

T.C
HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ NİTRAT,
SÜLFAT, ASETAT VE KLORÜRLÜ BİLEŞİKLERİNİN
ASKORBİK ASİT İLE İNDİRGENEREK NANO
BOYUTTA SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

Mustafa KÜYÜKOĞLU


**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE**

**ŞUBAT 2017
ÇORUM**

Mustafa KÜYÜKOĞLU tarafından hazırlanan “Bazı geçiş metal katyonlarının nitrat, sülfat, asetat ve klorürlü bileşiklerinin askorbik asit ile indirgenerek nano boyutta sentezi ve yapısal karakterizasyonu ” adlı tez çalışması 01.03/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE

: 

Yrd. Doç. Dr. Fatma YILMAZ

: 

Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL

: 

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 02/03/2017 tarih ve 2017/60... sayılı kararı ile Mustafa KÜYÜKOĞLU’nun Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü. ✓

TEZ BEYANI

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



Mustafa KÜYÜKOĞLU



**BAZI GEÇİŞ METAL KATYONLARININ NİTRAT, SÜLFAT, ASETAT VE
KLORÜRLÜ BİLEŞİKLERİNİN ASKORBİK ASİT İLE İNDİRGENEREK
NANO BOYUTTA SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

Mustafa KÜYÜKOĞLU

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Şubat 2017

ÖZET

Nanoteknoloji son yıllarda bilim insanlarının dikkatini oldukça fazla çekmiş ve birçok alanda kullanılmaktadır. Tanecikler nano boyutta sentezlendiği için birim hacimde kapladıkları yüzey alanları artmış ve bu durum partiküllerin uygulama alanlarının genişlemesini sağlamıştır. Metal nanopartiküllerin literatürde çok sayıda sentez yöntemi bulunmakla beraber en fazla tercih edilen yöntemlerden bir tanesi de kimyasal indirgenmedir.

Bu çalışmada Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) metallerinin sülfat, nitrat, klorür ve asetatlı tuzlarının indirgeyici ajan askorbik asit bileşiğiyle indirgenerek nano boyutta sentezi yapılmıştır. Aynı metal katyonlarının farklı anyon tuzlarının, nanopartikül sentezine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin karakterizasyonu için boyut analizi ve geçişli elektron mikroskobu (SEM) analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Katyon, nanopartikül, askorbik asit, indirgenme, çözünürlük etkisi

**NANO SIZED SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERISATION OF
NITRATE, SULPHATE, ACETATE AND CHLORIZED COMPOUNDS OF
SOME OF THE TRANSITION METAL CATIONS BY REDUCTION WITH
ASCORBIC ACID**

Mustafa KÜYÜKOĞLU

HITIT UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

February 2017

ABSTRACT

Nanotechnology has attracted the attention of scientists in recent years and has been used in many fields. Since the particles are synthesized at the nanoscale, the surface area they have deposited in a unit volume has increased and this has allowed the application areas of the particles to expand. Metal nanoparticles have many synthesis methods in the literature and one of the most preferred methods is chemical reduction.

In this work, sulphate, nitrate, chloride and acetate salts of Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II) and Mn (II) metals were synthesized at the nanoscale by reducing with the reductive agent ascorbic acid compound. It is aimed to research the effects of different anion salts of the same metal cations on nanoparticle synthesis. In order to the characterization of the synthesized nanoparticles, size analysis (Zeta-Size) and scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed.

Keywords: Cation, nanoparticle, ascorbic acid, reduction, solubility effect

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenerek tez çalışmalarım süresince benden bilgi, deneyim ve yardımlarını esirgemeyen, her zaman desteğini üzerimde hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Dursun Ali KÖSE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla her zaman desteklerini hissettiren Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadir EROL ve Uzm. Dr. Kazım KÖSE hocalarıma teşekkürlerimi bir borç bilirim.

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

Tez çalışmamda desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan kardeşim Mehtap KÜYÜKOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında hep yanımda olup, yardımını esirgemeyen kardeşim gibi gördüğüm Sebati İLHAN'a çok teşekkür ederim.

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

Bu tez çalışmasına FEF19004.15.004 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Nanopartikül Üretimindeki Temel Yaklaşımlar	3
2.1.1. Yukarıdan Aşağıya(top-down) Yaklaşımı	3
2.1.2. Aşağıdan Yukarıya (bottom-up) Yaklaşımı.....	3
2.2. Metal Nanopartiküllerin Elde Edilme Yöntemleri	3
2.2.1. Elektrokimyasal Sentez	3
2.2.2. Ters Misel/Mikroemülsiyon Metodu	4
2.2.3. Hidrotermal Sentez	5
2.2.4. Sono-Kimyasal Çöktürme	5
2.2.5. Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi	5
2.2.6. Kimyasal İndirgenme.....	6
2.3. Metal Nanopartiküller	6
2.3.1. Cu Nanopartiküller	6
2.3.2. Ni Nanopartiküller	8
2.3.3. Co Nanopartiküller	9
2.3.4. Zn Nanopartiküller.....	10
2.3.5. Mn Nanopartiküller.....	12
3. MATERYAL ve METOD	14
3.1. Kimyasal Maddeler	14
3.2. Deneysel Yöntem	14
3.3. Karakterizasyonlar.....	14

3.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	14
3.3.2. Boyut Analizi.....	15
4. SONUÇLAR.....	16
4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu	16
4.2. Boyut Analizi	26
5. TARTIŞMA	38
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	53



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Partiküllerin Zeta-Sizer boyut analizi çalışması sonuçları.....	25
Çizelge 5.1. Çalışma kapsamında kullanılan anyon ve katyon yarıçap değerleri.....	38
Çizelge 5.2. Kullanılan metal tuzlarının çözünürlük tablosu (suda).....	40



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Farklı skaladaki maddelerin nanometre ölçeğinde kıyaslanması.....	1
Şekil 2.1. Ters misel yapısı ve mikro emülsiyon.....	4
Şekil 2.2. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi.....	6
Şekil 3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.....	14
Şekil 3.2. Boyut analizi (Zeta-Sizer) cihazı.....	14
Şekil 4.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	15
Şekil 4.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü..	16
Şekil 4.3. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü	16
Şekil 4.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	17
Şekil 4.5. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	17
Şekil 4.6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü..	18
Şekil 4.7. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	18
Şekil 4.8. $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...	19
Şekil 4.9. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	19
Şekil 4.10. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü	20
Şekil 4.11. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü....	20
Şekil 4.12. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....	21

Şekil	Sayfa
Şekil 4.13. ZnSO ₄ .7H ₂ O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...21	21
Şekil 4.14. Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....22	22
Şekil 4.15. ZnCl ₂ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....22	22
Şekil 4.16. Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....23	23
Şekil 4.17. MnSO ₄ .4H ₂ O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...23	23
Şekil 4.18. Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....24	24
Şekil 4.19. MnCl ₂ .4H ₂ O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü...24	24
Şekil 4.20. Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.....25	25
Şekil 4.21. CuSO ₄ .5H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği27	27
Şekil 4.22. Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği27	27
Şekil 4.23. CuCl ₂ .2H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği28	28
Şekil 4.24. Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği28	28
Şekil 4.25. NiSO ₄ .7H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği29	29
Şekil 4.26. Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği29	29
Şekil 4.27. NiCl ₂ .6H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği30	30
Şekil 4.28. Ni(CH ₃ COO) ₂ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği30	30
Şekil 4.29. CoSO ₄ .7H ₂ O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği31	31

Şekil	Sayfa
Şekil 4.30. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	31
Şekil 4.31. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	32
Şekil 4.32. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	32
Şekil 4.33. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	33
Şekil 4.34. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	33
Şekil 4.35. ZnCl_2 nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	34
Şekil 4.36. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	34
Şekil 4.37. $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	35
Şekil 4.38. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	35
Şekil 4.39. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	36
Şekil 4.40. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği	36

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

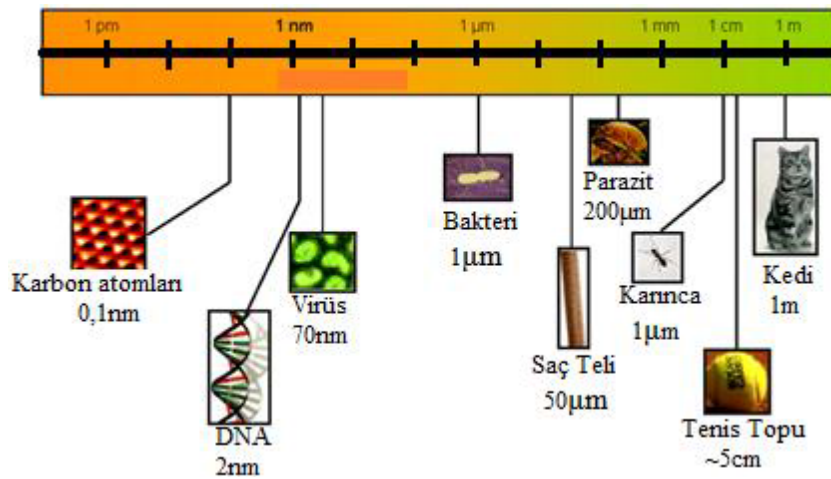
°C	Santigrat derece
Ac	Asetat

Kısaltmalar

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

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji günümüzde boyut olarak 100 nm'nin altında olan küçük araçların üretilmesi ve uygulamalarını kapsamaktadır (Mamalis, 2007). Son yıllarda çok ilgi çekici olmakla birlikte birçok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin öncelikle malzeme ve biyoteknoloji alanlarında gelişmesi, ancak 10-15 yıllık bir periyot aralığında ise elektronik, spintronikte ve özellikle moleküler elektronikte ağırlığını hissettirmesi ön görülmektedir. Bu alanlar özellikle bilişim ve haberleşme, uzay-havacılık, otomotiv, elektrik-elektronik, kimya, çevre, enerji, biyoloji, genetik mühendisliği ve savunma sanayii gibi alanlardır (Enderby ve Dowling, 2004). Taşıtlarda motor yağı değiştirme sorunu sürtünmesiz yüzeyler sayesinde ortadan kalkabilecek, kir tutmayan kumaşlar sayesinde belki de çamaşır makinaları tarihe karışacaktır. Binalardaki betonarme kolonların kesitleri küçülüp elastik özellikler kazanacak; bu sayede depremler binalarımızda daha az tahribata neden olabilecektir. Bütün bu yenilikler tanecik boyutu 100 nm'nin altına inerken fiziksel ve kimyasal özelliklerde meydana gelen enterasan değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Nanometrenin ölçüsel olarak daha iyi anlaşılabilmesi için farklı büyüklüklerdeki yapılar Şekil 1.1'deki boyut skalasında gösterilmiştir. Tanecikler nano boyutta sentezlendiğinde birim hacimde kapladıkları yüzey alanları artmakta olup, bu durum partiküllerin uygulama alanlarının genişlemesini sağlamıştır.



Şekil 1.1. Farklı skaladaki maddelerin nanometre ölçeğinde kıyaslanması.

Şekil 1.1’de, karbon atomları gibi bilinen çok küçük yapıdan, tenis topu gibi çok büyük yapılara kadar farklı büyüklükteki yapıların nanometrik büyüklüğü verilmiştir. Tanımı yapılan nano boyut ise kırmızı bantla belirginleştirilmiş bölgede kalmaktadır. Nanoteknoloji önemli bir hızda gelişmekte olan araştırma alanlarının başında gelmektedir. Mevcut teknolojik sistemlerin küçültülerek daha ileri düzeyde duyarlı sistemlerin oluşmasına imkân veren bu alandaki nanoboyutlu materyaller olarak isimlendirilen yapılar, nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır (Kavaz, 2011). Bununla birlikte mikroorganizmalara karşı etkili ilaçlar da özellikle gümüş ve bakır metal iyonlarını içermektedir. Metal iyonları hücre hasarı ile ilişkilidir ve bu yüzden Ag^+ , Cu^{+2} ve Zn^{2+} iyonları gibi metal iyonlarının bakteri ve fungusleri öldürdüğü bilinmektedir (Hahn ve ark., 2011).

Nanoboyutlu materyallerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım, nanopartiküllerin üretimidir. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nanopartiküller üretilebilmektedir (Hahn ve ark., 2011).

Nano taneciklerin yenilmesi veya yutulması, solunması veya deri yoluyla vücuda nüfuz etmesi hücrelere zarar verebilir. Yapısal olarak asbest liflere benzeyen nano tüpler uzun süreli ve fazla miktarda solunduklarında solunum rahatsızlıklarına yol açabilirler (Köse ve ark., 2007).

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nanopartikül Üretimindeki Temel Yaklaşımlar

2.1.1. Yukarıdan aşağıya (top-down) yaklaşımı

Bu yaklaşımda, materyale dışarıdan mekanik ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi ile materyalin nano ölçeğe kadar parçalanması esas alınmaktadır. Bu yaklaşım ile çalışan yöntemler genellikle yüksek miktarlarda mikronaltı ve nano boyutta malzemenin üretimine imkân tanıyan yöntemlerdir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımını temel alarak çalışan yöntemlere verilebilecek başlıca örnekler; yüksek enerjili mekanik öğütme ve aşındırma, litografi, dağlama, elektro parlatma, lazer ergitme olabilir (Kellar, 2006; Gürmen ve Ebin, 2008).

2.1.2. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) yaklaşımı

Aşağıdan yukarı yaklaşımında ise atomik veya moleküler mertebedeki malzemelerin çeşitli kimyasal reaksiyonlar yardımı ile büyütülerek nano boyuta sahip partiküllerin üretimi esas alınmaktadır. Bu yöntemde bir atomun ya da molekülün çekirdeğinden başlayarak istenilen boyuta gelindiğinde işlemi sonlandırmak mümkündür. Bu yaklaşımı ilke edinen yöntemlerde en temel sorun ise partikül büyümesini kontrol etmek ve olası aglomerasyonları engellemektir. Aşağıdan yukarı yöntemi ile çalışan yöntemlere sol-jel, kimyasal buhar yoğunlaştırma, plazma sentezi, kimyasal buhar biriktirme ve sprey piroliz gibi yöntemler örnek olarak verilebilir (Kellar, 2006; Gürmen ve Ebin, 2008).

2.2. Metal Nanopartiküllerin Elde Edilme Yöntemleri

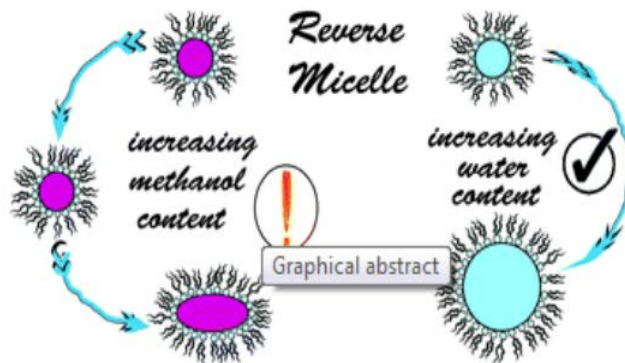
2.2.1. Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez, inorganik temelli depozitlerin katı yüzeyler üzerinde üretilmesini esas alan bir metottur. Bu yöntem genellikle periyodik tablonun III, V ve VI. gruplarında bulunan elementlerin birbirleriyle oluşturduğu bileşik yarıiletkenlerin üretiminde özellikle son on yılda oldukça fazla tercih edilmektedir. Bu yöntem,

elementel haldeki metalin, yükseltgenmesini (okside olarak) ve çözelti ortamına geçen metal iyonlarının katot elektrotta indirgenmesi işlemlerinden oluşmaktadır. İşlem sırasında kullanılan tetraalkil amonyum tuzu gibi düzenleyiciler, partiküllerin katot yüzeyinde birikmesine engel olmaktadır. Bu metot temel olarak bir kaplama örneğidir. Korozyona karşı dayanıklılık, dekoratif uygulama ve fiziksel özelliklerin yüzey üzerinde değiştirilmesi amacı ile uygulanmaktadır (Reetz ve Helbig, 1994).

2.2.2. Ters misel/mikroemülsiyon metodu

Bu metotta; özel araçlara, yüksek sıcaklık ve basınca ihtiyaç duyulmamakta, işlemde hem tek hem de birden fazla tepkime rahatlıkla meydana getirilebilmektedir. İlâveten proste elde edilen partiküllerin şekli, büyüklüğü ve kristal yapısı deneysel koşullar ile istenilen ölçüde belirlenebilmektedir. Mikroemülsiyon sistemlerde; organik ortamda, organik faz/su ara yüzeyinin yüzey aktif maddelerle kararlı hale getirilmesiyle oluşan nano boyutlu su küreleri bulunmaktadır (Şekil 2.1). Bu küreler yüzey aktif madde/su oranına göre farklı özellikler taşımaktadır. Bu oran 15'in altına düşerse ters misel, üstünde olursa mikroemülsiyon sistem olarak adlandırılan sistemler oluşmaktadır. Su küreleri nano yapıda partiküllerin üretilebilmesi için gereken mikro-reaktörlerdir. Su kürelerinin büyüklüğü ise üretilecek partiküllerin boyutunu belirleyen en kritik unsurlardan birisidir (Petit ve ark., 1994; Sangeeta ve ark., 2009).



Şekil 2.1. Ters misel yapısı ve mikro emülsiyon.

2.2.3. Hidrotermal sentez

Hidrotermal yöntemlerde; tepkime karışımı kapalı ortamlarda (otoklav gibi) suyun kaynama noktasının üzerine kadar ısıtılmakta ve numune yüksek basınç altında buhara maruz bırakılmaktadır. Bu işlemlerin sonucunda dar bir boyut dağılımına, istenilen nitelikte kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip partiküller üretilebilmektedir (Tok ve ark., 2007).

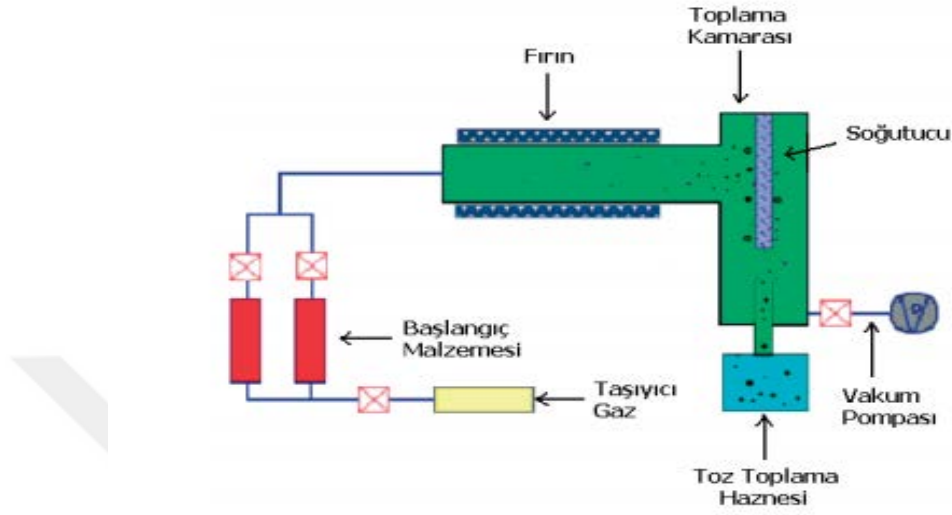
2.2.4. Sono-kimyasal çöktürme

Yüksek enerjili sono-kimyasal tepkimelerde; bir sıvı ortamında bulunan kimyasal bileşiklerin ultrasonik etki ile kimyasal bir birleşme olmadan topaklanma ile çökmesi, büyümesi ve şekil alması ile nanopartiküller oluşmaktadır (Suslick, 1990).

2.2.5. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

İlk olarak 1994'de Almanya'da geliştirilen kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC), yüksek miktarda nanopartikül üretimi için ideal bir yöntemdir (Wang ve ark., 2003; Zaki, 2007). Bu metotta başlangıç malzemesi olarak metal-organikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır (Markus, 2007). CVC yöntemin en önemli avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolay bir şekilde temin edilmesinden dolayı hemen hemen her çeşit materyalin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır (Wang ve ark., 2003). Topaklanmamış nano parçacıkların hazırlanması ve istenildiği takdirde çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak rapor edilmektedir (Wang ve ark., 2003; Lee ve ark., 2004). Yöntemin esası gaz fazındaki malzemenin ısıl parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlemin süreci özet olarak; başlangıç materyalinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısıl parçalanması ile sağlanmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılmakla beraber bileşiğin indirgenmesi için H₂, CO veya CH₄ gibi gazlar da taşıyıcı gaza destek olarak kullanılabilir. Oluşan

nanopartiküller toz toplama haznesinde toplanmaktadır. Şekil 2.2’de CVC yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.2. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi.

