise 0,128-0,266 Ms arasında değiştiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ferrosivı, manyetit (Fe_3O_4), kil, kompozit, manyetik özellikler

ABSTRACT

THE PRODUCTION OF FERROFLUID-CLAY COMPOSITES, INVESTIGATION of THEIR MECHANICAL and MAGNETIC PROPERTIES

Serkan Erdoğan

Kilis 7 Aralık University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Metin AÇIKYILDIZ

Year: 2018

Page: 71

Magnetic nanoparticles (MN) and their composites in inorganic matrix are materials that can operate both the cellular and molecular level as well as their unique physical properties which have great scientific and technological importance.

In this study, the production and characterization of magnetic Fe_3O_4 -clay nanocomposites were aimed. The natural clay sample was purified and then modified with different concentrations of the cationic surfactant which is the cetyl trimethyl ammonium bromide to produce the organo clay samples. Fe_3O_4 -clay composites were prepared in aqueous solution using magnetic nanoparticles treated with citric acid. The effects of Fe_3O_4 /clay ratio and surfactant ratio are investigated for the characterization of composites in terms of mechanic (Micro hardness), magnetic (VSM) and structural properties (XRD). The hardness values of the composites decreased with increasing amount of surface active agent up to 0.8 CEC and then remained almost constant, it increased with increasing clay amount up to 0.5 g and partially decreased thereafter. The coercivity values of composites varied between 153-82 Oe and the magnetic saturation values varied between 0,128-0,266 Ms.

Keywords: Ferrofluid, magnetite (Fe_3O_4), clay, composite, magnetic properties

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının planlanmasında, araŐtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve katkılarıyla çalıŐmamı bilimsel temeller ışığında Őekillendiren danıŐmanım Sayın Doç. Dr. Metin AÇIKYILDIZ' a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Deney ve yazım aŐamasında engin bilgileri ile yön gösteren Prof. Dr. Kani ARICI, Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ ve ArŐ. Gör. Sinan DİKEN' e teŐekkürü borç bilirim.

Desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme ve eŐime de ayrıca teşekkür ederim.

Serkan ERDOğAN

Kilis, Şubat 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Kil ve Kil Mineralojisi	1
1.2. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları	5
1.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması.....	5
1.3.1. Kaolinit.....	6
1.3.2. Smektitler (Montmorillonit).....	7
1.3.3. İllit Grubu.....	8
1.3.4. Klorit Grubu	9
1.4. Kil Minerallerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Metotlar	10
1.4.1. X-ışınları kırınım (XRD) tekniği	10
1.4.2. Differansiyel termal analiz (DTA)	10
1.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Tekniği	10
1.5. Killerin Elektrokimyasal Özellikleri	10
1.6. Nanoteknoloji.....	14
1.7. Nanoteknolojinin uygulama alanları	15
1.8. Nanopartiküller	15
1.8.1. Nanopartiküllerin Uygulama Alanları.....	20
1.8.2. Ferrosıvı Nanopartiküller	28
1.8.3. Manyetik Malzemeler ve Manyetik Özellikler	30
1.8.4. Manyetik Nanopartiküller	37
2. MATERYAL ve YÖNTEM	42
2.1. Kilin Saflaştırılması	42
2.2. Kullanılan Kilin Özellikleri	42
2.3. Organokil Üretimi	45
2.4. Ferrosıvı-Kil Kompozitlerinin Üretimi.....	45

2.5. Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi	46
2.5.1. Sertlik Ölçümleri: Uygulanan yük miktarının etkisi	47
2.5.2. Sertlik Ölçümleri: Yükün uygulanma süresinin etkisi	49
3. BULGULAR	50
3.1. Yüzey Aktif Madde Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi	50
3.2. Kil Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi	55
4. SONUÇ ve ÖNERİLER	62
5. KAYNAKLAR	64



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

μm	: Mikrometre
g	: Gram
mL	: Mililitre
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
meg	: Mili eşdeğer gram
nm	: Nanometre
Å	: Angström
ψ	: Yüzey potansiyeli
pH_{iep}	: İzoelektrik nokta
H	: Manyetik alan
E	: Elektriksel alan
q	: Elektriksel yükü
v	: Hız
F	: Lorentz kuvveti
B	: Manyetik alan vektörü
μ_0	: Boşluğun manyetik geçirgenliği
I	: Akım şiddetini
A	: Alan
μ	: Manyetik momenti
M	: Manyetizasyon
Oe	: Oersted
L	: Litre
μg	: Mikrogram
mmol	: Milimol
d	: Por çapı
Hc	: Koersivite (emu)
N	: Newton
mN	: Milinewton
R^2	: Regresyon katsayısı
s	: Saniye

2. Kısaltmalar

PI	: Plastisite İndeksi
XRD	: X-Işını Kırınımı
VSM	: Titreşen Örnek Magnetometresi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
0D	: Yarı-Sıfır Boyutlu
1D	: Yarı-Tek Boyutlu
2D	: İki Boyutlu
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
PEO	: Polietilen Oksit
PLA	: Polilaktik Asit
RET	: Rezonans Enerji Transferi
NASA	: Amerika Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
emu	: Elektromagnetic unit
MNP	: Manyetik nanopartikül
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
rpm	: Dakikadaki devir hızı
MMT	: Montmorillonit
CEC	: Katyon Değişim Kapasitesi
CTAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromid
XPS	: X-Işını Fotoelektronik Spektroskopisi
HV	: Vickers sertliği

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Silisyum tetrahedral ve Alüminyum oktahedral yapılar	4
Şekil 1.2. Kaolinit yapısı.....	6
Şekil 1.3. Smektit grubu killerin yapısı	8
Şekil 1.4. İllit grubu killerin yapısı	9
Şekil 1.5. Klorit Grubu Killerin Yapısı.....	9
Şekil 1.6. Elektriksel çift tabaka	11
Şekil 1.7. Nanoneteknoloji uygulama alanları.....	15
Şekil 1.8. Farklı boyut ve şekillerde sentezlenen altın nanopartiküller içeren çözeltiler.....	17
Şekil 1.9. Metal içeren nanopartiküllerin şekil açısından sınıflandırılması.....	19
Şekil 1.10. Nanopartiküllerin sınıflandırılması.....	20
Şekil 1.11. Elektrik akım çemberiyle oluşan manyetik indüksiyon.....	32
Şekil 1.12. Paramanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları	33
Şekil 1.13. Diamanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları.....	34
Şekil 1.14. Ferromanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları.....	35
Şekil 1.15. Ferromanyetik bir malzeme için histerisiz eğrisi.....	36
Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni	43
Şekil 2.2. Kil örneğinin termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analiz sonuçları	44
Şekil 2.3. Kompozitlerin sertlik ölçümlerinin yapıldığı mikrosertlik cihazı	47
Şekil 2.4. Uygulanan yük miktarı ile kompozit örneğinin sertlik değerinin değişimi	47
Şekil 2.5. Yükün uygulanma süresi ile kompozit örneğinin sertlik değerinin değişimi .	49
Şekil 3.1. Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin sertliğine etkisi	50
Şekil 3.2. 0,4 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı	51
Şekil 3.3. 0,4 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	52

Şekil 3.4. 0,6 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı	52
Şekil 3.5. 0,6 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	53
Şekil 3.6. 0,8 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı	53
Şekil 3.7. 0,8 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	54
Şekil 3.8. 1,0 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı	54
Şekil 3.9. 1,0 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	55
Şekil 3.10. Kil miktarının kompozitlerin sertliğine etkisi	56
Şekil 3.11. 0,3 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı.....	56
Şekil 3.12. 0,3 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	57
Şekil 3.13. 0,4 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı.....	57
Şekil 3.14. 0,4 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	58
Şekil 3.15. 0,5 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı.....	58
Şekil 3.16. 0,5 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	59
Şekil 3.17. 0,6 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı.....	59
Şekil 3.18. 0,6 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	60
Şekil 3.19. 0,7 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı.....	60
Şekil 3.20. 0,7 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan kilin kimyasal bileşimi.....	42
Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan kil ve bu kil ile hazırlanan organokil örneklerinin yüzey alanı	45
Çizelge 3.1. Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi	55
Çizelge 3.2. Kil miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi	61



1. GİRİŞ

1.1. Kil ve Kil Mineralojisi

Kil ve kil mineralleri için henüz üzerinde uzlaşmaya varılmış evrensel bir terminoloji bulunmamakla birlikte kil için ilk formal tanım jeolojinin kurucusu Georgius Agricola (1494-1555) tarafından yapılmıştır. Daha sonraki çalışma yaklaşık beşyüz yıl sonra Joint Nomenclature Committees (JNC) tarafından yapılmıştır. JNC' ye göre killer, ince taneli minerallerden doğal olarak oluşan, yeterli su varlığında genellikle plastik özellik gösterebilen, kurutulduğunda ya da yakıldığında sertleşebilen materyallerdir (Bergaya ve Lagaly, 2006).

Killeri tanımlamak için ana parametre parçacık boyutudur jeoloji, sedimentoloji ve jeomühendislikte 4 µm'den küçük, kolloit biliminde ise 1 µm'den küçük parçacıklar olarak belirlenmiştir (Bergaya ve Lagaly, 2006).

Killerde plastik özelliğini, içerdiği kimyasal yapı ve parçacık boyutu gibi faktörler belirler. Plastik özellik, kalıplanabilme ve üzerinden basınç kaldırıldığında şeklini koruyabilme özelliğidir. Kilin plastik özelliği, plastisite indeksine (PI) bakılarak karar verilir. $PI \geq \% 25$ ise kil ısıtıldığında genişler ve şişer.

Kil ve kil minerali farklı ifadelerdir. Kilin boyutu 4 µm' den büyük olamazken, kil minerali her boyutta olabilir. Yine kil doğaldır, ancak kil mineralleri doğal ve sentetik olabilirler (Bergaya ve Lagaly, 2006).

Jeolojinin ince taneli kısmını oluşturan kil mineralleri, sadece mikroskopik inceleme araçlarının varlığından dolayı 19. yüzyılda çözünürlük sınırının ötesinde çap olarak 2µm'den daha küçük tanecikler olarak tanımlanmıştır.

Tanecik büyüklüğüne göre kil olarak adlandırılan mineral türleri veya grupları genellikle benzer mineral yapısına sahiptir. Doğal kil örnekleri genellikle bir fillosilikat veya tabaka yapısına sahiptir. Bu yapı, parçacık boyutları oranının bir kâğıt tabakasında olduğu gibi bir boyutun diğer boyutlardan daha ince veya kısa olduğu durumu ifade eder. Bununla birlikte kil fraksiyonunda farklı tanecik şekillerine sahip zeolit, kuvars ve oksit mineralleri ile jeolojik ortamda bulunan diğer tüm minerallerden az miktarda

bulunur. Ancak kil minerallerinden söz edildiğinde çoğu zaman tabakalı silikatlar kastedilir.

İstatistikî olarak jeologlar isimlendirilmelerinde haklıdırlar, kil mineralleri ortak bir yapıya sahiptirler, fakat neredeyse her zaman yüze yakın koşullarda kimyasal değişimler veya termal varyasyonların sonucudur. Kil minerallerinin meydana geldiği maksimum sıcaklık aralığı 4-250 °C olarak verilebilir. Silikat minerallerinin metamorfik kökenli olduğu düşünülmemekte ve daha yüksek sıcaklıklarda kil mineralleri için belirlenen boyut sınırından daha büyük tanecik boyutuna sahip olma eğilimleri bulunmaktadır. Bu nedenle farklı sıcaklıklarda oluşan mineraller aynı bileşime sahip değildir.

Kil minerallerinin bazı temel özellikleri, killere üzerine yapılan araştırmalara öncülük etmektedir. Bu özelliklerden belki de en önemlisi, bazı killerin su moleküllerini veya diğer polar iyonları absorplayarak hacim değiştirebilmesi yani şişme özelliğidir. Bu nedenle killere şişen ve şişmeyen mineraller olarak iki gruba ayrılabilir. Şişen killere smektit grubu killerdir. Diğer tabakalı olmayan silikat malzemelerin küçük partikülleri, killerin bazı özelliklerine sahip olabilir, jel oluşturabilir veya tiksotropik özellik gösterebilir ancak şişme özelliği kil minerallerine özgü bir davranıştır.

Kalan kil minerallerini sınıflandırmak için kullanılan bir diğer önemli özellik ise killerin temel bileşimi ve yapısal özellikleridir. İki kil mineral grubu, metamorfik minerallere benzerdir ve onlar genellikle yüksek sıcaklık fazlarıyla karşılaştırılır. Bir tür, illitin egemen olduğu potas ve mika benzeri minerallerdir. Diğer tür ise yüksek sıcaklıktaki klorit fazlarıyla bileşimsel ve yapısal olarak bitişik halde bulunan kloritlerdir.

Kalan kil türleri ise metamorfik mineral gruplarında eşdeğeri bulunmayan kaolinit ailesi ve düşük sıcaklıklı ortamlarda benzersiz olarak bulunan iğne şeklindeki sepiyolit-palygorskit grubudur. Smektit, illit, klorit, kaolinit ve sepiyolit-palygorskit grupları doğada bulunan kil minerallerinin en büyük kısmını oluşturmaktadır.

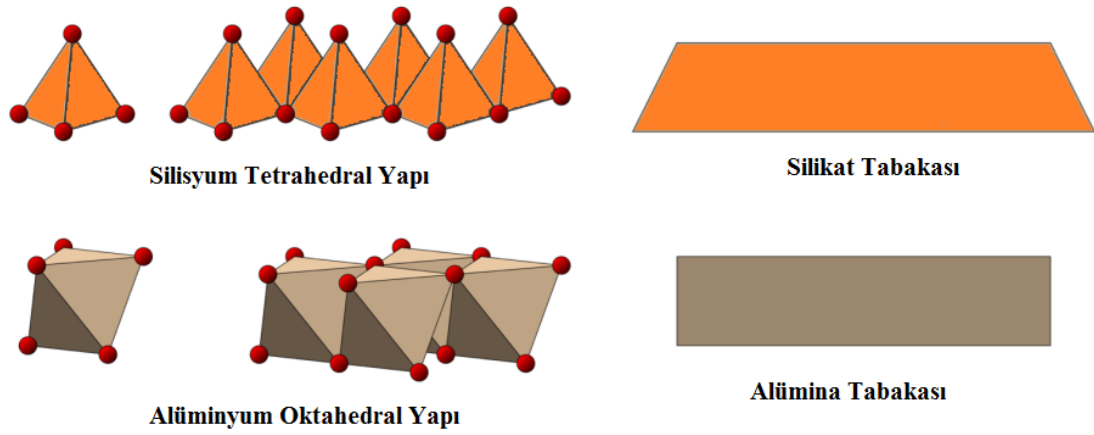
Kil mineralojisinin anahtarı, 2 µm'den daha az olan mineral taneciklerinin küçük çapları ve tabaka benzeri kristalografik yapılarıdır. Bu iki faktör nedeniyle kil mineral kristal

tanecikleri içindeki malzemenin kütlesine oranla killer çok yüksek yüzey alanına sahip olur. Bu geniş yüzey alanı, ince taneli malzemelerin hepsinde ortak olan su adsorpsiyon özelliğini sağlar. Mineral yapısındaki yüzey artık yükleri nedeniyle killerin su moleküllerine uyguladığı çekim kuvveti sonucu tabakalar halinde yaklaşık dört katı kadar su adsorplanır. Bu tabakalar gevşek bir şekilde yapılandırılmıştır ancak yüzeyi kolayca bırakmazlar. Çekim kuvvetine bağlı olarak kil yüzeyinde adsorplanmış su tabakalarını desorbe etmek için gerekli olan litostatik basınç, tabaka sayısı arttıkça azalır.

Killerin su moleküllerine karşı uyguladığı cazibe nedeniyle kil minerallerinin çevresinde bir su rezervuarı oluşur. Adsorbe edilmiş su tabakaları, killerin sulu ortamda dispers halde kalma eğiliminin artmasına yol açar ve dolayısıyla killer süspansiyon halinde kolaylıkla nakledilebilirler.

Killerin suyla etkileşimi sonucu adsorpsiyon (yüzeye çekme) veya absorpsiyon (yapıya dâhil olma) gerçekleşir. Absorpsiyon, su moleküllerinin kristal taneciklerine dâhil edilmesi adsorpsiyon ise, su moleküllerinin taneciklerin yüzeyine eklenmesi olarak düşünülebilir. Sepiyolit-palygorskitler iskelet yapısında bulunan kanallarında zeolitik su olarak isimlendirilen ve ısıtma sonucu kolayca uzaklaştırılabilen su içerirler. Smektitlerde ise su, iskelet yapısını oluşturan tabakalar arasında bulunur. Tabakalar arasında tutunan su molekülleri bu tür killerin hacmini büyük ölçüde değiştirir. Bu şişme özelliği killer için doğal ortamlarında yağmur sonrası oldukça dikkat çekici sonuçlar ortaya koyar. Tozlu ve ince taneli yapışkan bir şişkin kütleyle dönüşen toprak bu olay sonrası ayakkabı ve araç lastiklerine yapışarak seyahatleri zorlaştırabilir. Böylece killeri suyla etkileşimlerine bağlı olarak su absorplayarak hacimce genleşebilen killer (smektitler), su absorplayan ancak genleşmeyen killer (sepiyolit ve palygorskitler), bu özellikleri göstermeyen killer (illit, klorit ve kaolinit gibi) olarak sınıflandırılabilir (Velde, 1992).

Kil minerallerinin iki temel yapıtaşı vardır (Şekil 1.1). Bunlar: Silisyum-Oksijen Tetrahedral ($\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$) ve Alüminyum Oktahedral (Gibsit Tabakası) $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ dir.



Şekil 1.1. Silisyum tetrahedral ve Alüminyum oktahedral yapılar

Kil minerallerindeki yükün, izomorfik yer değiştirme ve pH olmak üzere iki temel kaynağı vardır. Kil minerallerinin formülasyonu daha çok silisyum, alüminyum veya magnezyuma göre olduğu için genel olarak silikatlar diye adlandırılırlar. Bu mineraller silisyum, alüminyum veya magnezyum hidroksit ya da oksitleri olarak düşünülebilir. Kil mineralleri değişebilen katyonları olan iki boyutlu polianyonlardır. Yine oktahedron monomerlerin sıralanması ile oluşan oktahedral katmanlardan oluşan inorganik polimerler olarak da düşünülebilir (Bergaya and Lagaly, 2006). Kil mineralleri tabakalı silikatlar, metal oksitler, hidroksitler ve oksitler, amorf yapılar, alofenler ve kristal zincirli silikatları içerir.

Kil, farklı anlamlara sahip bir terimdir. Bir kayaç terimi olarak kullanıldığı gibi, bir tanecik boyutu terimi olarak da kullanılır. Tanecik boyutu terimi olarak kilin ifade ettiği büyüklüğün üst limiti, her disiplin için aynı değildir. Jeologlar, kil materyali içerisine giren zerrelerin irilik üst limitini 4 mikron olarak kabul ederken, diğerleri 2 mikron olarak kabul eder (Şimşek, 1998).

Kil mineralleri, kayaçları oluşturan birincil minerallerin ayrışmasıyla oluştuğu için, ikincil silikatlar olarak adlandırılmışlardır. Killer, yıpranan ana kayaçtan kopup taşınan parçaların bir başka ortamda çökmesi ile ya da ana kayacın ayrışma ürününün yanında kalması sonucu oluşur. Kil minerallerinin oluşumunda ana kayacın türü, bulunduğu ortamın iyon içeriği, sıcaklık ve pH gibi faktörler etkilidir.

Kil, hidrata alüminyum ve magnezyum silikatlardan oluşan doğal bir mineraldir. Kil, uygun miktarda su ile karıştırıldığında plastisite (işlenebilme ve şekillenme) özelliği kazanır. Su ile yoğrulup şekillendikten sonra kurumaya bırakıldığında ise rötre yapar (hacmi küçülür). Belli bir süre sonra kil hamuru katılaşır; su kaybı ve hacim küçülmesi mutlak kuruma haline kadar devam eder. Kurutulmuş kil hamuru gittikçe yükselen ısıda pişirildiği takdirde, hacim azalması devam eder. Kil, düşük sıcaklıklarda bir etüve koyulduğunda; önce serbest haldeki suyunu, daha sonra da emdiği suyun önemli bir kısmını kaybederek gittikçe artan bir rötre yapmaya başlar. Kilin kuruma ve pişme sırasında yapmış olduğu rötre, toplam rötredir (Aksakal, 2008).

1.2. Kil Minerallerinin Kullanım Alanları

Kil mineralleri pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe de hayatımızda yeni uygulama alanları bulmaktadır. Kil minerallerinin adsorpsiyon amaçlı olarak renk giderici madde, sigara filtrelerinde, deterjan ve temizlik maddelerinde, ilaç sanayisinde, tarım ve böcek ilaçları taşıyıcısı, hayvan altlığında kullanılırken; reolojide, sondaj çamuru olarak, seramik üretiminde, boyalarda, asfalt kaplamalarda gres kalınlaştırıcı, kozmetiklerde, kauçuk sanayisinde; katalizör amaçlı olarak ise taşıyıcı ve biyoreaktör sistemlerinde kullanılmaktadır (Demirbaş, 2006).

1.3. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri çoğu zaman tek mineralli yataklar oluşturmazlar. Kil mineralleri üstündeki yükün temel kaynağı silikat tabakalarının yüzeyinde bulunan kalıcı yüklerin izomorfik olarak yer değiştirmesidir. Diğeri ise yüzeydeki hidroksil grupların iyonlaşmasıyla tarif edilen pH' ya bağlı yük değişimidir. İzomorfik yer değiştirmeye olan kalıcı yüklerin artmasının tersine, pH'ya bağlı yükler çeşitlidir ve pH'nın artmasıyla artar.

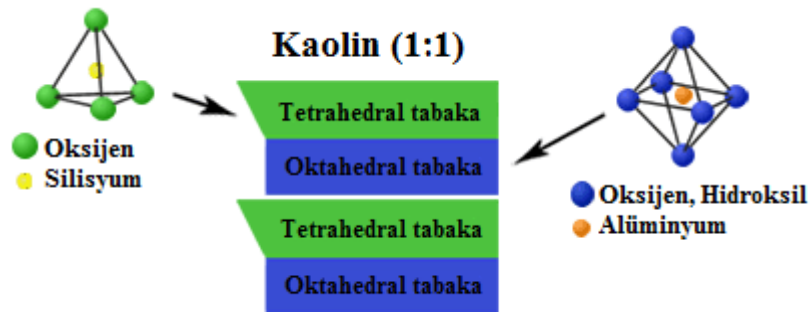
Bir kil örneğinde çoğunlukla birkaç çeşit kil türü vardır. Oktahedral katman tetrahedral katmana bağlandığı zaman 1:1 kil minerali, bir oktahedral tabaka iki tetrahedral tabakanın arasında sandviç şeklinde ise 2:1 kil minerali oluşur. 2:1 killer izomorfik yer değiştirmenin olduğu tabaka temeli üzerinde genişleyen (Smektitler) ve genişlemeyen

(illit ve mikalar) olmak üzere ayrılır. Mineral türlerine göre ise 4 ana grupta incelenebilir (van Olphen, 1977). Bunlar:

- Kaolinit Grubu
- Smektit Grubu
- İllite Grubu
- Klorit Grubu

1.3.1. Kaolinit

Kaolin grubu mineraller, sulu alüminyum silikatlardır. Genellikle $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklinde ifade edilebilir (Şekil 1.2). Kaolinit, kaolin mineralleri arasında en yaygın bulunanıdır. Bir oktahedral tabakaya bağlı bir tetrahedral tabakadan oluşur. Bu nedenle 1:1 tipi tabakalı silikatlar olarak sınıflandırılır ve bu mineralin yüzeyinde farklı iyonlar bulunur. Bir tarafta tetrahedral oksijenleri, diğer tarafta ise oktahedral bağlı OH^- iyonları vardır. 1:1 düzlemi paketlenmiş halde bulunduğu, bir düzlemdeki OH^- iyonları komşu tabakanın O^{2-} iyonları ile temas halinde ve yan yana dizilmiştir. Bu düzenlemeden dolayı; OH^- tabakasındaki hidrojen iyonlarının pozitif yükü, komşu düzlemdeki negatif oksijenlerin üzerinde kuvvetli bir çekim uygular. Bu şekilde kaolinit, tabakalar bağlı bir şekilde arada bulunur. Kaolinit şişmeyen bir mineraldir. Bu nedenle ara tabakada su absorplamaz. Kaolinit diğer kil minerallerine göre daha küçük bazal boşluğa sahiptir.



