

**POLİ(ALLİL AMİN)-POLİ(AKRİLİK ASİT) KOMPLEKSLERİ
VARLIĞINDA METALİK BAKIR NANOKÜMELERİN
OLUŞTURULMASI**

**FORMATION OF COPPER NANOCCLUSERS IN THE
PRESENCE OF POLY(ALLYL AMINE)-POLY(ACRYLIC
ACID) COMPLEXES**

AYŞE BAKAR

PROF. DR. OLGUN GÜVEN

TEZ DANIŞMANI

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

AYŞE BAKAR'ın hazırladığı '**Poli(Alil amin)-Poli(Akrilik asit) kompleksleri varlığında metalik bakır nanokümelerin oluşturulması**' adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof.Dr. Olgun Güven

Üye

Prof. Dr. Ömer Dağ

Üye

Prof Dr. Kadir Pekmez

Üye

Prof.Dr. Murat Şen

Üye

Prof. Dr. Dilek Şolpan Özbay

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir değişiklikyapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/06/2013

Ayşe BAKAR

ÖZET

POLİ(ALLİL AMİN)-POLİ(AKRİLİK ASİT) KOMPLEKSLERİ VARLIĞINDA METALİK BAKIR NANOKÜMELERİN OLUŞTURULMASI

AYŞE BAKAR

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

Haziran 2013, 108 sayfa

Metal iyonlarının ısısal, kimyasal veya iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesiyle elde edilen metal nanokümler kararlılıklarını sağlayabilmek ve oksitlenmelerini engellemek için destek malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışmada, bakır nanokümler (Cu^0), Cu^{2+} iyonlarının iyonlaştırıcı radyasyon (gama ve X-ışınları) ile indirgenmesiyle elde edilmiştir ve elde edilen bakır nanokümlerin kararlılığı poli (allil amin) (PAIAm) ve poli (akrilik asit) (PAA) matriksleri kullanılarak sağlanmıştır. İyonlaştırıcı radyasyon, indirgeyici kimyasallara ihtiyaç olmaması, seçimli ve yüksek saflıkta indirgenme sağlanması sebepleri ile seçilmiştir. Cu^{2+} iyonlarının polimer matrikslerle kompleksleşmesi UV-Görünür spektroskopisiyle, oluşan komplekslerin yumak boyutları ise Dinamik Işık Saçılımı ile incelenmiştir. Elde edilen Cu^0 nanokümler ise, UV-Görünür spektroskopisi, Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), X-ışını Difraksiyonu (XRD) ve Elektron Spin Rezonans spektroskopisi (ESR) ile karakterize edilmiştir.

Metal nanokümlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyüklüklerine, şekillerine ve dağılımlarına göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada, polimer matriksinin, polimer-metal iyonu molar oranının, matriksin fiziksel yapısının ve iyonlaştırıcı radyasyon kaynaklarının elde edilen bakır nanokümlerin büyüklüklerine, şekillerine, dağılımlarına ve kararlılıklarına etkisi incelenmiştir.

Polimer/metal iyonu oranı 2/1 olan PAIAm-Cu²⁺ ikili komplekslerinin gama ışınları ile 300 kGy ışınlanması sonucunda, ortalama 35 nm boyutunda, homojen boyut dağılımına sahip olmayan ve küresel şekilde bakır nanokümeler elde edilmiştir. Oluşan bakır nanokümelerin varlığı UV-Gör spektrumunda 584 nm'de görülen yüzey plazmon absorpsiyon piki ile kanıtlanmıştır. İkili komplekslerle aynı dozda ışınlanan PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleksleri içerisinde ise polimer/polimer/metal iyonu oranı 2/2/1 olduğunda ortalama 7.5 nm boyutunda ve homojen boyut dağılımında, 2/2/0.5 olduğunda ise ortalama 4.5 nm boyutunda ve homojen boyut dağılımında olmayan küresel Cu⁰ nanokümeler elde edilmiştir. Üçlü kompleksler içerisinde elde edilen bakır nanokümelerin varlığı, 2/2/1 oranında olan kompleks için 572 nm'de, 2/2/1 oranında olan kompleks için ise 566 nm'de görülen yüzey plazmon absorpsiyon piki ile kanıtlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, kompleksler iki zıt yüklü polimerden hazırlandığında ve kompleksi oluşturan polimer/Cu²⁺ iyonu miktarı azaltıldığında daha küçük boyutta Cu⁰ nanokümelerin elde edildiği sonucuna varılmıştır.