2.2.6. Kimyasal indirgenme

Bu metot, metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde metalik nanopartiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir (Devaux ve ark., 1993). Metal nanotaneçikler klasik sentez yöntemleri ile istenilen büyüklük ve morfolojide sentezlenebilmelerine rağmen bu yöntemlerin sahip oldukları dezavantajların üstesinden gelebilmek için biyosentez gibi basit, uygun fiyatlı ve zararlı madde içermeyen yöntemler araştırılmaya başlanmıştır.

2.3. Metal Nanopartiküller

2.3.1. Cu nanopartiküller

Bakır nanopartiküller, iletken kaplamalar, metal yüzey aşındırmaya dirençli kaplamalar, mikroelektronik ve kayganlaştırıcı yapıştırıcılarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Xuan ve Li, 2000; Lu ve ark., 2000). Tek atomlar ve kütleli malzemeler ile karşılaştırıldığında bakır nanoprtiküller büyüklük ile ilgili özellikleri

nedeniyle geniş uygulama alanına sahiptirler. Bakır nanopartiküllerin hazırlanması için elektroliz metodu, gaz buharlaştırma metodu, kimyasal indirgenme metodu, süperkritik hidrotermal sentez metodu vb. metodları içeren çok sayıda metot geliştirilmiştir (Ding, 1996; Masoud ve Fatemeh, 2009; Dang ve ark., 2011; Huaman ve ark., 2011).

Bu metotlar arasında süperkritik sentez metodu en önemli metotlardan birisidir. Metal tuz solüsyonlarından metal oksit nanopartikülleri üretmek için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bu yöntemde süperkritik su reaksiyon ortamı olarak kullanılmıştır (Noguchi ve ark., 2008). Süperkritik suyun çok düşük dielektrik sabiti yüksek hidrotermal sentez reaksiyon hızına ve düşük metal oksit çözünürlüğüne sebep olur. Böylelikle küçük partiküller oluşmuş olur. Ayrıca süperkritik su, çoğu indirgeme gazını yüksek çözünürlükle çözme özelliğine sahiptir. Bu da süperkritik suyu metal nanopartikül sentezine uygun hale getirir (Adschiri ve ark., 1992, 2001; Sue ve ark., 2006a,b). Şimdiye kadar hidrojenin indirgeme aracı olarak kullanılmasıyla süperkritik reaksiyon şartlarında çeşitli metal (örneğin; Ag, Ni, Pd, Fe ve Cu) nanopartikülleri sentezlenmiştir (Arita ve ark., 2011; Kubota ve ark., 2014). Bu buluşlar indirgenme reaksiyonunun termodinamik denge sabitinin son ürünün faz kompozisyonu üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu metal nanopartiküller arasında saf sıfır değerlikli bakır nanopartiküller en az hidrojen tüketimiyle sentezlenebilir (Arita ve ark., 2011). Süperkritik hidrotermal sentez alanında nanopartiküllerin morfolojik yapısı ve partikül büyüklüğünün kontrolü en önemli araştırma konularından bir tanesidir.

Soy metaller arasında bakır nanopartiküllerin sentezi gümüş ve altına kıyasla yüksek kararlılık, katalitik özellikler, mükemmel elektrik iletkenliği ve düşük maliyet nedeniyle büyük ilgi toplamıştır (Chang ve ark., 2005; Sui ve ark., 2010; Xu ve ark., 2010). Cu nano yapılar ısı transfer sistemleri (Eastman ve ark., 2001), antimikrobiyal sistemler (Cioffi ve ark., 2005; Esteban ve ark., 2006), sensörler (Male ve ark., 2004; Xu ve ark., 2006; Kang ve ark. 2007) ve katalizörler (Vukojevic ve ark., 2005; Kantam ve ark., 2007; Awad ve ark., 2013) gibi alanlarda farklı uygulamaları vardır.

Bakır nanopartiküllerin sentezinde nanopartiküllerin morfolojisini, partikül büyüklüğünü ve şeklini kontrol etmek çok önemlidir. Metalik nanopartiküllerin özellikleri büyüklük, şekil ve kimyasal ortamına bağlıdır. Sentezlenen malzemelerin özellikleri bu parametrelerin kontrolüyle çalışılabilir. Bakır nanopartiküllerin sentezi için kimyasal ve fiziksel metotları içeren çok çeşitli metotlar vardır. Fiziksel metotlar nispeten kompleks proseslerdir ve karmaşık ekipman ve teknoloji gerektirirler. Kimyasal indirgenme, mikro-emülsiyon, termal ayrıştırma ve elektrokimyasal sentez gibi kimyasal metotlar kontrol kolaylığı, uygulama basitliği, sınırlı ekipman gereksinimi ve yüksek kalitede partiküller nedeniyle daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bakır nanopartiküllerin sentezindeki asıl kısıtlama onların hazırlanma sırasında ve sonrasında kolaylıkla bakır oksite yükseltgenmeleridir. Bu nedenle bu metotlar susuz ortamda ve inert atmosferde (He, Ar, N₂) gerçekleştirilirler (Mott ve ark., 2007).

2.3.2. Ni nanopartiküller

Ni nanopartikül araştırmalarına gösterilen ilgi temelde onların katalizde (Vicente ve ark., 2011; Cornella ve ark., 2013) kullanılmalarından kaynaklanmaktadır, ancak enerji depolama (Wang ve Yang, 2008), demir akışkanları (Gubin, 2009), elektroanaliz (Welch ve Compton, 2006) ve yakın zamanlarda biyoloji ve ilaç (Guo ve ark., 2009; Hajipour ve ark., 2012; Magaye ve Zhao, 2012; Zhang ve ark., 2013) gibi diğer uygulamalarda da kullanımı önem kazanmıştır. Diğer ferromanyetik geçiş metallerine kıyasla Ni nanopartiküllerin sentezi ve fizikokimyasal karakterizasyonu ile ilgili çok az sayıda rapor yayınlanmıştır. Mikrodalga destekli sentez, yanma, kesintili lazer aşındırma, vakum buharlaştırma veya kimyasal çöktürme Ni nanopartikül (Sako ve ark., 1997; Seto ve ark., 2005; Parada ve Moran, 2006; Deraz, 2012; Anspoks ve ark., 2012) sentezinde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Bu metotlardan bazıları yüzey aktif maddeleri farklı amaçlarla kullanmıştır. Örneğin, çekirdek kabuk yapıların (Lee ve ark., 2006) sentezlenmesi, büyüklük ve şekil dağılımının (Cordente ve ark., 2001) veya yüzey modifikasyonları (Guo ve ark., 2008) kontrolü. Bu kazanımlara rağmen, bu metotların zayıf noktalarından biri nanopartiküllerin kütle nikel kıyasla nispeten düşük doygulukta mıknatıslanmasıdır

(Estournes ve ark., 1997; Wu ve Chen, 2000, 2003; Chen ve Hsieh, 2002; Hou ve Gao, 2003; Park ve ark., 2005; Liu ve ark., 2006; Huang ve ark., 2009; Sidhaye ve ark., 2009; Polshettiwar ve ark., 2009; Fernandes-Garcia ve ark., 2011). Bu özellik, manyetik olarak geri dönüştürülebilen Ni katalizörlerin hidrojenlenme reaksiyonlarında kullanılabilir olmasını sağlamaktadır. Bu durum ise, metal bazlı katalizörlerin maliyetini ve reaksiyon sonrası filtreleme yöntemleri ile ilgili katıdan özütlenme etkisini, manyetik filtrasyonu kullanarak azaltmayı amaçlamaktadır.

2.3.3. Co nanopartiküller

Kobalt çok sayıda hidrojenlenme reaksiyonu için aktif katalizördür. Çoğunda destekli olmak üzere, düşük sıcaklık Fischer Tropsch prosesinde Co/Al₂O₃ veya Co/SiO₂ – ZrO₂ katalizörleri (Khodakov ve Chu, 2007), oksoaldehitlerin hidrojenlenmesi, alkollerin aminlenmesi, etil amin ve propil aminlerin üretimi için aldehitlerin ve ketonların aminlenmesinde CoO/SiO₂ ve CoO/SiO₂-Al₂O₃, CoO/ZrO₂ – Kieselguhr katalizörleri kullanılmıştır (Chen ve ark., 2005; Renken ve Forkner, 2008; Likhar ve ark., 2009; Busca, 2014).

Ticari Raney-tip kobalt nitrillerin ve nitro bileşiklerin aminlere hidrojenlenmesinde kullanılmakta iken desteksiz kobalt geçmişte Fischer Tropsch sentezinde kullanılmıştır (Anonim, 2008; Davis, 2011).

Kobalt oksitin indirgenmesi ile üretilen desteksiz kobalt katalizörler etanolden buharla yeniden yapılandırma metodu için çok aktiftir (Oshea ve ark., 2007; Tuti ve Pepe, 2008; Gac ve ark., 2011). Yakınlarda, kobalt klorürün NaBH₄ ile indirgenmesiyle sentezlenen desteksiz kobalt nanopartiküllerin etanolden buharla yeniden yapılandırma yönteminde çok iyi bir katalizör olduğu görülmüştür (Garbarino ve ark., 2013). Bu nanopartiküller düşük sıcaklıkta yüksek hidrojen verimi (%85 üzeri) sağlamaktadır. Yan ürün olarak oluşan CO ve CH₄ miktarları ise düşüktür. XRD analizi Fresh katalizör durumunda herhangi bir kristal faz ve kübik metalik kobaltın karakteristik şeklini göstermemiştir. Fakat Fresh katalizörün reaksiyon sıcaklığında (773 K) tavlansından sonra kübik kobalt metal şeklinin yanısıra zayıfça kristallenmiş kobalt borüre (Co₂B) dair yansımalar göstermektedir. Bu da bor

safsızlığını ve kobaltla güçlü etkileşiminin varlığını göstermektedir. Aslında hazırlama prosedüründen ve başlatıcı tuzlardan kaynaklanan safsızlıklar ve bunların katalizör davranışını değiştirmedeki rolleri heterojen kataliz alanını ilgilendiren bir noktadır. İndirgeyiciden kaynaklanan B ve Na safsızlıkları ve Co kaynağından gelen klorür beklenir.

Fischer-Tropsch sentezi (FTS) XTL teknolojilerinde (Biyokütle-sıvı, gaz-sıvı ve kömür-sıvı) anahtar bir işlemdir. Çünkü bu katalitik reaksiyonla sentez gazı (H_2 ve CO karışımı) temiz yakıtla dönüştürülebilir (Dancuart ve Steynberg, 2007). FTS'de aktif olan metaller arasında yüksek aktivitesi ve kararlılığı ile kobalt, demire kıyasla daha fazla ilgi görmektedir (Calderone ve ark., 2013).

FTS araştırmalarındaki başlıca zorluklardan biri sadece aktif ve kararlı katalizörlerin tasarımı değildir. Aynı zamanda dar zincir uzunluk dağılımı olan hidrokarbonları sağlayan yüksek seçiciliği olan aktif fazların tasarımıdır (Gual ve ark., 2012). Bu kapsamda kolloidal nano bilimdeki gelişmeler, kataliz alanındaki potansiyel uygulamalarda metalik nanopartiküllerin büyüklüğü ve morfolojisi üzerinde etkin bir kontrol sağlamıştır (Ott ve Finke, 2007). Fakat kolloidal nanopartiküller katalizde kullanıldığında dengeleyici maddenin etkisi bu katalizörlere yapısal bir özellik katmaktadır. Organik dengeleyici maddenin metal yüzeye koordinasyon gücü artarken nanopartiküllerin aktivitesi düşmektedir (Quek ve ark., 2013).

Kolloidal kobalt nanopartiküller tarafından katalizlenen FTS'ler ile ilgili çalışmalarda dengeleyici olarak PVP ve iyonik sıvılar kullanılmıştır. Monometalik CoNP (Fan ve ark., 2010) ve bimetalik Pt-CoNP (Wang ve ark., 2013) uygulamalarını içeren çeşitli raporlar yayınlanmıştır.

2.3.4. Zn nanopartiküller

TiO_2 ve SiO_2 nanopartikülleri ile ZnO birlikte endüstriyel ve ticari olarak en çok kullanılan tasarlanmış nanomalzemeler grupları arasında yer alır. ZnO nano partiküllerin dünyadaki üretimi herhangi bir nano malzemeninkinden 10-100 kat daha fazladır. Yıllık üretimi 550 ile 5550 ton aralığında değişmektedir (Piccinno ve ark.,

2012). Nano skaladaki gelişmiş özellikleri nedeniyle kişisel bakım ürünleri, güneş losyonu ve kozmetiklerde kütleli karşılıklarının yerini almıştır. Bakteri gelişimini ve mantar oluşumunu engelleme özelliği boya ve gıda paketlemesinde kullanımında tercih edilmesini sağlamıştır (Espitia ve ark., 2012). ZnO yığın haliyle balık dahil çiftlikte yetiştirilmiş türler için Zn yem katkısı olarak kullanılmaktadır. Yem katkısı için gerekli Zn içeriği 15 ve 150 mg Zn/kg yem (19-187 mg ZnO/kg yem) (EFSA FEEDAP Panel, 2014)

Saydam elektrotlar optik ve elektriksel özellikleri (görünür bölgede yüksek saydamlık ve yüksek elektriksel iletkenlik) nedeniyle çok çeşitli cihazların (dokunmatik ekranlar, düz panel ekran, ışık saçan diyotlar ve güneş pilleri) önemli bir bileşenidir. Bu günlerde sıklıkla kullanılan saydam elektrotlar indiyum kalay oksit veya flor katkılı kalay oksittir. Çünkü yüksek geçirgenlik (görünür bölgede > % 85) ve düşük şerit direnci nedeniyle düşük özdirenç (yaklaşık 10 Ω /sq) (Wantz ve ark., 2005) gibi avantajlar gösterirler. Fakat yüksek sıcaklıkta tavlama gerektiren indiyumun nadir bulunuyor olması, kırılma ve katman çökmesi gibi dezavantajlara sahiptir. (Wantz ve ark., 2005; Cattin ve ark., 2013). Bu durum plastik katmanlar kullanıldığı sürece düşük maliyetli ve esnek optoelektronik cihazlara gösterilen ilgiyle uyumamaktadır (Cattin ve ark., 2013). Son yıllarda bu filmlerin kullanımını engellemek için çok sayıda alternatif saydam elektrotlar üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bunlar arasında karbon nanotüpler, grafen, yüksek iletken poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sülfonat) (Na ve ark., 2009) ve metal nanoteller veya nanopartiküller (Hau ve ark., 2009; Krantz ve ark., 2011; Oo ve ark., 2012) vardır.

Yakınlarda önerilen gelecek vadede saydam elektrot OMO (alt oksit/ metal /üst oksit) yapısıdır. OMO çoklu katmanlarını gerçekleştirebilmek için çeşitli metaller ve oksitler araştırılmıştır (örneğin Ag, Cu, WO₃, MoO₃ ve V₂O₅).

Düşük maliyeti ve malzeme bolluğu nedeniyle şimdiye kadar en çok ilgi çeken oksit ZnO'dur (Kim ve ark., 2013). ZnO'nun ZnO/Ag/ZnO yapısında oksit tabakası olarak kullanılması % 74 geçirgenlik (dalga boyu 550 nm) ve 7 Ω /sq levha direnci göstermiştir (Vedraïne ve ark., 2013).

Chalh ve ark. (2016) ZnO nanopartikül elektrotları içine gömülü Ag nanotellerin performansı üzerinde çalışmıştır. Bu çalışma çok katmanlı elektrodun spin-kaplama ile fabrikasyonunun yapıldığı ilk çalışmadır. Ag nanotellerin ZnO nanopartiküller içine gömülmesiyle $13 \Omega/\text{sq}$ levha direnci ve % 88 optik saydamlığa sahip saydam çok katmanlı ZnO NP/Ag NT/ZnO NP elektrodunun fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir.

2.3.5. Mn nanopartiküller

Manyetik rezonans (MR) görüntüleme, en güçlü müdahalesiz görüntüleme tekniklerinden biridir (Heelan ve ark., 1989; Ramaswamy ve ark., 2000; Aime ve ark., 2002; Hu ve Norris, 2004). Patolojik dokuların çok hassas ve spesifik MR görüntülemesinin yapılabilmesi için MR kontrast maddelerinin kullanımı elzemdir. Bugünlerde kullanılan MR kontrast maddelerinin çoğu ya Gd^{3+} and Mn^{2+} şelat bazlı pozitif T_1 -ağırlıklı maddeler veya süper paramanyetik demir oksit nanopartikül-bazlı negatif T_2 -ağırlıklı maddelerdir (Aime ve ark., 2009; Major ve Meade, 2009; Na ve ark., 2009; Pan ve ark., 2012; Gao ve ark., 2015). Ancak Gd(III)-bazlı kontrast maddelerin nefrojenik sistemik fibrozis hastalığına sebep olduğu raporlanmıştır (Kuo ve ark., 2007; Kim ve ark., 2011). Diğer taraftan demir oksit nanopartiküllerin klinik kullanımının çeşitli dezavantajları vardır, özellikle yanlış klinik tanılamaya sebep olabilen negatif kontrast etki ve manyetik duygunluk artifactdır (Bulte ve Kraitichman, 2004; Na ve ark., 2007). Bu sorunların çözülebilmesi için çeşitli T_1 -ağırlıklı MR kontrast maddelerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Nanoteknolojideki gelişmeler T_1 -ağırlıklı MR görüntüleme uygulamaları için Gd_2O_3 , MnO, MnO_2 , Mn_3O_4 , ve MnFe_2O_4 gibi farklı metal oksit nanopartiküllerin geliştirilmesini sağlamıştır (Baek ve ark., 2010; Bae ve ark., 2011; Deng ve ark., 2011; Kim ve ark., 2011; Leitourneau ve ark., 2012; Pal ve ark., 2014; Douglas ve ark., 2014;). Tümörlerin reseptör aracılı aktif hedef tespiti yolu ile etkin ve spesifik MR görüntülemesi için nanopartikülleri çeşitli hedefleme moleküller ile işlevselleştirmek gerekir.

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kimyasal Maddeler

CuSO₄.5H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, CuCl₂.2H₂O, Cu(Ac)₂.H₂O, NiSO₄.7H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O, Ni(Ac)₂, CoSO₄.7H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O, CoCl₂.6H₂O, Co(Ac)₂.4H₂O, ZnSO₄.7H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, ZnCl₂, Zn(Ac)₂.2H₂O, MnSO₄.4H₂O, Mn(NO₃)₂.4H₂O, MnCl₂.4H₂O, Mn(Ac)₂.4H₂O ve askorbik asit kimyasalları Sigma-Aldrich (St. Louis, ABD) firmasından tedarik edilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

3.2. Deneysel Yöntem

Bu çalışmada Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) ve Mn(II) geçiş metallerinin Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CH₃COO⁻ tuzlarından Cu, Ni, Co, Zn ve Mn nanopartikül sentezi için aşağıdaki işlemler sırasıyla uygulanmıştır.

- 1) 0.001 mol geçiş metali tuzu ve 0.011 mol askorbik asit 100 mL distile suda çözülmüştür.
- 2) Çözeltinin pH değeri NaOH çözeltisi ile 6.50 civarına getirilmiştir.
- 3) Daha sonra çözelti bir balon içerisine alınmış ve su banyosu ve mekanik karıştırıcıdan oluşan düzenek içerisine yerleştirilmiştir.
- 4) Geçiş metali çözeltisi 2.5 saat boyunca 85°C'de, 700 rpm hızda karıştırılmıştır. Son aşamada dibe çöken büyük partiküller ve istenmeyen safsızlıklar vakum altında süzölmüş ve evaporatör cihazı ile suyun uzaklaştırılmasından sonra balonunun dibinde kalan metal nanopartikül katısı vakumlu fırın ile kurutulmuştur.

3.3. Karakterizasyonlar

3.3.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen nanopartiküllerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI / Quanta 450 FEG, ABD) kullanarak incelenmiştir. SEM tutucusu üzerine çift taraflı karbon bant ile tutturulan numune daha sonra ince bir altın tabakası ile vakum

altında kaplanmıştır. Daha sonra hazır hale gelen SEM numunesi cihaza yerleştirilmiş ve görüntüsü alınmıştır.