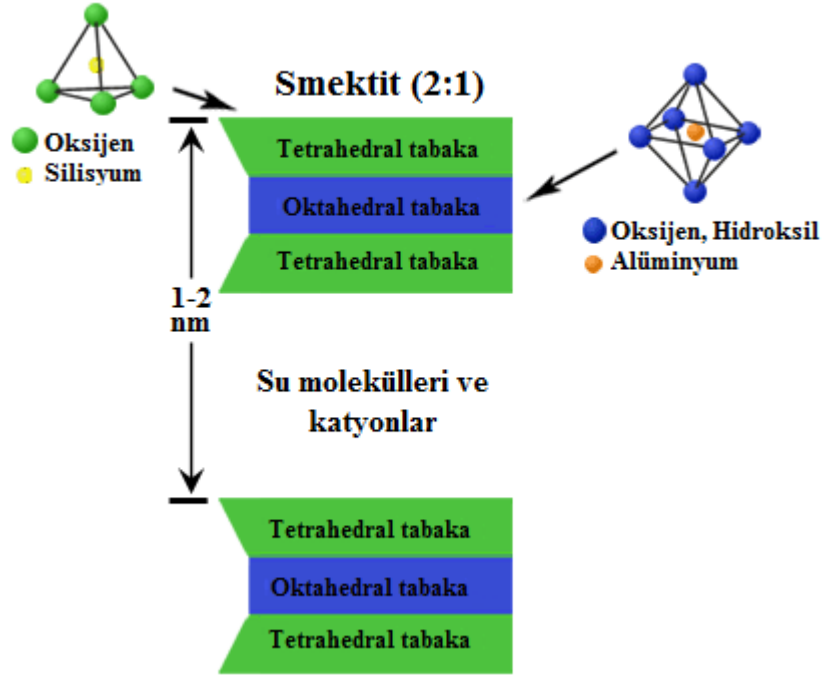
Şekil 1.2. Kaolinit yapısı

1.3.2. Smektitler (Montmorillonit)

Bu grup; propillit, talk, vermikülit, sakonit, saponit, nontronit ve montmorilloniti kapsayan birçok mineralden oluşur. Kimyasal içerikleri farklıdır. Genel formülleri; x farklı miktardaki su içeriğini göstererek $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2 (Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 -xH_2O$ şeklindedir (Şekil 1.3). Bu kil silikatları, çözünür silika ve magnezyumca zengin çözeltilerin kristalleşmesi sonucu oluşur. MMT, tetrahedral ve oktahedral tabakaların 2:1 diziliminde olan bir alüminyum silikat türüdür. Tetrahedralların tümü Si^{4+} iyonu içerir. Ortadaki düzlemde alüminyum atomu vardır. Ancak oktahedralların sekizde biri Al^{3+} iyonu yerine Mg^{2+} iyonu içermektedir. Yapısal tabakalar arasında diğer katyonlar veya bileşiklerle kolaylıkla yer değiştirebilen katyonlar vardır. Suda iyi dispers olması düşünüldüğünde MMT uygun antimikrobiyal taşıyıcı olarak dikkate alınabilir. Yer değiştirme sonucu oluşan negatif yük, düzlem yüzeyine adsorblanan hidrata katyonlarla dengelenmektedir. Katyonlarla düzlemler arasındaki bağlanma çok kuvvetli değildir ve mevcut suyun miktarına bağlıdır. Kuru montmorillonitlerde bağlanma daha kuvvetlidir. Montmorillonitler su ile temas ettiğinde, su tabakalar arası boşluğa girer ve kil şişer. Montmorillonitlerin karakteristik özelliklerinden biri de; su ve iyon adsorpsiyonu için büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Smektitler her birim hücrede toplam olarak 0,4 ve 1,2 arasında negatif yüke sahiptir. Yaygın olarak Si^{4+} , Al^{3+} ve Fe^{3+} tetrahedral bölgede, Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ve Li^+ oktahedral bölgede bulunurlar (van Olphen, 1977). Smektit grubunda tabaka kalınlıkları 0,98–1,8 nm arasında değişmektedir. Bu nedenle montmorillonitler, çok yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Montmorillonit minerali, kimyasal olarak $(Na,Ca)(Al,Mg)_6(Si_4O_{10})_3(OH)_6-nH_2O$ şeklinde gösterilmektedir. Mikroskopik boyutta ya da çok küçük kristal tipindedir. Su içeriği değişkendir ve kristalleri suyu emdiği zaman, kabarma oluşarak hacimde değişme olur.

Bentonit terimi Amerika'da 19. yüzyılda Wyoming eyaletinde Ford Benton'da işletilmeye başlanan killere verilen bir ad olarak kullanılmıştır. Bentonit esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terim olup en az % 85 montmorillonit içeren yumuşak koloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikattır. Bentonit, ticari anlamda suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktifleştirilebilen, sondaj

çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir (İpekoğlu ve ark., 1997).

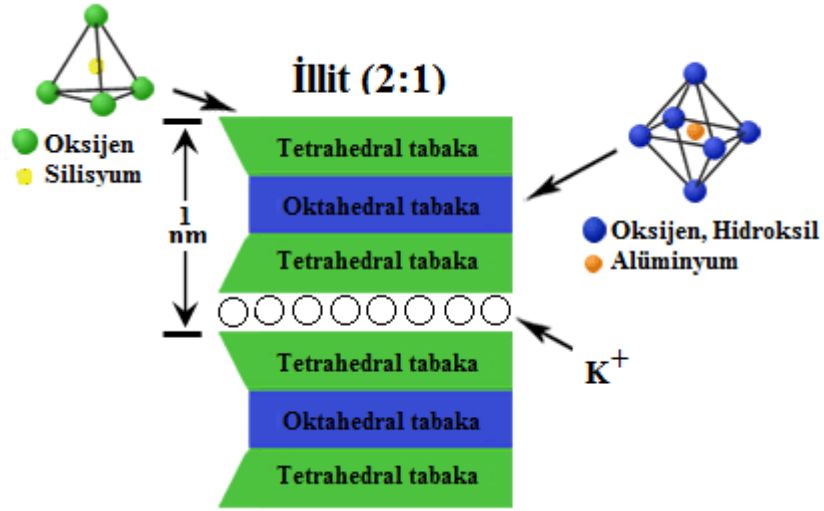


Şekil 1.3. Smektit Grubu Killerin Yapısı

Smektitler, döküm kumu, kâğıt sanayi, sondaj işlemleri, lastik sanayi, gıda sanayinde şarap, meyve suyu ve bira gibi ürünlerin berraklaştırılması işleminde, yağ sektöründe ağartma işleminde, gübre sanayi, boya sanayi, ilaç sanayi ve seramik sanayi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.3.3. İllit Grubu

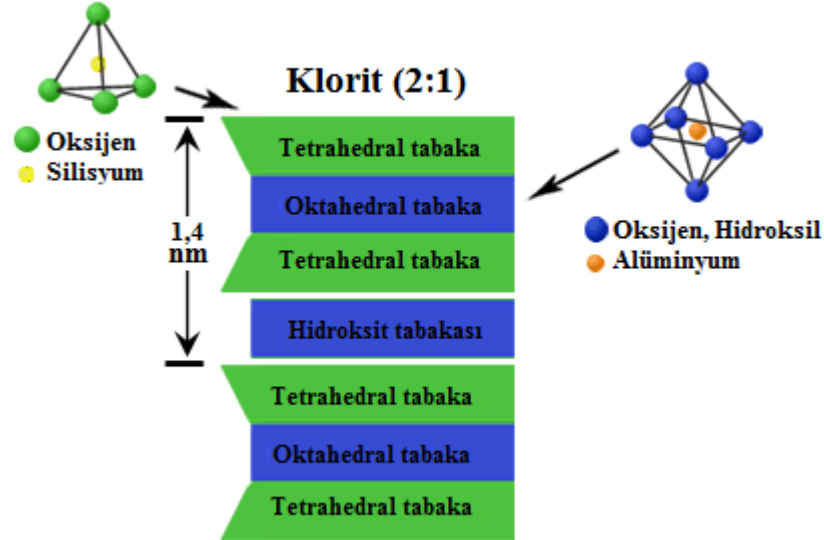
Tetrahedral yapıların % 25'i içinde Al^{3+} ile Si^{4+} ün yer değiştirmesi ve her yer değiştirmede 1 negatif yük bölgesinin ayrılmasıyla oluşur. Tabakalar arasında köprü yapan K^+ iyonları tabakaları sıkı bir şekilde birlikte tutar (Şekil 1.4). Potasyum iyonlarının nispeten daha büyük olması nedeniyle, 2:1 tabakasındaki bazal boşluk talk ve pirofillit veya paragonit ve klintonitteki (mika türleri) 9,6 Å'luk büyüklükten 10 Å'a kadar artar. İllit grubunda gözlenen bu özellik kil minerallerinin bileşiminin belirlenmesinde tanımlama aracı olarak kullanılmaktadır. Genişleme gözlenmez ve kation değişim kapasitesi yaklaşık 30 meq/100 g'dır (Meunier ve Velde, 2004).



Şekil 1.4. İllit Grubu Killerin Yapısı

1.3.4.Klorit Grubu

Kloritler talk mineralinde olduğu gibi 2: 1 yapısını takip eden bir hidroksit tabakası ile oluşmuştur. Bu yapıda mevcut olan ikinci bir element, dıştaki anyonların hiçbirinin komşu tetrahedral tabakaya bağlanmadığı oktahedral olarak koordine edilmiş bir iyon katmanı şeklindedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Klorit Grubu Killerin Yapısı

Bu oktahedral tabaka katyonlar ve anyonik OH birimlerinden oluşmaktadır. 2:1 tabakaları arasındaki oktahedral tabaka, yığın kompozisyonu magnezyum hidroksit

$Mg_3(OH)_6$ mineralininkine benzediği için brusit tabakası olarak adlandırılır. 2:1+1 yapısı olarak da bilinen bu yapıda ortalama kalınlık 14 Å civarındadır.

1.4. Kil Minerallerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Metotlar

1.4.1. X-ışınları kırınım (XRD) tekniği

Bu teknik, kristal yapılar içerisinde dizilmiş olan atomların oluşturduğu yüzeylerin X ışınlarını kırınım açılarını ve kırılan ışınların şiddetinin tespit edilmesi esasına dayanır ve doğrudan kristal yapılarla ilgili olduğu için minerallere özgü kırılma açıları dikkate alınarak kil minerallerinin teşhisinde de rahatlıkla kullanılabilir. Bununla birlikte çok sayıda bileşenin bulunduğu zayıf kristalin yapıya sahip küçük kristaller için kesin sonuçlar elde etmek zordur (Brindley, 1952).

1.4.2 Differansiyel termal analiz (DTA)

Termal metotlar, X-ışınları yansıma tekniği kadar hassas olmadıkları halde, genelde sekonder karakterde olan kil minerallerinin enerji absorpsiyonu ile serbest hale geçen farklı miktarlarda hidroksil grupları ihtiva etmeleri ve düşük sıcaklıkta ağırlık kaybetmelerinden dolayı kil mineralojisinde kullanılır. Bu metot, kavrulmuş bir dolgu maddesi ile aynı şartlarda bir hücrede, sabit bir hızla, belli bir sıcaklık derecesine kadar (1000 °C) ısıtılan örneğin, bu ısınma süresince, ağırlık ve ısı bakımından gösterdiği farkları tespit etme esasına dayanır (Aksakal, 2008).

1.4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Tekniği

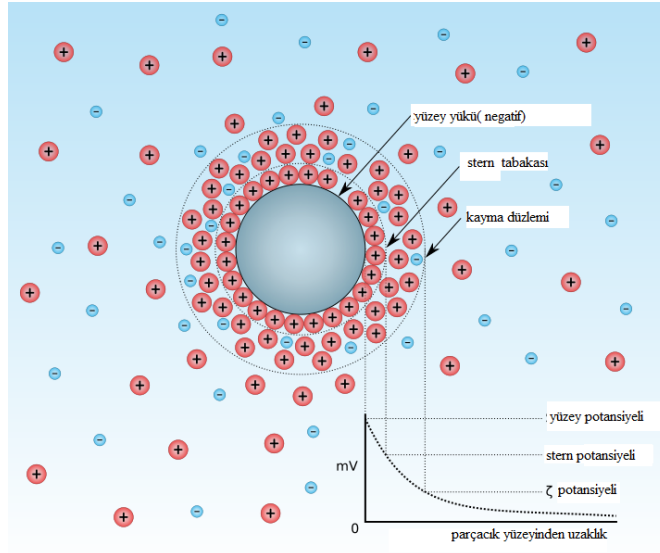
TGA tekniğine göre madde platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırına sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programında ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir (Sarıcı, 2008).

1.5. Killerin Elektrokimyasal Özellikleri

Birbiriyle temas halindeki iki faz arasındaki düzleme yüzey veya arayüzey adı verilir. Fazlardan birisinin hava olması durumunda yüzey terimi aksi halde arayüzey terimi

kullanılır. Elektrokimyasal sistemlerde ise arayüzey genellikle elektron içeren bir faz ile iyonları içeren diğer fazı ayırır. Kil mineralleri de diğer pek çok inorganik ve organik elektrolitlerde olduğu gibi sulu ortamda bir elektrokimyasal sistem meydana getirirler. Bir kilin sulu ortamdaki davranışlarını açıklayabilmek için katı-sıvı ara yüzeyinin elektrokimyasal özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir.

Polar bir ortamla temas halindeki pek çok maddenin yüzeyi iyonlaşma, iyon adsorpsiyonu ve iyon çözünmesi mekanizmalarıyla elektriksel yüklenir. Bu yüzey yükü polar ortamdaki komşu iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüklü iyonlar (counter-ions) yüzeye doğru yönelirken daha az önemli olmakla birlikte benzer yüklü iyonlar (co-ions) yüzeyden itilirler. Bu durum, termal hareketin karıştırma eğilimi ile birlikte elektriksel çift tabakanın oluşumuna yol açar (Şekil 1.6). Elektriksel çift tabaka polar ortamda yüklü yüzeyle difüze bir şekilde dağılmış benzer yüklü iyonlar üzerinde nötralize olmuş bir karşı iyon fazından ibarettir (Demirbaş, 2006). Pozitif yüklü iyonlar daha küçük ve hareketli olduklarından kristal örgüsünde daha az bir kuvvetle tutulurlar. Bu nedenle su gibi polar çözücülerle temas halindeki inorganik yüzeyler genellikle negatif yüklüdür. Oldukça yüksek enerjiye sahip hareketli iyonların boşluğa kaçabilme ihtimalleri nedeniyle metaller ise pozitif yüklenirler.



Şekil 1.6. Elektriksel çift tabaka

Elektriksel çift tabakanın açıklanmasına yönelik olarak geliştirilen Helmholtz modelinde karşı iyonların tümünün yaklaşık bir molekül yarıçaplı bir mesafede yüklü

yüzeye paralel olarak düşünülmüştür. Bu modele göre elektriksel potansiyelin yüklü yüzeyden çok kısa mesafede hızlı bir şekilde sifıra düşmesi beklenir. Bu model termal hareketliliğin karşı iyonların bir kısmının çözelti içerisine difüzyonuna yol açmasını dikkate almadığı için önemli bir kabul görmemiştir. Gouy-Chapman modeli ise karşı iyonların difüzyonunu açıklamasının yanında düşük yük yoğunluklu düzlemsel yüklü yüzeyler ve yüzeye çok yakın olmayan mesafeler için uygun sonuçlar vermektedir. Gouy-Chapman modelindeki sınırlılıkları bertaraf etmek için ortaya atılan Stern modelinde ise çift tabakanın çözelti tarafı iki kısma ayrılmıştır. Karşı iyonların kuvvetlice tutunduğu Langmuir tipi adsorpsiyona karşılık gelen tabaka Stern düzleminde sonra çözelti fazındaki karşı iyonlar, potansiyelin daha yavaş düşmesine yol açar. Stern tabakasındaki karşı iyonlar yüklü yüzeyden doğan potansiyelin işaretini bile değiştirebilir (Shaw, 1992).

Elektrokinetik potansiyel veya zeta potansiyel yüklü taneceğin, elektrokinetik olaylardan (elektroosmoz, elektroforez, akma potansiyeli veya sedimentasyon potansiyeli) hesaplanmış sıkça karşılaşılan ve pratik önemi büyük olan potansiyelidir. Zeta potansiyeli tanecik ve çözelti hareket ettikçe tanecik ve onu çevreleyen çözelti arasındaki kayma (shear) düzlemindeki yüklü yüzeyin potansiyelidir. Ölçüm yeri Stern tabakasının çözelti tarafındaki kayma düzlemdir. Kayma düzlemi sabit iyon tabakasının sınırındadır ve bu sınırdaki potansiyel deneysel olarak belirlenebilir. Yüklü tanecikle hareket eden bağlı su veya çözelti, hareket ettiği zaman taneciğe tutunmuş olarak hareket eden suyun varlığı sözkonusudur. Bunun sonucu olarak zeta potansiyeli büyüklükçe Stern potansiyelinden daha küçüktür. Zeta potansiyelinin yeri ve ne kadar küçük olduğu tam olarak bilinmemektedir.

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni tanecik etrafındaki difüze çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, koloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Potansiyel dağılımı tanecikler arasındaki etkileşim enerjisini tayin eder ve birçok durumda taneciklerin kararlılığından ve koloidal sistemlerin akış özelliklerinden sorumludur.

Çalışma konusu olan kil minerallerindeki yükün kaynağı ise, kristal örgüdeki kusurlar (izomorfik yerdeğiştirme ve kırık kenarlar), proton dengesi ve adsorplanmış iyon yüküdür. İzomorfik yerdeğiştirme, oktahedral ve tetrahedral tabakalardaki katyonlar farklı tür katyonlarla, kristal yapısı değişmeden yer değiştirebilmesidir. Bu durum montmorillonitdeki yük dengesizliğinin temel kaynağıdır. Kaolinitte ise sınırlı miktarda izomorfik yerdeğiştirme gerçekleşir. Tetrahedral tabakada Al^{+3} iyonu Si^{+4} ile oktahedral tabakada ise Mg^{+2} iyonu Al^{+3} ile yer değiştirebilir. Bu durumda dengelenmemiş yükler oluşur kil yüzeyi negatif yükle yüklenir. Tabakanın kenar kısımları örgünün kırık kısmına bağlı olarak pozitif veya negatif yükle yüklenmiş olabilir, dış ve iç yüzeyler ise negatif yüklüdür. Proton dengesi ise kil partikülleri düşük pH'larda pozitif yükle yüklenirken yüksek pH'larda negatif yüklenmesi sonucu kilde oluşan yüklenme mekanizmasıdır. Adsorplanmış iyon yükünde ise iyonların etrafında su katmanı varsa dış küre (outersphere) kompleksleri şeklinde kil yüzeyine bağlanır. Eğer iyonlar hidrasyon katmanını kaybetmişse iç küre (innersphere) kompleksleri halinde doğrudan merkez atomlarla arasında elektrostatik bağlanma gerçekleşir ve kil yüzeyi iyonun yüküne bağlı olarak yük kazanır.

Kil partiküllerindeki yük dengesizliği çeşitli tür (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi) ve miktardaki adsorplanmış katyonlar tarafından dengelenir. Adsorplanmış katyonların türü kilin bulunduğu ortama göre değişebilir. Kil tabakaları arasında adsorplanmış ve değişebilir bu katyonların miktarı killerin katyon değişim kapasitesini belirler. Montmorillonit için katyon değişim kapasitesi 80-150 meg/100 g kil'dir. Kil içeren doğal ya da sentetik minerallerin katyon değişim kapasitesi ortalaması ise 20-50 meg/100 g olarak bilinmektedir. Katyon değişim kapasitesi 50'den düşük ve 200'den daha yüksek olduğu zaman, tabakalar arasındaki kuvvetlere bağlı olarak kil katmanlarının ayrılması engellenmiş olur. Bu nedenle şişme ve tabakaların ayrılması davranışlarının beklendiği kompozitlerde montmorillonit kullanılır (Güneş, 2015).

Ortamın pH'ı yüklü yüzeylerin davranışını etkileyen önemli bir parametredir ve moleküllerin iyonlaşması da çözeltinin pH'sına güçlü bir şekilde bağlıdır. pH düşük olduğunda molekül pozitif yüklü, yüksek olduğunda ise negatif yüklüdür. Net yükün sıfır olduğu noktaya izoelektrik nokta denir (Shaw, 1992). Farklı konsantrasyondaki aynı elektrolit çözeltisinin yüzey yükü-pH değerlerinin birbiriyle kesiştiği nokta sıfır

yük noktası olarak tanımlanabilir. Sadece bu noktada yüzey yükü destekleyici elektrolit konsantrasyonundan bağımsızdır. Sıfır yük noktası katıların önemli bir özelliğidir. Belli bir materyal için sıfır yük noktasının değeri materyalin kaynağına, hazırlanma metoduna, ön işlemlere ve eser miktardaki safsızlığa bağlı olarak değişebilir.

1.6. Nanoteknoloji

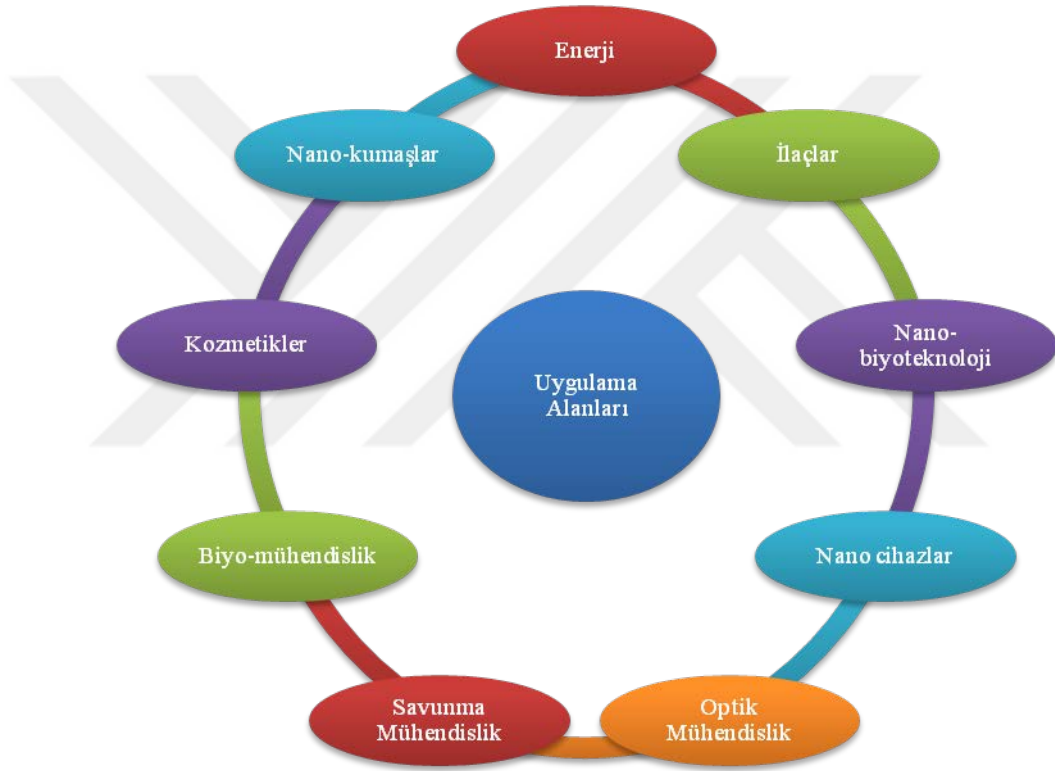
Nanoteknoloji, atomik, moleküler ve moleküller arası kuvvetlerle bir arada tutulan molekül toplulukları düzeyinde maddenin kontrolünü amaçlayan teknoloji dalıdır. Nanoteknoloji terimi ile aslında atom ve moleküllerin kontrolü sayesinde günlük hayata aktarabilecek düzeyde uygulama alanı olan makro boyuttaki malzeme ve ürünlerin imalatı ifade edilmektedir. Birleşik Devletler Ulusal Nanoteknoloji Girişimi tarafından yapılan genel tanımlamada ise nanoteknoloji; 1 nm ile 100 nm arasındaki nanoölçekte bilim, teknoloji ve mühendislik olarak tanımlanmaktadır. Nanoölçekte malzemelerin temel özellikleri, diğer hiçbir ölçekte olmadığı kadar malzemenin boyutuna bağlıdır. Örneğin, nanoölçekteki tel ve devre bileşeninin OHM yasasına ve diğer önemli eşitliklere uymamaktadır (Ratner ve Ratner, 2002).

Nanoteknoloji ve nanoteknolojinin arkasındaki fikir ve kavramlar fizikçi Richard Feynman tarafından Aralık 1959'da Amerikan Fizik Topluluğu tarafından California Teknoloji Enstitüsünde düzenlenen toplantıda yaptığı atomik ve moleküler düzeyde yürütülecek çalışmalarla ilgili bir konuşma ile ortaya çıkmıştır. Feynman konuşmasında, bilim adamlarının atomları ve molekülleri tek tek kontrol edebildiği bir süreci tanımlamıştır. Bu toplantıdan onbeş yıl sonra Norio Taniguchi, ultrahassas işlemeye yönelik araştırmalarında, ilk kez nanoteknoloji terimini kullanmıştır. Modern nanoteknolojinin başlaması ise 1981 yılında Gerd Binnig ve Heinrich Rohrer tarafından IBM'in Zürih laboratuvarında atomların gözlenebilmesine imkân sunan taramalı tünelleme mikroskopunun geliştirilmesiyle olmuştur (<https://www.nano.gov>, 2018).

Jeoloji, Kimya, Fizik, Biyoloji gibi temel bilimlerin yanında pek çok multidisipliner bilim alanında ve endüstriyel ve askeri amaçlar dahil olmak üzere ilaç, elektronik, biyomalzeme ve enerji üretimi gibi çok farklı potansiyel uygulamadan dolayı günümüzde ülkeler çok ciddi yatırımlar yapmakta ve bu alandaki araştırmaları desteklemektedir.

1.7. Nanoteknolojinin uygulama alanları

Günümüzde nanoteknoloji, bilgi teknolojileri, güvenlik, sağlık, ulaşım, enerji, gıda güvenliği ve çevre bilimi gibi birçok teknoloji ve endüstri sektörünü önemli ölçüde iyileştirmeye, hatta devrim niteliğinde gelişmelere yol açmaktadır. Nanoteknoloji sayesinde malzemeler daha hafif, daha dayanıklı, daha reaktif, daha hidrofobik veya elektrik iletkenliği ve termal kararlılığı daha iyi hale getirilebilir (Yalınkılıç 2011). Şekil 1.7 çok farklı alanlarda kullanım potansiyeli bulunan nanoteknolojinin uygulama alanlarını göstermektedir.