İyonlaştırıcı radyasyon kaynağı değiştirilerek, PAIAm-Cu²⁺ ikili ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleksler içerisinde elde edilen Cu⁰ nanokümelerin boyutuna doz hızının etkisi araştırılmıştır. TEM analizleri sonucunda, 1 saat X ışınları ile ışınlanan 2/1 oranındaki PAIAm-Cu²⁺ kompleksi içerisinde ortalama 19 nm boyutunda, 2/2/1 oranındaki PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleksi içerisinde ise ortalama 1,5 nm boyutunda bakır nanokümeler elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar X ışınları ile ışınlanan örneklerde daha küçük boyutta Cu⁰ nanokümeler elde edildiğini göstermiştir.

Elde edilen Cu⁰ nanokümelerin boyutuna ve kararlılığına matriksin fiziksel yapısının etkisi de, PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü komplekslerin film şeklinde hazırlanıp gama ve X-ışınları ile ışınlanarak araştırılmıştır. TEM analizleri sonucunda, gama ışınları ile ışınlanan PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleks filmi içerisinde ortalama 15 nm boyutunda ve filmin her yerinde, X-ışınları ile ışınlandığında 22 nm boyutunda ve filmin yüzeyinde Cu⁰ nanokümelerin olduğu görülmüştür. Elde edilen bakır nanokümelerin varlığı yapılan UV-Gör, XRD ve ESR analizleri ile kanıtlanmıştır. Film halindeki komplekslerin içerisinde elde edilen bakır nanokümelerin takip edilen 8 ay boyunca kararlılıklarını koruduğu ve oksitlenmediği görülmüştür.

Bu alışma, 'Radyasyonla başlatılan kimyasal süreçlerin kontrolü ile polimer-nanometal kompozitlerinin sentezinde yeni yaklaşımlar' başlıklı 210T077 numaralı TUBİTAK Projesi desteğiyle hazırlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İyonlaştırıcı radyasyon, X işınlaması, Gama işınlaması, İnterpolielektrolit kompleksler, Poli (allil amin), Poli (akrilik asit).

ABSTRACT

FORMATION OF COPPER NANO CLUSTERS IN THE PRESENCE OF POLY(ALLYL AMINE)-POLY(ACRYLIC ACID) COMPLEXES

AYŞE BAKAR

Master os Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. OLGUN GÜVEN

June 2013, 108 page

Metal nanoclusters that are synthesized via chemical, thermal or ionizing radiation reduction of metal ions need stabilizing agent to prevent oxidation and coagulation. In this study, copper nanoclusters (Cu^0) were synthesized in poly(allyl amine) (PAIAm) and poly(acrylic acid) (PAA) matrices by ionizing radiation (gamma and X-rays) reduction of copper ions (Cu^{2+}) and stabilized in polymers. Ionizing radiation was chosen because of not requiring reducing chemicals, providing a reduction with high selectivity and purity. Complexation of copper ions with polymer matrices were characterized by using UV-visible spectroscopy and the size of complex coils were determined by dynamic light scattering (DLS). The synthesized Cu^0 nanoclusters were characterized by using UV-visible spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) and electron spin resonance (ESR).

The chemical and physical properties of the copper nanoclusters are determined by the size, shape and size distribution of the clusters. In this study, the effect of polymer matrix, polymer-metal ion molar ratio, physical form of matrix and irradiation source on the size, shape, distributions and stability of the metal nanoclusters were investigated.

PAIAm- Cu^{2+} double complex with a polymer/metal ratio of 2/1 was irradiated 300 kGy in gamma source and there obtained spherical copper nanoclusters with a heterogeneous size distribution, 35 nm in average. Those copper nanoclusters

were characterized by the surface plasmon resonance absorption peak at 584 nm. The PAIAm-PAA-Cu²⁺ triple complex was irradiated with the same dose belongs to double ones; if the polymer/polymer/metal ratio is 2/2/1 there obtained spherical Cu⁰ nanoclusters with a homogenous size distribution, 7.5 nm in average, if the polymer/polymer/metal ratio is 2/2/0.5 there obtained spherical Cu⁰ nanoclusters with a heterogeneous size distribution, 4.5 nm in average. They have been determined from their surface resonance plasmon peak at 572 nm for the 2/2/1 molar ratio and 566 nm for the 2/2/0.5 molar ratio. From the results obtained, when complexes are composed of two polymers with opposite charges and when the Cu²⁺ amount is decreased in those complexes, there obtained Cu⁰ nanoclusters with smaller sizes.