Şekil 3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı.

3.3.2. Boyut analizi

Sulu çözelti içinde bulunan nanopartiküllerin Malvern Nano ZS 90 yapılmıştır. Parçacık içerisinden geçen lazer ışığının saçılma açısı parçacık boyutuna bağlıdır. Parçacık boyutu düştükçe saçılma açısı logaritmik olarak artar. Büyük parçacıkların saçılma açıları düşük, saçılan lazer ışığının şiddeti yüksektir. Küçük parçacıklarda ise saçılma açısı yüksek, saçılan lazer ışığının şiddeti düşüktür.

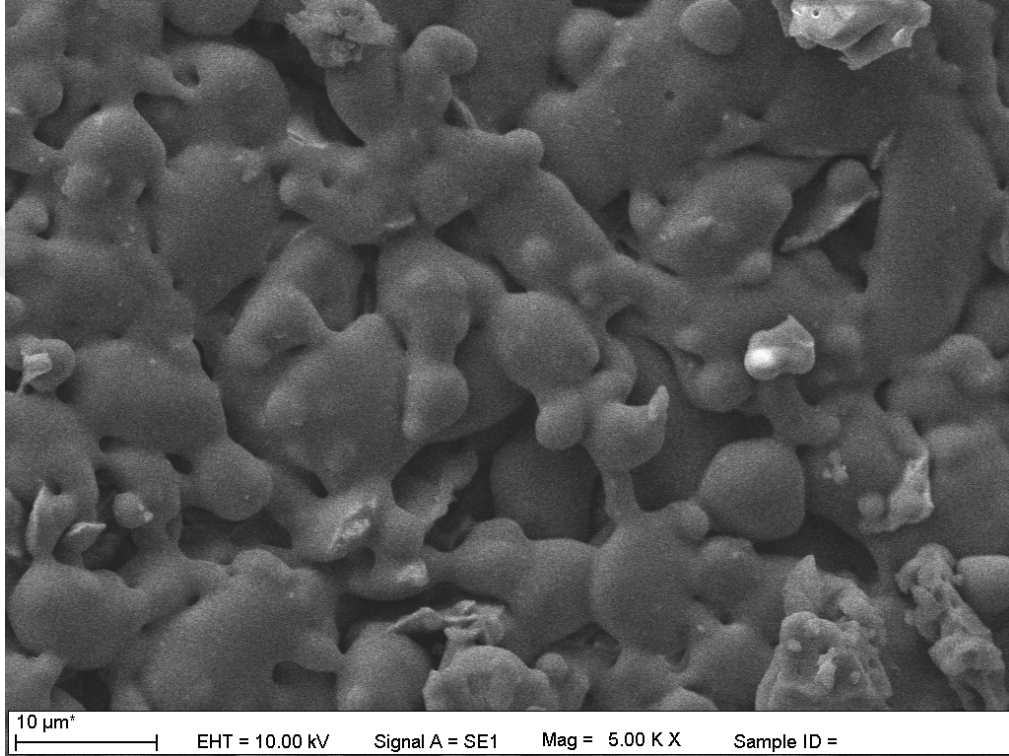


Şekil 3.2. Boyut analizi (Zeta-Sizer) cihazı.

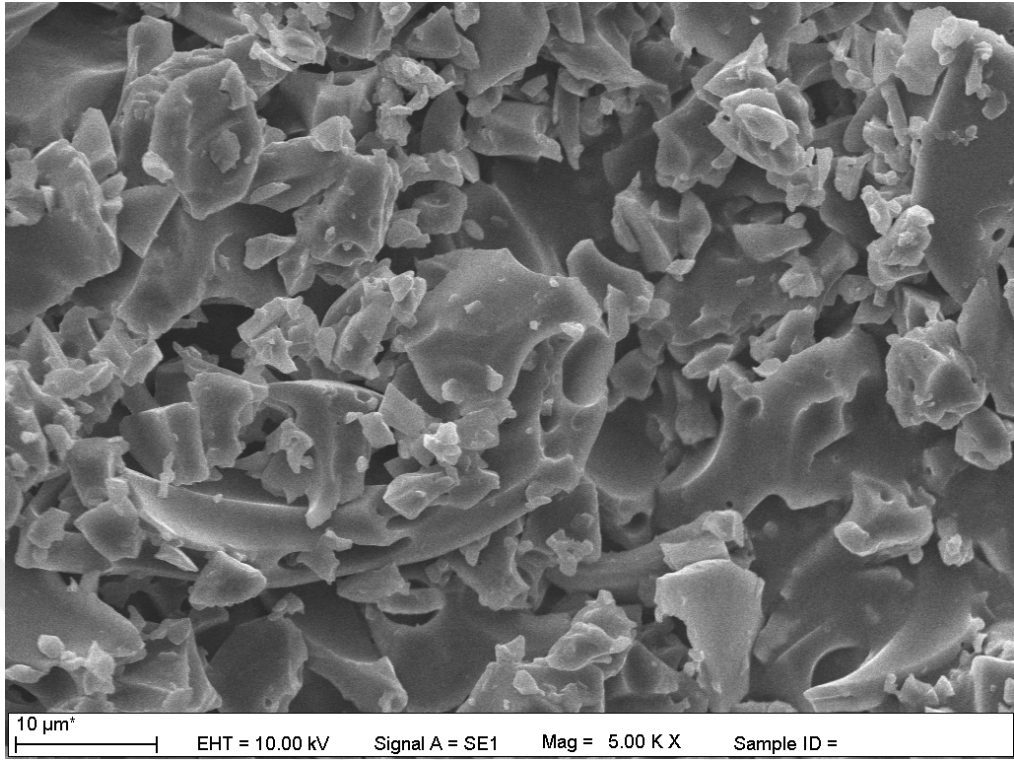
4. SONUÇLAR

4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

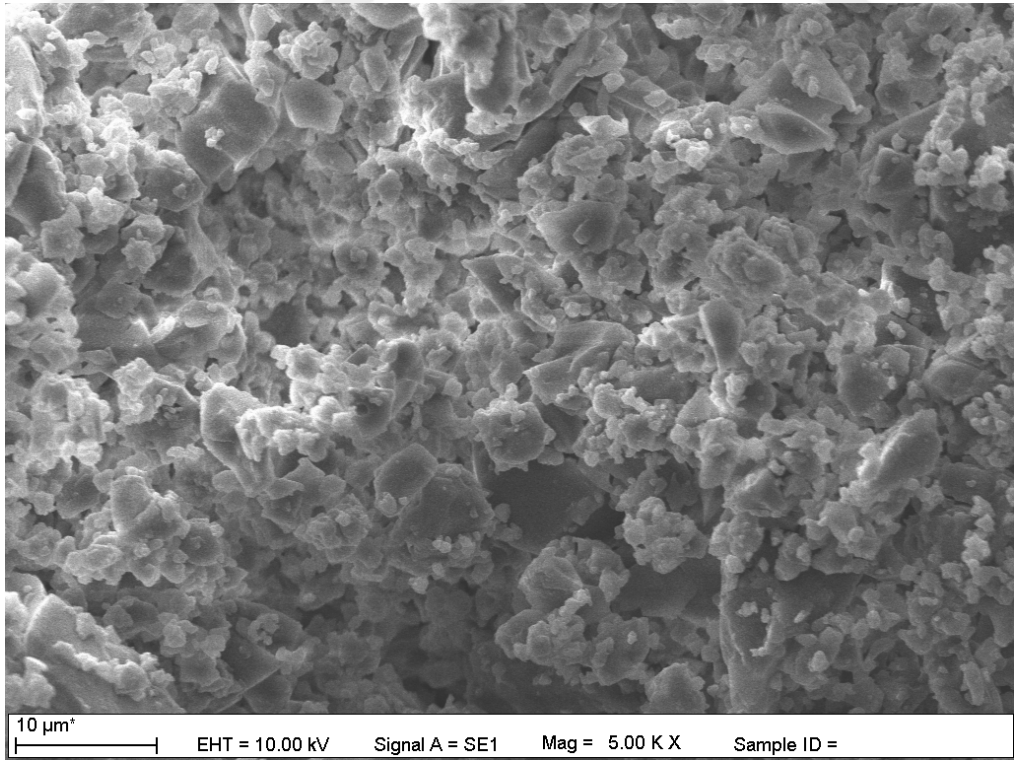
Sentezlenen nano partiküllerin taramalı elektron mikroskobu ile alınan görüntüleri Şekil 4.1 – Şekil 4.20 arasında verilmiştir.



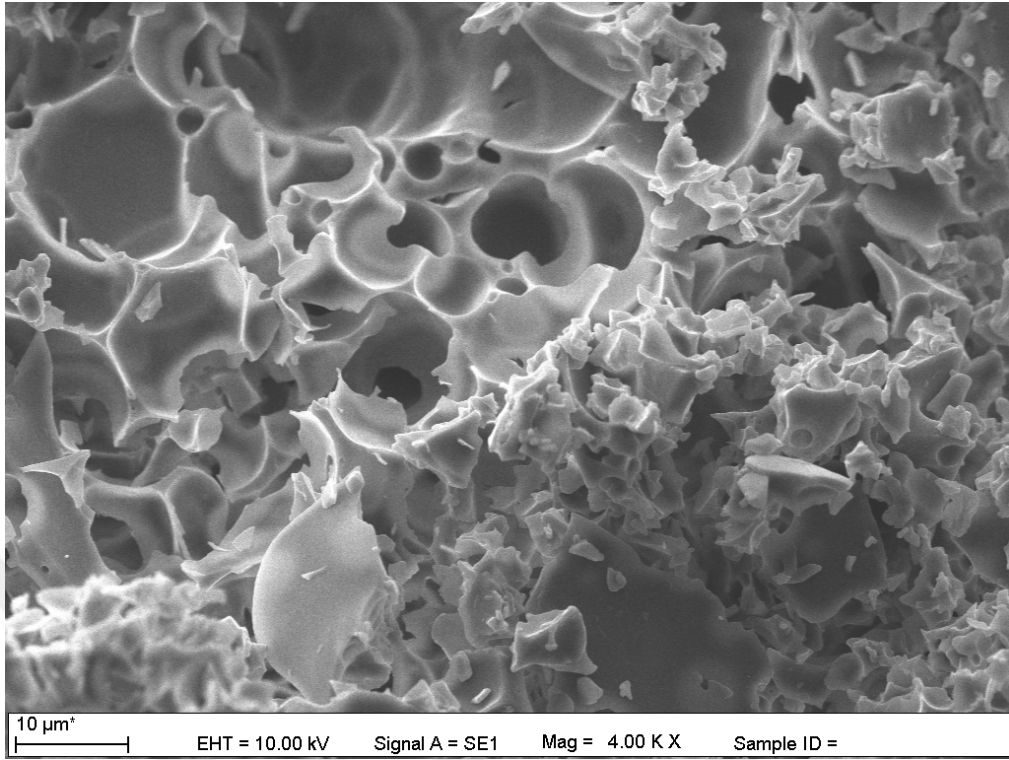
Şekil 4.1. CuSO₄·5H₂O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



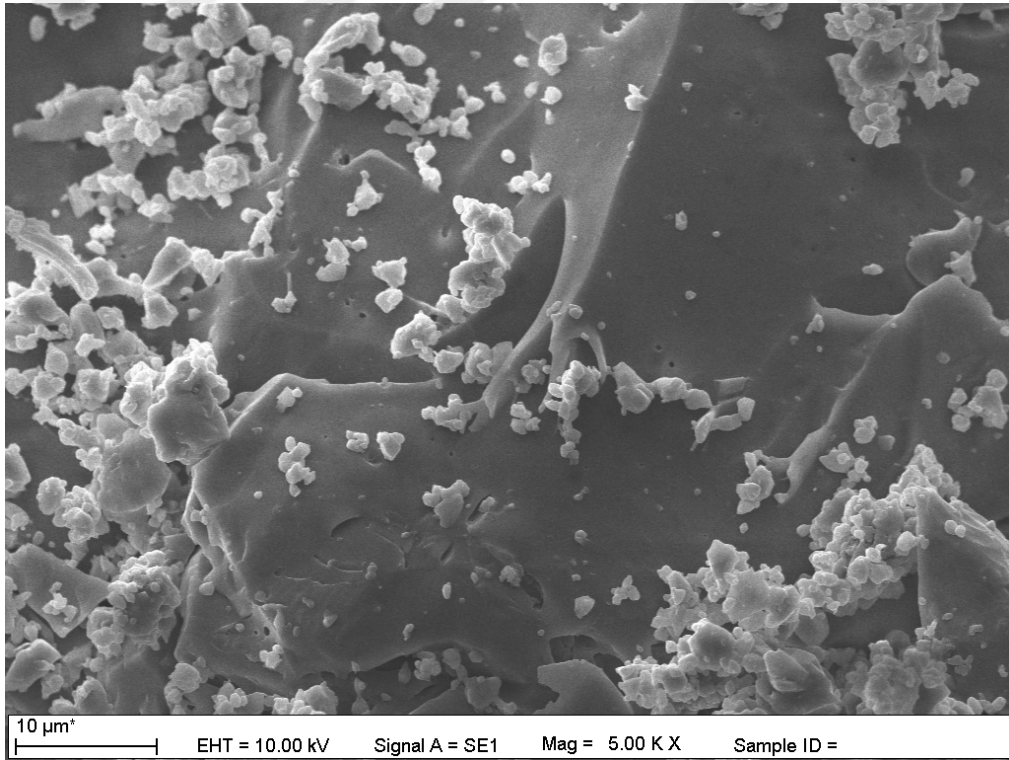
Şekil 4.2. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



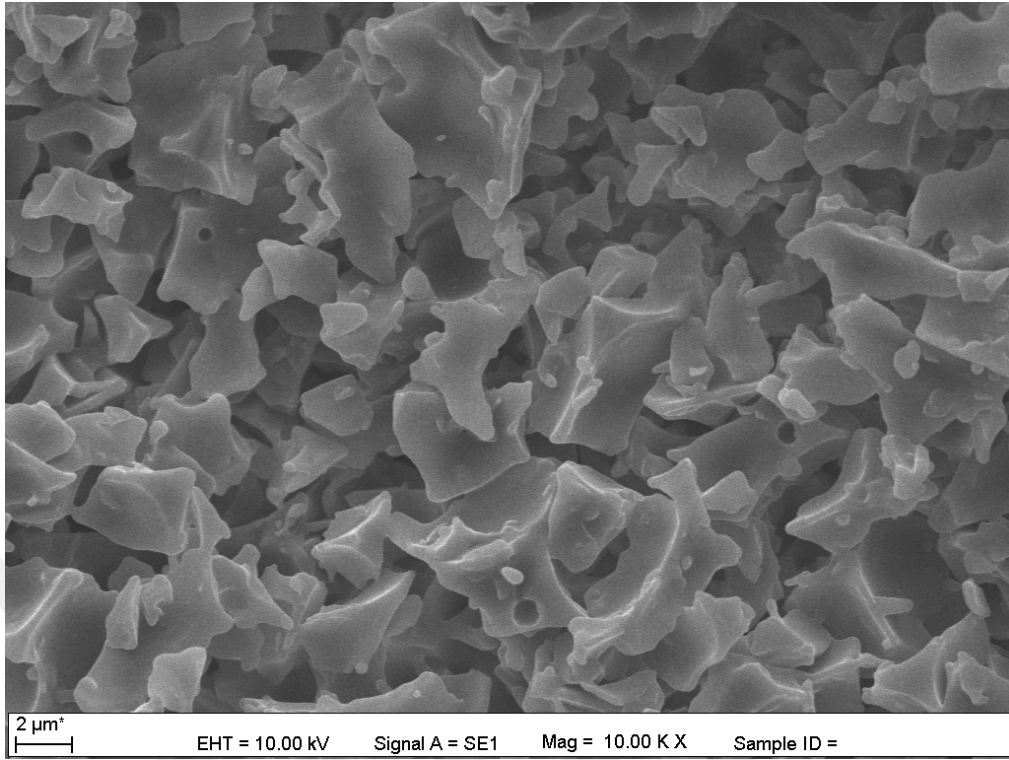
Şekil 4.3. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



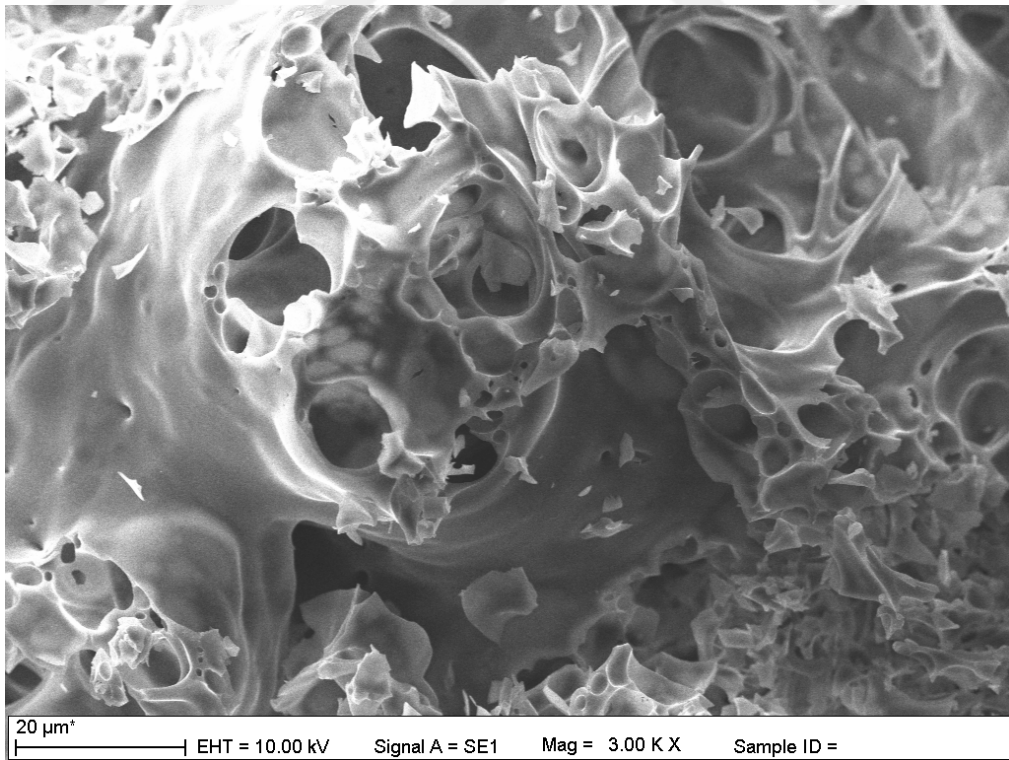
Şekil 4.4. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



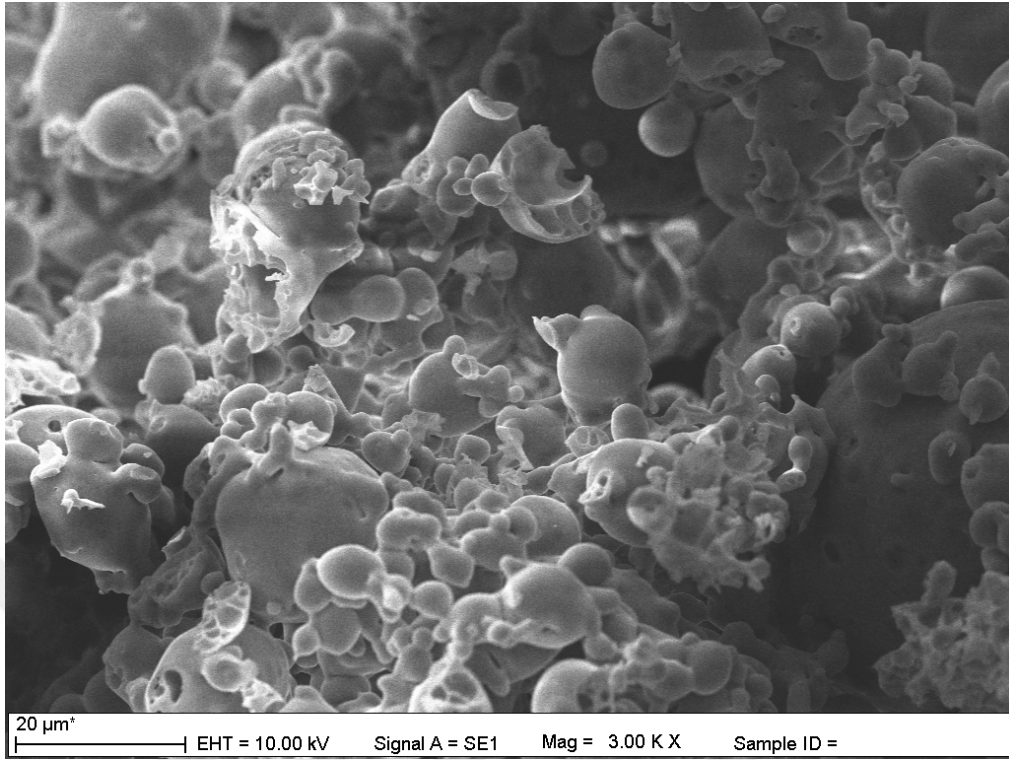
Şekil 4.5. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