Şekil 1.7. Nanoteknoloji uygulama alanları

1.8 Nanopartiküller

Nanopartiküller son yıllarda fizik, kimya, malzeme bilimi gibi pek çok alanda yoğun olarak araştırılmakta ve kullanılmaktadır. Bu malzemeler yüksek yüzey alanı, uygun por boyutu ve dağılımı, iyileştirilmiş manyetik özellikler, yüksek reaktivite ve geliştirilmiş katalitik aktivite gibi üstün özelliklere sahiptir (Habibi and Dadashpour, 2013). Son yıllarda, sentezlenen nano malzemelerin özellikle tıp, ilaç ve elektronik gibi

uygulamaya yönelik farklı alanlarda kullanımına odaklanan çok sayıda araştırma yapılmaktadır (Pekdemir, 2011). Nanopartiküller içerisinde metalik nanopartiküllerin üretimi ve karakterizasyonu, fotokimya, nanoelektronik, optik, kataliz ve elektrokataliz gibi çok farklı uygulamalarda kendilerine yer bulmaları nedeniyle modern kimya ve malzeme araştırmalarında büyük ilgi duyulan konulardan biridir (Habibi and Dadashpour, 2013). Metal nanopartiküllerin yapısı, boyutu, şekilleri ve yüzey özellikleri uygun kimyasal yöntemlerle kontrol edilebilir. Bu tür malzemeler farklı fonksiyonel kimyasal gruplarla modifiye edilerek yeni özellikler kazandırılabilir. Ayrıca manyetik nanopartiküller manyetik rezonans görüntüleme, veri depolama, ilaç dağıtımındaki potansiyel uygulamalarından dolayı geniş bir etki alanına sahiptir (Pekdemir, 2011).

Her şeyden önce, nanoboyutlu malzemeler ile ilgili genel kavramları dikkate almak gerekir. Nanomalzemeler, karşılık gelen yığın fazdan (bulk) özellik bakımından önemli ölçüde farklılık gösteren ve en az bir boyutu 1-100 nm aralığında boyuta sahip malzemelerdir. Nanopartiküllerin manyetik ve diğer fiziksel özelliklerinin büyük ölçüde boyuta bağlı olduğu unutulmamalıdır. Bu nedenle, büyüklükleri, karşılık gelen yığın (bulk) materyaldeki manyetik domainlerin boyutlarına yakın veya daha küçük partiküller manyetizma açısından en ilginç olanlardır.

Nanoteknoloji, hem tek başına nanomalzemelerle hem de bunlara dayalı olarak üretilmiş cihazlar ile ve nanometre aralığında gerçekleşen süreçlerle ilgilenen teknolojidir. Nanomateryaller, anahtar fiziksel özellikleri içerdikleri nanopartiküller tarafından dikte edilen malzemelerdir. Nanomalzemeler, kompakt materyaller ve nanodispersiyonlar olarak sınıflandırılabilir. Nanoyapılı malzemeler olarak da adlandırılan birinci tür materyaller, yani makroskobik kompozisyonda izotropik malzemelerden oluşan ve tekrarlayan yapısal elemanlar olarak nanometre büyüklüğündeki ünitelere temas eden malzemelerden oluşmaktadır. Nanoyapılı malzemelerden farklı olarak, nanodispersiyonlar, homojen bir dispersiyon ortamını (vakum, gaz, sıvı veya katı) ve bu ortam içinde dağılmış ve birbirinden izole edilmiş nanoboyutlu partikülleri içerir. Bu dispersiyonlardaki nanotanecikler arasındaki mesafe 10 ile 1000 nm gibi geniş bir aralıkta değişebilir. Son durumda, tanecikleri aglomerasyondan koruyan ve hafif atomlardan oluşan ince bir tabaka (genellikle monoatomik) ile ayrılmış nanotozlar ile ilgilenilmektedir. Manyetik nanopartiküller

içeren ve manyetik olmayan matrislerde çaplarından daha uzun mesafelerde izole edilen materyaller, manyetik araştırmalar için en ilgi çekici malzemelerden biridir.

Araştırmacılar, bir maddenin boyutunun optik özellikler gibi fizikokimyasal özelliklerini etkileyebileceğini ortaya çıkardıklarında nano malzemelerin önemi fark edilmiştir. 20 nm boyutunda altın (Au), platin (Pt), gümüş (Ag) ve paladyum (Pd) nanopartiküllerin sırasıyla, şarap kırmızısı, sarımsı gri, siyah ve koyu siyah gibi karakteristik renklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Şekil 1.8’de farklı boyut ve şekillerde sentezlenen altın nanopartikülleri içeren çözeltilerin renkleri gösterilmiştir. Bu nanopartiküllerin boyut ve şekil değişimi ile karakteristik renkler ve özellikler göstermesi nedeniyle biyo-görüntüleme uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Dreaden et al., 2012).



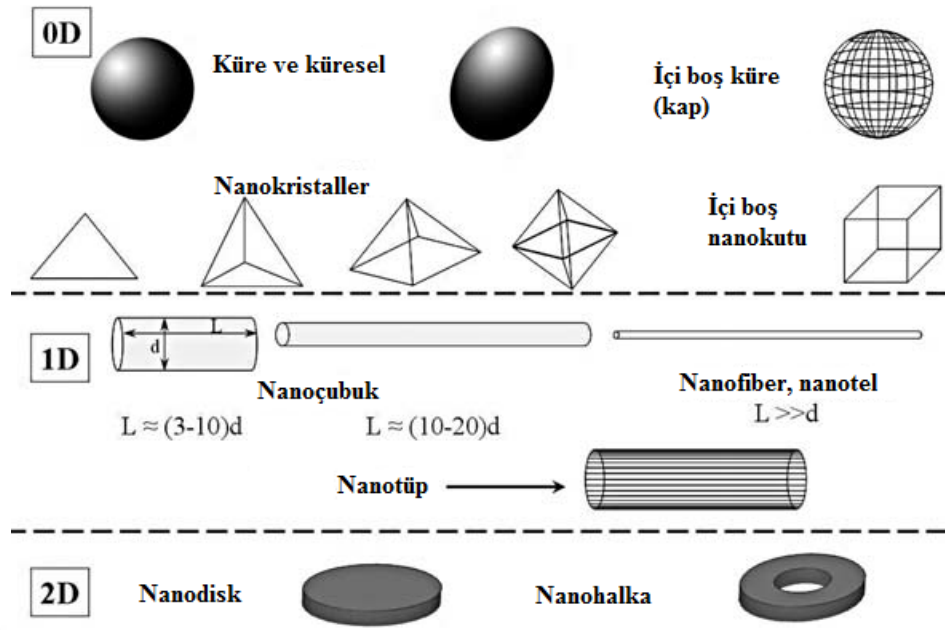
Şekil 1.8. Farklı boyut ve şekillerde sentezlenen altın nanopartiküller içeren çözeltiler

Şekil 1.8 çözeltilinin renginin en/boy oranı, nano-kürelerdeki kabuk kalınlığı ve altın yüzdesiyle değişimini göstermektedir. Bu faktörler, nanopartiküllerin ışıkla etkileşimini ve dolayısıyla renk karakteristiklerini etkilemektedir.

Nanopartiküller kendileriyle birlikte değerlendirilen üç tabakadan oluştuğu için basit moleküller değildir. Bu üç tabaka (a) çeşitli küçük moleküller, metal iyonları, yüzey aktif maddeler ve polimerler ile fonksiyonelleştirilmiş yüzey tabakası (b) kimyasal olarak her açıdan çekirdekten farklı olan kabuk tabakası ve (c) nanopartikülün merkezi olan kendisini ifade eden çekirdek (Shin ve diğ., 2016). Bu tür istisnai özellikleri nedeniyle, nanomateryaller pek çok farklı alanda araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Bir nanopartikül, tüm karakteristik doğrusal boyutların aynı büyüklük sırasına (100 nm'den fazla olmayan) sahip olduğu yarı-sıfır boyutlu (0D) bir nanomalzemedir. Temel olarak nanopartiküllerin özellikleri, daha büyük taneciklerden örneğin 0,5 µm'den daha büyük bir tanecik boyutuna sahip ultra dispers edilmiş tozlardan farklılık gösterebilir. Kural olarak nanopartiküller küre benzeri şekillere sahiptir. Atom veya iyonların belirli bir sırayla bir araya gelmesiyle düzenlenmiş nanopartiküller, nanokristaller olarak adlandırılır. Belirli elektronik enerji seviyelerine sahip nanopartiküller genellikle "kuantum noktaları" veya "yapay atomlar" olarak adlandırılır ve onlar çoğu zaman tipik yarıiletken malzemelerin bileşimine sahiptir. Birçok manyetik nanopartiküller aynı elektronik seviyeye sahiptir.

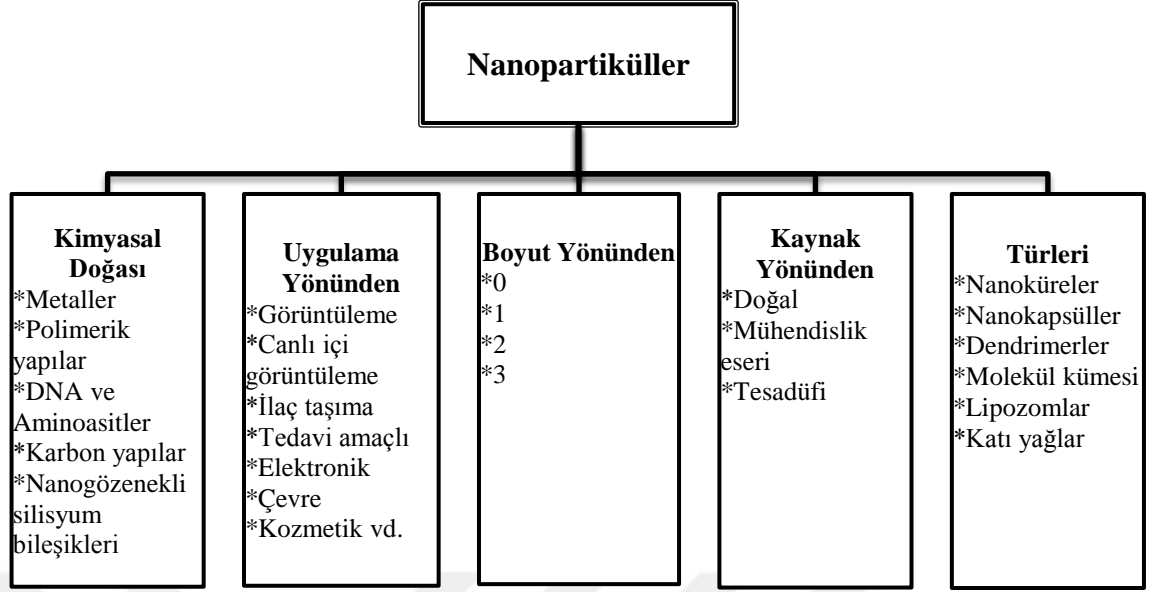
Nanopartiküller, yığın (bulk) malzemeler ile moleküller ve atomik düzeydeki yapılar arasında bir köprü oluşturduğu için bilimsel açıdan yoğun ilgi gören malzemelerdir. Geçmiş yıllarda kimya literatüründe yaygın olarak kullanılan "küme" terimi, günümüzde 1 nm'den küçük boyutlardaki nanopartikülleri belirtmek için kullanılmaktadır. Manyetik polinükleer koordinasyon bileşikler (manyetik moleküler kümeler), benzersiz manyetik özelliklere sahip özel bir manyetik malzeme türüdür. Her zaman farklı boyut dağılımına sahip olan nanopartiküllerin aksine, moleküler manyetik kümeler, tamamen özdeş küçük manyetik nanopartiküllerdir. Onların manyetik özellikleri genellikle modifiye paramanyetizma terimi ile tanımlanmaktadır. Şekil 1.9'da gösterildiği gibi nanoçubuklar ve nanolifler, yarı-tek boyutlu (1D) nanomalzemelerdir. Bu sistemlerde, bir boyut nano aralıkta olup diğer iki boyutun büyüklüğü bu sınırı aşar.



Şekil 1.9. Metal içeren nanopartiküllerin şekil açısından sınıflandırılması

Düzlemsel yapılar-nanodiskler, ince film manyetik yapılar ve manyetik nanopartikül tabakaları gibi iki boyutlu malzemelerden oluşan gruptaki (2D) bu malzemelerde, iki boyut nanometre aralığında olup üçüncü boyut bu aralığı aşmaktadır. Nanopartiküller birçok yazar tarafından, bir çekirdek ve bir kabuk ve sıklıkla da dış fonksiyonel gruplara sahip büyük yalancı-moleküller olarak düşünülür. Eşsiz manyetik özellikler genellikle 2-30 nm'lik bir çekirdek boyutuna sahip parçacıklarda bulunur. Manyetik nanopartiküller için pek çok manyetik malzeme bulunan bir manyetik domain boyutuyla bu değer ve hatta daha düşük değerler yakalanabilir (Gubin, 2009).

Nanopartiküller kimyasal yapılarındaki bu büyük çeşitlilik, şekil ve morfolojileri, buldukları ortama uygunlukları ve ortamda dağılma şekilleri (Şekil 1.10) nedeniyle bilim dünyasında önemli uygulama alanlarında aktif olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1.10. Nanopartiküllerin sınıflandırılması (Singh, 2015)

Farklı materyaller kullanılarak özellikleri birbirinden farklı olan çeşitli nanopartiküllerin sentezlenmesi, analizi ve karakterizasyonunu nano-kimyanın vazgeçilmez ilgi odağı olmuştur (Nagarajan and Hatton, 2008).

1.8.1. Nanopartiküllerin uygulama alanları

Kimyasal özellikler yanında fiziksel özelliklerde malzemelerin karakteristiklerini etkilemektedir. Örneğin mezoporozite nanopartiküllere ek özellikler kazandırmaktadır. Nanopartiküller üstün özellikleri nedeniyle, ilaç taşımada (Lee ve ark., 2011), kimyasal ve biyolojik sensörlerde (Barrak ve ark., 2016), gaz sensörlerinde (Ullah ve ark. , 2017), CO₂ adsorpsiyonunda (Ganesh ve ark., 2017) ve diğer ilgili uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Medikal ve İlaç uygulamalarında kullanımı

Basit veya karmaşık doğaya sahip nano boyutlu inorganik partiküller, benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir ve çok sayıda fiziksel, biyolojik, biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda kullanılabilen yeni nano-cihazların geliştirilmesinde önemli rol oynarlar (Loureiro et al., 2016).

Nanopartiküller ilaçların terapi veriminin artmasına, yan etkilerinin azaltılmasına ve hastalara uyumunun iyileştirilmesine yol açan optimum dozaj aralığında ilaç taşıma yetenekleri nedeniyle eczacılık alanında oldukça ilgi çekmektedir (Alexis ve ark., 2008). Biyolojik ve hücre görüntüleme uygulamalarının yanı sıra foto termal terapi uygulamalarında etkili kontrast elde etmek için nanopartiküllerin kullanımı nanopartiküllerin optik özelliklerine dayanmaktadır (Jain ve ark., 2006). Manyetit (Fe_3O_4) veya manyetitin oksitlenmiş formu (Fe_2O_3) gibi demir oksit partikülleri biyomedikal uygulamalar için en yaygın kullanılan nanopartiküllerdir (Ali ve ark., 2016).

İlaç taşıyıcısı olarak hidrofilik nanopartiküllerin gelişimi son birkaç yılda önemli bir meydan okumadır. Bu alandaki farklı yaklaşımlar arasında, polietilen oksit (PEO) ve polilaktik asit (PLA) nanopartiküller, ilaçların kan dolaşımına doğrudan uygulanması için çok umut verici bir sistem olarak ortaya çıkmıştır (Calvo et al., 1997).

Uygun yüzey kimyası özellikleri ile süperparamanyetik demir oksit nanopartiküller, manyetik rezonans görüntüleme kontrast artışı, doku onarımı ve bağışıklık tespiti, vücut sıcaklığının artırılmasına dayalı tedavide kullanılan biyolojik sıvıların vücuttan atılması, ilaçların taşınması ve hücre ayrılması gibi birçok *in vivo* uygulama için kullanılabilir. Tüm bu biyomedikal uygulamalar, nanopartiküllerin yüksek mıknatıslanma değerine, 100 nm'den küçük bir boyuta ve uygun parçacık büyüklüğü dağılımına sahip olmasını gerektirir (Laurent ve ark., 2010). Ayrıca doku kesitlerinde analitlerin saptanması, flüoresan boyalar, enzimler, radyoaktif bileşikler veya kolloidal Au ile işaretlenmiş antikorlar kullanılarak antijen-antikor etkileşimleri yoluyla gerçekleştirilebilir (Khlebtsov ve Dykman, 2010).

Son yıllarda etkili ilaç taşınımı için biyolojik olarak parçalanabilen nanopartiküllerin geliştirilmesi büyük ilgi çekmiştir (Zhang ve Saltzman, 2013). İlaçların taşınması ile ilgili araştırmalarda çeşitli polimerler ilaçları hedef bölgeye etkili bir şekilde taşıyabildikleri ve böylece yan etkileri en aza indirirken iyileştirici etkiyi arttırabildikleri için yaygın olarak kullanılmıştır. Farmakolojik aktiviteye sahip ilaçların tedavisel olarak hassas bölgelerde uygun doz ve derecede kontrollü olarak salınımı, bu tür partiküllerin tasarlanmasında önemli bir amaç olmuştur.

Lipozomlar, ilaçların bozulmasının önlenmesi, etki alanının hedeflenmesi ve yan etkilerin azaltılması gibi benzersiz avantajlarından dolayı geleneksel dozaj formları yerine potansiyel bir ilaç taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte lipozom ilaçları üzerindeki gelişimsel çalışmalar, düşük ilaç barındırma verimi, kan bileşenlerindeki hızlı su kaçağı ve çok zayıf depolama ve kararlılık gibi doğal sağlık sorunları nedeniyle dezavantajlara da sahiptir. Öte yandan polimerik nanopartiküller, lipozomlar gibi çözümler üzerinde bazı kritik avantajlar taşımaktadır (Khan ve ark., 2018).

Yarı iletken ve metalik nanopartiküllerin çoğu, yüzey plazmon rezonansı (SPR) geliştirilmiş ışık saçılımı ve absorpsiyonu nedeniyle kanser teşhisi ve tedavisi için büyük bir potansiyele sahiptir. Altın nanopartiküller, yoğun olarak absorbe edilmiş ışığı, kanserin seçimli lazer foto termal tedavisi için yararlanılabilecek lokalize ısıya dönüştürür (Jain ve ark., 2007). Bunun yanında nanopartiküller tümör büyümesinin inhibe edilmesi için de etkili bir şekilde kullanılabilir.

Gümüş nanopartiküller, antimikrobiyal aktiviteleri nedeniyle yara sargıları, kateterler ve çeşitli hane halkı ürünlerinde giderek daha fazla kullanılmaktadır (AshaRani ve ark., 2009). Antimikrobiyal aktiviteye sahip maddeler tekstil, ilaç, su dezenfeksiyonu ve gıda ambalajları gibi alanlarda son derece önemlidir. Bu nedenle, inorganik nanopartiküllerin antimikrobiyal özellikleri, biyolojik sistemler için nispeten toksik olan organik bileşiklere kıyasla, bu önemli noktaya daha fazla güç katmaktadır (Hajipour ve ark., 2012). Mikroorganizmalara karşı seçicilik kazandırılması için bu nanopartiküller çeşitli gruplar ile fonksiyonel hale getirilmiştir. TiO_2 , ZnO , $BiVO_4$, Cu ve Ni bazlı nanopartiküller uygun anti-bakteriyel etkilerinden dolayı bu amaçla kullanılmıştır (Yin ve ark., 2016).

Malzeme ve Üretim Alanlarında Kullanımı

Nanokristalin malzemeler, boyuta bağlı olarak bulk haline göre oldukça farklı özelliklerin ortaya çıkması nedeniyle malzeme bilimi açısından çok ilginç ürünlerin ortaya çıkmasına yol açar. Üretilen nanopartiküller sağlık, ticaret ve çevresel sektörlerdeki bazı uygulamalarda son derece belirgin ve benzersiz elektriksel, mekanik, optik ve görüntüleme özellikleri sağlayan fizikokimyasal karakteristikler taşıy

(Todescato ve ark., 2016). Nanopartiküller, özgün ve yeni fonksiyonel özellikler gösteren biyolojik ve biyolojik olmayan yapıların (<100 nm) karakterizasyonu, tasarımı ve mühendisliği üzerine odaklanmaktadır.

Nanoteknolojinin potansiyel faydaları, birçok üretici tarafından yüksek ve düşük seviyelerde belgelenmiştir ve pazarlanabilir ürünler hali hazırda mikro-elektronik, havacılık ve ilaç endüstrileri gibi seri üretime tabi tutulmaktadır (Weiss ve ark., 2006). Günümüzde yaygın nanoteknoloji ürünleri arasında, kişisel sağlık alanı başta olmak üzere elektronik ve bilgisayar kategorisi ile ev ve bahçe kategorilerindeki ürünler yer almaktadır. Nanoteknoloji, gıda işleme ve paketlenme dâhil olmak üzere birçok endüstride devrim olarak nitelendirilmiştir.

Organik boya molekülleri ve soy metallerden oluşan nanopartiküllerle üretilen rezonans enerji transferi (RET) sistemi, biyo fotoniklerin yanı sıra malzeme bilimi alanında da oldukça ilgi çekmektedir (Lei ve ark., 2015).

Altın ve gümüş de dâhil olmak üzere soy metaller ile hazırlanan nanopartiküller, görünür bölgede tanecik yüzeyindeki elektronların kollektif salınımlarından dolayı çok sayıda renge sahiptir. Rezonans dalga boyunun gücü, nanopartiküllerin boyutuna ve şekline, parçacık mesafesine ve çevredeki ortamın dielektrik özelliğine bağlıdır. Soy metallerle hazırlanan bu nanopartiküllerin eşsiz absorpsiyon özellikleri kimyasal sensörler ve biyosensörler dâhil olmak üzere çok çeşitli uygulamalar için avantajlar sunmaktadır (Unser ve ark., 2015).

Çevresel Uygulamalarda Kullanımı

Yüksek yüzey alanı/kütle oranına bağlı olarak doğal nanopartiküller kirletici maddeleri absorplayarak onların uzaklaştırılmasında önemli rol oynarlar. Kirletici maddelerin nanopartiküller ile etkileşimi nanopartiküllerin boyut, bileşim, morfoloji, gözeneklilik, agregasyon/deagregasyon ve agrega yapısı gibi özelliklerine bağlıdır (Santra ve ark., 2001).

Nanoteknolojinin çevresel uygulamaları üç kategoriye ayrılmaktadır:

1. Çevreye zararsız sürdürülebilir ürünler (örneğin yeşil kimya veya kirlilik önleme)
2. Tehlikeli maddelerle kirlenmiş maddelerin giderilmesi ve
3. Çevresel uygulamalar için sensörlerin geliştirilmesi (Tratnyek ve Johnson, 2006).

Cıva, kurşun, talyum, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metallerin doğal sulardan uzaklaştırılması, çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle oldukça önemlidir. Süperparamanyetik demir oksit nanopartiküller, bu tür atıklar için oldukça etkili bir adsorbenttir (Mueller ve Nowack, 2008).

Nanopartiküller kullanılarak gerçekleştirilen fotodegradasyon yöntemi de çok yaygın bir uygulamadır ve bu amaçla birçok nanomalzeme kullanılmaktadır. Fotodegradasyon amacıyla NiO/ZnO nanopartikülleriyle modifiye edilmiş silikanın kullanıldığı bir çalışmada çok küçük boyuttaki (<10 nm) nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı ile yüksek fotodegradasyon verimine yol açtıkları belirlenmiştir (Rogozea ve ark., 2017). Benzer çalışmalarda çeşitli nanopartiküllerin sentezi rapor edilmiş ve bu malzemelerle optik, flüoresan ve degradasyon uygulamaları araştırılmıştır (Rogozea ve ark., 2016).

Elektronik Alanındaki Uygulamalarda Kullanımı

Basılı elektroniklerin geleneksel silikon tekniklerine kıyasla daha caziptir ve esnek ekranlar ve sensörler gibi geniş bir alanda elektronikler için düşük maliyetli ve yüksek potansiyele sahip olması nedeniyle, son yıllarda basılı elektroniklerin geliştirilmesine ilgi artmaktadır. Metalik nanopartiküller, organik elektronik moleküller, karbon nanotüpler ve seramik nanopartiküller gibi nanopartikülleri içeren çeşitli işlevsel mürekkeplere sahip basılı elektroniklerin, yeni elektronik ekipman türleri için seri üretim sürecinin hızlanması beklenmektedir (Kosmala ve ark., 2011).

Tek boyutlu yarı iletken ve metallerin benzersiz optik, elektriksel ve yapısal özellikleri, onları yeni nesil elektronik, sensör ve fotonik materyaller için anahtar yapısal blok haline getirmektedir (Shaan ve ark., 2016).

Bilimsel keşif ve teknolojik gelişme arasındaki sinerjinin iyi bir örneği, vakumlu tüplerin diyot ve transistörlere nihayetinde minyatür çiplere dönüşmesiyle sonuçlanan yeni yarı iletken malzemelerin keşfedildiği elektronik endüstrisidir (Cushing ve ark., 2004).

Nanopartiküllerin kolay manipülasyon ve tersine çevrilebilir montaj gibi önemli özellikleri “aşağıdan yukarıya” veya “kendi kendine montaj” gibi elektrik, elektronik veya optik cihazlara nanopartiküllerin dahil edilmesini mümkün kılar ve aynı zamanda nanoteknolojinin referans noktasıdır (O’Brien ve ark., 2001).

Enerji Alanındaki Uygulamalarda Kullanımı

Son zamanlardaki çalışmalar, yenilenemeyen doğası nedeniyle fosil yakıtların kısıtlılığı ve azlığı konusunda yakın tarihle ilgili uyarı niteliğinde sonuçlar ortaya koymaktadır. Bu nedenle, bilim adamları araştırma stratejilerini ucuz maliyetli ve kolay elde edilebilen kaynaklardan yenilenebilir enerjiler üretmeye kaydırmaktadırlar. Nanopartiküllerin geniş yüzey alanı, optik davranışları ve katalitik özellikleri nedeniyle bu amaç için en iyi aday oldukları ortaya konulmuştur. Özellikle fotokatalitik uygulamalarda, nanopartiküller suyun fotoelektrokimyasal ve elektrokimyasal parçalanmasından enerji üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Mueller ve Nowack, 2008; Ning ve ark., 2016).