The dose rate effect on the formation of copper (Cu⁰) nanoclusters in double PAIAm-Cu²⁺ and triple PAIAm-PAA-Cu²⁺ complexes by changing the irradiation source was investigated. PAIAm-Cu²⁺ double complex with a polymer/metal ratio of 2/1 and triple PAIAm-PAA-Cu²⁺ complex with a polymer/polymer/metal ratio of 2/2/1 were also irradiated in a X-ray source for 1 hour. TEM analysis proved the formation of 19 nm Cu⁰ nanoclusters in double complex and 1.5 nm size in triple complex. It has been show that smaller Cu⁰ nanoclusters are formed in the X-ray irradiated samples.

The PAIAm-PAA-Cu²⁺ triple complex was prepared as films and irradiated in gamma and X-ray sources to investigate the effect of matrix physical form on the size and the stabilization of the synthesized Cu⁰ nanoclusters. TEM analysis showed that, the size of the Cu⁰ nanoclusters in PAIAm-PAA-Cu²⁺ triple complex was 15 nm in average in the film that are irradiated by gamma source and was 22 nm and at the surface of the film that are irradiated by X-ray source. Characterization of the resulting Cu⁰ nanoclusters were made by using UV-vis, XRD and ESR. It has been demonstrated that the Cu⁰ nanoclusters are stable during 8 months and showed long-term stability against oxidation.

This work is prepared with the support of TÜBİTAK Project, named 'New approaches on controlling the synthesis of polymer metal nanocomposites by radiation induced chemical processes' with the project number 210T077.

Keywords: Ionizing radiation, X irradiation, Gamma irradiation, Interpolyelectrolyte complexes, Poly (allyl amin), Poly (acrylic acid).

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca tüm bilgi birikimi, tecrübesi, içtenliği, gülüyüzü ve desteğiyle yanımda olan, hem akademik hayatı, hem aile hayatı hem de hayat felsefesi ile örnek aldığım Değerli Hocam, Sayın Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e sabrı, anlayışı ve bana kazandırdığı herşey için sonsuz teşekkür ediyorum.

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

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

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

Başta oda arkadaşım olan Semiha Duygu Sütekin ve sevgili arkadaşım Ufuk Yıldız olmak üzere diğer tüm çalışma arkadaşlarım ve polimer grubu üyelerine katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.

4 yıldır her anımda yanımda olan, mutlu anlarımı paylaşıp mutluluğumu daha da arttıran, zor zamanlarımda desteğiyle zorlukları kolaylaştıran sevgilim, nişanlım, yol arkadaşım, çalışma arkadaşım Ali Eren Atıcı'ya tüm fedakârlıkları için ve Ankara'da aile özlemimi dindiren Sevda Annem, Ali Babam ve Ersin'e tüm destekleri için tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Hayatım boyunca her an yanımda olan, eğitim hayatım boyunca maddi, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana duydukları güvenle her konuda beni cesaretlendiren ve yol gösteren canım anneme, babama, ablama ve kardeşime tüm fedakârlıkları için sonsuz teşekkür ediyorum.

Ben, manevî miras olarak hiç bir ayet, hiçbir dogma, hiçbir donmuş ve kalıplaşmış kural bırakmıyorum. Benim manevî mirasım ilim ve akıldır. Benden sonrakiler, bizim aşmak zorunda olduğumuz çetin ve köklü zorluklar karşısında, belki gayelere tamamen eremediğimizi fakat asla taviz vermediğimizi, akıl ve ilmi rehber edindiğimizi tasdik edeceklerdir.

Mustafa Kemal ATATÜRK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL ve ONAY SAYFASI.....	i
ETİK.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
ŞEKİLLER.....	xiv
ÇİZELGELER.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. METAL NANOPARÇACIKLAR	3
2.1. Terminoloji.....	4
2.2. Metal Nanoparçacıkların Özellikleri	6
2.3. Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması	9
2.3.1. Kimyasal İndirgenme ile Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması	10
2.3.2. Isısal İndirgenme ile Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması	12
2.3.3. Elektrokimyasal İndirgeme ile Nanoparçacıkların Hazırlanması	13
2.3.4. Fotokimyasal İndirgeme ile Nanoparçacıkların Hazırlanması	14
2.3.5. İyonlaştırıcı Radyasyon ile Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması	14
3. İYONLAŞTIRICI RADYASYON İLE METAL NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI	15
3.1. Gama ve X Işınlmasının Madde ile Etkileşimi	16
3.2. Sulu Ortam İçerisinde Işınlama ile Metal Nanokümlerin Oluşturulması	18
3.3. Radyoliz Ürünlerinin Oluşumu.....	19
3.4. Radyasyon Kaynağı Doz Hızının ve Absorplanan Dozun Etkisi.....	23
4. NANOPARÇACIKLARIN KARARLI HALE GETİRİLMESİ	25
4.1. Elektrostatik Olarak Kararlı Kılma	25