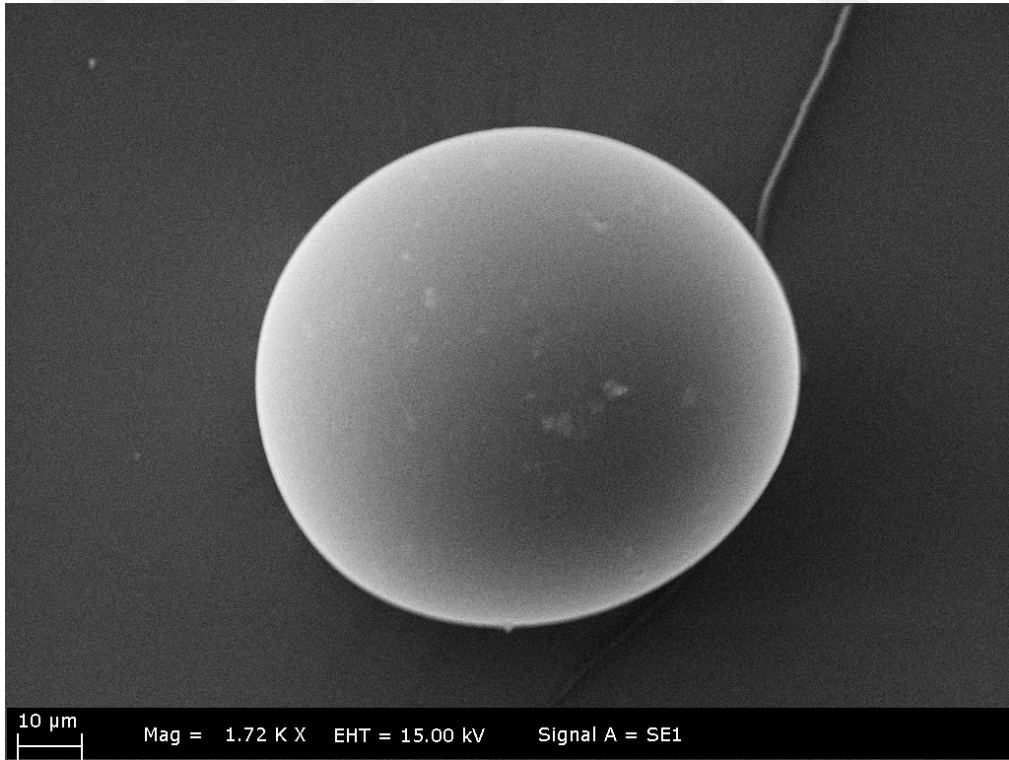
Şekil 4.6. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



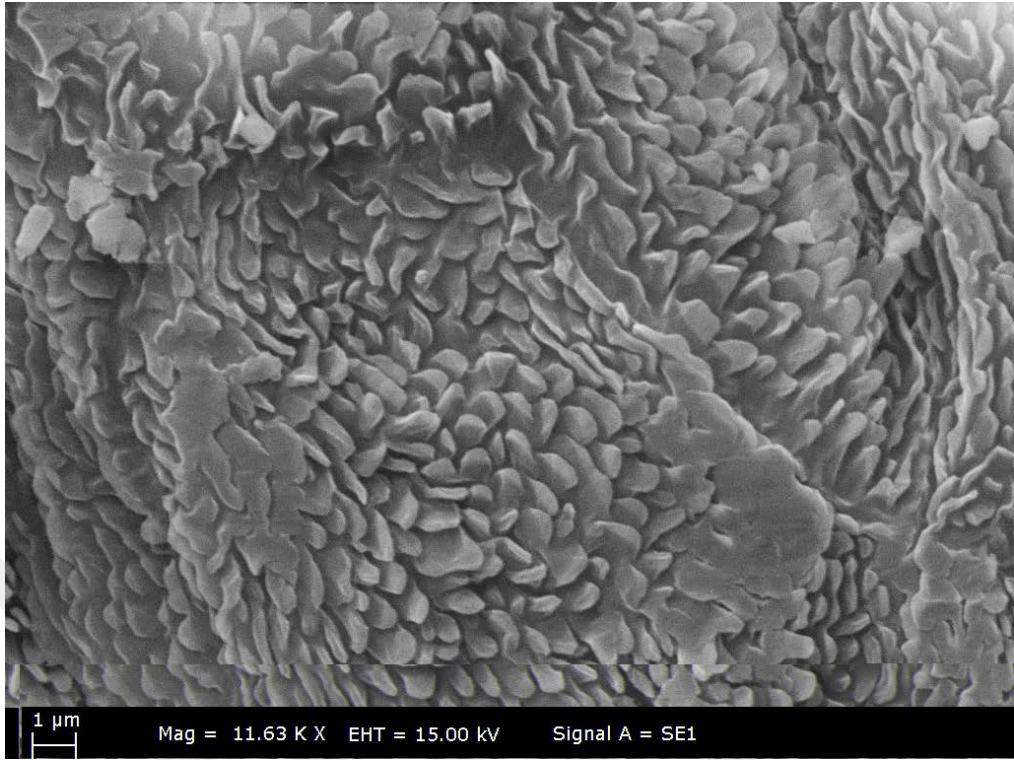
Şekil 4.7. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



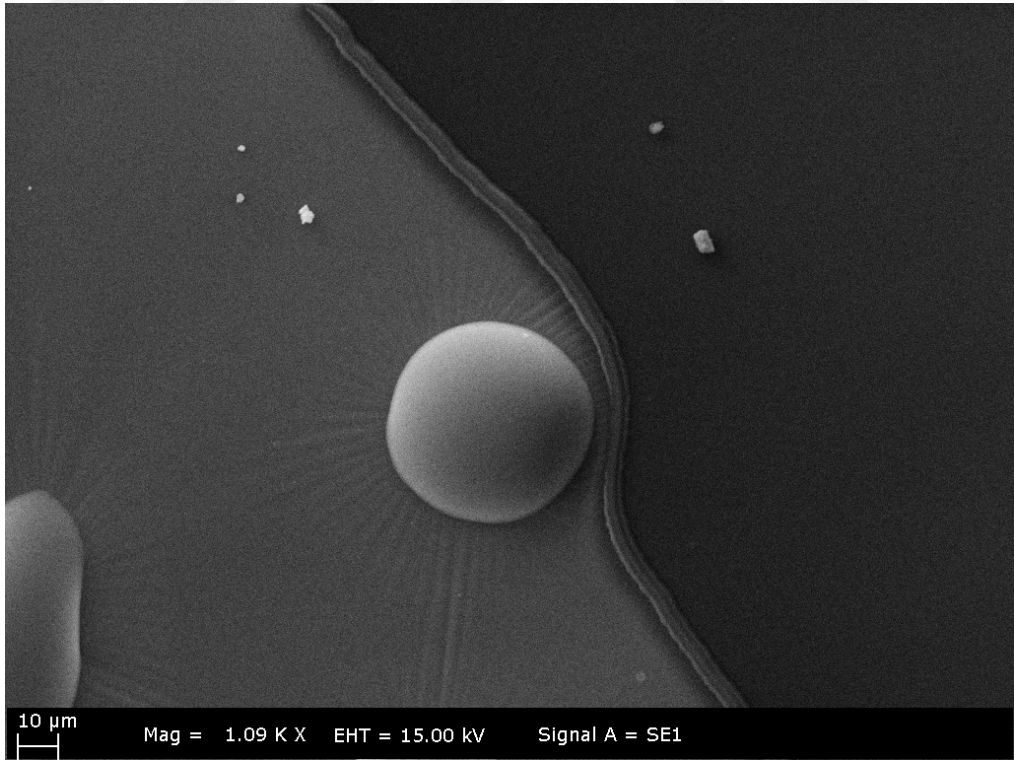
Şekil 4.8. Ni(CH₃COO)₂ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



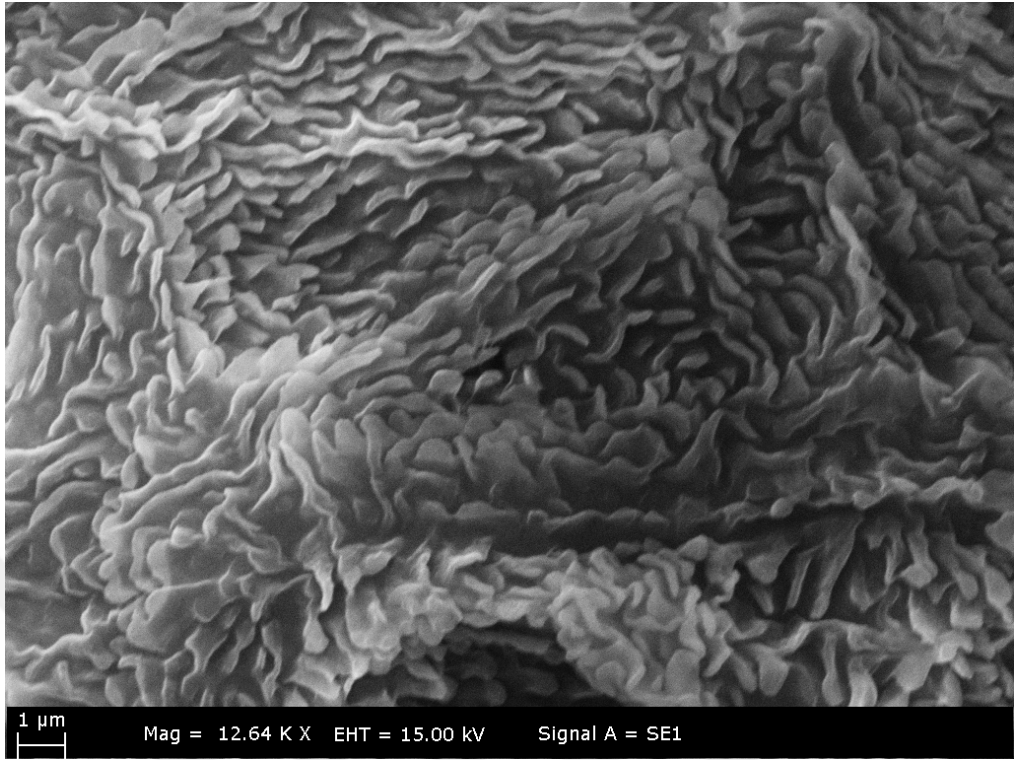
Şekil 4.9. CoSO₄.7H₂O tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



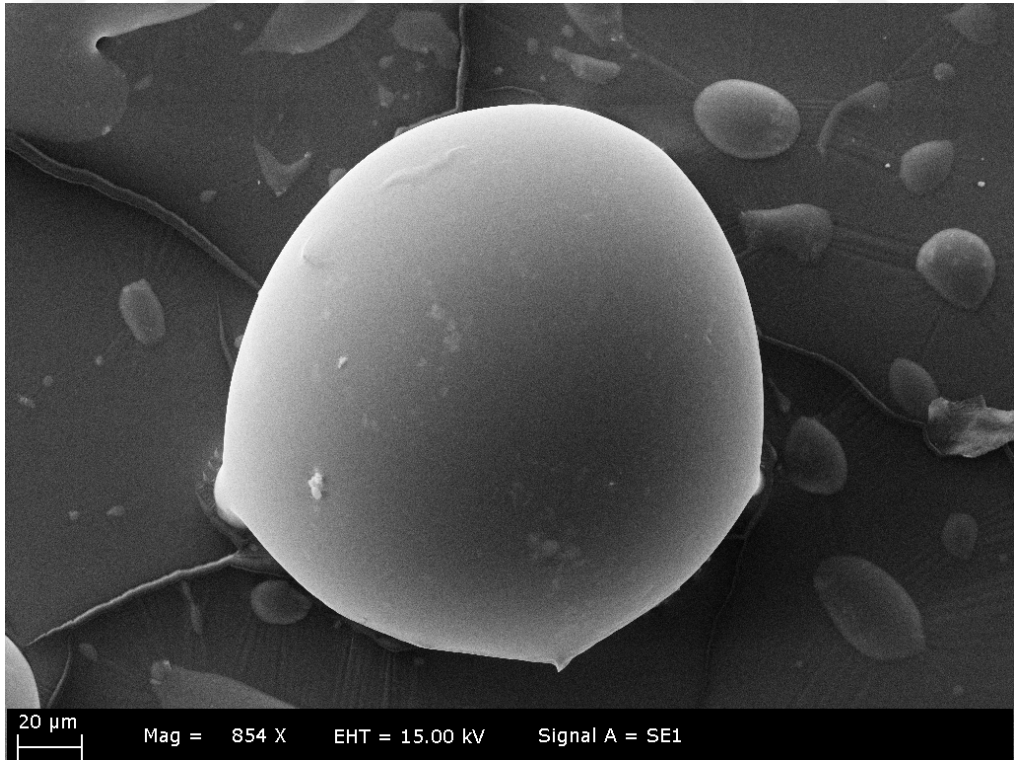
Şekil 4.10. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



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



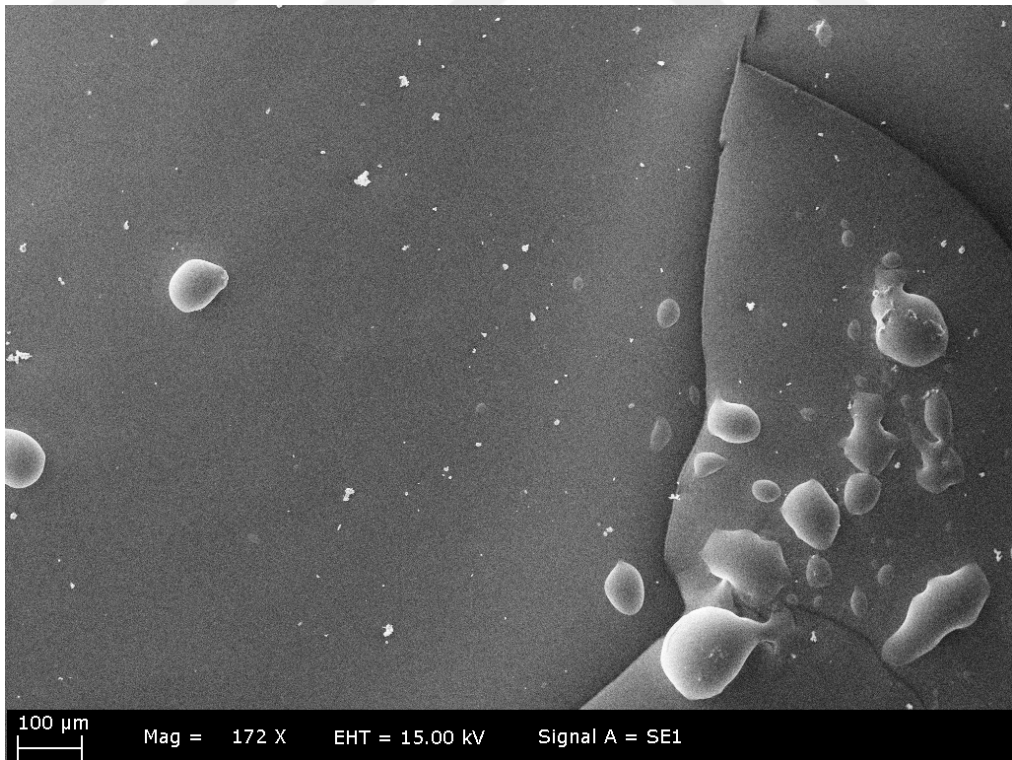
Şekil 4.12. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



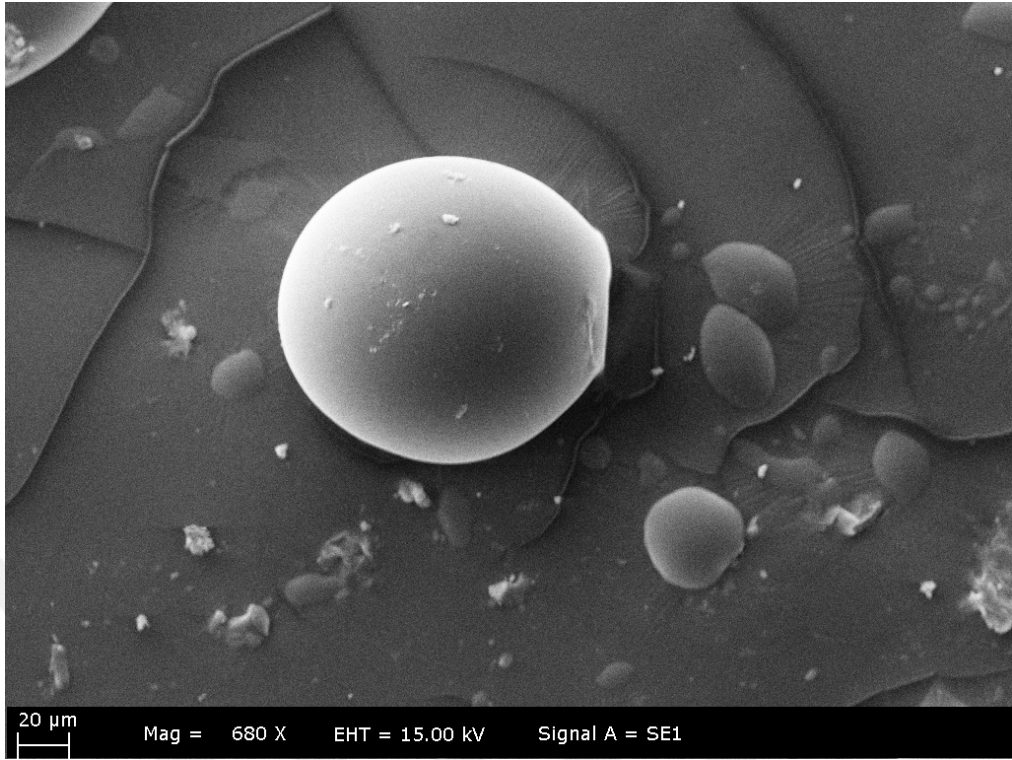
Şekil 4.13. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



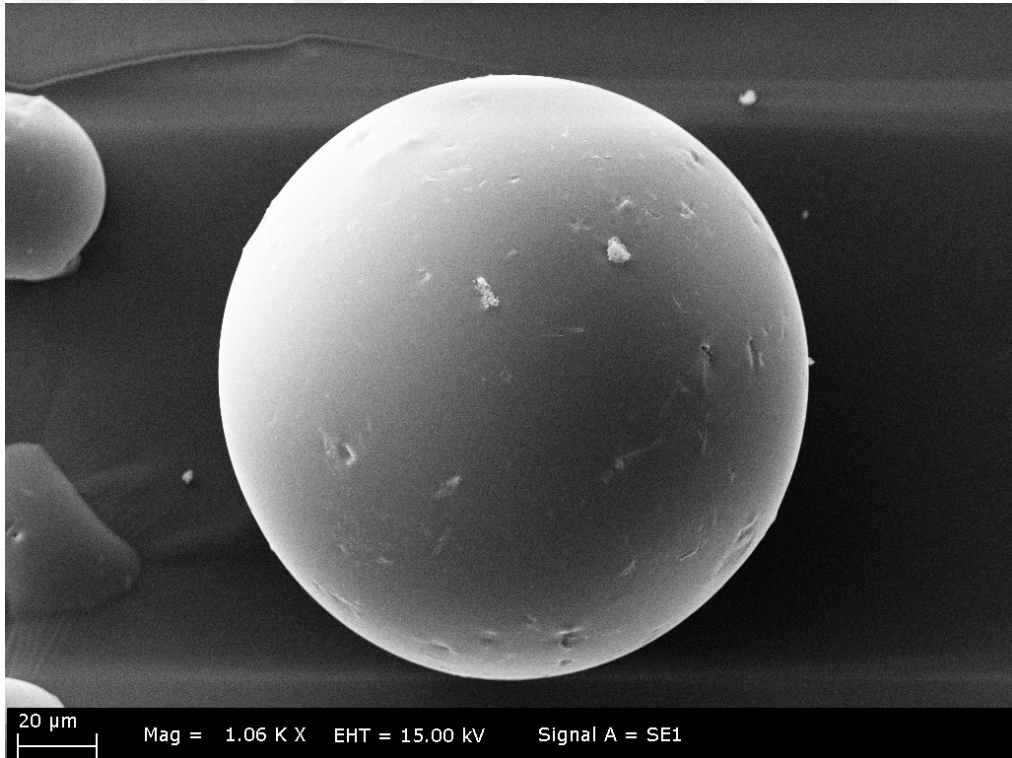
Şekil 4.14. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