Suyun ayrıştırılmasının yanı sıra karbondioksitin yakıt hammadelerine elektrokimyasal olarak indirgenmesi, güneş pilleri ve piezoelektrik jeneratörler de enerji üretmek için önemli alternatifler arasındadır (Lei ve ark., 2015). Nanopartiküller aynı zamanda enerjiyi nano ölçekte farklı formlarda rezerve etmek için enerji depolama uygulamalarında da kullanılmaktadır (Greeley ve Markovic, 2012). Son zamanlarda, enerji üretmek için alışılmamış bir yaklaşım olan piezoelektrik kullanarak mekanik enerjiyi elektriğe çevirebilen nanojeneratörler üretilmektedir (Wang ve ark., 2015).

Mekanik Endüstrisi Alanındaki Uygulamalarda Kullanımı

Nanopartiküller, elastikiyet, gerilim ve gerinim özellikleri ile karakterize edilen üstün mekanik özellikleri nedeniyle mekanik endüstrisinde özellikle kaplama, yağlama ve

yapıştırıcı uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu özellikler aynı zamanda farklı amaçlar için kullanılabilir ve mekanik olarak daha güçlü nanoaygıtlar elde etmek için yararlı olabilir. Mekanik özellikleri iyileştirmek için metal ve polimer matrisine nanopartiküller yerleştirilerek, tribolojik özelliklerin nano düzeyde kontrolü sağlanabilir.

Nanopartiküller rotasyonel hareket süresince yağlanmış temas alanında çok düşük sürtünme ve aşınma sağlayabilmektedir. Buna ek olarak, nanopartiküller düşük sürtünme ve aşınmayı etkileyebilecek ve dolayısıyla yağlama etkisini artıracak üstün kayma ve delaminasyon özellikleri sunarlar (Guo et al., 2014). Kaplama işlemi, dayanıklılığı ve aşınma direncini arttırdığı için mekanik olarak güçlü özelliklere yol açabilir. Kaplamada kullanılan alüminyum, titanyum ve karbon esaslı nanopartiküllerin istenilen mekanik özellikleri başarılı bir şekilde gösterdiği tespit edilmiştir (Kot ve ark., 2016).

Nanopartiküllerine Toksisitesi

Yukarıda bahsedilen pek çok endüstriyel ve tıbbi uygulamanın yanı sıra, nanopartiküller ve diğer nanomalzemelerin toksisite gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Bahadar ve ark., 2016) ve bu toksik etkilerle mücadele için etkiler hakkında temel bilgilere sahip olmak gereklidir. Nanopartiküller, bazı insan faaliyetleri sonucunda su, toprak ve hava yoluyla çevreye aktarılmış olurlar. Bununla birlikte, nanopartiküllerin çevresel arıtma işlemlerinde kullanılması, bu faaliyetler sonucu bilinçli veya bilinçsiz olarak nanopartiküllerin toprak ya da su sistemlerine karışmasına yol açar. Bu durum konuyla ilgili tüm paydaşların ilgisinin artmasına yol açmıştır. Manyetik nanopartiküllerin boyut, yüksek reaktivite ve büyük kapasite gibi avantajlarına rağmen bu partiküllerin mikron boyutunda gözlenmeyecek olağandışı olumsuz hücrel toksik ve zararlı etkileri indükleyerek potansiyel ölümcül faktörler haline gelme ihtimali dikkate alınmalıdır.

Yürütülen çalışmalar ayrıca nanopartiküllerin ağız yoluyla veya solunum sırasında vücuda girebileceğini ve vücut içinde çeşitli organ ve dokulara yerleşerek yüksek reaktiviteleri nedeniyle toksik etkiler gösterebileceğini ortaya koymuştur. Her ne kadar bazı çalışmalar nanopartiküllerin hayvan ve bitki hücreleri üzerindeki toksik etkilerini ele alsada, bugüne kadar bitkiler üzerindeki manyetik nanopartiküller ile yapılan

toksikoloji çalışmaları hala sınırlıdır. Çok sayıda tüketici ürününde gümüş nanopartikül kullanımı, bu taneciklerin su ortamına salınımını sağlar ve bu ürünler çözünmüş gümüş kaynağı haline gelir ve böylece bakteriler, algler, balıklar ve su pireleri de dahil olmak üzere suda yaşayan organizmalar üzerinde toksik etkiler oluşturur (Navarro ve ark., 2008).

Solunum sistemi, nanopartiküllerin potansiyel toksisitesi için en önemli başlangıç noktası olarak dikkate alınabilir, çünkü hava yoluyla alınan partikülleri vücuda girişi sağlamanın yanı sıra bu partiküllerin dolaşım sistemine de geçişi açısından da önemlidir (Ferreira ve ark., 2013). Nanopartiküller biyo uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır ancak nanobiyoteknolojinin hızlı bir şekilde ilerlemesi ve kabul görmesine rağmen, çeşitli konsantrasyonlarda uzun süre maruz kalınması sonucu çevrede ve canlılarda yol açabileceğı potansiyel olumsuz etkiler henüz belirlenmemiştir. Ancak, nanopartiküllerin çevresel etkisinin gelecekte artması beklenmektedir (Khan ve ark., 2018).

Nanopartiküllerin toksik etkisinden biri de parçacık büyüklüğüne, şekline ve yüzey karakteristiklerine, fonksiyonel gruplara ve sistemin serbest enerjisine bağılı olarak proteinler etrafında düzenlenme kabiliyetidir. Bu bağlanma nedeniyle, bazı parçacıklar proteinlerin yapısal bozunması, fibrilasyon, tiyol çapraz bağlanma ve enzimatik aktivitenin azalması gibi olumsuz biyolojik sonuçlar ortaya çıkarır. Diğer önemli bir hususta süspansiyon halindeki veya biyolojik ortamdaki parçacıkların çözünmesinin termodinamik açıdan mümkün olması halinde toksik iyonların salınmasıdır (Xia ve ark., 2008).

Nanopartiküller, sert sularda ve deniz suyunda agregasyon eğilimi gösterirler ve tatlı sulardaki mevcut spesifik organik maddelerden veya diğer doğal partiküllerden (kolloidler) büyük ölçüde etkilenirler. Dispersiyon durumu ekotoksisiteyi değıştirir, ancak pH, tuzluluk ve organik maddelerin varlığı gibi birçok abiyotik faktör dispersiyonu etkilediğı için ekotoksikolojik çalışmaların sistematik olarak ele alınması gerekir (Khan ve ark., 2018).

1.8.2. Ferrosıvı Nanopartiküller

Bir taşıyıcı sıvı içinde dağıtılmış süperparamanyetik partiküller, ferrosıvılar (ferrofluid) olarak adlandırılmaktadır. Kararlı bir ferrosıvı süperparamanyetik partiküller, bir taşıyıcı sıvı ve bir yüzey aktif madde içermektedir (Gündoğdu 2009). Manyetik akışkan, manyetik nanoakışkan, süperparamanyetik kolloit olarak da adlandırılan ferrosıvılar, sıvı bir ortamda yüzey aktif madde ile kaplanmış manyetik nanopartiküllerin koloidal süspansiyonlarıdır. Ferromanyetik partikülleri bir taşıyıcı sıvıda dağıtarak ferromanyetik akışkan üretimi konusundaki ilk çalışmalar, 1779 yılında Gowan Knight tarafından yapılmıştır (Charles ve Popplewell, 1982). Yaptığı çalışmada Knight, ferromanyetik taneciklerin taşıyıcı bir sıvıda dispersiyonunu esas alan ve günümüzde de kullanılan teknikle bir ferromanyetik akışkan üretmeye çalıştı. Birkaç saat karıştırıldıktan sonra hazırlanan ve küçük parçacıklardan oluşan sulu süspansiyonun dispersiyon stabilitesinin yüksek olmadığı belirlenmiştir. Bitter (1932), manyetik alan çalışmaları için yürüttüğü deneylerde manyetitin etil asetat süspansiyonundan oluşan bir koloit üretmiştir. Elmore (1938) ise günümüzde uygulanan üretim yöntemlerine benzer şekilde sulu süspansiyonlar hazırlamıştır. Manyetik sıvılara ilişkin çok bariz bir ilginin yeniden ortaya çıktığı 1960'ların ortalarına kadar bu konudaki araştırmalara ara verilmiştir. Bu ilginin temel kaynağı ferrofluidlerin çok sayıda teknik uygulama için potansiyel taşınması ve modern kimya ve kimya teknolojisindeki gelişmelerdir. Kararlı ferromanyetik sıvılar ilk olarak Papell tarafından 1964 yılında Amerika Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) için hazırlanmıştır (Odenbach, 2006) . Bu sıvılar, iletken olmayan bir taşıyıcı sıvıda ferrit parçacıklarından oluşuyordu. Günümüzde, iletken olmayan benzer taşıyıcılarda dispers edilmiş ve manyetik özellikleri demir, kobalt ve nikelde daha yüksek metal partikülleri içeren farklı ferromanyetik sıvıların geliştirilmesine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Shepherd ve ark. (1972) tarafından metalik taşıyıcı sıvı (cıva) içinde nikel-demir partikülleri içeren ferromanyetik sıvıların hazırlanması araştırılmıştır. Günümüzde Fe, Co, Ni, FePt, CoPt ve çeşitli ferritler gibi dar bir aralıkta boyut dağılımına sahip süperparamanyetik nanopartiküller olarak geniş bir yelpazede manyetik malzemeler sentezlenmiştir. Ferrosıvıların özellik ve akışlarının manyetik olarak kontrol edilebilme olasılığı, bu sıvıların makine mühendisliğinden biyomedikal uygulamalara kadar farklı alanlarda kullanımının geliştirilmesine yol açmıştır (Koksharov, 2009).

Ferrosıvıların stabilitesi özellikle manyetik alan gradienti varlığında önemli bir sorun olarak dikkati çeker. Stabilitate, parçacıkların küçük kalması yani topaklanmamalarıyla mümkün olur. Fakat bu tanecikler küçük dipollerdir ve tanecikler arasındaki van der Waals çekim kuvvetlerinde olduğu gibi dipol-dipol etkileşimi aglomerasyona neden olur. Tanecikler arası dipol-dipol etkileşimlerden kaynaklanan aglomerasyonun engellenmesi için gerekli olan termal enerji, sedimentasyonun engellenmesi için gerekli olan enerji ile aynı büyüklüktedir. Bununla birlikte, aglomera olan iki taneciği ayırmak için gerekli olan enerji çok büyük olduğundan, van der Waals kökenli aglomerasyon geri dönüşümsüzdür. Bununla birlikte taneciklerin birbirine çok yaklaşmasını önlemek ve tanecikleri birbirinden izole etmek için tanecikler bir polimer (süfaktant) tabakası ile kaplanabilir (kaplanmış ferrosıvılar). Ayrıca dispersiyon stabilitesi taneciklerin elektriksel olarak yüklenmesiyle de sağlanabilir. Bu durumda tanecikler arasındaki Coulomb itme kuvvetleri devreye girer (iyonik ferrosıvılar).

Normal olarak ferrofluidler, uygulanan manyetik alandaki viskozite katsayısı artsa da uygulanan kayma gerilimi ile oluşan deformasyon hızı (kayma hızı) arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu Newtonian akış davranışı sergiler. Şaşırtıcı bir şekilde, son zamanlardaki teorik ve deneysel araştırmalar neticesinde, zamana bağlı olarak değişen bir alan uygulanmasıyla ferrofluidlerin viskozitesinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir (Koksharov, 2009).

Ferrosıvılar homojen olmayan manyetik alana yerleştirildiğinde ferrosıvının şekli ve yoğunluğu değişir. Manyetik alan uygulanarak ferro-sıvıların özelliklerinin kontrol edilmesi fikri birçok yenilikçi uygulamaya yol açmıştır. Manyetik alanla ferrofluidlerin kolayca lokalize edilmesi yeni sızdırmazlık malzemelerinin geliştirilmesine yol açmıştır. Geliştirilen yeni tür sızdırmazlık malzemeleri, geleneksel mekanik sızdırmazlık malzemelerine göre düşük viskoziteli sürtünme, düşük tork iletimi, yüksek hız kapasitesi, kirlenmeyen, uzun ve güvenilir ömür, yüksek sızdırmazlık, geniş sıcaklık aralığında kullanılabilme gibi avantajlara sahip olduğu için farklı alanlarda kullanım imkânı bulmaktadır.

Bazı uygulamalar, ferro-sıvı kaplamasının kalıcı mıknatıslarla tutulabilmesi gerçeğinden yararlanmaktadır. Bu ferro-sıvı filmi, yağlanmayı veya akışı iyileştirebilir ve dolayısıyla

ısı iletimini geliştirir. Ayrıca hoparlör üretiminde kullanılan ferro-sıvılar hoparlör performanslarının artırılmasını sağlamıştır. Step motorların performansını artıran ferrosıvı bazlı viskoz amortisörler, lens taşlama, robotik, takım tezgâhları ve disk okuma/yazma kafası aktüatörleri gibi otomasyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Manyetik alan uygulanarak ferrosıvıların özgül ağırlığı artırılabilmesi titanyum, alüminyum ve çinko gibi endüstriyel hurda metallerin karışımlarının ve elmasların ayrılmasında ferrosıvıların kullanımına olanak sağlar. Başka bir umut verici uygulama, yüksek hızlı, ucuz ve sessiz yazıcılar için manyetik sıvı mürekkeplerin kullanılabilmesidir. Amerika Birleşik Devletleri'nde bir mıknaatla gerçekliğinin kolayca kontrol edilebilmesine olanak sağladığı için kağıt para üretiminde, manyetik mürekkepler kullanılmaktadır.

Ferrosıvılar üstün optik ve manyeto-optik özellikler sunan, ucuz ve nispeten kolay sentezlenen malzemelerdir. Ferrosıvıların özellikleri, geniş çapta modifiye edilebilir ve akış özellikleri orta dereceli manyetik alanlarla kontrol edilebilir. Manyetik akışkanlar aynı zamanda, tanecikler arası etkileşimin çeşitli fiziksel özellikler üzerindeki etkisinin araştırılması ve nanosistemlerin yapısal ve makroskopik özellikleri arasında bağlantı kurulması için ilginç bir model malzemedir (Koksharov, 2009).

1.8.3. Manyetik Malzemeler ve Manyetik Özellikler

Manyetizmanın tarihi Çin kaynakları referans alınarak M.Ö. 2500'lü yıllara dayandırılırken manyetizma konusundaki ilk önemli bulgular M.Ö. 600'lü yıllarda yaşamış Yunan filozof Thales'in manyetit'in (Fe_3O_4) demir ile etkileşimine ilişkin gözlemlerine dayandırılmaktadır. Bununla birlikte manyetik malzemelerin demir içeren maddelere uzaktan etki etmesi iki bin yıl boyunca merak konusu olmuştur. Manyetizma ile ilgili ilk bilimsel çalışma ise William Gilbert tarafından 1600 yılında yayınlanmıştır. Manyetizma ve manyetik malzemelere dayalı olarak üretilmiş güç kaynakları, transformatörler, elektrik motorları, manyetik soğutucular, bilgisayarlar, bilgi depolama aygıtları gibi pek çok araç günümüzde yaşamın her alanında özellikle medikal, otomotiv

ve telekomünikasyon gibi alanlarda kritik ve yaygın bir kullanıma sahiptir (Coey 2009; Yavuz 2010).

İçinden elektrik akımı geçen bir iletkenin çevresinde manyetik alan (H) oluşmasına yönelik ilk gözlemler 1820 yılında H.C.Oersted tarafından yapılmıştır. Bundan kısa bir süre sonra Andre Ampere akım taşıyan iletkenlerin arasındaki manyetik kuvvet yasalarını nicel olarak elde etti. Aynı zamanda tüm manyetik olayların molekülse büyüklükteki akım ilmeklerinden kaynaklandığını da önerdi. Bu fikir modern manyetizma teorisinin temelini oluşturur. 1820’lerde Faraday ve ondan bağımsız olarak Joseph Henry elektrik akımı ile manyetizma arasındaki başka ilişkileri de gösterdiler. Bir devrenin yakınında bulunan bir mıknatısı hareket ettirerek ya da başka bir devredeki akımı değiştirerek o devrede bir elektrik akımı oluşturulabileceğini gösterdiler. Bu gözlemler değişen bir manyetik alanın bir elektrik alanı oluşturduğunu ortaya koymaktadır (Serway, 1996).

Elektriksel yükü q ve hızı v olan bir test yüküne Lorentz kuvveti (Eşitlik 1.1) olarak bilinen F kuvveti etki ettiği zaman manyetik alan ortaya çıkacaktır (Reis, 2013).

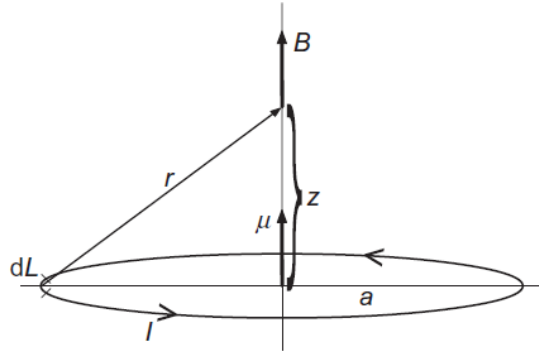
$$\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{v} \cdot \vec{B}) \quad (1.1)$$

Bu eşitlikteki B , test yüküne etki eden manyetik alan vektörünü (manyetik indüksiyon veya manyetik akı yoğunluğu) göstermektedir.

Manyetik indüksiyon manyetik alan (H) ve elektriksel alan (E) kaynağı (sadeleştirmek amacıyla dikkate alınmayacaktır) tarafından oluşturulur. Vakumda (boşluk) bu iki nicelik Eşitlik 1.2 deki gibi ilişkilendirilebilir.

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (1.2)$$

Bu denklemdeki orantı sabiti μ_0 boşluğun manyetik geçirgenliğidir.



Şekil 1.11. Elektrik akım çemberiyle oluşan manyetik indüksiyon

Çember şekilli bir iletken telden akım geçirildiğinde (Şekil 1.11) oluşan manyetik moment Eşitlik 1.3’ de gösterilmiştir.

$$\vec{\mu} = I \cdot A \quad (1.3)$$

bu eşitlikte I akım şiddetini ve A çemberin alanını ifade etmektedir. Manyetik moment $A \cdot m^2$ veya emu (elektromagnetic unit) ile gösterilir.

Manyetik momenti μ olan kalıcı bir mıknatıs kullanılarak da manyetik alan oluşturulabilir. Akım çemberinde olduğu gibi mıknatıstan r kadar uzakta oluşan manyetik alan iki kutuplu gösterimle Eşitlik 1.4 kullanılarak hesaplanabilir (Reis, 2013).

$$\vec{H}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{\mu}}{r^3} \right] \quad (1.4)$$

Birim hacimdeki (V) net manyetik momente ise manyetizasyon (M , A/m^3 veya emu/cm^3) denir (Eşitlik 1.5).

$$M = \frac{\sum_i \mu_i}{V} \quad (1.5)$$

Madde içindeki manyetik alan Eşitlik 1.6’deki gibi ifade edilebilir.

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.6)$$

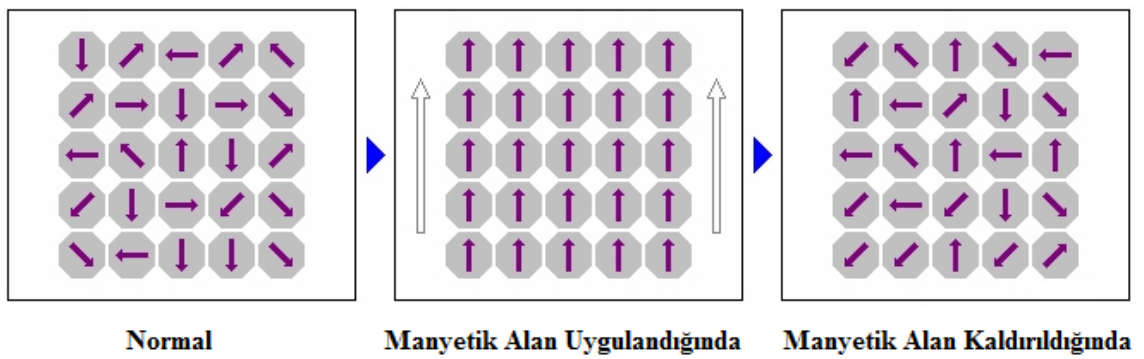
Manyetik malzemelerin karakteristikleri, elektronların hareketlerine (yörüngesel veya spin) ve birbirleri ile etkileşimine bağlıdır. Sıcaklığa ve atomik yapıya bağlı olarak

değişen bu özellikler nedeniyle bu malzemeler diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik malzemeler olarak gruplandırılabilir (Çelik, 2010).

Diyamanyetizma ve paramanyetizma 1905 yılında Paul Langevin tarafından ortaya konulan teorilerle açıklanmıştır. Diyamanyetik ve paramanyetik malzemeler, dış manyetik alanın varlığında manyetize olan malzemelerdir ve ferromanyetik malzemelerin aksine uygulanan dış manyetik alan uzaklaştırıldığında mıknatıslanma etkisi ortadan kalkar (Zborowski, 2007).

Paramanyetik Malzemeler

Bir atomdaki elektronların manyetik momentleri genellikle birbirlerini sıfırlar ve net manyetik moment oluşmaz. Fakat bazı maddelerin (alüminyum, platin, kalsiyum ve sodyum vb) sıfırdan farklı bir atomik manyetik momentleri vardır. Bu tür maddeler bir dış manyetik alan içine konulduğunda oluşan tork manyetik momentleri alan yönünde dönmeye zorlar ve dış manyetik alanı artırıcı bir katkı oluşur bu olaya Paramanyetizma denir (Karaoğlu, 2012). Paramanyetik malzemeler eşlenmemiş elektronlara sahiptir. Manyetik alan uygulanmadığı durumda atomik momentler birbirini yok eder ve net bir mıknatıslanmadan bahsedilemez (Şekil 1.12). Ancak manyetik alan uygulanması halinde paramanyetik malzemede atomik düzeydeki manyetik momentler, manyetik alan doğrultusunda yönelir ve mıknatıslanma meydana gelir.



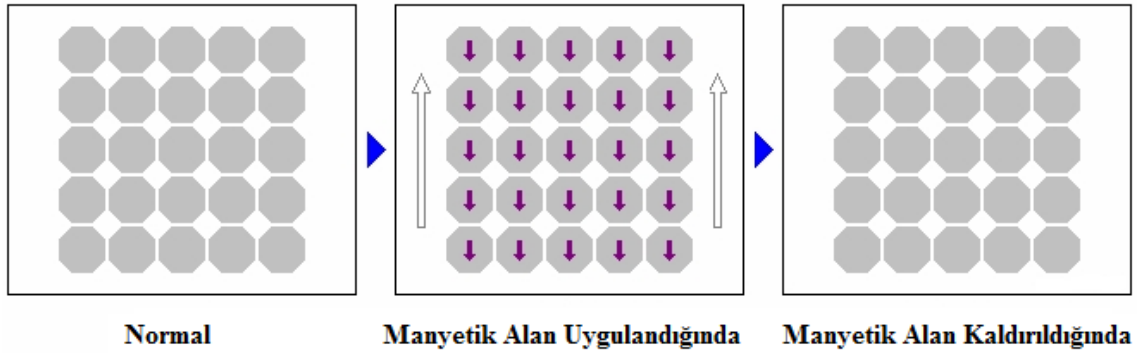
Şekil 1.12. Paramanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları

Termal dalgalanmalar atomik düzeydeki manyetik momentlerin rastgele dağılmasına neden olur. Rastgele dağılan manyetik momentler söz konusu olduğunda ise duyunluk değerlerinde düşüşler meydana gelir. Sonuç olarak bu tür malzemelerde uygulanan

manyetik alan yönünde az da olsa bir mıknatıslanma oluşur. Bu malzemelerde duygunluk küçük ve diyamanyetik malzemelerin tersine pozitif değerlere sahiptir (Diken, 2013).

Diyamanyetik Malzemeler

Altın, gümüş, bakır ve kurşun gibi bazı maddelerde manyetik moment sıfır olduğu halde bir dış manyetik alana konulduklarında bu maddeler ters bir tepki verirler. Elektronun hareket yörüngesi değişir ve yine bir manyetik moment oluşur. Fakat bu manyetik moment dış manyetik alanı azaltıcı bir katkı verir. Bu olaya diyamanyetizma denir (Karaoğlu, 2012). Diyamanyetik malzemeler, net bir manyetik momente sahip olmayan atomlardan oluşmasına rağmen, uygulanan manyetik alana belirli bir şekilde tepki verir ve bu malzemelerin manyetik alınganlıkları sıfırdan küçüktür (Şekil 1.13).



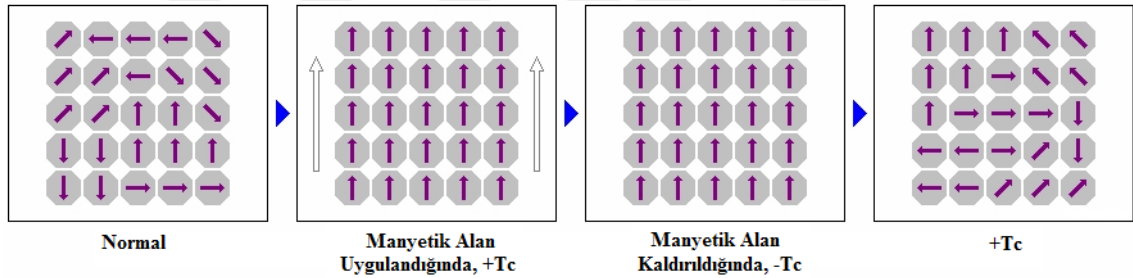
Şekil 1.13. Diamanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları

Diyamanyetik etki, malzemeye bir manyetik alan uygulandığında elektronların yörüngesel hareketinde meydana gelen değişim ile ilgilidir. Bu duruma elektron kabukları dolu olan atomlar da dahil olmak üzere tüm atomlarda rastlanır. Bazı malzemelerde diyamanyetizma kendisinden daha güçlü etkileşimler olan ferromanyetizma, paramanyetizma gibi etkilerin gölgesinde kalır. Atomik yörüngeleri tamamen dolu olan tüm soygazlar ve pek çok çift atomlu gaz da moleküler yörüngelerindeki elektronların tamamı net manyetik moment sıfır olacak şekilde eşlendiği için diyamanyetiktir. Kalıcı bir manyetik momente sahip olmamaları nedeniyle bu malzemelerin günlük hayatta sınırlı kullanım alanından bahsedilebilir (Diken, 2013).