4.2. Sterik Olarak Kararlı Kılma.....	26
4.3. Polimer-Metal Nanokompozitler	26
4.3.1. Polimer-Metal Nanokompozit Filmler	28
4.3.1.1. İnce Polimer Filmlerin Hazırlanması.....	28
4.3.1.2. Polimer Film İçerisine Gömülü Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması.....	30
4.3.2. Polimer-Metal Kompleksler	32
5. DENEYSEL TEKNİKLER.....	35
5.1. Kimyasallar.....	35
5.2. Poli (allil amin hidroklorür)'ün Deasidifikasyonu	35
5.3. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerinin Hazırlanması.....	36
5.3.1. PAIAm-Cu ²⁺ İkili Kompleksinin Hazırlanması	36
5.3.2. PAIAm-PAA-Cu ²⁺ Üçlü İnterpolielektrolit Komplekslerinin Hazırlanması.....	36
5.4. İkili ve Üçlü Komplekslerin Işınlanması	37
5.5. Karakterizasyon	37
5.5.1. İkili ve Üçlü Komplekslerin Oluşumunun İncelenmesi	37
5.5.1.1. UV-Görünür spektroskopisi.....	37
5.5.1.2. Dinamik Işık Saçılımı	38
5.5.2. Polimer Matrisler İçerisinde Kararlı Kılınan Metal Nanokümlerinin İncelenmesi.....	38
5.5.2.1. UV-Görünür Spektroskopisi.....	38
5.5.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) ve Yüksek Çözünürlüklü TEM (HRTEM) Tekniği.....	39
5.5.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM).....	39
5.5.2.4. X-ışını Kırınım(XRD).....	40
5.5.2.5. X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	40
5.5.2.6. Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)	41
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	42
6.1. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerin Oluşumu	42
6.2. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Kompleks Yumaklarının Boyutları	45
6.3. İyonlaştırıcı Radyasyon ile PAIAm-Cu ²⁺ İkili Kompleksleri ve PAIAm-PAA-Cu ²⁺ Üçlü Kompleksleri İçerisindeki Cu ²⁺ İyonlarının İndirgenmesi	51
6.4. Gama Işınları ile Bakır Nanokümlerin Elde Edilmesi	53

6.4.1. PAIAm-Cu ²⁺ Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması	53
6.4.2. PAIAm-PAA-Cu ²⁺ İnterpolielektrolit Kompleksleri İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması.....	57
6.4.2.1. PAIAm-PAA-Cu ²⁺ Kompleks Çözeltilerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması.....	57
6.4.2.2. PAIAm-PAA-Cu ²⁺ Kompleks Filmlerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması.....	64
6.5. X-Işınları ile Bakır Nanokümelerin Elde Edilmesi	76
6.5.1. PAIAm-Cu ²⁺ Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması ve Kompleks Çözelti İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması	76
6.5.2. PAA-Cu ²⁺ Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması ve Kompleks Çözelti İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması	81
6.5.3. PAIAm-PAA-Cu ²⁺ İnterpolielektrolit Kompleksleri İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması.....	82
6.5.3.1 PAIAm-PAA-Cu ²⁺ Kompleks Çözeltilerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması.....	83
6.5.3.2 PAIAm-PAA-Cu ²⁺ Kompleks Filmlerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması.....	86
7. SONUÇLAR.....	97
KAYNAKLAR.....	101
ÖZGEÇMİŞ	107