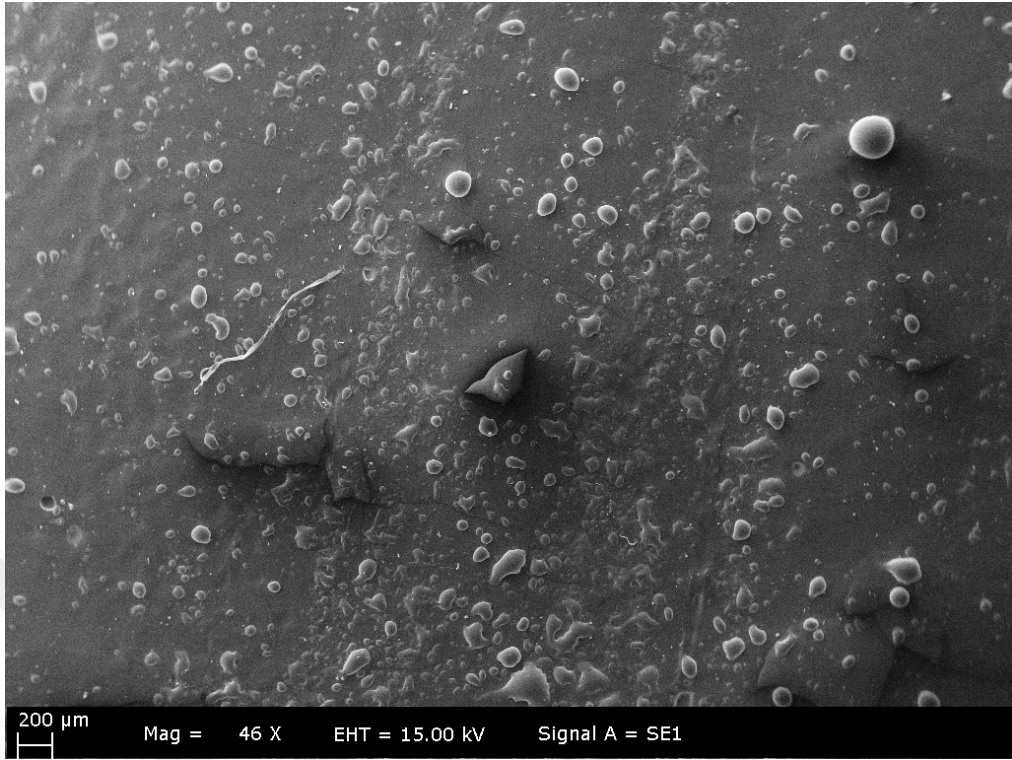
Şekil 4.15. ZnCl_2 tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



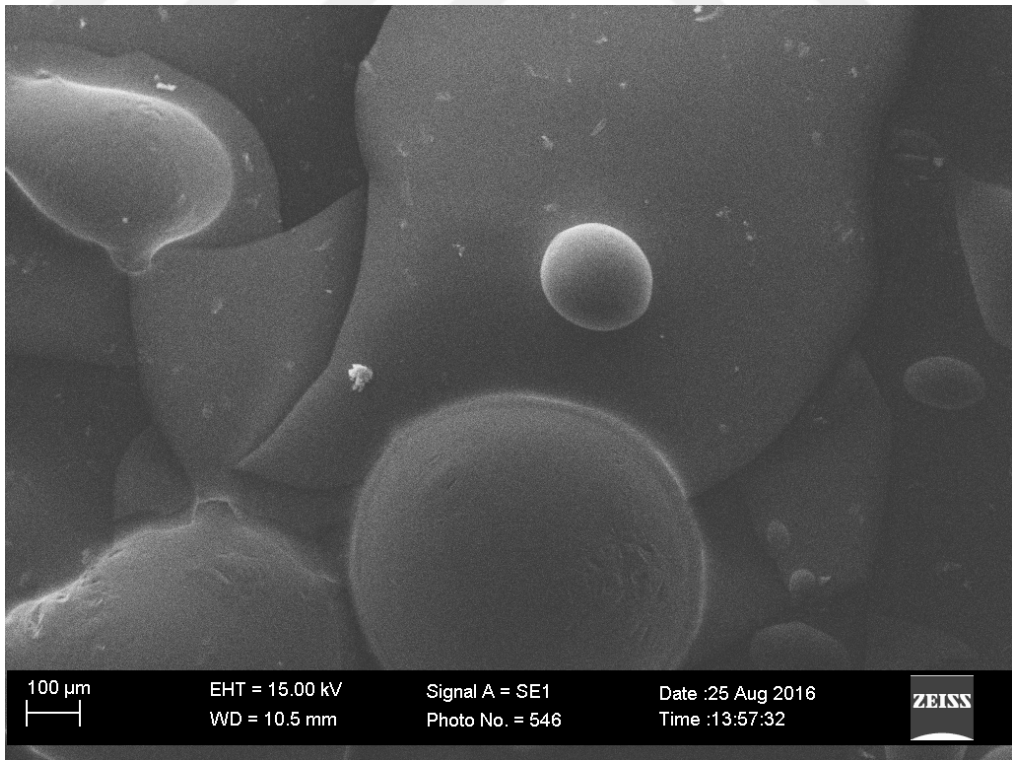
Şekil 4.16. $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



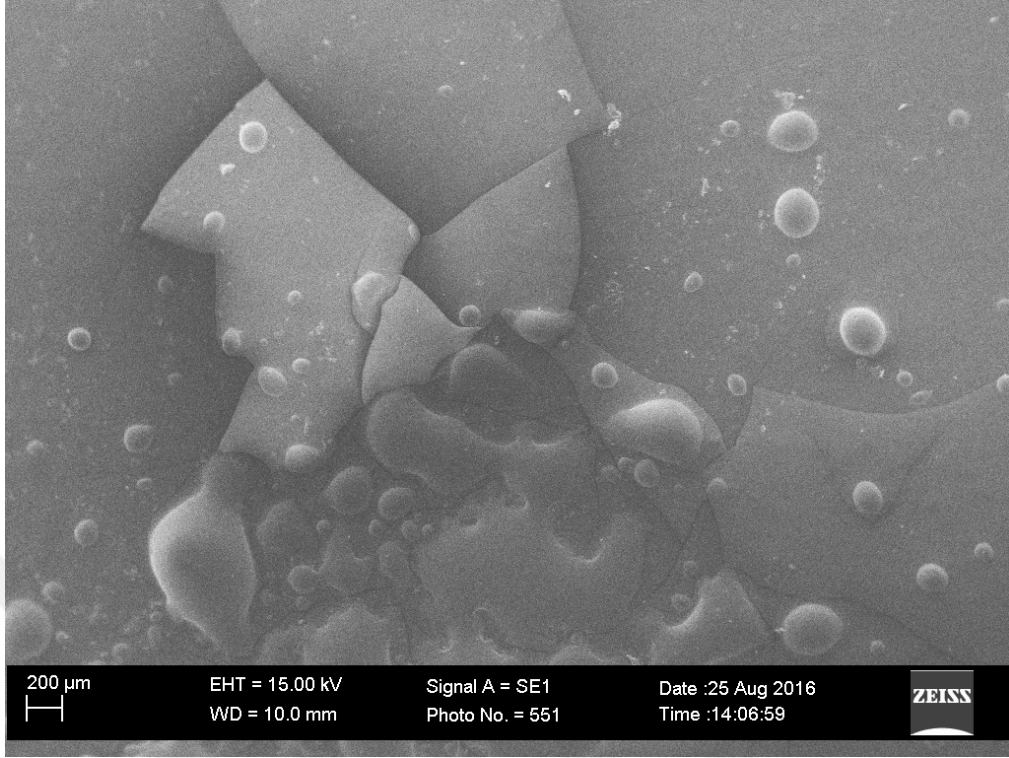
Şekil 4.17. $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen nanopartiküllerin SEM görüntüsü.



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



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



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

4.2. Boyut Analizi

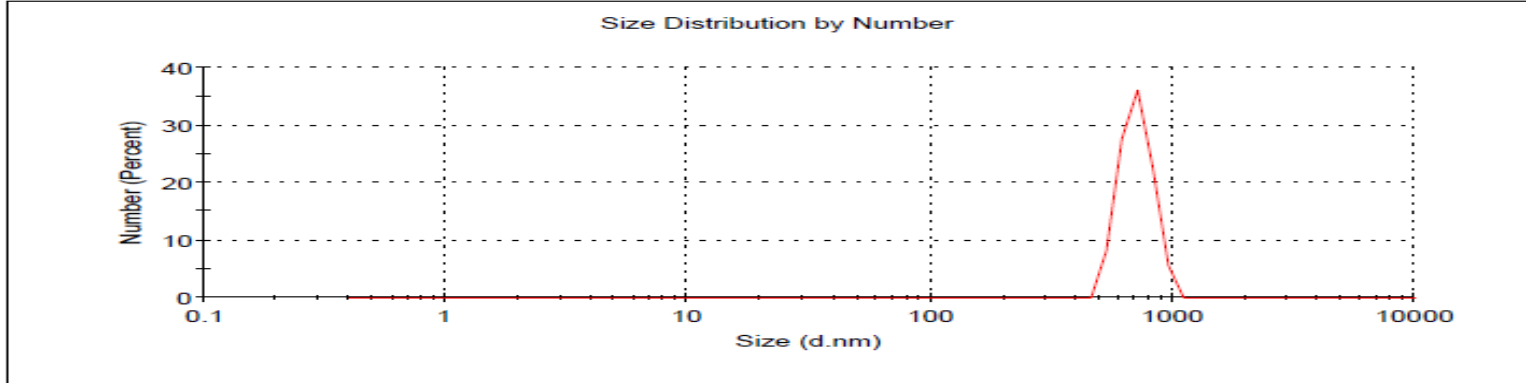
Sentezlenen nano partikül metal tozlarının boyut analizi taraması (Zeta-Sizer) cihazı ile yapılan çalışmalar sonucu elde edilen parçacık boyutları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Partiküllerin Zeta-Sizer boyut analizi çalışması sonuçları

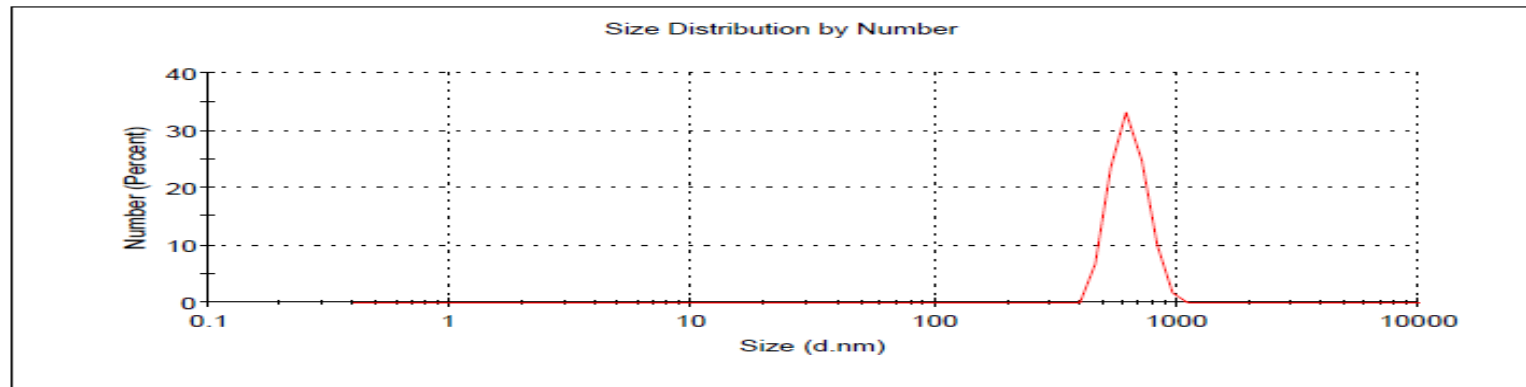
<i>Anyon</i>	<i>Cu (nm)</i>	<i>Ni (nm)</i>	<i>Co (nm)</i>	<i>Zn (nm)</i>	<i>Mn (nm)</i>
<i>Sülfat</i>	709,6	310,8	603,9	812,6	718,3
<i>Nitrat</i>	635,9	145,8	1492,0	675,9	118,4
<i>Klorür</i>	3,421	453,7	887,3	645,8	564,4
<i>Asetat</i>	867,4	2,946	615,3	53,03	683,6

Yapılan alışmalar kapsamında rneklerin Zeta-Sizer grafiklerileri Şekil 4.21 – 4.40 arasında gsterilmiştir.

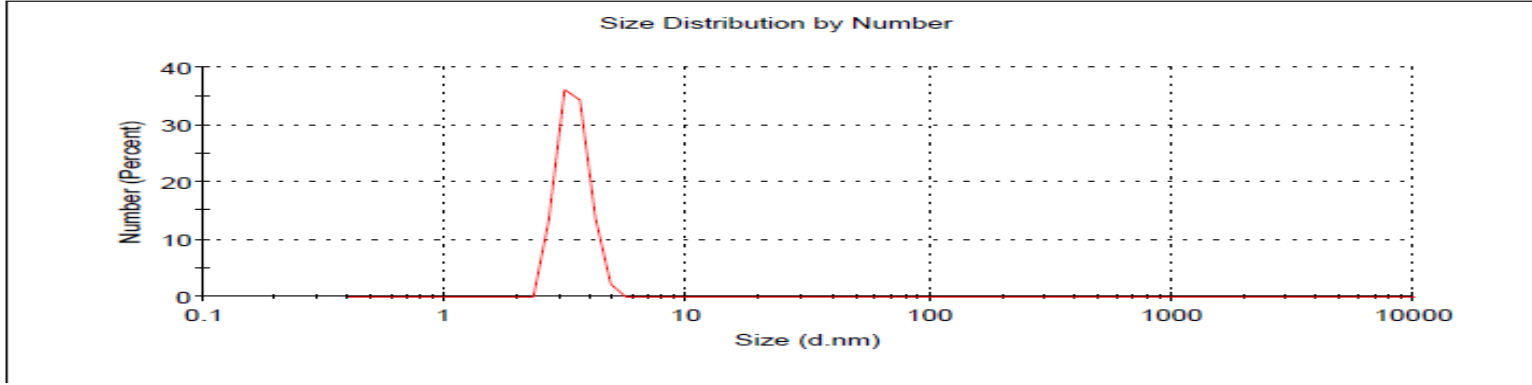




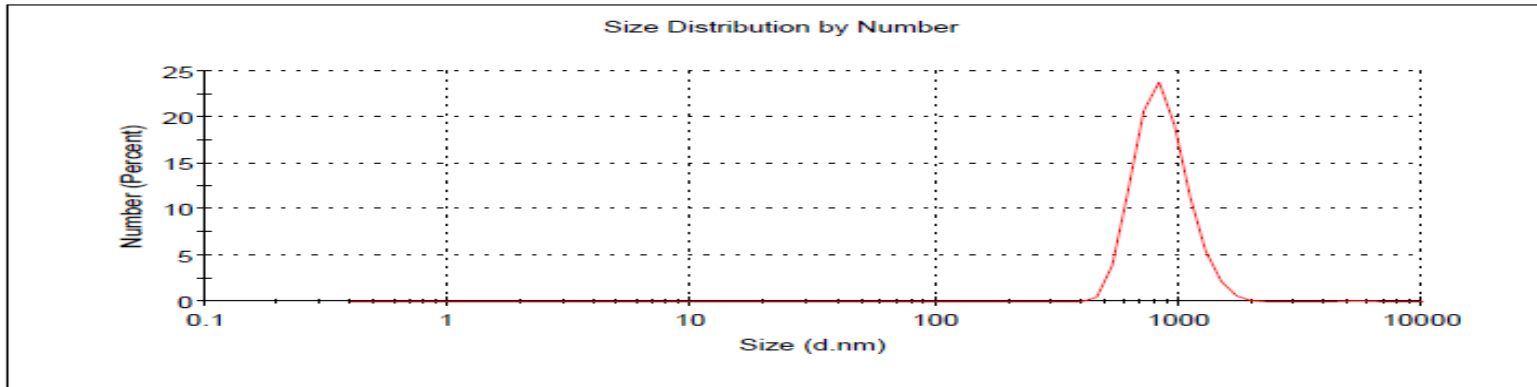
Şekil 4.21. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



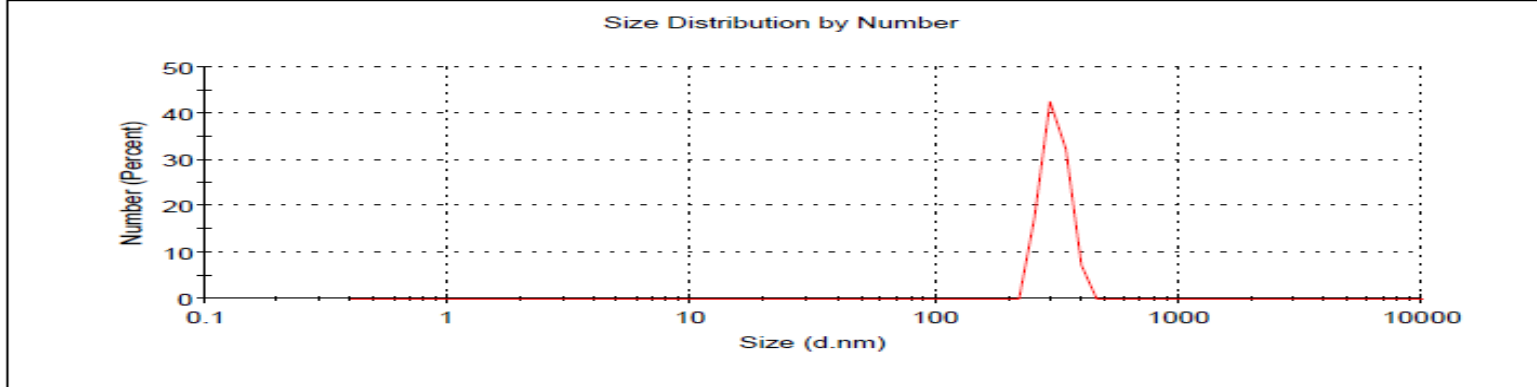
Şekil 4.22. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



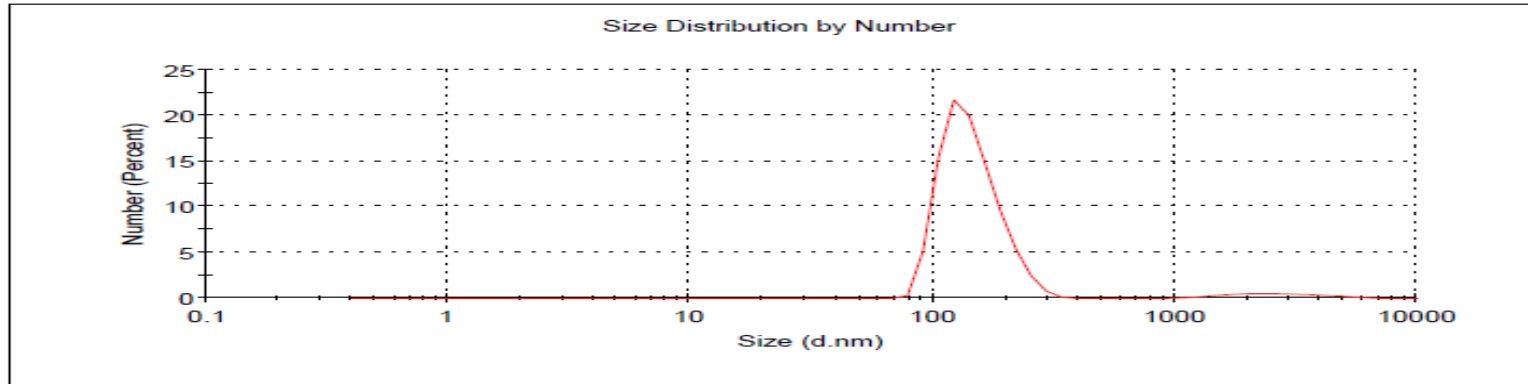
Şekil 4.23. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