Ferromanyetik Malzemeler

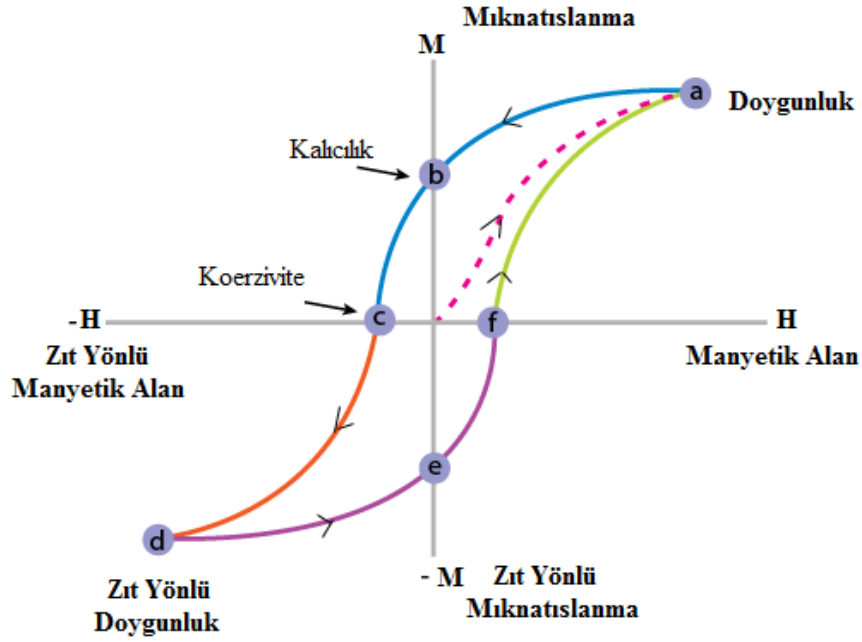
Ferromanyetik malzemeler paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerden oldukça farklı karakteristikler sergilemektedirler. Zayıf bir manyetik alan dahi uygulandığında, birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipollere sahip malzemelere ferromanyetik malzemeler denir.

Ferromanyetik malzemelerde uygulanan manyetik alan kaldırıldığında manyetik dipollerin yöneliminde bir değişiklik olmaz ve kalıcı manyetik özellik kazanırlar. Bu sürekli yönelme etkisi komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli etkileşimlere dayanır. Dışardan manyetik alan uygulandığında ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu manyetik moment davranışları Şekil 1.14.'de gösterilmiştir. Malzemeler Curie sıcaklığı denilen değerden daha yüksek sıcaklıklara maruz bırakılırlarsa paramanyetik bir karaktere sahip olmaya başlar. Ferromanyetik malzemelere örnek olarak demir, nikel, kobalt, gadolinyum ve disprosyum verilebilir.



Şekil 1.14. Ferromanyetik bir malzeme için manyetik momentlerin davranışları

Histerisiz eğrileri dışarıdan uygulanan bir manyetik alan (H) ile bu alan içerisinde bulunan malzemede oluşan mıknatıslanma (M) ya da manyetik indüksiyon (B) arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilerdir (Diken, 2013). Bu ilişki ferromanyetik malzemelerdeki domeinlerin karakteristiklerinden dolayı lineer değildir. Ferromanyetik bir malzeme için tipik bir histerisiz eğrisi Şekil 1.15'de gösterilmiştir. Bu eğriler malzemeye farklı yönlerde manyetik alanın uygulanması durumunda malzemenin farklı mıknatıslanma davranışı göstermesi yani Şekil 1.15 deki gibi iki farklı yol izlemesiyle ortaya çıkar.



Şekil 1.15. Ferromanyetik bir malzeme için histerisiz eğrisi

Manyetik özellik gösteren malzemelerin karakterizasyonu açısından histerisiz eğrilerinin analizi ve yorumlanması önemli bir rol oynamaktadır. Mıknatıslanmamış ferromanyetik malzemeye bir dış manyetik alan uygulandığında malzeme uygulanan alan yönünde mıknatıslanmaya başlar. Manyetik alan şiddeti arttırılmaya devam edilirse belirli bir değerden sonra mıknatıslanma değeri değişmez (a ve d). Bu maksimum mıknatıslanma değerinde, manyetik momentler manyetik alan yönünde dizilir. Bu kritik değere doyum mıknatıslanması adı verilir Manyetik alan ortadan kaldırıldığında malzemenin yapısında kalan mıknatıslanma değerine ise kalıcı mıknatıslanma denir (b ve e). Manyetik alan uygulandıktan sonra doyuma ulaşmış malzemenin sahip olduğu mıknatıslanma değerini tekrar sıfıra indirmek için uygulanan ters manyetik alana ise koerzivite denir (Elliott, 1998; Sung and Rudowicz, 2003; Diken, 2013). Manyetik malzemeler manyetik momentlerin yapısının yanında koerzivite değerine göre de yumuşak ve sert manyetik malzemeler olmak üzere iki gruba ayrılır. Koerzivite değeri 12,5 Oe altında olan malzemelere yumuşak manyetik malzeme, 125 Oe üzerinde olanlara ise sert manyetik malzeme denir.

Yapılan çalışmalar yüksek koerziviteye sahip demir ve çelik türlerinin mekanik olarak sert, düşük koerziviteye sahip türlerin ise mekanik olarak da yumuşak olduklarını

göstermiştir. Bu nedenle **sert** ve **yumuşak** terimleri ferromanyetik malzemeleri onların koerzivite değerlerine bağlı olarak ayırt etmek için kullanılmıştır. Koerzivite değerleri 125 Oe'in üzerinde olanlar sert manyetik, 12,5 Oe'in altında olanlar ise yumuşak manyetik materyaller olarak kabul edilir (Jiles, 1991).

Manyetik malzemeler genellikle sert veya yumuşak manyetik özellikleriyle iki ana gruba ayrılır. Yaklaşık 5 Oe'in altındaki düşük koerzivite (H_c) değerlerine sahip yumuşak manyetik malzemeler nispeten düşük manyetik alanlarla manyetize edilebilir ve uygulanan manyetik alan uzaklaştırıldığında, nispeten düşük kalıcı mıknatıslanmaya sahip bir duruma geri dönerler. Yumuşak manyetik malzemeler, manyetik indüksiyonda bir değişimi gerektiren uygulamalar için oldukça önemlidir. Tipik olarak 125 Oe'in üzerinde bir koerziviteye sahip sert manyetik malzemeler ise manyetik alana maruz kaldıktan sonra daha büyük kalıcı manyetizmaya sahip olurlar. Bu malzemeler genel olarak manyetik alan kaynağı olarak kullanılırlar (Zhukov ve ark., 2015).

1.8.4. Manyetik Nanopartiküller

Manyetik nanopartiküllerin (MNP) ve onların farklı organik/inorganik matrislerdeki dispersiyonlarının hazırlanması bilimsel ve teknolojik açıdan son yıllarda ilgi gören konulardan birisidir. Manyetik nanopartiküller; kendilerine has fiziksel özellikleri, hücre etiketleme, hücre ayırımı, gen transferi, manyetik rezonans görüntüleme, hipertermi, ilaç taşınımı gibi konularda hücresel ve moleküler düzeydeki etkinlikleri nedeniyle yükselen bir potansiyele sahiptir.

Hem hedeflendirilmiş taşınım sağlamak için hem de fizyolojik koşullarda zararsızlığı temin etmek ve kararlılığı artırmak için demir oksit nanopartiküller polietilen glikol, dekstran, polivinil pirolidon, yağ asitleri, polivinil alkol, poliakrilik asit ve polipeptitler gibi çeşitli türde polimerlerle modifiye edilirler.

Bu polimerler, kan dolaşım süresinin, kolloidal karışım stabilizasyonunun, biyo-uyumluluğun ve aynı zamanda biyolojik tutunmanın iyileştirilmesi konularında rol oynar. Polimer kaplama, hedefe bağlanma veya flüoresan ligandların bağlanması için uygun bir altyapı oluşturur ve ilaç taşınımı için çekirdek-kabuk (core-shell) yapısını sağlamaktadır. Manyetik nanopartiküller aynı zamanda inorganik oksitlerle çekirdek-

kabuk yapısı oluşturularak etkili bir şekilde kararlı hale getirilebilir. Örneğin, silika kaplı manyetitte silika dış kabuk sadece iç kısımdaki manyetit çekirdeği korumaz aynı zamanda çeşitli biyomoleküller ve polimerlerle yüzeyin fonksiyonel hale getirilmesi için aktif merkezler sunar. Ancak böyle durumlarda ilaç yükleme kapasitesi sınırlı hale gelir. Bu yüzden patolojik merkezlere karşı özel ilgiye sahip ve maksimum miktarda ilaç yüklenebilecek materyallerin geliştirilmesi ve/veya araştırılması gereklidir.

Yaygın olarak ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılan ve çift tabakalı hidroksitler olarak adlandırılan tabakalı materyallerin bir sınıfı üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu tür malzemeler tabakalar arası anyonlarla nötraliz edilmiş pozitif yüklü hidroksi grubu bağlı metal tabakalar içerir. $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}.mH_2O$ genel kimyasal formülüne sahip bu materyallerde M^{II} ve M^{III} divalent ve trivalent katyonları, A^{n-} ise değişebilir anyonları simgelemektedir.

Metal tabakalardaki pozitif yük oktahedral $M^{II}(OH)_6$ ve $M^{III}(OH)_6$ yapıların kenar paylaşımından ortaya çıkar ve tabakalar arası anyonlarla dengelenir. Bununla birlikte çift tabakalı hidroksitlerdeki yük yoğunluğu, anyonik tür içeriği ve su molekülleri tabakalar arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimleri destekler. İnterkalasyon özellikleri çift tabakalı hidroksitlerin, biyolojik aktif materyaller olarak önemli ölçüde dikkate alınmasını sağlamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda diklofenak, gemfibrojil, ibuprofen, naproksen ve tolfenamik asit gibi ilaçların interkalasyonunu ve onların sürekli ilaç salınım taşıyıcısı olarak kullanımlarını araştırmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalarda ise kaptopril'in ve düşük molekül ağırlıklı heparinin çift tabakalı hidroksit matrikse interkalasyonu incelenmiştir.

Bu çalışmalarda çift tabakalı hidroksitlerin stabilizasyon ve anyonik ilaçların yüklenmesi açısından yüksek afinite sergiledikleri belirlenmiştir. Bununla birlikte, çift tabakalı hidroksitlerin düşük seçicilik göstermeleri, anti-kanser ilaçları vb diğer yüksek derecede toksik analitik farmasötik katkı maddesi için kullanımını kısıtlar.

Bu gözlemler, yukarıda hedefe ulaşmak için manyetik oksit gibi hedeflendirilmiş materyallerin interkalasyonu ile hazırlanmış çift tabakalı hidroksitlerin ilaç tasarımında kullanımını cesaretlendirmiştir (Panda ve Bahadur, 2012).

Manyetit (Fe_3O_4), toprak ve sedimentlerin yaygın bir bileşeni olup, kirli toprak ve suyun arındırılmasında kullanılan faydalı bir çevre temizleme malzemesi olarak kabul edilebilir. Önceki çalışmalarda, nano boyuttaki Fe_3O_4 ün, 4,6-dinitro-o-kresol ve p-nitrofenol indirgenmesinde, fenton tipi katalizör olarak başarılı bir şekilde kullanıldığı rapor edilmiştir.

Sun et al, (2013), homojen tepkimelerin asidik pH da domine edildiğini ve heterojen tepkimelerde ise ana rolü nötr veya nötre yakın pH ın oynadığını bulmuşlardır. Buna ilaveten Xue ve arkadaşları pH 7,0 de Fe_3O_4 mikro parçacıklarıyla pentaklorofenol'ün (PCP) başarılı bir şekilde indirgenliğini belirtmişlerdir. Wang ve diğerleri ise pH 5,5 te Fe_3O_4 nanoparçacıklarını kullanarak fenton tipi bir tepkimeyle Rodamin B nin indirgenmesini başarmışlardır. Bir diğer çalışmada ise pH 3,5 olduğunda humik asit kaplı Fe_3O_4 nanoparçacıklar kullanılarak fenton tipi bir tepkimeyle sulfatiazol'ün indirgenmesi başarılmıştır. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada ise Xu ve Wang pH 3,0 da Fe_3O_4 nanoparçacıklar ile fenton tipi tepkime ile 2,4-diklorofenol'ün indirgenmesini başarı ile gerçekleştirmişlerdir. Yukarıda bahsedilen etkililiğine ilave olarak demir tuzlarına ve diğer demir minerallerine kıyasla Fe_3O_4 daha çevre dostu, kararlı, kolay ayrılabilir ve yeniden kullanılabilir özelliklere sahiptir.

Kil mineralleri ve toprağın organik karbon içeriği genellikle organik kirleticilerin sulu fazının toprak tarafından sorpsiyonunda rol alan iki aktif bileşen olarak kabul edilmektedir. Geniş yüzey alanları ve yüksek katyon değişim kapasitelerinden dolayı kil mineralleri polar ya da katyonik karakterli organik kirleticiler için çok etkili sorbentlerdir. Montmorillonit ise sıcak ve soğuk iklimlerdeki toprak ve sedimentlerde genişçe dağılmıştır.

Nitroaromatik bileşikler, klordimeform ve sülfonamit antimikrobiyal türler gibi farmosotikler ve pek çok pestisit montmorillonit türü killer tarafından güçlüce adsorplanırlar.

Organik kirleticilerin tabakalı killer üzerine adsorpsiyonu, kirleticilerin hareketliliğini, reaktivitesini ve biyoerişilebilirliğini azaltarak topraktaki durumunu ve taşınımını önemli ölçüde etkiler (Sun et al, 2013).

Son zamanlarda çeşitli manyetik kompozitler, endüstriyel ve biyomedikal alanlarda yaygın uygulama potansiyelleri nedeniyle pek çok araştırmacı tarafından araştırmalara konu edilmiştir. Bu tür kompozit materyallerin kontrast sağlayıcı olarak manyetik rezonans görüntüleme, taşıyıcı olarak hedef ilaç taşınımında, biyomanyetik ayırmada ve biyosensörlerde kullanımı dikkat çeken araştırma konularının başında gelmektedir.

Manyetik ilaç hedefleme için ilaçların manyetik özellik gösteren nano boyuttaki taşıyıcı üzerine yerleştirilmesi ilgi çeken konulardan biridir. Manyetik ilaç hedefleme sayesinde belirli bir hedef merkezde manyetik alan yardımıyla ilaçların salınımı mümkün olmaktadır.

İlaç hedefleme/taşıyım uygulamaları için bu tür taşıyıcı malzemelerin vektörleri hedef bölgeye yönlendirmek için manyetik alan varlığında bu malzemelerin yeterli manyetizasyon özellik göstermesi ve ayrıca manyetik alanın ortadan kaldırılması durumunda ise aglomerasyon eğilimlerinin düşük olması, düşük manyetizasyon direncine ve manyetik alan uygulanması sonrasında kalan manyetizasyonun düşük olması istenir. Manyetik demir oksit nanopartikülleri gibi manyetik nanokristaller, manyetik hafıza, elektronik, katalizörler, in vitro/in vivo uygulamaları, manyetik bioayırım, biyolojik etiketleme ve tanı, manyetik rezonans görüntüleme kontrast sağlayıcı maddelerin iyileştirilmesi, tümörlerin hipertermisi ve ilaç taşıyıcı sistemlerin tasarımı gibi pek çok alanda kullanılabilme potansiyelleri nedeniyle oldukça ilgi çeken malzemelerdir.

Bu yüzden son yıllarda pek çok araştırmacı, manyetik nanokristaller ve özellikle manyetik demir oksit/düzenli mezoporoz silika nanokompozitler üzerinde odaklanmışlardır. Reaksiyonlarda katalizörlerin kullanılmasında bu nanokompozitler katalizörün yükleneceği yüksek yüzey alanı sağlamakla kalmaz aynı zamanda katalizörlerin dışsal bir manyetik alanın uygulanmasıyla reaksiyon ortamından kolayca ayrılmasına olanak sağlar. Biyomedikal alanda bu tür malzemeler, vücuttaki doku veya organlara seçimli olarak taşıyım özellikleri yanında ilaç ve biyoaktif maddelerin yüklenme kapasitesinin artırılmasına olanak sağlar.

Düzenli mezoporoz silikalar ve manyetik nanokristallerin avantajlı yönlerini içeren bu nanokompozitler, merkez seçimli ve kontrollü ilaç salınımı gibi karmaşık durumlarda

kullanılma potansiyeline sahip çok fonksiyonlu platformların oluşturulması için yeni imkânlarla sahiptir.

Son zamanlarda kil minerali ve türevleri çevresel uyumluluk, düşük maliyet, yüksek seçicilik, geri dönüşümlülüğü ve çalışma kolaylığı sayesinde ileri teknoloji alanları, endüstri ve zirai ürünler gibi pek çok alanda vazgeçilmez bir malzeme halini almıştır. Killer doğal katalitik malzemelerdir, bununla birlikte, düşük termal kararlılık ve gözenek büyüklüklerindeki geniş dağılım gibi dezavantajlar bu materyallerin uygulama alanlarını kısıtlamaktadır.

Kilin özellikleri ile endüstride ihtiyaç duyulan katalitikler arasındaki boşluğu doldurmak için kil minerallerinde modifikasyona gitmek gereklidir. Büyük organik ve inorganik katyonlar iç tabaka uzayına eklendiğinde ortaya çıkan modifiye kil minerali adsorbent ve katalitikler gibi çok sayıda kullanım alanına izin verir. Kil minerallerini modifiye etmek için önerilmiş pek çok metot vardır bunlar arasında; ısıl işlem, iyon değişimi, asit aktivasyon metotları sayılabilir. Son zamanlarda yürütülen çalışmalarda düzenli gözenekli yapıya sahip silika sütunlu kil sentezlenmiştir. Düzenli nanogözeneğe sahip ve geniş yüzey alanlı silika sütunlu killer katalitik destekleyici ve adsorbent malzemesi olarak kullanılmaktadır (Mao et al, 2014).

Bu çalışmada manyetik Fe₃O₄-Kil nanokompozitlerin üretimi ve üretilen kompozitlerin mekanik, manyetik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kompozitlerin özellikleri organokil üretiminde kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonu ve kompozit üretiminde kullanılan kil miktarı dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Farklı koşullarda üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri mikrosertlik ölçümleriyle manyetik özellikleri VSM ölçümleriyle ve yapısal özellikleri ise XRD analizleri ile belirlenmiştir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Kilin Saflaştırılması

Çalışmada, Kilis yöresinden elde edilen ve geosentetik astar olarak kullanılan bentonit örneği sedimentasyon yoluyla saflaştırılmıştır. Kili saflaştırmak için kil örneğinden 300 g tartılarak 6 L saf su ile birlikte karıştırma tankına alındı ve mekanik karıştırıcı ile 3 saat karıştırıldı. Süre sonunda safsızlıkların çökmesi için 5 dakika beklenerek dekantasyon sonucu oluşan fazlardan üst faz başka bir kaba aktarıldı. Üst fazda kurutma işlemine geçildi. Kurutma işleminin kısa sürede yapılması için kil/su süspansiyonu bir gün bekletildi. Üst kısımda ayrılan su uzaklaştırarak dibe çöken kil geniş yüzeyli başka bir kaba alınarak 105 °C'de etüvde kurutulmuş kurutma işlemi tamamlandı. Kurutma işleminden sonra elde edilen örnekler tane boyutu 75 µm'nin altında olacak şekilde öğütüldü.

2.2. Kullanılan Kilin Özellikleri

Saflaştırılan kil örneğinin, kimyasal bileşimi Spectro IQ II X-Işını Floresans spektrometreyle, termal özellikleri 20-800 °C aralığında 20 °C/dk tarama hızında Seiko SII TG/DTA 7200 termal gravimetrik analiz cihazı ile ve mineralojik özellikleri ise 0,02°'lik adımlarla 2-40° aralığında CuKα radyasyonu kullanılarak Philips X'Pert Pro X-Işını kırınım cihazı ile belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan kilin kimyasal bileşimi Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan kilin kimyasal bileşimi

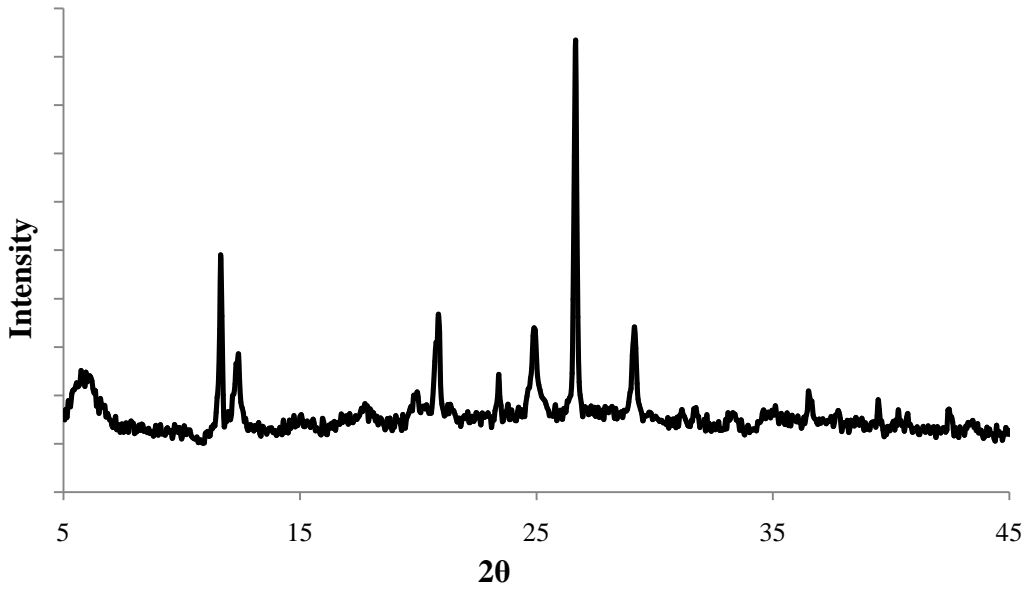
Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	Kızdırma Kaybı
Kütlece %	47,64	18,37	0,08	1,41	8,98	1,51	0,084	5,56	4,83	1,13	10,17

Kullanılan kil örneğinin bentonit türü killer için beklenen bileşenleri ve bileşim oranlarını yansıttığı Çizelge 2.1'den görülmektedir.

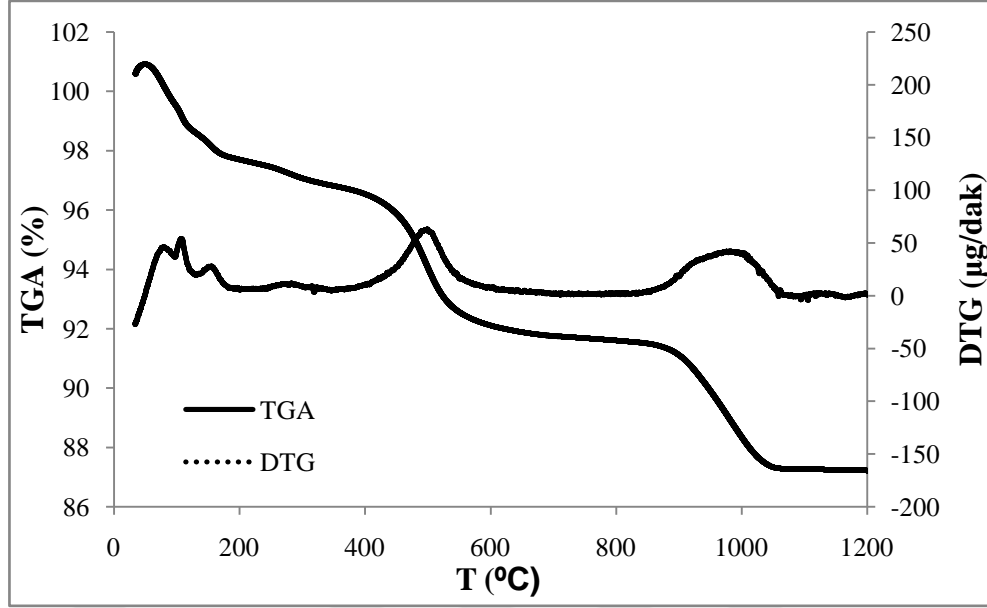
X-ışınları toz yöntemleri her bir kristal madde için X-ışını kırınım deseninin sadece o kristale özgü olması temeline dayanır. Böylece eğer numunenin kırınım deseni karşılaştırıldığı maddenin literatürdeki kırınım deseni ile tam uyuşursa (kırınım açıları aynı olursa), numunenin kimyasal bileşimi bulunabilir.

Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni Şekil 2.1.' de verilmiştir. Kullanılan kil örneğinin smektit mineralinin yanında safsızlık olarak quartz minerali de içerdiği bu şekilden görülmektedir.