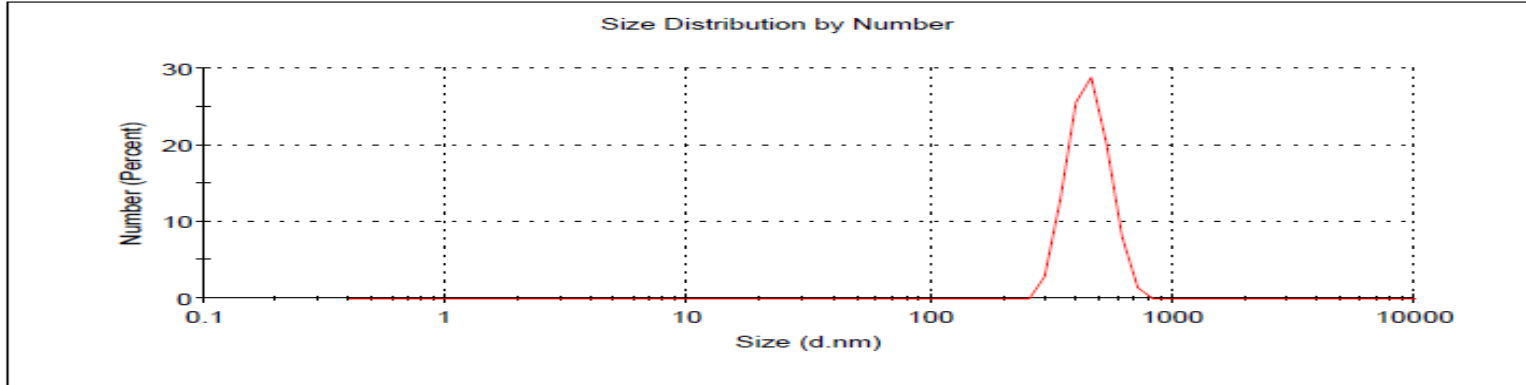
Şekil 4.24. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



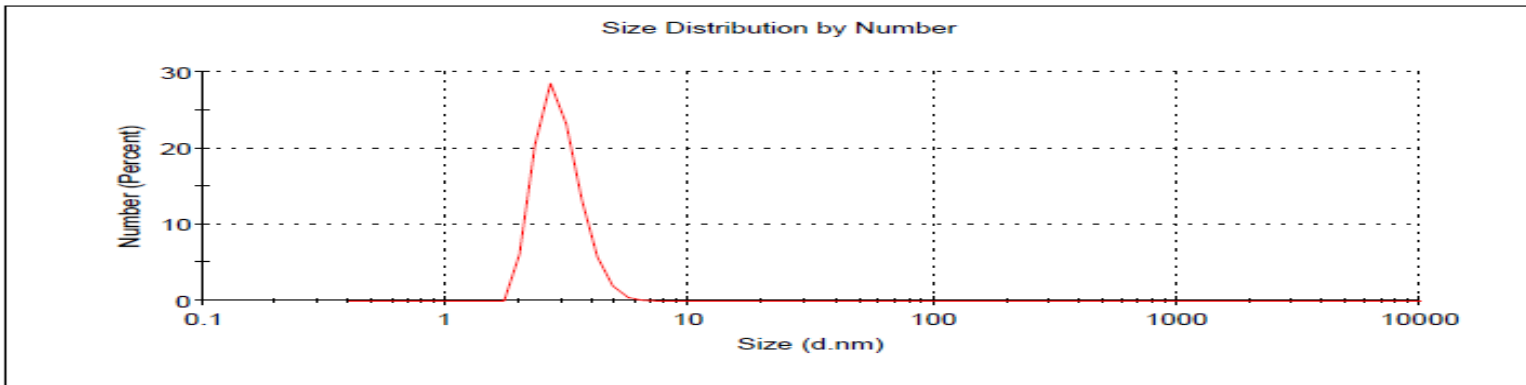
Şekil 4.25. NiSO₄.7H₂O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



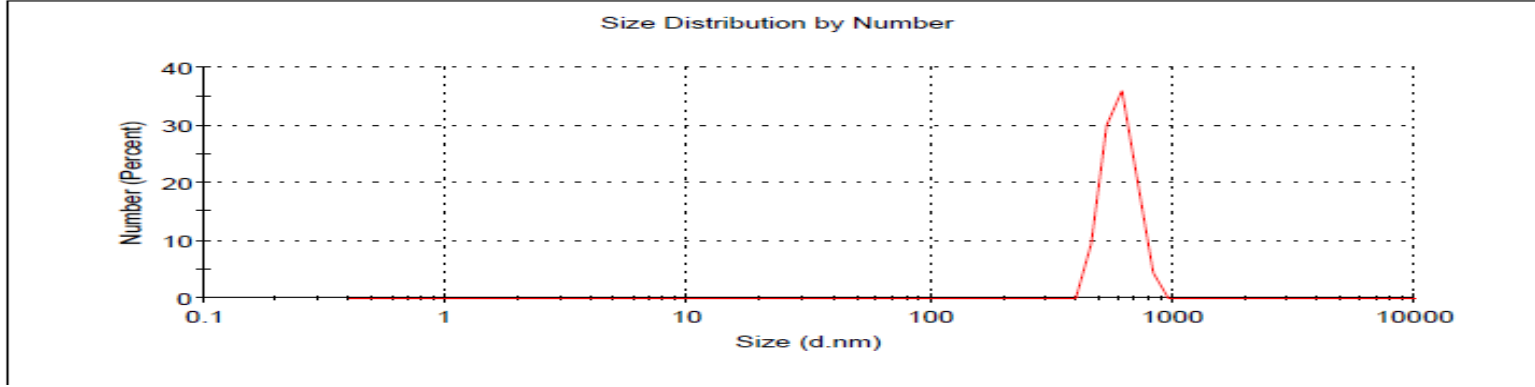
Şekil 4.26. Ni(NO₃)₂.6H₂O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



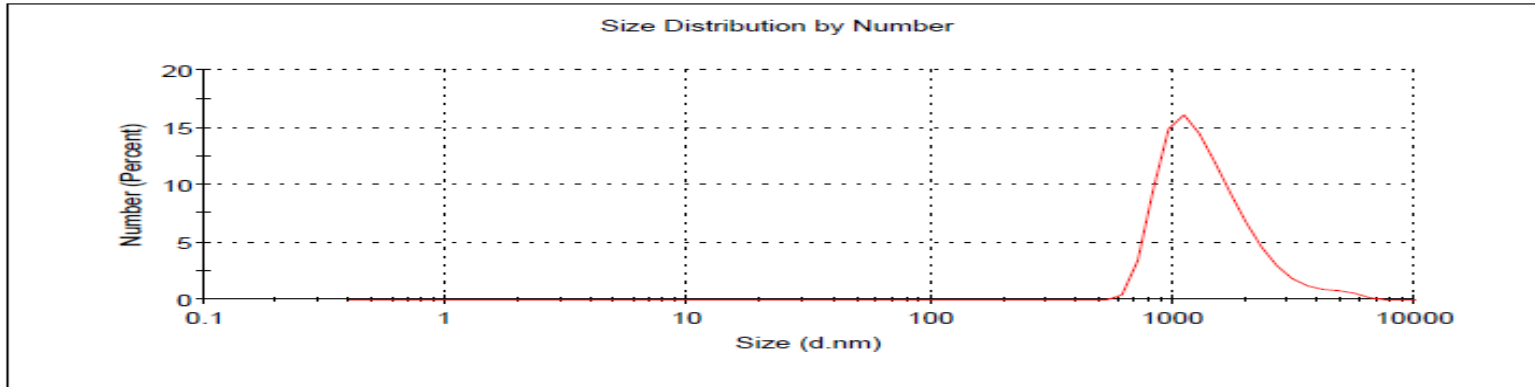
Şekil 4.27. NiCl₂.6H₂O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



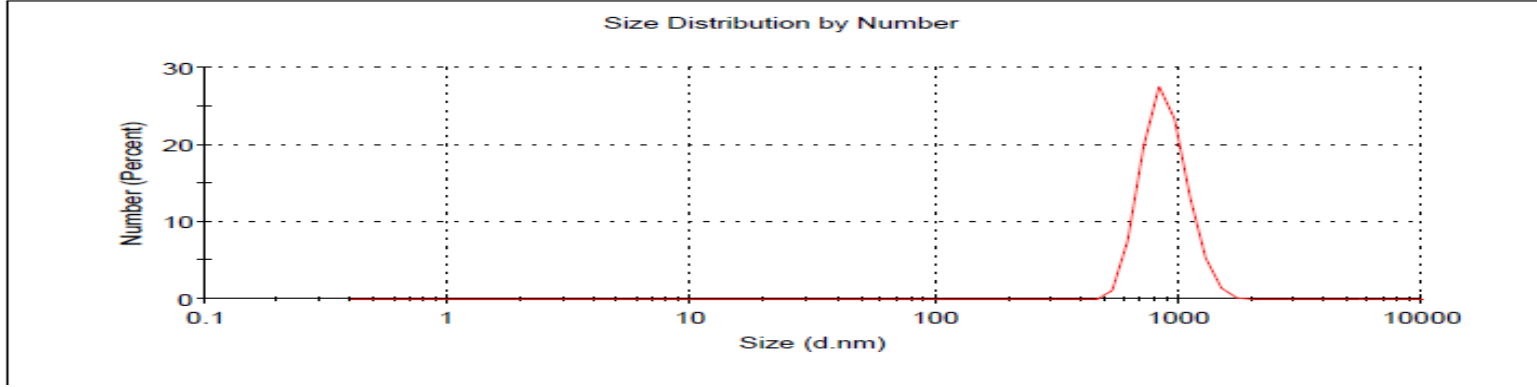
Şekil 4.28. Ni(CH₃COO)₂ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



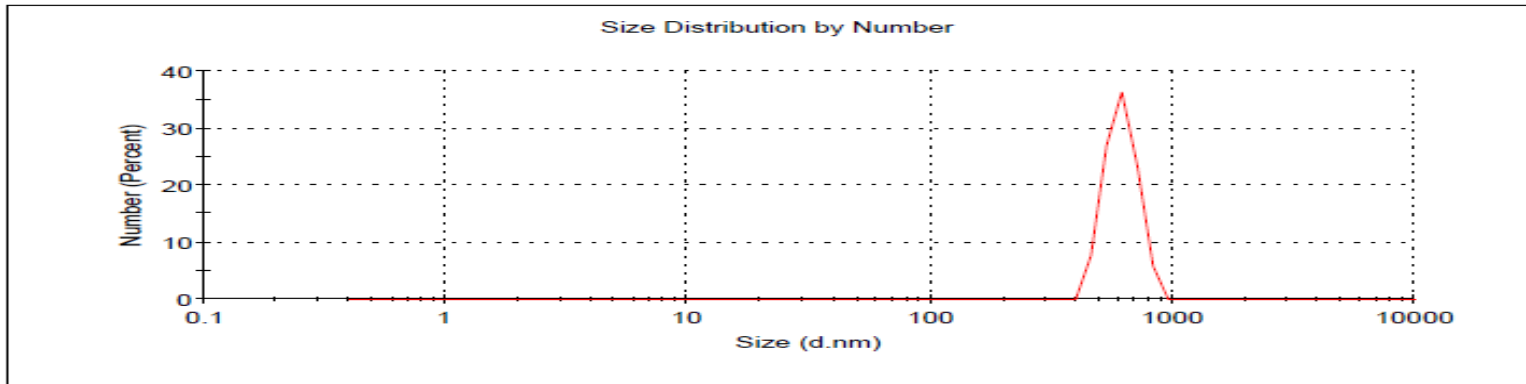
Şekil 4.29. $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



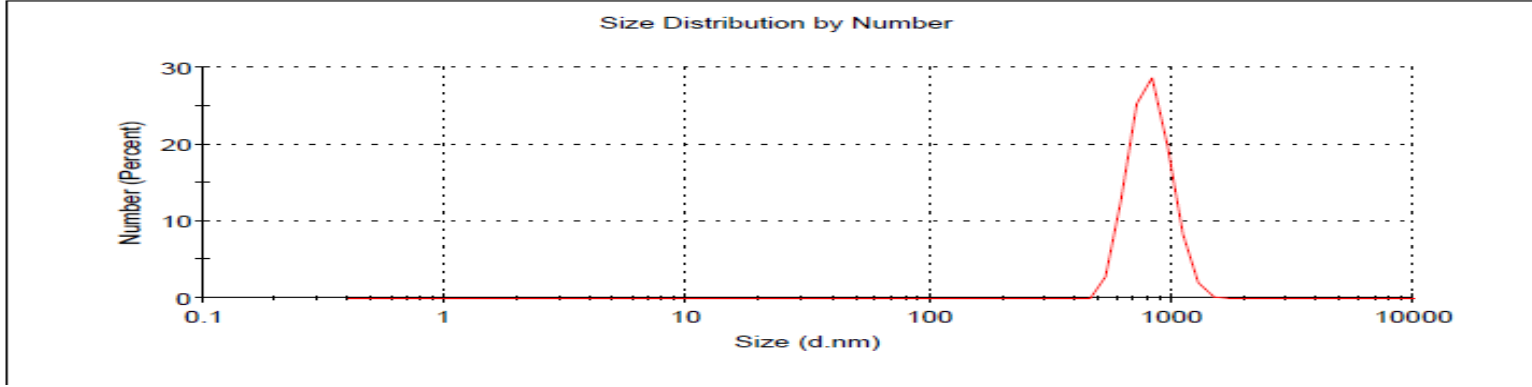
Şekil 4.30. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



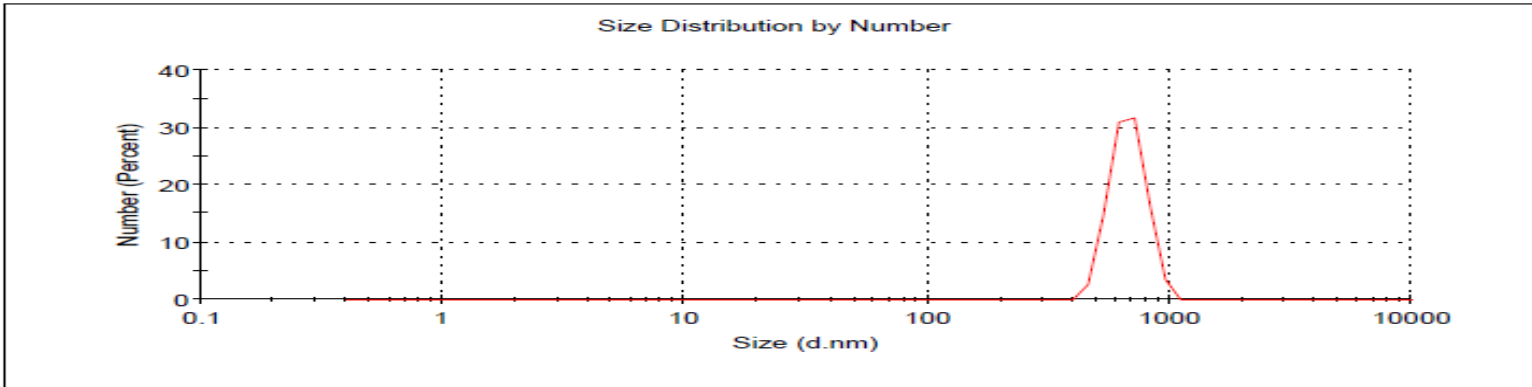
Şekil 4.31. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



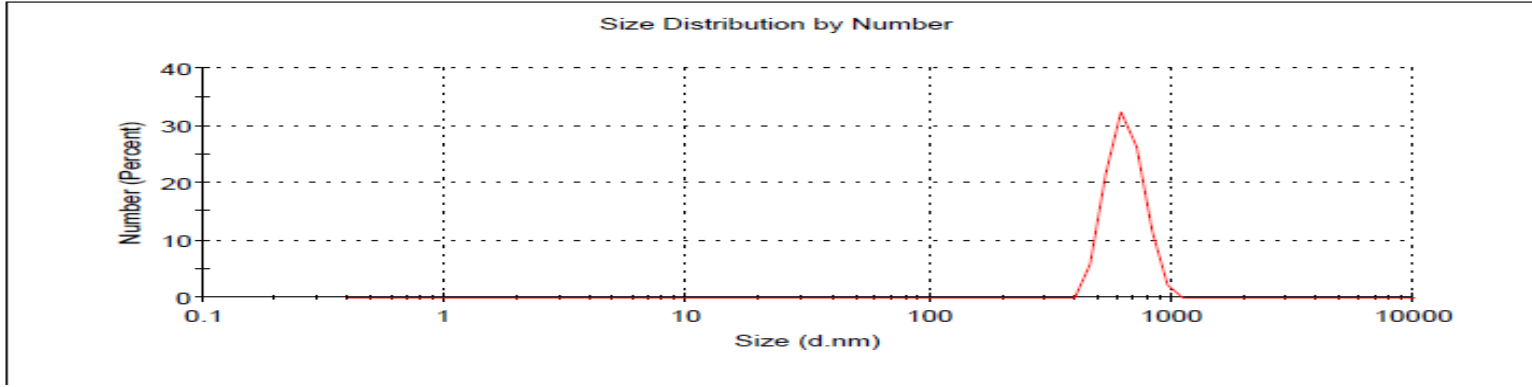
Şekil 4.32. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



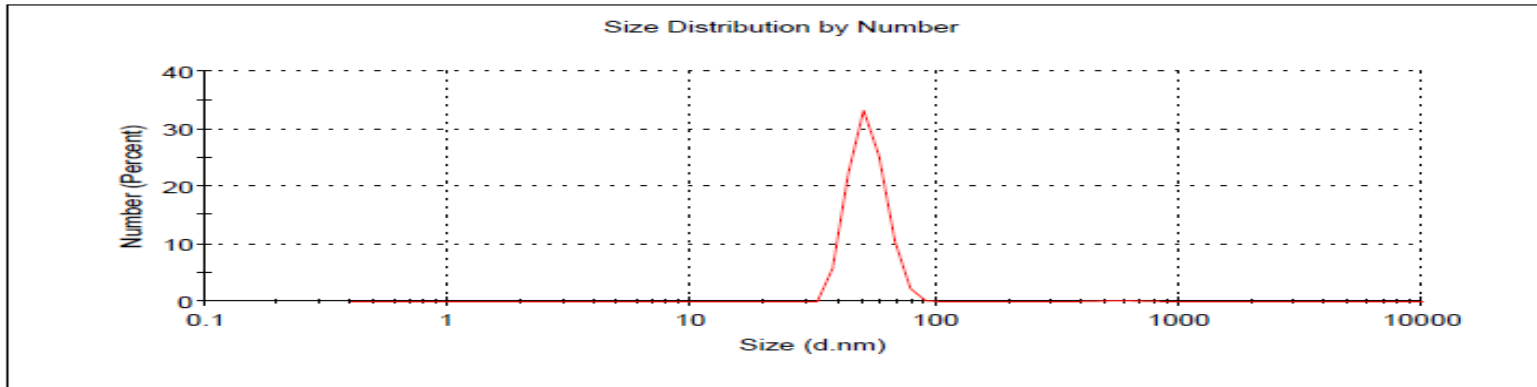
Şekil 4.33. ZnSO₄.7H₂O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



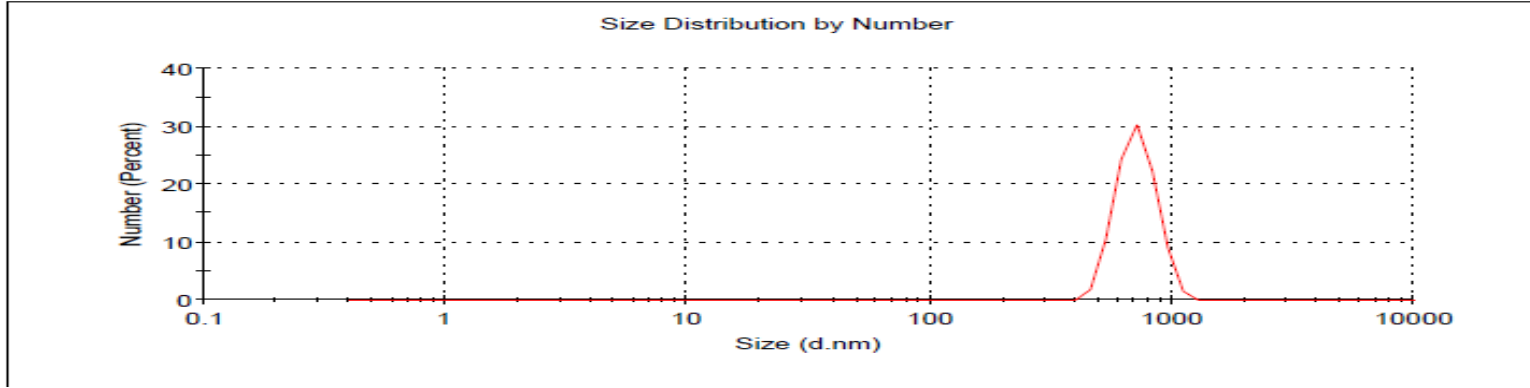
Şekil 4.34. Zn(NO₃)₂.6H₂O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



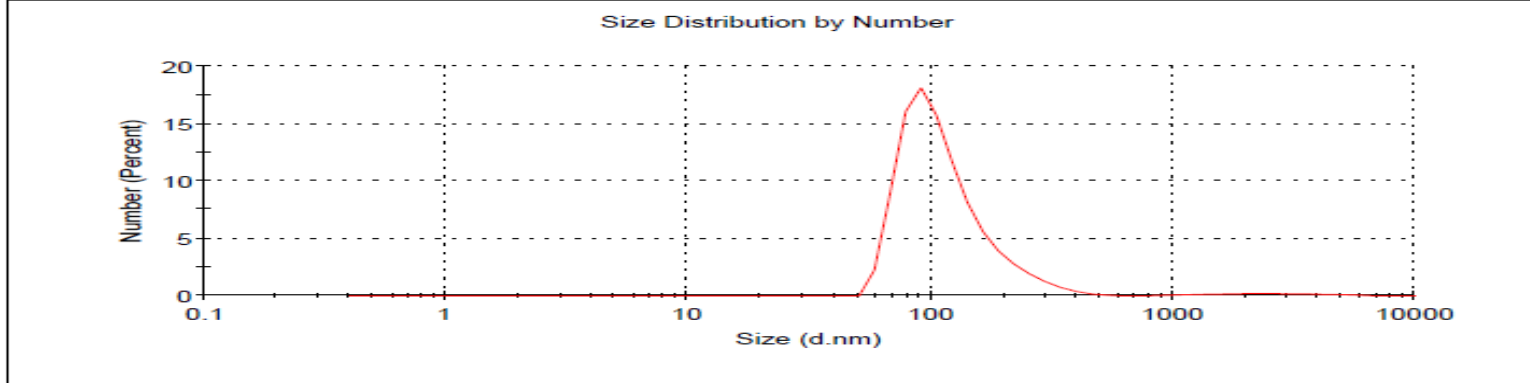
Şekil 4.35. $ZnCl_2$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



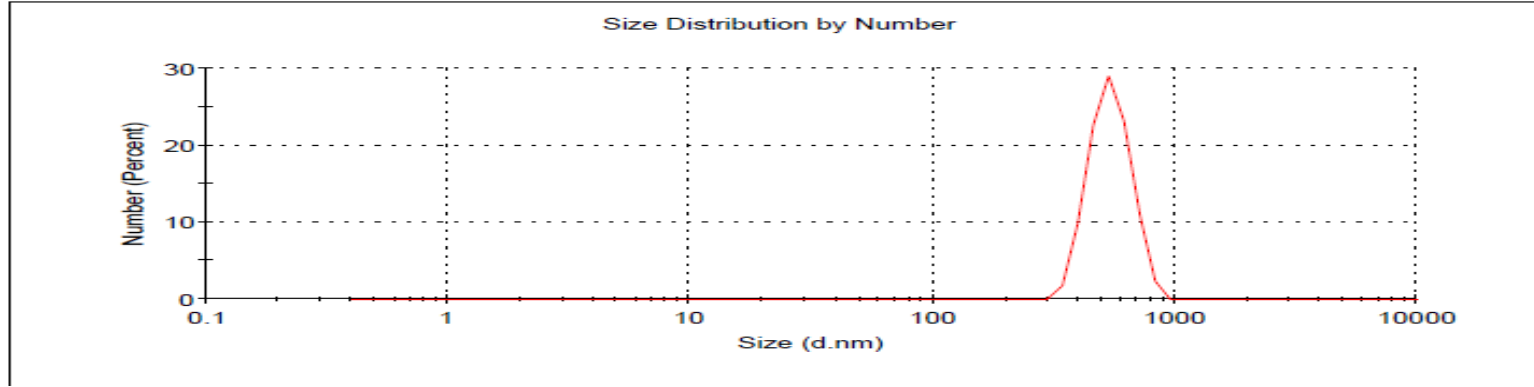
Şekil 4.36. $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



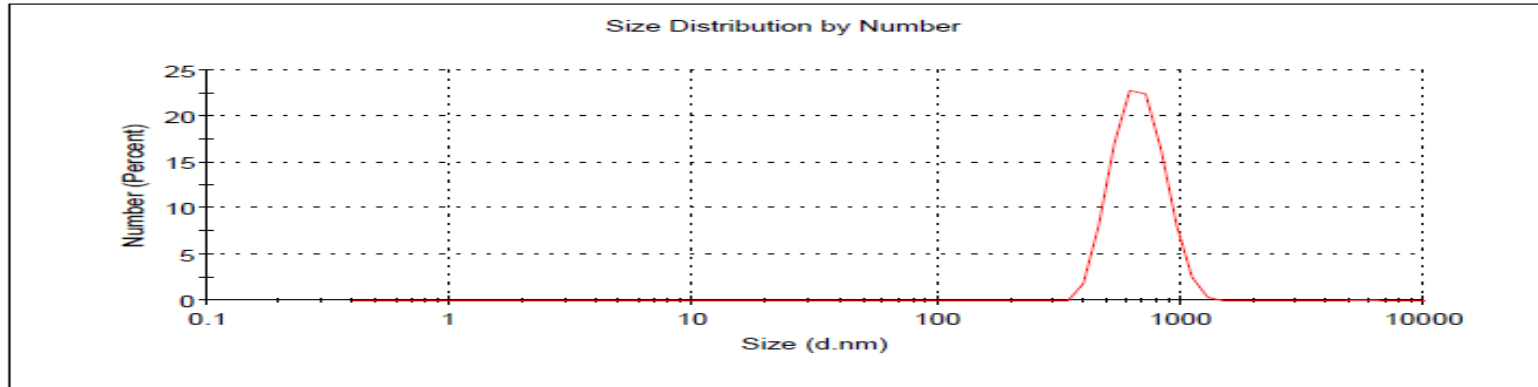
Şekil 4.37. $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.



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



Şekil 4.39. MnCl₂·4H₂O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.

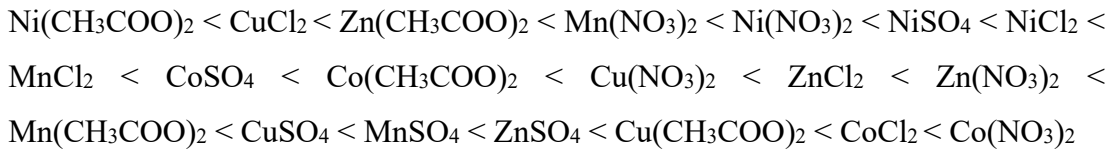


Şekil 4.40. Mn(CH₃COO)₂·4H₂O nanopartiküllerin Zeta-Size grafiği.

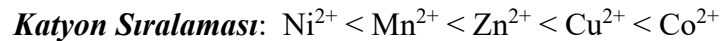
5. TARTIŞMA

Elde edilen analiz sonuçları incelendiğinde taramalı elektron mikroskopunda parçacıkların ortamda kalan indirgeyici askorbik asit kalıntısı dehidroaskorbik asitle (katı fazda) aglomerasyona (etkileşimle birbirine yapışma) uğradıkları saptanmıştır. Ancak sulu çözelti ortamında alınan zeta boyut analizlerinde dehidroaskorbik asit kalıntıları çözünerek partiküllerden uzaklaşmışlar ve elde edilen boyut analizi sonuçları daha gerçekçi değerlere ulaşmıştır.

Zeta boyut analizi verileri incelendiğinde katyonlar arasında en küçük tanecik boyutu Ni(II) tuzlarından elde edilmiştir. Anyonların içinde de en küçük boyuta asetat anyonuna sahip tuzların oluşturduğu tespit edilmiştir. Buna göre nikel asetatın sulu ortamdaki çözünürlüğünün diğer tuzlara göre düşük olması elde edilen nanopartiküllerin boyutlarının daha küçük olmasına neden olmuştur denilebilir. Aynı düşünce ile yola çıkıldığında sulu ortamda nispeten daha hızlı çözünen kobalt nitrat tuzu da en büyük parçacık olarak tespit edilmiştir. Boyut analizi sonuçlarına göre tuzların askorbik asitle indirgenme sonucu oluşturduğu partiküllerin genel kıyaslamaları aşağıda gösterilmiştir.



Partiküllerin boyut dağılımları kıyaslama sıralaması metal katyonu ve anyon temel alınarak aşağıda gösterilmiştir.



Çizelge 5.1’de 2+ yükseltgenme basamağına sahip metal katyonların yarıçap değerleri birbirlerine yakın olmakla beraber küçük değere beklendiği gibi düşük spinli Co^{2+} olup, en büyük değere d^{10} elektronik konfigürasyonuna sahip Zn^{2+} katyonudur. Periyodik tablo kurallarına uygun şekilde değişen yarıçap değerlerinde Mn^{2+} d^5 yarı

dolu kararlılık elektronik konfigürasyonuna sahip olduğundan periyodik tablo kaidelerinden sapmaktadır.

Çizelge 5.1’de verilen anyonların yarıçap değerleri incelendiğinde en büyük yarıçap değerine SO_4^{2-} anyonunun, en küçük değere de CH_3COO^- anyonun sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışma kapsamında kullanılan anyon ve katyon yarıçap değerleri (Jenkins, 1979; Shannon, 1976).

<i>Anyon</i>	<i>Yarıçap(nm)</i>
CH_3COO^-	162
NO_3^-	179
Cl^-	184
SO_4^{2-}	258
<i>Katyon</i>	<i>Yarıçap(pm)</i>
Co^{+2}	65 (ds) 74,5 (ys)
Cu^{+2}	73
Mn^{+2}	81(ds) 97 (ys)
Ni^{+2}	83
Zn^{+2}	88

ds: düşük sipin, ys: yüksek sipin

Belirtilen katyon ve anyonlardan oluşan metal tuzlarının çözünürlükleri kıyaslandığında, yarıçap değerleri birbirlerine yakın olan katyon ve anyonların oluşturduğu iyonik bileşiklerde (tuz bileşikleri) artan kovalent karakter özelliğine bağlı olarak çözünürlük azalmaktadır. Çizelge 5.1’de verilen metal tuzlarının çözünürlük değerleri incelendiğinde beklendiği gibi yarıçapları birbirine en yakın olan metal katyonu ve anyonun oluşturduğu tuz bileşiklerinin çözünürlük değerlerinin en küçük oldukları tespit edilmiştir. Ancak hepsi 1- yükseltgenme basamağına sahip NO_3^- , Cl^- ve CH_3COO^- anyonlarından farklı olarak 2- yükseltgenme basamağına sahip SO_4^{2-} anyonu yapısında sahip olduğu 2- yükün oluşturduğu elektronik gerginliği azaltmak için diğer anyonlardan daha güçlü elektron verme isteği ortaya çıkaracaktır. Bu sebeple

diğer anyonlara göre metal katyonlarına daha kuvvetli kovalent karaktere sahip iyonik bağlarla bağlanarak oluşturduğu tuz bileşiklerinin çözünürlüğü beklenenden daha düşük olacaktır.

Metal nano tozlarının elde edildiği tuzların anyon yarıçap sıralaması incelendiğinde (Çizelge 5.1) asetat anyonuna sahip tuzların en küçük partikülleri oluşturduğu tespit edilirken, sülfatın yarıçapı en büyük anyon olmasına rağmen metal katyonlarına bağlanmada güçlü kovalent karakter oluşturması çözünürlüğün azalmasına neden olmaktadır. Bunu sonucu sülfat anyon tuzlarından indirgenerek elde edilen metal nano tozlarının yarıçaplarının en büyük oldukları saptanmıştır. Bu durum metal katyonları ile yarıçap oranının en yakın olan asetat anyonlarının oluşturduğu metal tuzlarının çözünürlüğünün en zor olmasına ve **buna bağlı olarak suda kısmi çözünme sonucu elde edilen metal katyonu miktarının kontrollü bir şekilde indirgenerek metal nano tozlarına dönüşmesine bağlanabilir. Sulu ortamda çözünürlüğü daha yüksek (kolay çözünen) olan metal tuzlarının (Çizelge 5.2) askorbik asitle çok hızlı bir şekilde indirgenerek elde edilen metal nano tozların topaklanma sonucu boyutlarının büyüdüğü düşünülmektedir.**

Metal nano tozlarının elde edildiği tuzların katyon yarıçap sıralaması incelendiğinde (Çizelge 5.1) yarıçapı diğer katyonlara göre büyük olan Ni^{2+} katyonlarından elde edilen nano tozların partikül boyutlarının ortalamasının en küçük olduğu ve yarıçapı en küçük olan Co^{2+} katyon tuzlarından elde edilen nano metal tozlarının yarıçaplarının en büyük ortalamaya sahip oldukları tespit edilmiştir. **Bunun nedeni olarak anyon-katyon oranına göre çözünürlüğü en düşük olan $Ni(CH_3COO)_2$ tuzundan elde edilen nano tozun partikül boyutunun en düşük olduğu ve çözünürlüğü en yüksek olan $Co(NO_3)_2$ tuzundan elde edilen nano metal tozunun partikül boyutunun en yüksek olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.2). Diğer nano metal tozlarının partikül boyutlarının da iyonik tuzların çözünürlüğünün değişimine paralellik göstererek (istisnai durumlar içererek) değiştikleri tespit edilmiştir.**

Çizelge 5.2. Kullanılan metal tuzlarının çözünürlük tablosu (suda) (Anonim, 2017).

<i>Metal Tuzları</i>	<i>Çözünürlük (g/100ml, 20°C)</i>
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	43
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	184
ZnSO ₄ .7H ₂ O	96
ZnCl ₂	395
Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	7,2
Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	125
CuSO ₄ .5H ₂ O	32
CuCl ₂ .2H ₂ O	730
Co(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	38
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	134
CoSO ₄ .7H ₂ O	36,2
CoCl ₂ .6H ₂ O	52,9
Ni(CH ₃ COO) ₂ . 4H ₂ O	182
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	238,5
NiSO ₄ .7H ₂ O	75,6
NiCl ₂ .6H ₂ O	254
Mn(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	23,3
Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	380
MnSO ₄ .4H ₂ O	70
MnCl ₂ .4H ₂ O	198

KAYNAKLAR

- Adschiri, T., Hakuta, Y., Sue, K., Arai, K., 2001. Hydrothermalsynthesis of metal oxide nanoparticles at supercritical conditions. *Journal of Nanoparticle Research*, 3 (2–3), 227–235.
- Adschiri, T., Kanazawa, K., Arai, K., 1992. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water. *Journal of American Chemical Ceramic Society*, 75 (4), 1019–1023.
- Aime, S., Cabella, C., Colombatto, S., Geninatti Crich, S., Gianolio, E., Maggioni, F., 2002. Insights into the use of paramagnetic Gd (III) complexes in MR-molecular imaging investigations, *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, 16, 394–406.
- Aime, S., Castelli, D. D., Crich, S. G., Gianolio, E., Terreno, E., 2009. Pushing the sensitivity envelope of lanthanide-based magnetic resonance imaging (MRI) contrast agents for molecular imaging applications, *Acc. Chem. Res.*, 42, 822–831.
- Anonim, 2017. Solubility table. https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table.
- Anspoks, A., Kalinko, A., Kalendarev, R., Kuzmin, A., 2012. Atomic structure relaxation in nanocrystalline NiO studied by EXAFS spectroscopy: Role of nickel vacancies, *Physical Review B*, 86, 174114.
- Arita, T., Hitaka, H., Minami, K., Naka, T., Adschiri, T., 2011. Synthesis of iron nanoparticle: challenge to determine the limit of hydrogen reduction in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 57 (2), 183–189.
- Awad, M. I., Ohsaka, T., 2013. An electrocatalytic oxygen reduction by copper nanoparticles-modified Au(100)-rich polycrystalline gold electrode in 0.5 M KOH, *Journal Power Sources*, 226, 306–312.
- Bae, K. H., Lee, K., Kim, C., Park, T.G., 2011. Surface functionalized hollow manganese oxide nanoparticles for cancer targeted siRNA delivery and magnetic resonance imaging, *Biomaterials*, 32, 176–184.
- Baek, M., Park, J. Y., Xu, W., Kattel, K., Kim, H. G., Lee, E. J., Patel, A. K., Lee, J. J., Chang, Y., Kim, T. J., 2010. Water-soluble MnO nanocolloid for a molecular T1 MR imaging: a facile one-pot synthesis, in vivo T1 MR images, and account for relaxivities, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2, 2949–2955.
- Bulte, J.W., Kraitchman, M. D. L., 2004. Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging, *NMR in Biomedicine*, 17, 484–499.

- Busca, G., 2014. *Heterogeneous Catalytic Materials*, Elsevier, Amsterdam.
- Calderone, V. R., N. R., Curulla-Ferré, D., Chambrey, S., Khodakov, A., Rose, A., Thiessen, J., Jess, A., Rothenberg, G., 2013. *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 4397–4401.
- Cattin, L., Bernède, J. C., Morsli, M., 2013. Toward indium-free optoelectronic devices: dielectric/metal/dielectric alternative transparent conductive electrode in organic photovoltaic cells, *Physica Status Solidi*, 210, 1047–1061.
- Chalh, M., Vedraïne, S., Lucas, B., Ratier, B., 2016. Plasmonic Ag nanowire network embedded in zinc oxide nanoparticles for inverted organic solar cells electrode, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 152, 34–41.
- Chang, Y., Lye, M. L., Zeng, H. C., 2005. Large-scale synthesis of high-quality ultra long copper nanowires, *Langmuir*, 21, 3746–3748.
- Chen, B., Dingerdissen, U., Krauter, J. G. E., Lansink Rotgerink, H. G. J., Möbus, K., Ostgard, D. J., Panster, P. T., Riermeier, H., Seebald, S., Tacke, T., Trauthwein, H., 2005. *Applied Catalysis*, 280, 17–46.
- Chen, D. H., Hsieh, C. H., 2002. Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions, *Journal Materials Chemistry*, 12, 2412–2415.
- Chen, D. H., Wu, S. H., 2000. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions, *Chemical Materials*, 12, 1354–1360.
- Cioffi, N., Ditaranto, N., Torsi, L., Picca, R. A., Giglio, E. D., Sabbatini, L., Novello, L., Tantillo, G., Bleve-Zacheo, T., Zambon, P. G., 2005. Synthesis, analytical characterization and bioactivity of Ag and Cu nanoparticles embedded in poly-vinyl-methyl-ketone films, *Analytical ve Bioanalytical Chemistry*, 382, 1912–1918.
- Cordente, N., Respaud, M., Senocq, F., Casanove, M. J., Amiens, C., Chaudret, B., 2001. Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods, *Nano Letters*, 1, 565–568.
- Cornella, J., Gómez-Bengoa, E., Martin, R. 2013. Combined experimental and theoretical study on the reductive cleavage of inert C–O bonds with silanes: ruling out a classical Ni(0)/Ni(II) catalytic couple and evidence for Ni(I) intermediates, *Journal American Chemical Society*, 135, 1997–2009.
- Dancuart, L. P., Steynberg, A., 2007. Fischer–Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, in: B.H. Davis, M.L. Occelli (Eds.), Elsevier, Eastbourne, UK, 379–381s.
- Davis, B. H., 2011. Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks, in: P.M. Maitlis, A. de Klerk (Eds.), Wiley, New York, 193–200s.