Çalışmada kullanılan kil örneğinin termal analizi, 20-800 °C aralığında ısıtma sırasında gerçekleşen dehidratasyon ve dehidroksilasyon gibi reaksiyonları gösteren, termogravimetrik analiz ve diferansiyel termogravimetri ile yapılmış ve elde edilen bulgular Şekil 2.2'de sunulmuştur.



Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan kil örneğinin XRD deseni



Şekil 2.2. Kil örneğinin termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal gravimetrik (DTG) analiz sonuçları

Şekil 2.2. incelendiğinde özellikle 78 ve 658 °C’de iki keskin ve 490-500 °C aralığında bir yayvan DTG pikinin ortaya çıktığı görülmektedir. Düşük sıcaklıkta % 6-7’lik kütle kaybıyla sonuçlanan ilk bölgede fiziksel olarak tabakalar arasında absorplanmış nemin uzaklaştığı yüksek sıcaklıklarda % 4 kütle kaybına yol açan ikinci bölgede ise kil minerallerinin dehidroksilasyona uğradığı ve kimyasal olarak bağlanmamış metal oksitlerin uzaklaştığı söylenebilir.

Kilin Katyon Değişim Kapasitesinin Hesaplanması için sedimentasyon yoluyla saflaştırılan kil örneğinden 5’er gramlık üç tartım yapıldı. Tartımları yapılan killerin üzerine 33 mL sodyum asetat (CH_3COONa) eklenerek süspansiyon pH’ı 8,2’e ayarlandıktan sonra karışım 20 dakika süreyle 150 rpm’de oda sıcaklığında çalkalandı. Çalkalama işleminin ardından 5 dakika süreyle 3500 rpm’de santrifüj edildi ve bu sürenin sonunda sulu faz atılarak katı fazda bu işlem 3 kez tekrarlandı.

Sodyum asetatla doyurulmuş katı faz üzerine kirliliklerin uzaklaştırılması için 33 ml etil alkol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) eklenerek aynı işlemler 3 defa tekrarlandı. NH_4^+ iyonlarının Na^+ iyonlarıyla yerdeğiştirmesi için etil alkolle yıkanan kil örneği üzerine 33 mL amonyum asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) eklenerek aynı işlemler 3 defa tekrarlandı. Santrifüj sonrası üst kısımdaki sıvı fazı toplanarak amonyum asetatla 100 mL’ye tamamlanmıştır. Elde

edilen çözeltilerdeki Na^+ miktarı alev fotometresinde ölçülerek kil örneğinin katyon değişim kapasitesi 92,3 meg/100 g kil olarak hesaplanmıştır.

2.3. Organokil Üretimi

Organo kil örneklerinin hazırlanması için, 10,0 g saflaştırılmış kil örneği katyon değişim kapasitesinin 1,0 katı (1,0 CEC) olacak şekilde hazırlanan katyonik yüzey aktif madde çözeltisiyle (3,364 g/L) 3 saat süreyle karıştırılmış ve adsorpsiyon süresinin sonunda katı faz süzülerek 60 °C’de kurutulmuştur. Aynı işlemler 0,8 CEC (2,691 g CTAB), 0,6 CEC (2,018 g CTAB) ve 0,4 CEC (1,346 g CTAB) için tekrarlanarak organo kil örnekleri hazırlanmış ve sonraki deneyler için desikatörde saklanmıştır. Çalışmada kullanılan kil ve bu kil ile hazırlanan organokil örneklerinin yüzey alanları - 196 °C’de N_2 adsorpsiyon/desorpsiyonuna dayalı olarak yaklaşık 0,299 rölatif basınçta (P/P_0) Micromeritics Gemini VII 2390 yüzey alanı ve porozite ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Örneklerin yüzey alanları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan kil ve bu kil ile hazırlanan organokil örneklerinin yüzey alanı

Örnek	Kil	0,4 CEC	0,6 CEC	0,8 CEC	1,0 CEC
Yüzey Alanı (m^2/g)	49,08	6,68	4,56	2,56	3,17

2.4. Ferrosıvı-Kil Kompozitlerinin Üretimi

Fe_3O_4 nanopartikülleri Sheparavoych (2006) ve Güden (2013) çalışmaları esas alınarak sentezlenmiştir. Bu amaçla 0,86 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4,3 mmol) ve 2,35 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,7 mmol) 40 mL distile su içinde karıştırılmış ve azot atmosferinde geri soğutucu altında 80°C’de ısıtılmıştır. Bu karışıma 5 mL NH_4OH ilave edilmiş ve ısıtma işlemi 30 dakika devam etmiştir. Karışım daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmış ve Whatman 40 süzgeç kâğıdından süzülerek ayrılan partiküller üzerine 20 mL yeni hazırlanmış deiyonize su ilave edilmiştir. Çözeltiyi bazik yapmak üzere 1 mL daha NH_4OH eklenmiştir. Partiküllerin agregasyonunun önlenmesi için 2 mL deiyonize su içerisinde çözülen 1 g sitrik asit mevcut karışıma ilave edilmiş ve 60°C’de karıştırma işlemi 2 saat

kadar daha sürdürülmüş ve ferrosıvı elde edilmiştir. Üretilen nanopartiküller negatif yüklü olup sitrik asitin katkısıyla da sıvı içinde uzun süre çökmeden askıda kalabilen parçacıklardır.

Üretilen Fe₃O₄ nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 CEC organo kil'den 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 ve 0,7 g eklenerek geri soğutucu altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 °C'de 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen kompozitler Whatman 40 süzgeç kağıdından vakumla filtre edilmiş ve katı faz süspansiyondan uzaklaştırılmıştır. 60 °C'de vakum altında kurutulan örneklerden 0,2 ton/cm² basınç altında tabletler hazırlanarak sonraki analizler için desikatörde muhafaza edilmiştir.

2.5. Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Üretilen kompozit örneklerinin manyetik özellikleri Cryogenic Q 3398 Vibrating Sample Magnetometer (VSM) cihazı ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezince belirlenmiştir. Ölçümler 0 ile $\pm 3 \times 10^4$ Oe aralığında gerçekleştirilmiştir. Manyetik alana karşı manyetizasyon eğrileri VSM ölçümleri sayesinde elde edilmiştir.

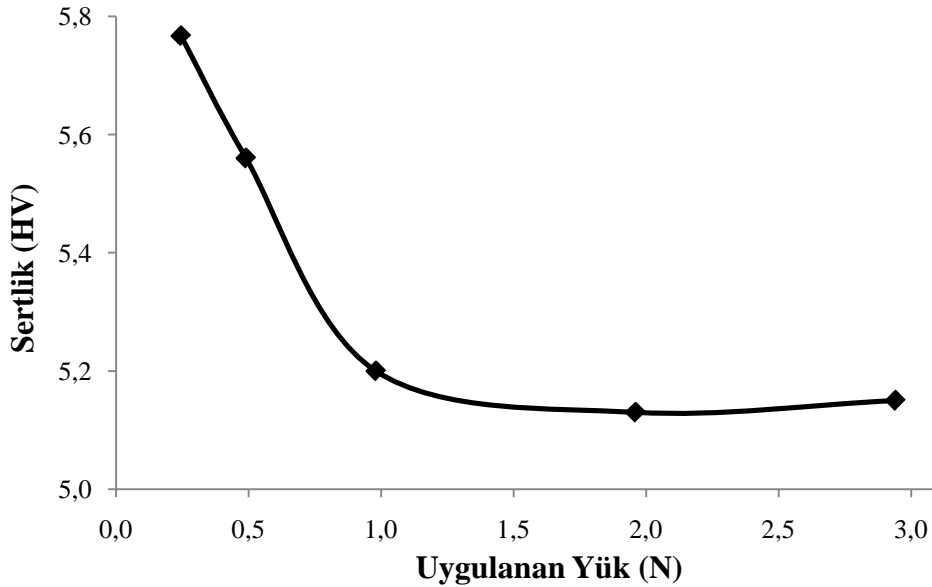
Çalışmada kompozitlerin yapısal analizleri Cu K α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı Rigaku SmartLab difraktometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ tarama aralığında, 3°/dakika'lık tarama hızında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Numunelerin sertlikleri Shimadzu HMV-G21 (Şekil 2.3) model dijital mikro sertlik cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu sistem ile oda sıcaklığında HV 0,200 (1,961 N) test yükü vikers uç ile numunenin üst yüzeyine 7 saniye süre ile uygulandı ve iz alanları 10x objektifle görüntülenerek kaydedildi. Numunelerin mikrosertlik değerleri, kaydedilen bu görüntülerin analizi ile cihaz tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır. Her bir numune için 10 farklı sertlik ölçümü yapılarak bu sonuçların ortalaması kaydedilmiştir.



Şekil 2.3. Kompozitlerin sertlik ölçümlerinin yapıldığı mikrosertlik cihazı

2.5.1. Sertlik Ölçümleri: Uygulanan yük miktarının etkisi

Sertlik ölçümlerinde uygulanacak optimum yük miktarının belirlenmesi için 0,8 CEC organokil ile hazırlanan kompozitlerin yüzeyinde 10 farklı noktaya 136° elmas piramit vikers uç ile oda sıcaklığında HV 0,025 (245,2 mN), HV 0,050 (490,3 mN), HV 0,100 (980,7 mN), HV 0,200 (1,961 N) ve HV 0,300 (2,941 N) test yükleri 7 saniye süre ile uygulanmış ve iz ölçümleri kaydedilmiştir. Uygulanan yük miktarı ile kompozit örneğinin sertlik değerinin değişimi Şekil 2.4’de sunulmuştur.



Şekil 2.4. Uygulanan yük miktarı ile kompozit örneğinin sertlik değerinin değişimi

Uygulanan yük miktarı arttıkça, sertlik değerinin azaldığı yaklaşık 1 N'luk (100 g-f) yük miktarından sonra sabit kaldığı Şekil 2.4'den görülmektedir. Bu durum 100 g-f değerinden sonra sertlik değerinin uygulanan yük miktarından bağımsız hale geldiğini göstermektedir. Mikrosertlik cihazlarının kullanımından önce vickers ve benzeri geometrik yapıya sahip uçlarla yapılan sertlik ölçümlerinin uygulanan yük miktarından bağımsız olduğu kabul edilmekteydi. Bu kabul 1000 g ve daha büyük yükler için doğru sonuçlar vermektedir. Bununla birlikte mikrosertlik ölçümünde Knoop uçla 500 g'dan vickers uçla 100 g'dan daha düşük yükler uygulandığında sertlik değerinin yük miktarının bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir (Chandler, 1999). 245,2 mN-2,941 N aralığında, kompozit örneği üzerine uygulanan yük miktarı ile numunenin sertlik değerinin değişimine ilişkin matematiksel ifade SPSS 17.0 paket programı kullanılarak non-lineer regresyon analiziyle belirlenmiş ve Eşitlik 2.1'de ($R^2=0,995$) gösterilmiştir.

$$\text{Sertlik (HV)} = -0,121F^3 + 0,775F^2 - 1,563F + 6,122 \quad (2.1)$$

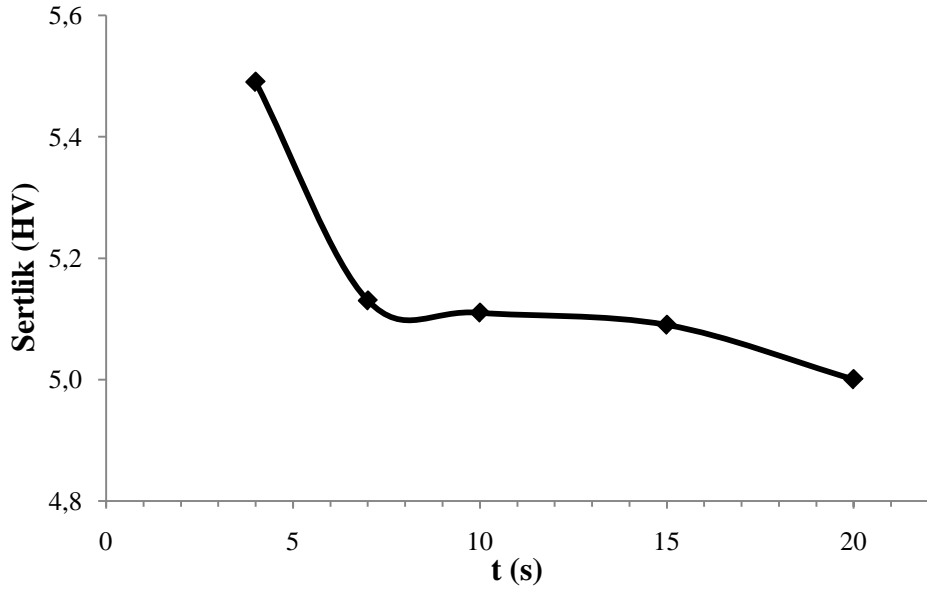
Numunenin sertlik değeri ile yaklaşık 1 N'a kadar (100 g-f) uygulanan yük miktarı arasındaki ilişki ise Eşitlik 3.2'de ($R^2=0,998$) gösterilmiştir.

$$\text{Sertlik (HV)} = -0,766F + 5,947 \quad (2.2)$$

Uygulanan tüm yük aralığından kübik bir denklemlerle ifade edilen bu ilişkinin 100 g-f'in altındaki yükler için lineer olduğu Eşitlik 2.2'den görülmektedir. 100 g-f'in altında, yük miktarlarındaki azalma ile sertlik değerinin bariz şekilde artması vickers ucun batma miktarının belirlenmesindeki hatalar ve batmanın elastik geri kazanımındaki sapmalardan kaynaklanıyor olabilir. Bu nedenle düşük yüklerde batma miktarı azalırken sertlik ölçümlerindeki doğruluk azalabilir. Bu hatalar ölçüm yapılan malzemenin gerilme-deformasyon eğrisiyle, batma miktarı ile malzemenin bileşenleri arasındaki etkileşimle, test cihazı ve ölçüm yöntemi ile ilgili olabilir. Ayrıca, yükün uygulandığı ucun şekli, titreşimler, mikroskop, ölçüm aracındaki sürtünme, yüzey hazırlama, ortam sıcaklığı, batma boyutu, elastik geri kazanım, malzemede oluşacak tepeler veya diğer batma özellikleri sertlik değerlerinin uygulanan yük miktarına bağımlı olmasını sağlayabilir (Chandler, 1999). Bu sonuçlar dikkate alınarak hazırlanan kompozit malzemelerin sertlik değeri 1,961 N (yaklaşık 200 g-f) yük uygulanarak ölçülmüştür.

2.5.2. Sertlik Ölçümleri: Yükün uygulanma süresinin etkisi

Sertlik ölçümlerinde optimum yük uygulama süresinin belirlenmesi için 0,8 CEC organokil ile hazırlanan kompozitlerin yüzeyinde 10 farklı noktaya 136° elmas piramit vikers uç ile oda sıcaklığında HV 0,200 (1,961 N) test yükü 4, 7, 10, 15 ve 20 saniye süre ile uygulanmış ve iz ölçümleri kaydedilmiştir. Yükün uygulanma süresi ile kompozit örneğinin sertlik değerinin değişimi Şekil 2.5’de sunulmuştur.



Şekil 2.5. Yükün uygulanma süresi ile kompozit örneğinin sertlik değerinin değişimi

Yükün uygulama süresi arttıkça sertlik değerlerinin 7 s’e kadar azaldığı 7-15 s aralığında sabit kaldığı ve sonra tekrar azaldığı Şekil 2.5’den görülmektedir. 4-20 s aralığında, yükün uygulanma süresi ile numunenin sertlik değerinin değişimine ilişkin matematiksel ifade SPSS 17.0 paket programı kullanılarak non-lineer regresyon analiziyle belirlenmiş ve Eşitlik 2.3’de ($R^2=0,998$) gösterilmiştir.

$$Sertlik (HV) = -3,96 \cdot 10^{-3}t^2 + 0,139t + \frac{5,930}{t} + 3,515 \quad (2.3)$$

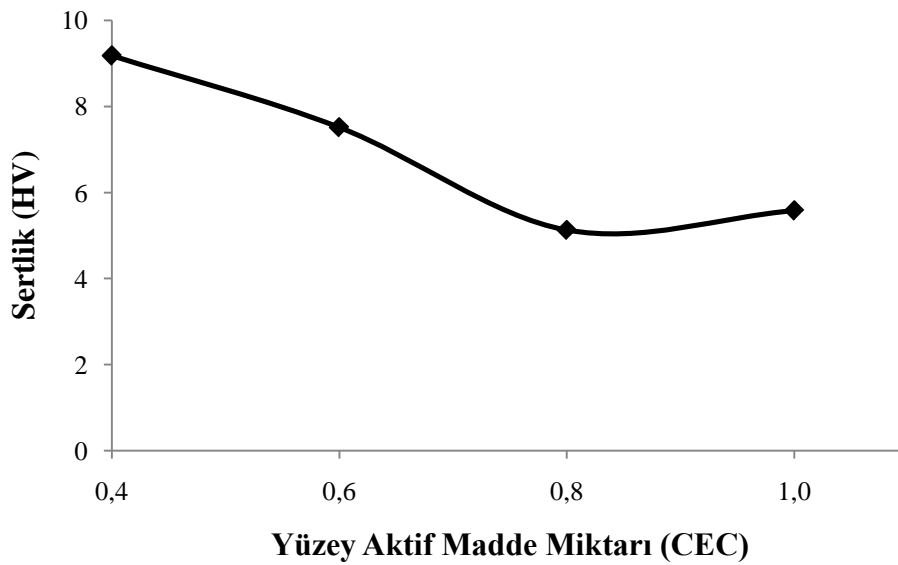
Bu sonuçlar dikkate alınarak hazırlanan kompozit malzemelerin sertlik değeri 1,961 N (yaklaşık 200 g-f) yük 7 s süre ile uygulanarak ölçülmüştür.

3. BULGULAR

Bu bölümde, hazırlanan Fe_3O_4 manyetik nanopartiküller ve farklı konsantrasyonlarda yüzey aktif madde kullanılarak elde edilen organokil örneklerinden üretilen ferrosıvı-kil kompozitlerinin mekanik, manyetik ve yapısal özelliklerinin belirlenmesine yönelik deneylerden elde edilen bulgular sunulmuştur. Kompozitlerin özellikleri organokil üretiminde kullanılan yüzey aktif madde konsantrasyonu ve kompozit üretiminde kullanılan kil miktarı dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Farklı koşullarda üretilen kompozitlerin manyetik özellikleri VSM ölçümleri ile yapısal özellikleri ise XRD analizleri ile belirlenmiştir.

3.1. Yüzey Aktif Madde Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi

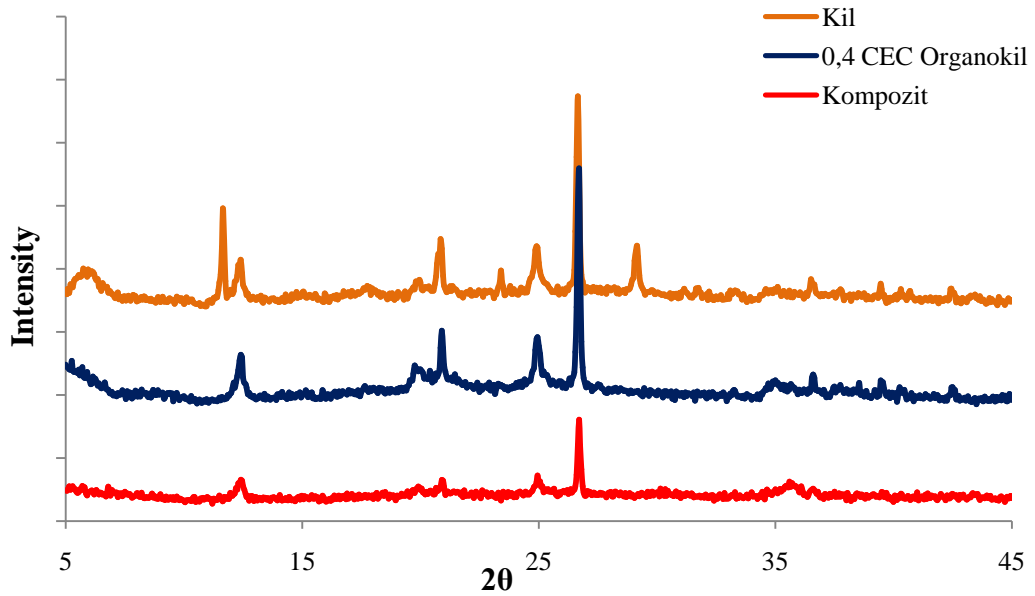
Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 0,4; 0,6; 0,8 ve 1,0 CEC organo kil'den 0,5 g eklenerek geri soğutucu altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 °C'de 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Süzülerek süspansiyondan uzaklaştırılan partiküller 60 °C'de vakum altında kurutulmuş ve 0,2 ton/cm² basınç altında tabletler hazırlanarak ölçümlerde kullanılmıştır. Hazırlanan tabletlere 1,961 N (200 g-f) yük 7 s süre ile uygulanarak kompozitlerin mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin sertliğine etkisi

Şekil 3.1'den kompozitlerin sertlik değerlerinin 0,8 CEC'e kadar azaldığı ve sonrasında hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Yüzey aktif madde miktarı arttıkça galeriler arasında tutunan surfaktant kuyruklarının itmesi sonucu oluşan dekompaksiyon sonucu sertlik değerlerinin azaldığı söylenebilir. 0,8 CEC sonrasında ise yüzey aktif madde miktarı arttıkça kuyrukları arasındaki hidrofobik etkileşimlere bağlı olarak dekompaksiyon etkisinin ortadan kalktığı söylenebilir.

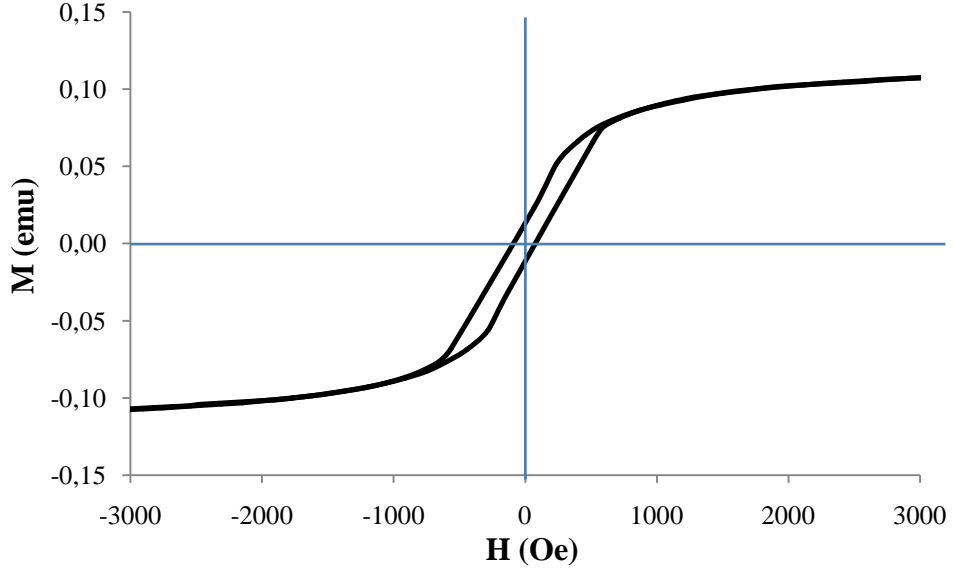
Fe₃O₄ nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 0,4 CEC organokil'den 0,5 g eklenerek hazırlanan kompozit örneğine ait XRD difraktogramı Şekil 3.2'de, M-H eğrisi ise Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. 0,4 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

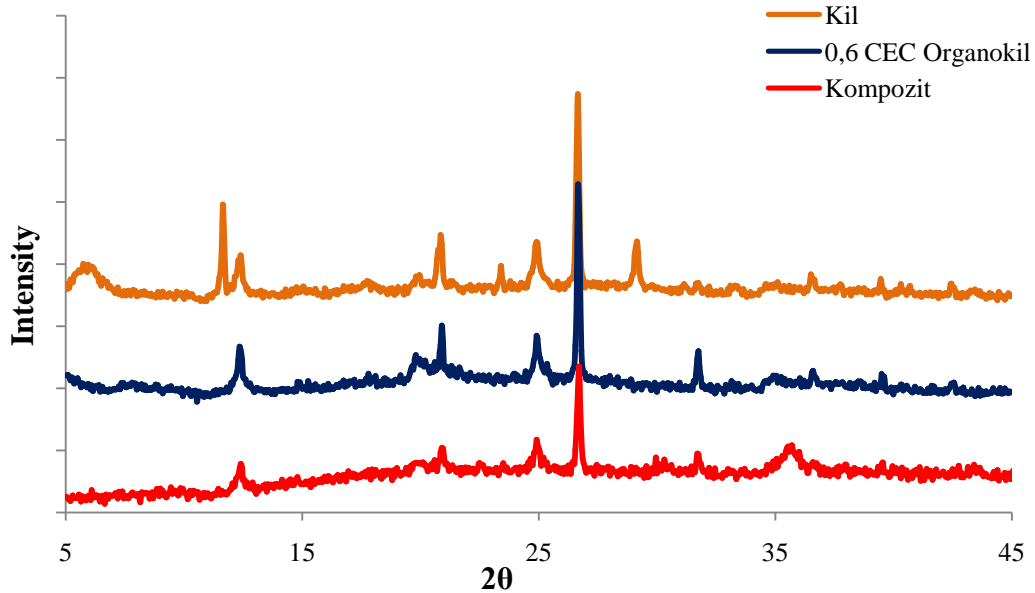
Yüzey aktif madde varlığında kil'in yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu ve karakteristik piklerin ortadan kalktığı yüzey aktif maddenin interkalasyon ve hatta exfoliasyona yol açtığı Şekil 3.2'den görülebilir. Kompozit örneğinde beklenildiği gibi yaklaşık 36° de Fe₃O₄ kristaline ait (311) yönelimli pike rastlanmıştır. Ayrıca kompozit yapıdaki Fe₃O₄ katkısının ve ortaya çıkan etkileşimlerin kil ve organokil yapısındaki quartz kristaline ait 28° görünen pikin şiddetinde önemli bir değişime neden olduğu izlenmiştir. Bu difraktogram'da 35,52° de belirlenen Fe₃O₄ kristalinin tanecik büyüklüğü ise 98,86 Å olarak hesaplanmıştır.

Tabakalı yapıdaki kilin interkalasyon ve exfoliasyonunun arttığı benzer durumlar 0,6 CEC, 0,8 CEC ve 1,0 CEC için sırasıyla Şekil 3.4, 3.6 ve 3.8’de gösterilmiştir.

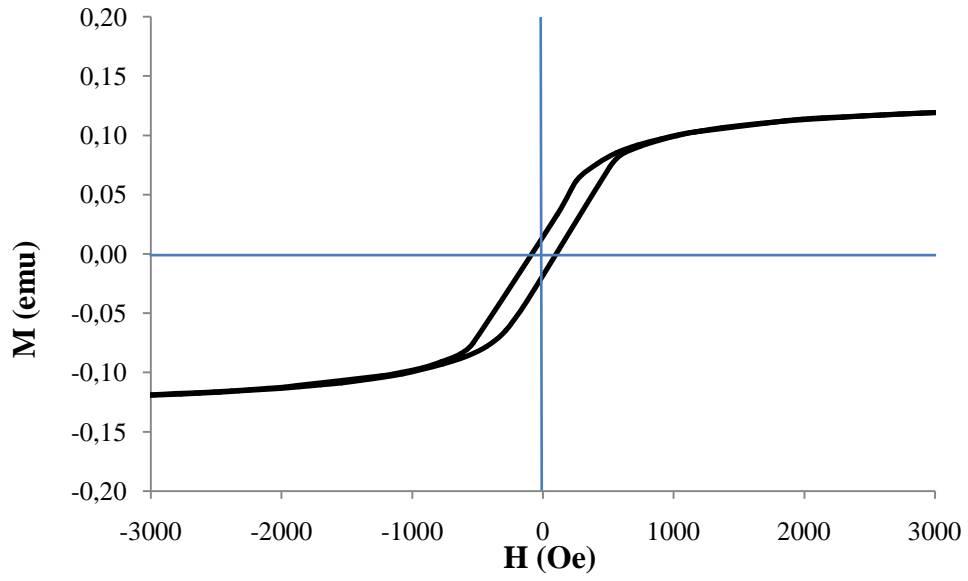


Şekil 3.3. 0,4 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.3’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitesi 98 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,128 emu olarak hesaplanmıştır.

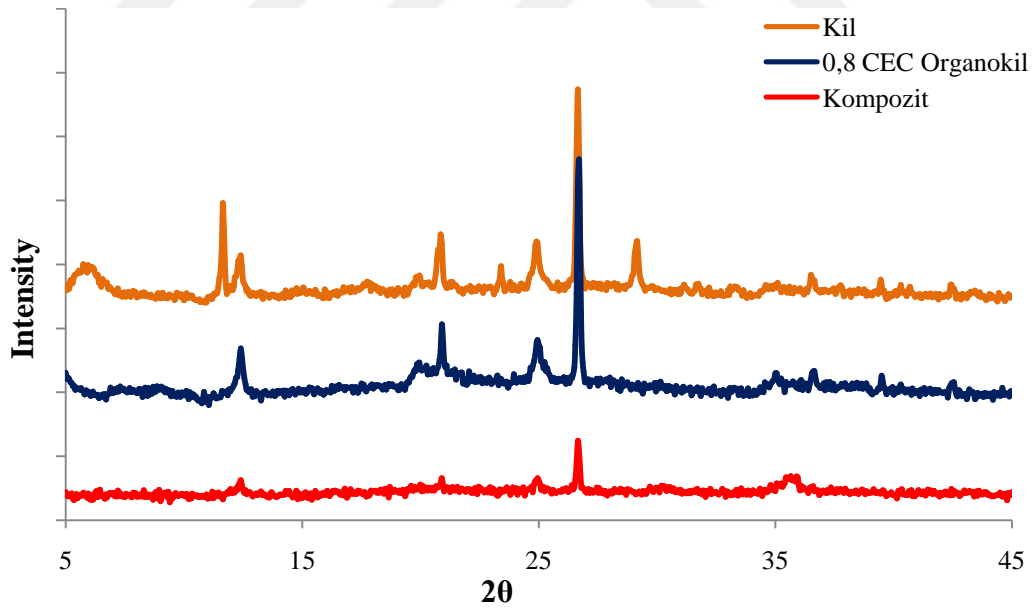


Şekil 3.4. 0,6 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

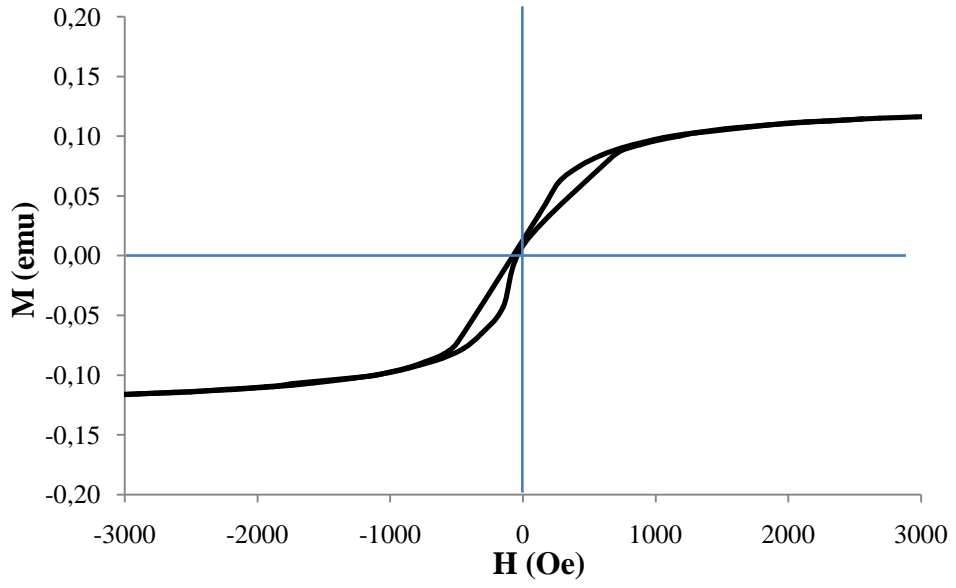


Şekil 3.5. 0,6 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.5’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitesi 114 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,141 emu olarak hesaplanmıştır.

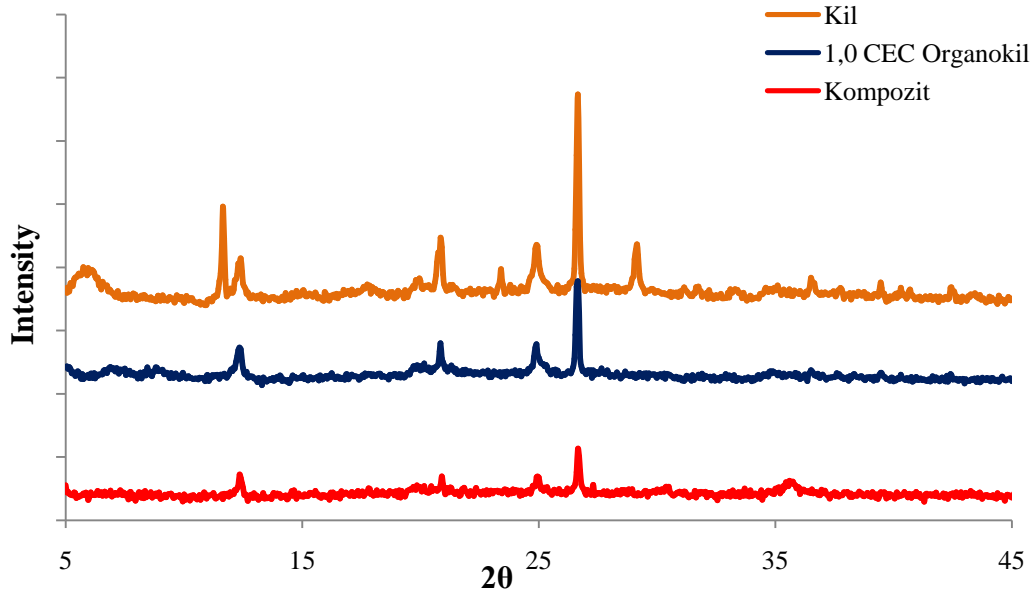


Şekil 3.6. 0,8 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

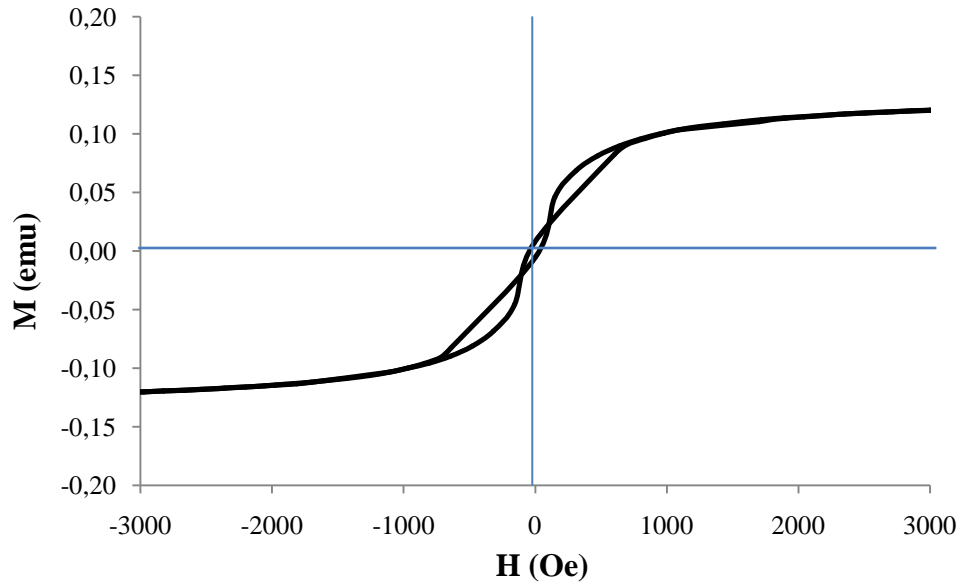


Şekil 3.7. 0,8 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.7’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitesi 134 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,137 emu olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. 1,0 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı



Şekil 3.9. 1,0 CEC Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.9’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitisi 153 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,145 emu olarak hesaplanmıştır.

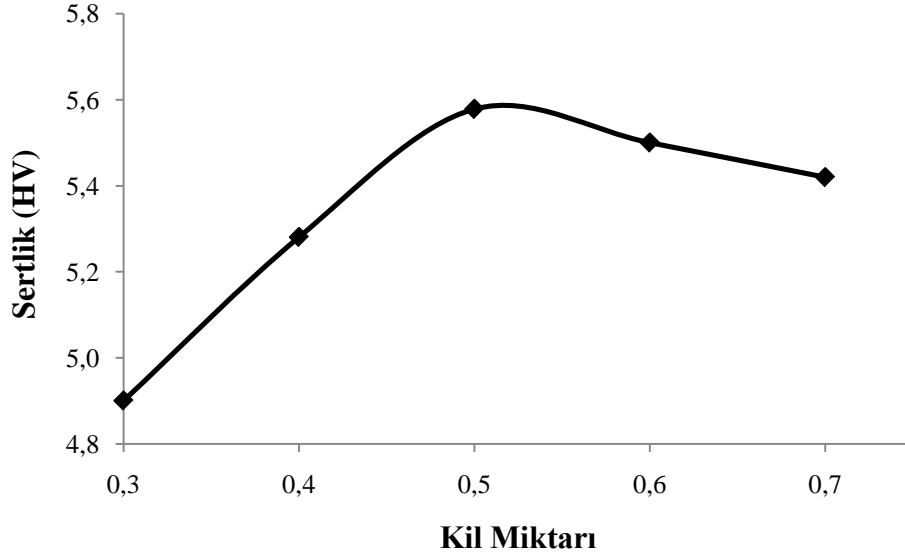
Çizelge 3.1. Yüzey aktif madde miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi

Surfaktant	2θ	Tanecik Büyüklüğü	Koerzivite- H_c	Magnetik Doyunluk
Miktarı		(D) Å	(Oe)	M_s
0,4 CEC	35,52	98,86	98	0,128
0,6 CEC	35,71	82,64	114	0,141
0,8 CEC	35,60	82,62	134	0,137
1,0 CEC	35,64	96,34	153	0,145

3.2. Kil Miktarının Kompozitlerin Mekanik, Manyetik ve Kristalografik Özelliklerine Etkisi

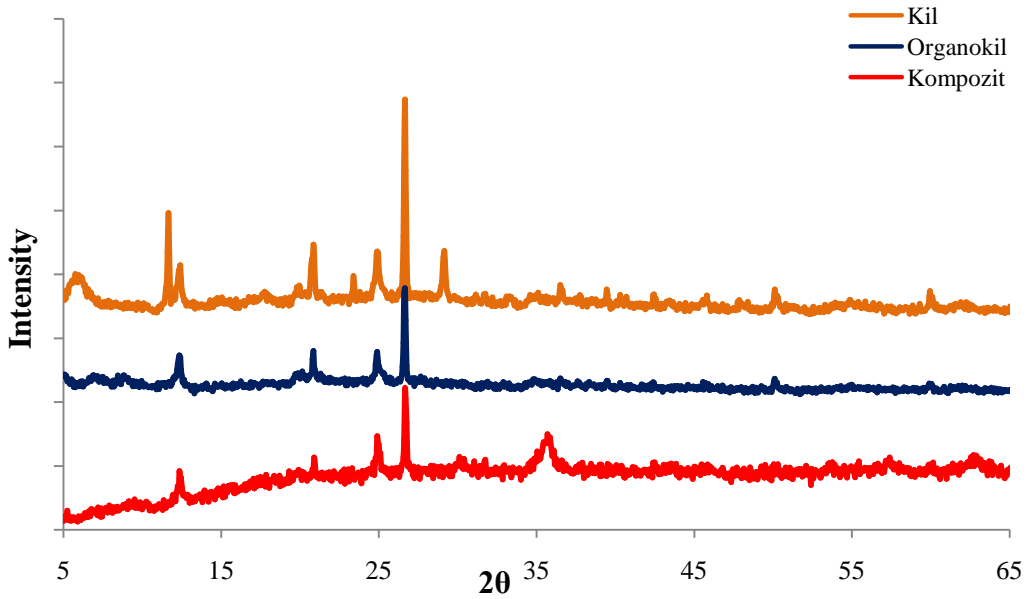
Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 1,0 CEC organo kil’den 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 ve 0,7 g eklenerek geri soğutucu altında, ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 60 °C’de 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Süzülerek süspansiyondan uzaklaştırılan partiküller 60 °C’de vakum altında kurutulmuş ve 0,2 ton/cm² basınç altında tabletler hazırlanarak ölçümlerde kullanılmıştır. Hazırlanan tabletlere 1,961 N (200 g-f) yük 7 s

süre ile uygulanarak kompozitlerin mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 3.10'da sunulmuştur.

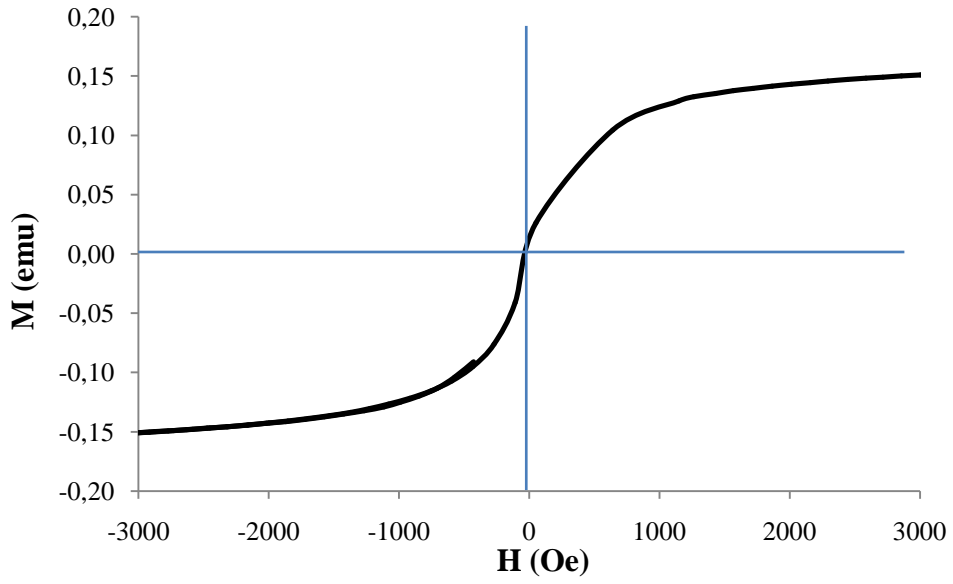


Şekil 3.10. Kil miktarının kompozitlerin sertliğine etkisi

Fe_3O_4 nanopartiküllerini içeren 50 mL ferrosıvı örneği üzerine 1,0 CEC organokil'den 0,3 g eklenerek hazırlanan kompozit örneğine ait XRD difraktogramı Şekil 3.11'de, M-H eğrisi ise Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

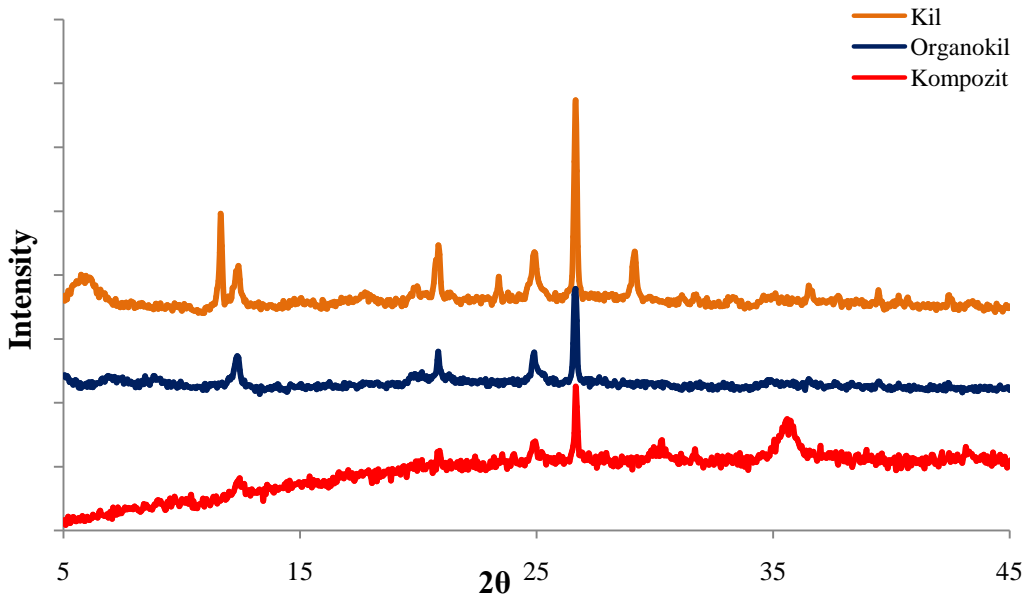


Şekil 3.11. 0,3 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

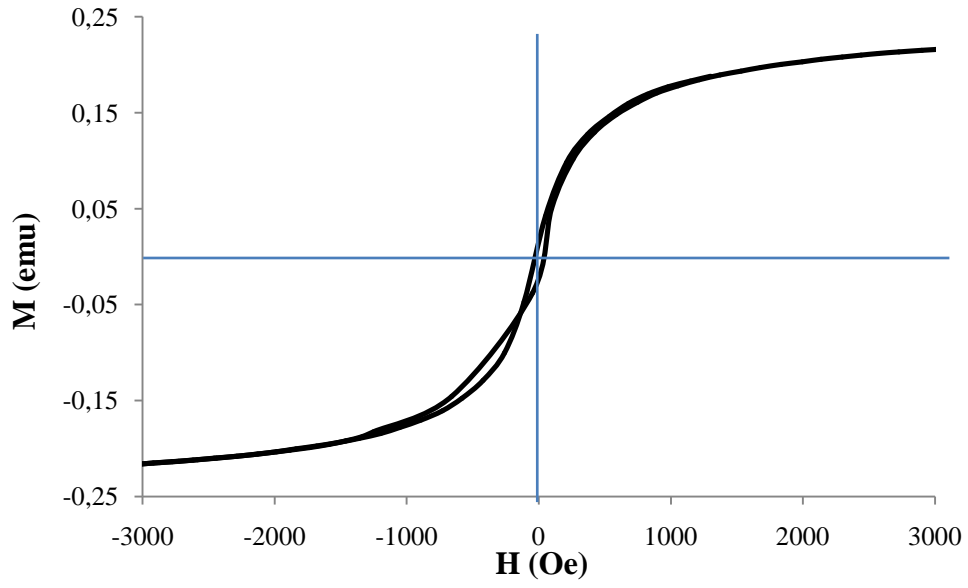


Şekil 3.12. 0,3 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.12’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitesi 108 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,186 emu olarak hesaplanmıştır.

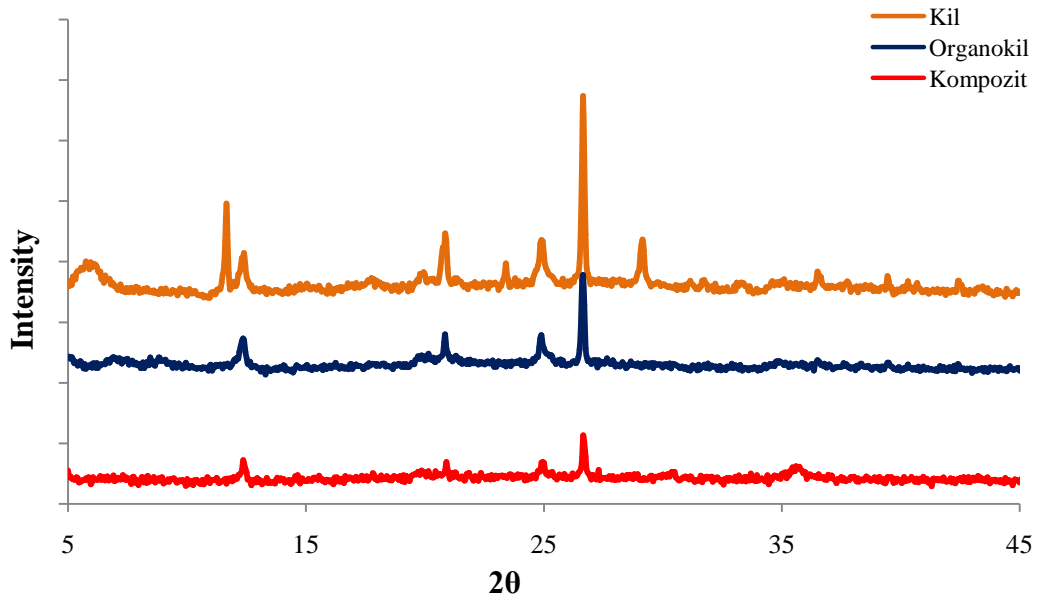


Şekil 3.13. 0,4 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

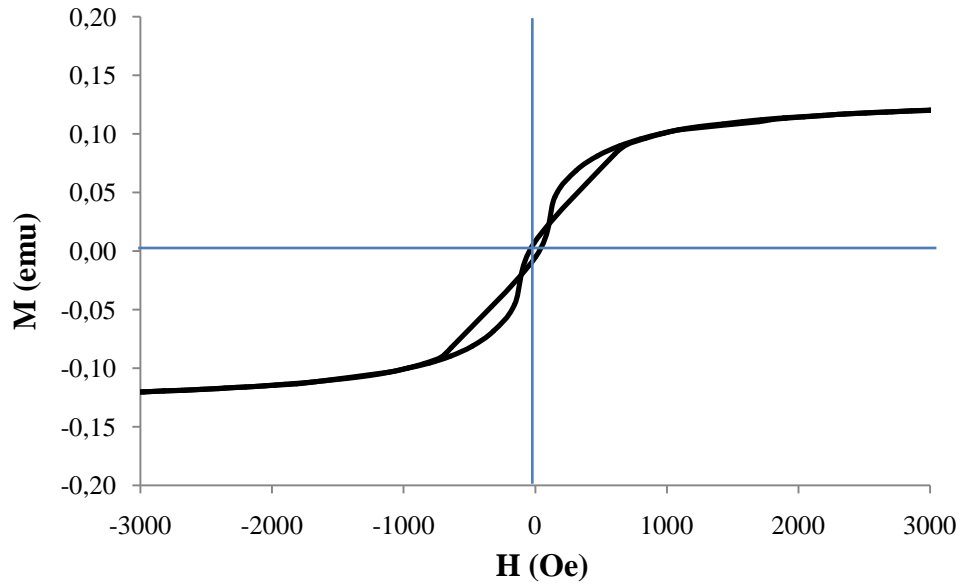


Şekil 3.14. 0,4 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.14’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitesi 104 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,266 emu olarak hesaplanmıştır.