- De La Peña O'shea, V. A., Homs, N., Pereira, E. B., Nafria, R., Ramirez de la Piscina, P., 2007. Development of robust Co-based catalysts for the selective H₂-production by ethanol steam-reforming. The Fe-promoter effect. *Catalysis Today*, 126, 148–152.
- Deng, R. X. Xie, Vendrell, M., Chang, Y. T., Liu, X., 2011. Intracellular glutathione detection using MnO₂-nanosheet-modified upconversion nanoparticles, *Journal of American Chemistry Society*, 133, 20168–20171.
- Deraz, N. M., 2012. Magnetic behavior and physicochemical properties of Ni and NiO nano-particles, *Current Applied Physics*, 12, 928–934.
- Devaux, X., Laurent, Ch., Rousset, A., 1993. Chemical synthesis of metal nanoparticles dispersed in alumina, *Nanostructure Materials*, 2, 339–346.
- Ding, J., 1996. Ultra fine Cu particles prepared by mechanochemical process. *Journal Alloys Compound.*, 234, 1–3.
- Douglas, F. J., MacLaren, D. A., Tuna, F., Holmes, W.M., Berry, C. C., M. Murrie, 2014. Formation of octapod MnO nanoparticles with enhanced magnetic properties through kinetically-controlled thermal decomposition of polynuclear manganese complexes, *Nanoscale*, 6, 172–176.
- Eastman, J. A., Choi, S. U. S., Yu, W., Thompson, L. J., 2001. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethyleneglycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 78, 718–720.
- EFSA FEEDAP Panel (EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed), 2014. Scientific opinion on the potential reduction of the currently authorised maximum zinc content in complete feed. *EFSA Journal* 12 (5), 3668.
- Enderby, J. and Dowling, A., 2004. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, The Royal academy of Engineering Report, London.
- Espitia, P.J.P., Soares, N.F.F., Coimbra, J.S.R., Andrade, N.J., Cruz, R.S., Medeiros, A.A.E., 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technology*, 5 (5), 1447–1464.
- Esteban-Cubillo, A., Pecharroman, C., Agilar, E., Santaren, J., Moya, J., 2006. Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite, *Journal of Materials Science*, 41, 5208–5212.
- Estournés, C., Lutz, T., Happich, J., Quaranta, T., Wissler, P., Guille, J. L., 1997. Nickel nanoparticles in silica gel: preparation and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 173, 83–92.

- Fan, X. B., Tao, Z. Y., Xiao, C. X., Liu, F., Kou, Y., 2010. *Green Chemistry*, 12, 795–797.
- Fernandez-García, M. P., Gorria, P., Sevilla, M., Proença, M. P., Boada, R., Chaboy, J. S., Fuertes, A. B., Blanco, J. S. A., 2011. Enhanced protection of carbon-encapsulated magnetic nickel nanoparticles through a sucrose-based synthetic strategy, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 5294–5300.
- Gac, W., Zawadzki, W., Tomaszewska, B., 2011. *Catalysis Today*, 176, 97–102.
- Gao, Y., Lim, J., Teoh, S. H., Xu, C., 2015. Emerging translational research on magnetic nanoparticles for regenerative medicine, *Chemical Society Reviews*, 44, 6306–6329.
- Garbarino, G., Riani, P., Lucchini, M. A., Canepa, F., Kawale, S., Busca, G., 2013. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 82–91.
- Gual, A., Godard, C., Castellón, S., Curulla-Ferré, D., Claver, C., 2012. *Catal. Today*, 183, 154–171.
- Gubin, S. P., 2009. Introduction, in: S.P. Gubin (Ed.), *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1–23s.
- Guo, D., Wu, C., Li, X., Jiang, H., Wang, X., Chen, B., 2008. In vitro cellular uptake and cytotoxic effect of functionalized nickel nanoparticles on leukemia cancer cells, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 2301–2307.
- Gürmen, S., Ebin, B., 2008. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-1, *Metalurji Dergisi*, 150, 31-38.
- Hahn, A., Brandes, G., Wagener, P. ve Barcikowski, S., 2011. Metal ion release kinetics from nanoparticle silicone composites, *Journal of Controlled Release*, 154, 164-170.
- Hajipour, M. J., Fromm, K. M., Ashkarran, A. A., Jimenez de Aberasturi, D., Larramendi, I. R. D., Rojo, T., Serpooshan, V., Parak, W. J., Mahmoudi, M., 2012. Antibacterial properties of nanoparticles, *Trends Biotechnology*, 30, 499–511.
- Hau, S. K., Yip, H. L., Leong, K., Jen, A. K. Y., 2009. Spraycoating of silver nanoparticle electrodes for inverted polymer solar cells, *Organic Electronics*, 10, 719–723.
- Heelan, R. T., Demas, B. E., Caravelli, J. F., Martini, N., Bains, M. S., McCormack, P. M., Burt, M., Panicek, D. M., Mitzner, A., 1989. Superior sulcus tumors: CT and MR imaging, *Radiology*, 170, 637–641.

- Hou, Y. L., Gao, S., 2003. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 1510–1512.
- Hu, X., Norris, D. G., 2004. Advances in high-field magnetic resonance imaging, *Annual Review of Biomedical Engineering*, 6, 157–184.
- Huaman, J.L.C., Sato, K., Kurita, S., Matsumoto, T., Jeyadevan, B., 2011. Copper nanoparticles synthesized by hydroxyl ion-assisted alcohol reduction for conducting ink. *Journal of Materials Chemistry*, 21 (20), 7062–7069.
- Huang, Y. A., Xu, Z., Yang, Y., Tang, T., Huang, R., Shen, J. 2009. Preparation, characterization, and surface modification of carbon-encapsulated nickel nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 6533–6538.
- Jenkins, H.D.B. and Thakur, K.P.J., 1979. Reappraisal of thermochemical radii for complex ions. *Journal of Chemical Education*, 56(9), 576-577.
- Jeon, K., Youn, H., Kim, S., Shin, S., Yang, M., 2012. Fabrication and characterization of WO₃/Ag/WO₃ multilayer transparent anode with solution processed WO₃ for polymer light-emitting diodes, *Nanoscale Research Letters*, 7, 253.
- Kantam, M. L., Jaya, V. S., Lakshmi, M. J., Reddy, B. R., Choudary, B. M., Bhargava, S. K., 2007. Alumina supported copper nanoparticles for aziridination and cyclopropanation reactions, *Catalysis Communications*. 8, 1963–1968.
- Kavaz, D., 2011. Nanopartiküller, *Nanobülten*, 13, 12-19.
- Kellar, J. J., 2006. *Functional Fillers and Nanoscale Minerals*, Littleton, Colorado : Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., ISBN-13: 97-0-87335-247-5.
- Khodakov, A. Y., Chu, W., Fongarland, P., 2007. *Chemical Reviews*, 107, 1692–1744.
- Kim, A., Won, Y., Woo, K., Kim, C. H., Moon, J., 2013. Highly transparent low resistance ZnO/Ag nanowire/ZnO composite electrode for thin film solar cells, *ACS Nano*, 7, 1081–1091.
- Kim, B.H., Lee, Kim, N. H., An, K., Park, Y.I., Choi, Y., Shin, K., Lee, Y., Kwon, S. G., Na, H. B., 2011. Large-scale synthesis of uniform and extremely small-sized iron oxide nanoparticles for high-resolution T1 magnetic resonance imaging contrast agents, *Journal American Chemical Society*, 133, 12624–12631.
- Kim, T. J., Momin, E., Choi, J., Yuan, K., Zaidi, H., Kim, J., Park, M., Lee, N., M.T. McMahon, A. Quinones-Hinojosa, 2011. Mesoporous silica-coated hollow manganese oxide nanoparticles as positive T1 contrast agents for labeling and

MRI tracking of adipose-derived mesenchymal stem cells, *Journal of American Chemical Society*, 133, 2955–2961.

- Köse, S., Erdoğan, M., Güneş, İ., 2007. 21. Yüzyılda Nanoteknoloji Dünyası. Makine İhtisas, <http://www.makineihtisas.com/detay.asp?y=393>.
- Krantz, J., Richter, M., Spallek, S., Spiecker, E., Brabec, C. J. 2011. Solution-processed metallic nanowire electrodes as indium tin oxide replacement for thin-film solar cells, *Advanced Functional Materials*, 21, 4784–4787.
- Kubota, S., Morioka, T., Takesue, M., Hayashi, H., Watanabe, M., Smith Jr., R.L., 2014. Continuous supercritical hydrothermalsynthesis of dispersible zero-valent copper nanoparticles forink applications in printed electronics. *The Journal of Supercritical Fluids*, 86, 33–40.
- Kuo, P. H., Kanal, E., Abu-Alfa, A. K., Cowper, S. E., 2007. Gadolinium-based MR contrast agents and nephrogenic systemic fibrosis 1, *Radiology*, 242, 647–649.
- Le itourneau, M., Tremblay, M., Faucher, L., Rojas, D., Chevallier, P., Gossuin, Y., Lagueux, J., Fortin, M. A., 2012. MnO-labeled cells: positive contrast enhancement in MRI, *The Journal of Physical Chemistry B*, 116, 13228–13238.
- Lee, I. S., Lee, N., Park, J., Kim, B. H., Yi, Y. W., Kim, T., Kim, T. K., Lee, I. H., Paik, S. R., Hyeon, T., 2006. Ni/NiO core/shell nanoparticles for selective binding and magnetic separation of histidine-tagged proteins, *Journal of American Chemical Society*, 128, 10658–10659.
- Li, S., Liu, M., Bi, H., Lu, L., Zou, W., Huang, Z., Du, Y., 2006. The enhanced magnetic properties of Ni nanocrystallites induced by the coupling between Ni/NiO interfaces, *Journal of Alloys Compound*, 425, 1–3.
- Likhar, P. R., Arundhati, R., Kantam, M. L., Prathima, P. S., 2009. *European Journal of Organic Chemistry*, 31, 5383–5389.
- Lu, L., Sui, M. L., Lu, K., Thompson, L. J., 2000. Superplasticextensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, 287 (5457), 1463–1466.
- Magaye, R., Zhao, J., 2012. Recent progress in studies of metallic nickel and nickelbased nanoparticles' genotoxicity and carcinogenicity, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 34, 644–650.
- Mai, X. Z., Zou, X., Cai, P., Mo, J., 2007. A sensitive nonenzymatic glucose sensor in alkaline media with a copper nanocluster/multiwall carbon nanotube- modified glassy carbon electrode, *Analytical Biochemistry*, 363, 143–150.

- Major, J. L., Meade, T. J., Bioresponsive, cell-penetrating, and multimeric MR contrast agents, *Accounts of Chemical Research*, 42 (2009) 893–903.
- Male, K. B., Hrapovic, S., Liu, Y., Wang, D., Luong, J. H. T., 2004. Electrochemical detection of carbohydrates using copper nanoparticles and carbon nanotubes, *Analytica Chimica Acta*, 516, 35–41.
- Mamalis, A. G., 2007. Recent advances in nanotechnology. *Journal of Materials Processing*, 181, 52-58.
- Masoud, S.-N., Fatemeh, D., 2009. Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Materials Letters*, 63 (3–4), 441–443.
- Mott, D., Galkowski, J., Wang, L. Y., Luo, J., Zhong, C. J., 2007. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles, *Langmuir*, 23, 5740–5745.
- Na, H. B., Lee, J.H., An, K., Park, Y. I., Park, M., Lee, I. S., Nam, D. H., Kim, S. T., Kim, S. H., Kim, S. W., 2007. Development of a T1 contrast agent for magnetic resonance imaging using MnO nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 119, 5493–5497.
- Na, H. B., Song, I. C. T., 2009. Hyeon, Inorganic nanoparticles for MRI contrast agents, *Advanced Materials*, 21, 2133–2148.
- Na, S. I., Wang, G., Kim, S. S., Kim, T. W., Oh, S. H., Yu, B. K., Kim, D. Y., 2009. Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT: PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 9045–9053.
- Nguyen, D. T., Vedraïne, S., Cattin, L., Torchio, P., Morsli, M., Flory, F., Bernède, J. C., 2012. Effect of the thickness of the MoO₃ layers on optical properties of MoO₃/Ag/ MoO₃ multilayer structures, *Journal of Applied Physics*, 112, 063505.
- Noguchi, T., Matsui, K., Islam, N. M., Hakuta, Y., Hayashi, H., 2008. Rapid synthesis of γ -Al₂O₃ nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system. *The Journal of Supercritical Fluids*, 46 (2), 129–136.
- Oo, T. Z., Mathews, N., Xing, G., Wu, B., Xing, B., Wong, L. H., Mhaisalkar, S. G., 2012. Ultrafine gold nanowire networks as plasmonic antennae in organic photovoltaics, *The Journal of Physical Chemistry, C*, 116, 6453–6458.
- Ott, L. S., Finke, R. G., 2007. *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 1075–1100.

- Pal, M., Rakshit, K., Mandal, R., 2014. Surface modification of MnFe₂O₄ nanoparticles to impart intrinsic multiple fluorescence and novel photocatalytic properties, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 4903–4910.
- Pan, Y., Du, X., Zhao, F., Xu, B., 2012. Magnetic nanoparticles for the manipulation of proteins and cells, *Chemical Society Reviews*, 41, 2912–2942.
- Parada, C., Moran, E., 2006. Microwave-assisted synthesis and magnetic study of nanosized Ni/NiO materials, *Chemistry of Materials*, 18, 2719–2725.
- Park, J., Kang, E., Son, S. U., Park, H. M., Lee, M. K., Kim, J., Kim, K. W., Noh, H. J., Park, J. H., Bae, C. J., Park, J. G., Hyeon, T., 2005. Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, characterization, self-assembled superlattices, and catalytic applications in the Suzuki coupling reaction, *Advanced Materials*, 17, 429–434.
- Pepe, S. F., 2008. *Catalysis Letters*, 122, 196–203.
- Petit C., Jain T. K., Billoudet, F., Pileni, M. P., 1994. Oil-in Water Micellar Solution Used to Synthesize CdS Particles. *Langmuir*, 10, 4446 – 4450.
- Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S., Nowack, B., 2012. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 1109.
- Polshettiwar, V., Baruwati, B., Varma, R. S., 2009. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol, *Green Chemistry*, 11, 127–131.
- Quek, X. Y., Pestman, R., Van Santen, R. A., Hensen, E. J. M., 2013. *ChemCatChem*, 5, 3148–3155.
- Ramaswamy, M. R., Chaljub, G., Esch, O., Fanning, D. D., Van Sonnenberg, E. 2000. Continuous speech recognition in MR imaging reporting: advantages, disadvantages, and impact, *American Journal of Roentgenology*, 174, 617–622.
- Reetz, M. T., Helbig, W., 1994. Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters, *Journal of American Chemical Society*, 116, 7401-7402.
- Renken, T. L., Forkner, M. W., 2008. US Patent Application 20080227632 to Huntsman petr. Co.
- Sako, S., Ohshima, K., Sakai, M., Bandow, S., 1997. Magnetic property of NiO ultrafine particles with a small Ni core, *Journal of Vacuum Science and Technology*, B, 15, 1338–1342.

- Sangeeta, T., Katyal, S. C., Singh, M., 2009. Structural and magnetic properties of nano nickel- zinc ferrite synthesized by reverse micelle technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321, 1-7.
- Seto, T., Akinaga, H., Takano, F., Koga, K., Orii, T., Hirasawa, M., 2005. Magnetic properties of monodispersed Ni/NiO core-shell nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 13403–13405.
- Shannon, R. D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*. 32, 751-767.
- Shen, L., Xu, Y., Meng, F., Li, F., Ruan, S., Chen, W., 2011. Semitransparent polymer solar cells using V₂O₅/Ag/V₂O₅ as transparent anodes, *Organic Electronics*, 12, 1223–1226.
- Sidhaye, D. S., Bala, T., Srinath, S., Srikanth, H., Poddar, P., Sastry, M., Prasad, B. L. V., 2009. Preparation of nearly monodisperse nickel nanoparticles by a facile solution based methodology and their ordered assemblies, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 3426–3429.
- Sue, K., Suzuki, A., Suzuki, M., Arai, K., Hakuta, Y., Hayashi, H., Hiaki, T., 2006a. One-pot synthesis of nickel particles insupercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2), 623–626.
- Sue, K., Suzuki, M., Arai, K., Ohashi, T., Ura, H., Matsui, K., Hakuta, Y., Hayashi, H., Watanabe, M., Hiaki, T., 2006b. Size-controlled synthesis of metal oxide nanoparticles with a flow-through supercritical water method. *Green Chemistry*, 8, 634–638.
- Sui, Y., Fu, W., Yang, H., Zeng, Y., Zhang Y., Zhao, Q., Li, Y., Zhou, X., Leng, Y., Li, M., Zou, G., 2010. Low temperature synthesis of Cu₂O crystals: shape evolution and growth mechanism, *Crystal Growth & Design*, 10, 99–108.
- Suslick, K. S., *Sonochemistry Science*, 1990. 247, 1439-1445.
- The catalyst technical handbook, Johnson Matthey, 2008, available on internet.
- Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Dong, Z., Sun, X. L., 2007. Hydrothermal Synthesis of CeO₂ nanoparticles, *Journal of Materials Processing Technology*, 190, 217-222.
- Vedraïne, S., El Hajj, A., Torchio, P., Lucas, B., 2013. Optimized ITO-free tri-layer electrode for organic solar cells, *Organic Electronics*, 14, 1122–1129.
- Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., 2011. Ni nanoparticles supported on microwavesynthesised hectorite for the hydrogenation of styrene oxide, *Applied Catalysis A*, 408, 31–37.

- Vicente, I., Salagre, P., Cesteros, Y., 2011. Ni nanoparticles supported on microwavesynthesised saponite for the hydrogenation of styrene oxide, *Applied Clay Science*, 53, 212–219.
- Vukojevic, S., Trapp, O., Grunwaldt, J. D., Kiener, C., Schuth, F., 2005. Quasi-homogeneous methanol synthesis over highly active copper nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 7978–7981.
- Wang, H., Zhou, W., Liu, J. X., Si, R., Sun, G., Zhong, M. Q., Su, H. Y., Zhao, H. B., Rodriguez, J. A., Pennycook, S. J., Idrobo, J. C., Li, W. X., Kou, Y., Ma, D., 2013. *Journal of the American Chemical Society*, 135, 4149–4158.
- Wang, L., Yang, R.T., 2008. Hydrogen storage properties of carbons doped with ruthenium, platinum, and nickel nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 12486–12494.
- Wantz, G., Hirsch, L., Huby, N., Vignau, L., Silvain, J. F., Barrière, A. S., Parneix, J. P., 2005. Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes, *Thin Solid Films*, 485, 247–251.
- Welch, C. M., Compton, R. G., 2006. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384, 601–619.
- Wu, D. C., Li, J., Guo, A., Li, Q., Jiang, H., B. Chen, X. Wang, 2009. Synergistic effect of functionalized nickel nanoparticles and quercetin on inhibition of the SMMC-7721 cells proliferation, *Nanoscale Research Letters*, 4, 1395–1402.
- Wu, S. H., Chen, D. H., 2003. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol, *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, 282–286.
- Xu, J., Yu, K., Zhu, Z., 2010. Synthesis and field emission properties of Cudendritic nanostructures, *Physica E*. 42, 1451–1455.
- Xu, Q., Zhao, Y., Xu, J. Z., Zhu, J. J., 2006. Preparation of functionalized copper nanoparticles and fabrication of a glucose sensor, *Sensors ve Actuators B*, 114, 379–386.
- Xuan, Y., Li, Q., 2000. Heat transfer enhancement of nanofluids. *Internatiol Journal of Heat Fluid Flow*, 21, 58–64.
- Y.S. Park, H.K. Park, A. Jeong, H.K. Kim, K.H. Choi, S.I. Na, D.Y. Kim, 2009. Comparative investigation of transparent ITO/ag/ITO and ITO/cu/ITO electrodes grown by dual-target dc sputtering for organic photovoltaic, *Journal of The Electrochemical Society*, 7, H588–H594.

Zhang, W., Li, Y., Niu, J., Chen, Y. 2013. Photogeneration of reactive oxygen species on uncoated silver, gold, nickel, and silicon nanoparticles and their antibacterial effects, *Langmuir*, 29, 4647–4651.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KÜYÜKOĞLU, Mustafa
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 13.04.1976 – Çorum
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 5053698322
e-mail : mkuyukoglu@hotmail.com

Eğitim	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Ondokuz Mayıs Üni. Eğt. Fak. Kimya Öğrt.	1998
Lise	Şehit Üsteğmen Selçuk Esedoğlu Lisesi	1993

Yabancı Dil

İngilizce