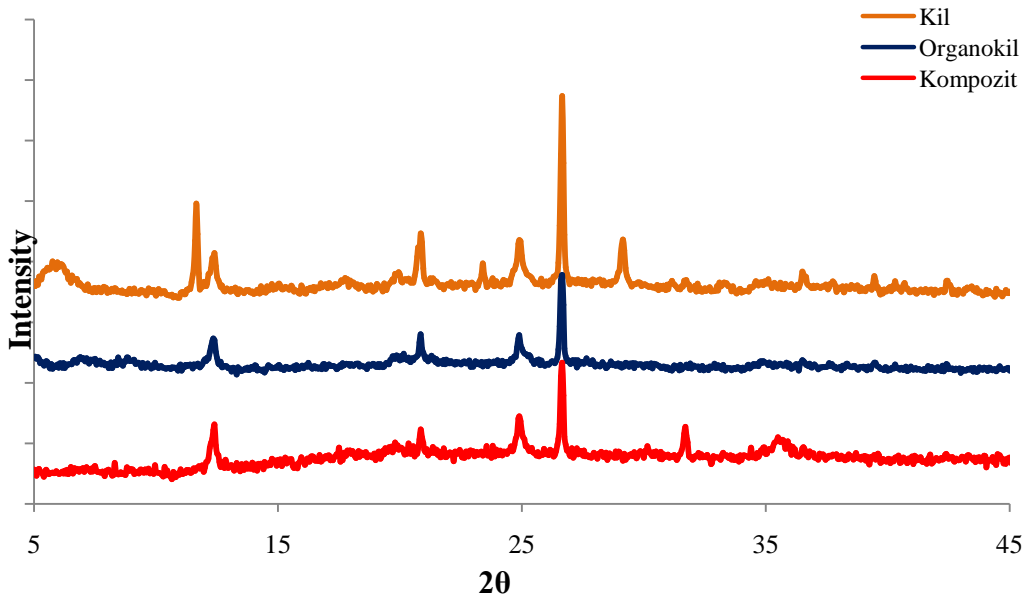


Şekil 3.15. 0,5 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

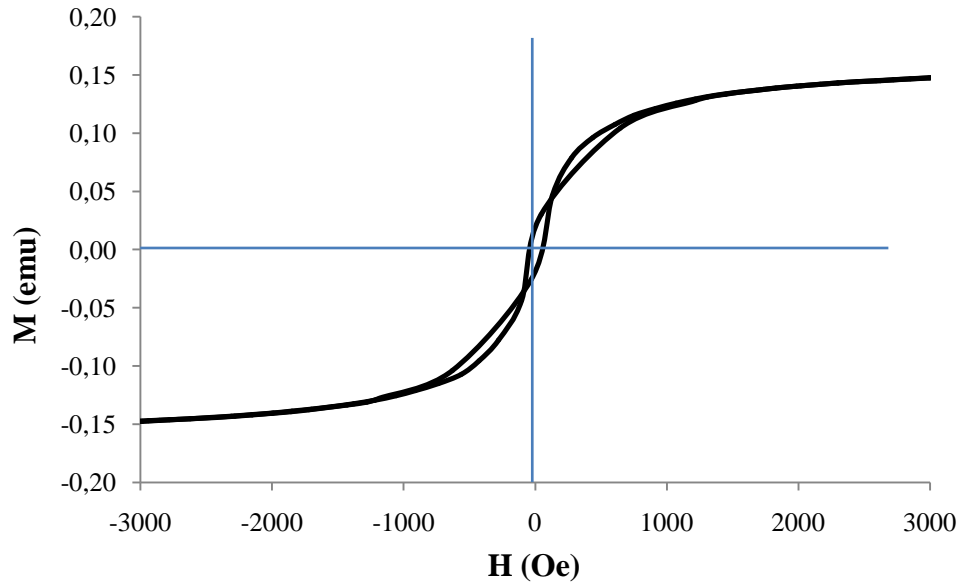


Şekil 3.16. 0,5 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.16'de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitesi 153 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,145 emu olarak hesaplanmıştır.

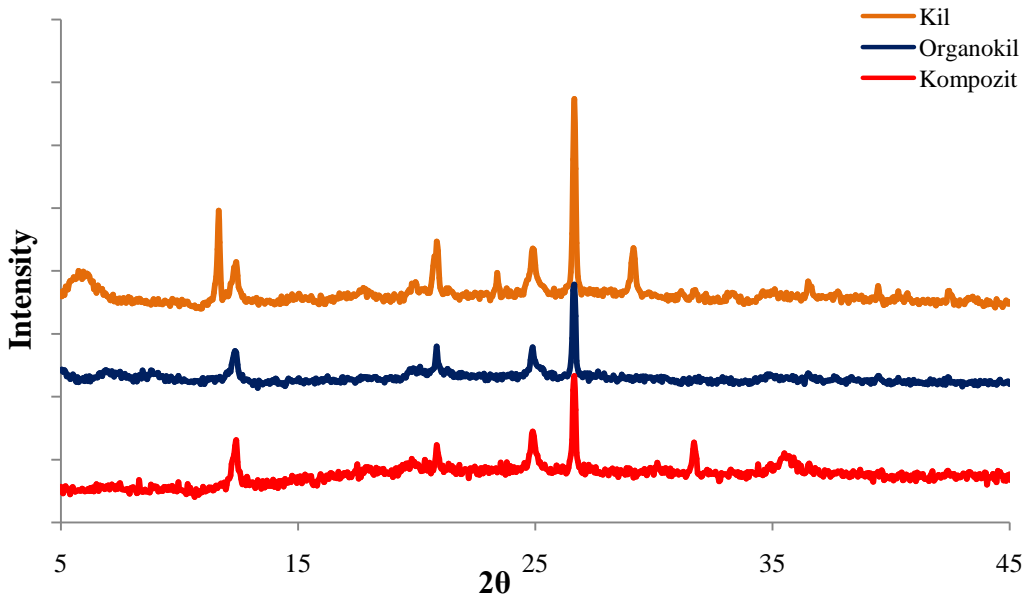


Şekil 3.17. 0,6 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı

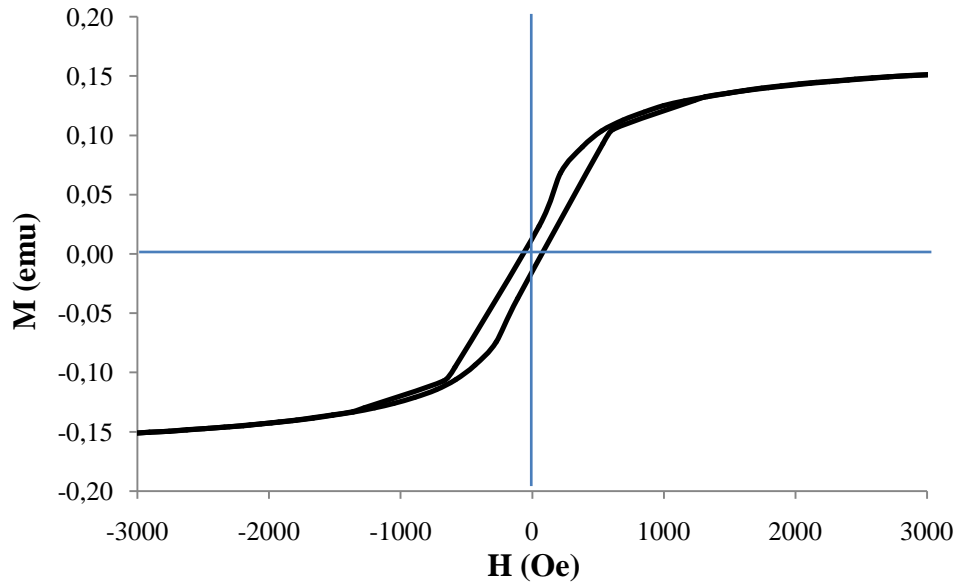


Şekil 3.18. 0,6 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.18’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitesi 116 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,173 emu olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.19. 0,7 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine ait XRD difraktogramı



Şekil 3.20. 0,7 g Organokil-Ferrosıvı kompozit örneğine M-H eğrisi

Şekil 3.3’de elde edilen eğri ferromanyetik bir davranış sergilemekte olup, koerzivitisi 82 Oe, doyum manyetizasyon değeri ise 0,192 emu olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.2. Kil miktarının kompozitlerin manyetik ve yapısal özelliklerine etkisi

Kil Miktarı (g)	2θ	Tanecik Büyüklüğü (D) Å	Koerzivite-Hc (Oe)	Magnetik Doygunluk Ms
0,3	35,66	88,42	108	0,186
0,4	35,73	86,40	104	0,266
0,5	35,64	96,34	153	0,145
0,6	35,46	86,33	116	0,173
0,7	35,46	101,51	82	0,192

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Manyetik Fe₃O₄-Kil nanokompozitlerin üretim ve karakterizasyonunun amaçlandığı bu çalışmada doğal kil örneği saflaştırıldıktan sonra katyonik yüzey aktif madde olan setil trimetil amonyum bromit'in farklı konsantrasyonlarıyla modifiye edilmiş ve organo kil örnekleri üretilmiştir. Sitrik asitle muamele edilen magnetik nanopartiküller kullanılarak sulu ortamda Fe₃O₄-Kil kompozitleri hazırlanmıştır. Fe₃O₄/Kil oranı yanında yüzey aktif madde oranı gibi parametrelerin etkisinin incelendiği deneylerden üretilen kompozitlerin karakterizasyonu için mekanik (mikro sertlik), manyetik (VSM) ve yapısal özellikleri (XRD) belirlenmiştir.

Bu deneylerden elde edilen bulgular ışığında:

- Çalışmada kullanılan doğal kil örneğinin katyon değişim kapasitesinin 92,3 meq/100 g ve yüzey alanının 49,08 m²/g olduğu ve yüzey alanının organokil örneklerinde 2,56 m²/g'a kadar azaldığı,
- Kompozitlerin sertlik ölçümleri için optimum yük miktarının 1,961 N (200 g-f) ve yükün uygulanma süresinin ise 7 s olduğu,
- Kompozitlerin sertlik değerlerinin, artan yüzey aktif madde miktarıyla 0,8 CEC'e kadar azaldığı ve sonrasında hemen hemen sabit kaldığı,
- Kompozitlerin sertlik değerlerinin, artan kil miktarıyla 0,5 g'a kadar arttığı ve sonrasında kısmen azaldığı,
- Yüzey aktif madde varlığında kil'in yapısal özelliklerinde önemli değişiklikler olduğu ve karakteristik piklerin ortadan kalktığı yüzey aktif maddenin interkalasyon ve hatta eksfoliasyona yol açtığı,
- XRD analizlerinden yaklaşık 36° de Fe₃O₄ kristaline ait (311) yönelimli pike rastlanmış ve bu kristalin tanecik boyutunun farklı deneysel şartlar altında 82-102 Å aralığında değiştiği,

- Yüzey aktif madde miktarının etkisinin incelendiği kompozitler için en yüksek koerzivite değerinin 1,0 CEC organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 153 Oe ve en düşük koerzivite değerinin ise 0,4 CEC organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 98 Oe olduğu,
- Kil miktarının etkisinin incelendiği kompozitler için en yüksek koerzivite değerinin 0,5 g organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 153 Oe ve en düşük koerzivite değerinin ise 0,7 CEC organo-kil ve 50 mL ferrosıvı ile kullanılarak hazırlanan kompozit için 82 Oe olduğu,
- Kompozitlerin magnetik doygunluk değerlerinin 0,128-0,266 Ms arasında değiştiği, belirlenmiştir.

Yürütülecek diğer benzer çalışmalar için;

- Hazırlanan kompozitlerin farklı karakteristik özelliklerinin belirlenmesi,
- Hazırlanan kompozit örneklerinin uygulamalardaki etkinliklerinin belirlenmesi,
- Farklı manyetik nanopartiküllerle benzer kompozitlerin hazırlanarak karakterizasyonunun ve uygulamalardaki etkinliklerinin incelenmesi,

önerilebilir.

5. KAYNAKLAR

- Aksakal, F., "CTAB'ın Kil/Su Ara Yüzeyine Monomerik ve Miseler Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2008.
- Alexis, F., Pridgen, E., Molnar, L.K., Farokhzad, O.C., 2008. Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles. *Molecular Pharmaceutics*, 5, 505-515.
- Ali, A., Zafar, H., Zia, M., Ul Haq, I., Phull, A.R., Ali, J.S., Hussain, A., 2016. Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science and Applications*, 9, 49-67.
- AshaRani, P.V., Low Kah Mun, G., Hande, M.P., Valiyaveetil, S., 2009. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nano* 3, 279-290.
- Bahadar, H., Maqbool, F., Niaz, K., Abdollahi, M., 2016. Toxicity of nanoparticles and an overview of current experimental models. *Iranian Biomedical Journal*, 20, 1-11.
- Barrak, H., Saied, T., Chevallier, P., Laroche, G., M'nif, A., Hamzaoui, A.H., 2016. Synthesis, characterization, and functionalization of ZnO nanoparticles by N-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine triacetic acid (TMSEDTA): investigation of the interactions between phloroglucinol and ZnO@TMSEDTA. *Arabian Journal of Chemistry*, In press.
- Bergaya, F., and Lagaly G., 2006. General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in: Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G., *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam-Netherlands.
- Bitter, F., 1932. Experiments on the Nature of Ferromagnetism, *Physical Review*, 41, 507-515.
- Brindley, G.W., 1952. Identification of clay minerals by X-ray diffraction analysis. *Clays and Clay Minerals* 1, 119-129.
- Calvo, P., Remuon-Lopez, C., Vila-Jato, J.L., Alonso, M.J., 1997. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers. *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 125-132.
- Chandler, H., 1999. *Hardness Testing*, 2nd Edition. ASM International, ISBN: 978-0-87170-640-9, US.

- Charles, S.W., Popplewell, J., 1982. Properties and applications of magnetic liquids, *Endeavour*, 6, 153-161.
- Coey J.M.D., 2009. *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK
- Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., O'Connor, C.J., 2004. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104, 3893-3946.
- Çelik Ö., *Kanser Tedavisinde Kullanılabilecek Magnetik Nanoparçacıkların Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2010.
- Demirbaş Ö., “Kil Mineralleri Yüzeyine Bazı Biyomoleküllerin İmmobilizasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri”, *Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2006.
- Diken, S., “Co₉₀Fe₁₀ İnce Filmlerin Manyetik ve Yapısal Özelliklerine Altın Alt Tabaka Etkisi”, *Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2013.
- Dreaden, E.C., Alkilany, A.M., Huang, X., Murphy, C.J., El-Sayed, M.A., 2012. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews*, 41, 2740-2779.
- Elliott, S. R., 1998. *The Physics and Chemistry of Solids*, John Wiley&Sons, Chichester
- Elmore, W.C., 1938. Ferromagnetic Colloid for Studying Magnetic Structures, *Physical Review*, 54, 309-310
- Elsass F., 2006. Transmission Electron Microscopy, in: Bergaya and F., Theng B.K.G. and Lagaly G., *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam-Netherlands.
- Ferreira, A.J., Cemlyn-Jones, J., Robalo Cordeiro, C., 2013. Nanoparticles, nanotechnology and pulmonary nanotoxicology. *Revista Portuguesa de Pneumologia*, 19, 28-37.
- Ganesh, M., Hemalatha, P., Peng, M.M., Jang, H.T., 2017. One pot synthesized Li, Zr doped porous silica nanoparticle for low temperature CO₂ adsorption, *Arabian Journal of Chemistry*, 10(S2), S1501-S1505.
- Greeley, J., Markovic, N.M., 2012. The road from animal electricity to green energy: combining experiment and theory in electrocatalysis. *Energy & Environmental Science*, 5, 9246-9256.

- Gubin, S.P., 2009. Introduction: Some Words about Nanoparticles, in Gubin, S.P., (Ed.), Magnetic Nanoparticles. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Guo, D., Xie, G., Luo, J., 2014. Mechanical properties of nanoparticles: basics and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47, 1-25.
- Güden, F., “Ferrosıvı Nanoparçacıkların Magnetik Yakalama Metodu ile Depolanması ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- Gündoğdu Y., “Manyetik ve Optik Özelliklere Sahip Nanopartikül Sentezi ve Analitik Uygulamaları”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- Güneş, K., “Polimer/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- Gürses, A., Karaca, S., Doğar, Ç., Bayrak, R., Açıkyıldız, M. and Yalçın, M., 2004. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 310-314.
- Gürses, A., Yalçın, M., Sözbilir, M., Doğar, Ç., 2003. The investigation of adsorption thermodynamics and mechanism of a cationic surfactant, CTAB, onto powdered active carbon. *Fuel Processing Technology* 81, 57-66.
- Habibi, B., Dadashpour, E., 2013. Carbon-ceramic supported bimetallic Pt-Ni nanoparticles as an electrocatalyst for electrooxidation of methanol and ethanol in acidic media, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 5425-5434.
- Hajipour, M.J., Fromm, K.M., Ashkarran, A.A., de Aberasturi, D.J., de Larramendi, I.R., Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, W.J., Mahmoudi, M., 2012. Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, 30, 499-511.
- <https://www.nano.gov> (Erişimi tarihi: Ocak 2018).
- İpekoğlu, B., Kurşun, İ., Bilge, Y., Barut, A., “Türkiye Bentonit Potansiyeline Genel Bir Bakış”, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Ekim 1997.
- Jain, P.K., El-Sayed, I.H., and El-Sayed, M.A., 2007. Au NPs target cancer. *Nanotoday* 2, 18-29.
- Jain, P.K., Lee, K.S., El-Sayed, I.H., El-Sayed, M.A., 2006. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and

- composition: applications in biological imaging and biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 7238-7248.
- Jiles D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall, New York,
- Karaoğlu B., 2012. *Üniversiteler için Fizik*, Şeçkin Yayınevi, Ankara.
- Kelly, E.G., and Spottiswood, D.J., 1982. *Introduction to Mineral Processing*, John Wiley & Sons Inc, New York.
- Khan I., Saeed K., Khan I., 2018. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry*, Article in pres.
- Khlebtsov, N.G., Dykman, L.A., 2010. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 111, 1-35.
- Koksharov, Y.A., 2009. Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape, and Interactions, in Gubin, S.P., (Ed.), *Magnetic Nanoparticles*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Kosmala, A., Wright, R., Zhang, Q., Kirby, P., 2011. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. *Materials Chemistry and Physics*, 129, 1075-1080.
- Kot, M., Major, L., Lackner, J.M., Chronowska-Przywara, K., Janusz, M., Rakowski, W., 2016. Mechanical and tribological properties of carbon-based graded coatings. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 1-14.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L.V., Muller, R.N., 2010. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110.
- Lee, J.E., Lee, N., Kim, T., Kim, J., Hyeon, T., 2011. Multifunctional mesoporous silica nanocomposite nanoparticles for theranosti applications. *Accounts of Chemical Research*, 44 (10), 893-902.
- Lei, Y.M., Huang, W.X., Zhao, M., Chai, Y.Q., Yuan, R., Zhuo, Y., 2015. Electrochemiluminescence resonance energy transfer system: mechanism and application in ratiometric aptasensor for lead ion. *Analytical Chemistry*, 87 (15), 7787-7794.

- Loureiro, A., Azoia, N.G., Gomes, A.C., Cavaco-Paulo, A., 2016. Albumin-based nanodevices as drug carriers. *Current Pharmaceutical Design*, 22, 1371-1390.
- Mao H., Liu X., Yang J., Li B., Chen Q., Zhong J., 2014. Fabrication of magnetic silica-pillared clay (SPC) nanocomposites with ordered interlayer mesoporous structure for controlled drug release. *Microporous and Mesoporous Materials*, 184, 169–176
- Meunier A., and Velde B. D. 2004. *Illite: Origins, Evolution and Metamorphism*, Springer Verlag, Berlin.
- Mueller, N.C., Nowack, B., 2008. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environmental Science and Technology*, 42, 4447-4453.
- Nagarajan, R., Hatton, T.A., 2008. *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation and Functionalization*. Oxford University Pres., Washington, DC.
- Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L., Behra, R., 2008. Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science and Technology*, 42, 8959-8964.
- Ning, F., Shao, M., Xu, S., Fu, Y., Zhang, R., Wei, M., Evans, D.G., Duan, X., 2016. TiO₂/graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental Science* 9, 2633-2643.
- O'Brien, S., Brus, L., Murray, C.B., 2001. Synthesis of monodisperse nanoparticles of barium titanate: toward a generalized strategy of oxide nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 12085-12086.
- Odenbach, S., 2006. Ferrofluids, in: Buschow, K.H.J. (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials* (Volume 16), Elsevier Science & Technology Oxford, United Kingdom.
- Panda H.S., Bahadur D., 2012. Study of the preparation, properties and kinetics of anion release in drug intercalated magnetic nanohybrids, *Materials Research Bulletin* 47(3), 571-579.
- Pekdemir M. E., “Manyetik Nanopartiküller Kullanılarak Yüzeyde Güçlendirilmiş Raman Spektrometrisi İle İmmunoassay Sisteminin Geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

- Ratner, M., Ratner, D., 2002. Nanotechnology: A Gentle Introduction to the Next Big Idea. Prentice Hall, ISBN. 0-13-101400-5, New Jersey, ABD.
- Reis M., 2013. Fundamentals of Magnetism, Academic Press, Oxford, UK.
- Rogozea, E.A., Olteanu, N.L., Petcu, A.R., Lazar, C.A., Meghea, A., Mihaly, M., 2016. Extension of optical properties of ZnO/SiO₂ materials induced by incorporation of Au or NiO nanoparticles. *Optical Materials*, 56, 45-48.
- Rogozea, E.A., Petcu, A.R., Olteanu, N.L., Lazar, C.A., Cadar, D., Mihaly, M., 2017. Tandem adsorption-photodegradation activity induced by light on NiO-ZnO p-n couple modified silica nanomaterials. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 57, 1-11.
- Santra, S., Zhang, P., Wang, K., Tapeç, R., and Tan, W. 2001. Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers. *Analytical Chemistry*, 73(20), 4988-4993.
- Sarıcı, Ç., “Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- Serway R.E., 1996. Fen ve Mühendislik için Fizik. (K.Çolakoğlu, Çev.) Ankara, Palme Yayıncılık.
- Shalan, M., Saleh, M., El-Mahdy, M., El-Matbouli, M., 2016. Recent progress in applications of nanoparticles in fish medicine: a review. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12, 701-710.
- Shaw, D.J., 1992. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth-Heinemann, Burlington.
- Sheparavoych R., Sahoo Y., Motornov M., Wang S., Luo H., Prasad P.N., Sokolov I., Minko S., 2006. Polyelectrolyte Stabilized Nanowires from Fe₃O₄ Nanoparticles via Magnetic Field Induced Self-Assembly, *Chemistry of Materials*, 18, 591-593.
- Shepherd, P.G., Popplewell, J. and Charles, S.W., 1972. Ferrofluids containing Ni-Fe alloy particles in mercury, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5 (12), 2273-2282.
- Shin, W.K., Cho, J., Kannan, A.G., Lee, Y.-S., Kim, D.W., 2016. Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-

- functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries. *Scientific Reports*, 6, 26332.
- Singh A. K., 2015. *Engineered Nanoparticles: Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*, First Edition, Elsevier.
- Sun S-P., Zeng X., Lemley A.T., 2013. Nano-magnetite catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of emerging contaminants carbamazepine and ibuprofen in aqueous suspensions and montmorillonite clay slurries at neutral pH. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 371, 94–103.
- Sung, H.W.F and Rudowicz, C., 2003. Physics behind the magnetic hysteresis loop—a survey of misconceptions in magnetism literature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 260(1-2), 250-260.
- Şimsek, G., 1998. Erzurum ve Elazığ Civarında Benzer Topografik Şartlar Altında Farklı Ana Metaryallerden Oluşmuş Bazı Toprakların Kil Minareleri Üzerine Bir Araştırma, Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları, Yayın No: 203, Erzurum.
- Todescato, F., Fortunati, I., Minotto, A., Signorini, R., Jasieniak, J., Bozio, R., 2016. Engineering of semiconductor nanocrystals for light emitting applications. *Materials*, 9(8), 672-699.
- Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., 2006. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 1, 44–48.
- Ullah, H., Khan, I., Yamani, Z.H., Qurashi, A., 2017. Sonochemicaldriven ultrafast facile synthesis of SnO₂ nanoparticles: growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 484-490.
- Unser, S., Bruzas, I., He, J., Sagle, L., 2015. Localized surface plasmon resonance biosensing: current challenges and approaches. *Sensors* 15 (7), 15684-15716
- van Olphen H., 1977. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd edition. Wiley, New York.
- Velde, B., 1992. *Introduction to Clay Minerals*. ISBN 978-0-412-37030-4, Chapman & Hall, London.
- Wang, Z., Pan, X., He, Y., Hu, Y., Gu, H., Wang, Y., Wang, Z., Pan, X., He, Y., Hu, Y., Gu, H., Wang, Y., 2015. Piezoelectric nanowires in energy harvesting applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 1-21.

- Xia, T., Kovoichich, M., Liong, M., Madler, L., Gilbert, B., Shi, H., Yeh, J.I., Zink, J.I., Nel, A.E., 2008. Comparison of the mechanism of toxicity of zinc oxide and cerium oxide nanoparticles based on dissolution and oxidative stress properties. *ACS Nano*, 2, 2121-2134.
- Yalınkılıç, İ., “Cu-IDA Bağlı Manyetik Nanoparçacıkların Hazırlanması ve Benzaldehit Liyaz (BAL) Enziminin Saflastırılmasında Kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- Yavuz M., “Nano Yapılı Manyetik Şeritlerin ve Tozların Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- Yin, Q., Wu, W., Qiao, R., Ke, X., Hu, Y., Li, Z., 2016. Glucose-assisted transformation of Ni-doped-ZnO@carbon to a Ni-doped-ZnO@void@SiO₂ core-shell nanocomposite photocatalyst. *RSC Advances* 6, 38653-38661.
- Zborowski M., 2007. Magnetic formulary, *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*. 32, 29-61.
- Zhang, J., Saltzman, M., 2013. Engineering biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery. *Chemical Engineering Progress*, 109, 25-30.
- Zhukov A., Ipatov M., Zhukova V., (2015) *Advances in Giant Magnetoimpedance of Materials* (chapter 2), In: Buschow, K.H.J. (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials* (Volume 24), Elsevier Science & Technology Oxford, United Kingdom

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serkan Erdoğan
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 13.06.1976
e-posta : sernit_27@hotmail.com
Yabancı Dili : İngilizce ve Almanca
Eğitim Durumu
Lisans : Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği, 1996-2000
Yüksek Lisans : Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 2010-2018
Görev Yeri : Kilis Mehmet Zelzele Fen Lisesi