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Sainte Chapelle, Paris.....	3
Şekil 2.2. Lycurgus Kupası.....	3
Şekil 2.3. Swarna Bhasma	3
Şekil 2.4. Maya Mavisi.....	3
Şekil 2.5. 1994 yılından beri metal nanoparçacıklar hakkında yapılan yayınlardaki gelişmeler.....	4
Şekil 2.6. Bazı yapıların boyutları ile nanometre boyutundaki yapıların kıyası [11].....	5
Şekil 2.7. Küresel yapıdaki nanokürelerin toplam atom sayısı ile yüzeydeki atomların yüzdesi arasındaki ilişki [14].....	7
Şekil 2.8. Boyuta göre band boşluk mesafelerindeki değişim (EF malzemenin Fermi enerji seviyesi ve δ Kubo boşluk mesafesi) [16].....	8
Şekil 2.9. Nanoboyutta malzemelerin değişen özellikleri a) altın nanoparçacıkların renklerinin boyut ve şekil ile değişimi, b) altın nanoparçacıkların katalizör olarak kullanıldığı reaksiyon [17,18].....	8
Şekil 2.10. Nanoparçacıkların sentezinde kullanılan tepeden-aşağıya, aşağıdan-yukarıya yaklaşımları [19].....	10
Şekil 2.11. Faraday'ın elde ettiği (a) kolloidal altın süspansiyon çözeltisi [2] (b) Faradayın tarifi kullanarak hazırlanan altın nanoparçacıklarının HRTEM görüntüsü [20].....	11
Şekil 2.12. Hidrazin ile kimyasal olarak indirgenen bakır nanoparçacıkların a)TEM görüntüsü, b) parçacık boyut dağılım grafiği, c)UV-gör spektrumu [22].....	11
Şekil 2.13. Cu nanokümelerin hazırlanışının şematik gösterimi [24].....	12
Şekil 2.14. a)150°C, b)190°C sentezlenen Cu nanoparçacıklarının TEM görüntüleri [24].....	13
Şekil 2.15. Metal nanoparçacıkların fotokimyasal olarak sentezinin şematik gösterimi [26].....	14
Şekil 2.16. Poli (vinil asetat) (PVAc) içerisinde gömülü Au nanoparçacıklarının fotokimyasal olarak sentezlenmesi [26].....	14
Şekil 3.1. Elektromanyetik spektrum.....	16
Şekil 3.2. İyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile su içerisinde oluşan ürünler	19
Şekil 3.3. Kararlı nanokümelerin iyonlaştırıcı radyasyon ile oluşturulması [27].....	21

Şekil 3.4. Gama ışınlanması ile elde edilen Ag nanoparçacıklara ait UV-gör spektrumu a) 1×10^{-1} M, b) 1×10^{-2} M, c) 1×10^{-3} M, d) 5×10^{-4} M, PVA= 1×10^{-4} M, 47.5 kGy, 0.2 M propanol [32]	22
Şekil 3.5. 1.0 kGy ışınlanan PVA-Ag ⁺ komplekslerinin a)TEM görüntüleri, b)boyut dağılım grafiği [32].....	23
Şekil 3.6. Doz hızının nanokümlerin boyutuna etkisi [27].....	24
Şekil 4.1. Metal nanoparçacıkların elektrostatik olarak kararlı kılınmasının şematik gösterimi (Elektrostatik itme kuvvetleri Van der Waals çekme kuvvetlerine göre daha baskındır) [13]	25
Şekil 4.2. Metal nanoparçacıkların sterik olarak kararlı kılınmasının şematik gösterimi [38]	26
Şekil 4.3. Polimer-metal nanokompozit filmlerin hazırlanma yöntemleri [44]	30
Şekil 4.4. Polimer- metal nanokompozit filmlerin hazırlanması [6].....	31
Şekil 4.5. İnterpolielektrolit komplekslerin hazırlanışı [49].....	32
Şekil 4.6. PAA-PEI interpolielektrolit kompleksinin oluşumu [33].....	33
Şekil 4.7. PAA-PEI-Me ²⁺ üçlü interpolielektrolit komplekslerin oluşumu [33]	34
Şekil 4.8. 320 kGy ışınlanan PAA-PEI-Cu ²⁺ kompleksine ait TEM görüntüleri [33]...	34
Şekil 5.1. a) Poli (allil amin), b) Poli (allil amin hidroklorür), c) Poli (akrilik asit) zincir yapıları	35
Şekil 6.1. PAIAm-Cu ²⁺ kompleksinin oluşumu	43
Şekil 6.2. PEI-PAA-Cu ²⁺ kompleksinin oluşumu [4]	44
Şekil 6.3. PAIAm-PAA-Cu ²⁺ kompleksinin oluşumu	44
Şekil 6.4. 0,3 M PAIAm-0,3 M PAA-0,15 M Cu ²⁺ üçlü kompleks oluşumuna ait UV-Gör spektrumları.....	45
Şekil 6.5. pH:2'deki 0,3M PAA çözeltisinin DLS analizi	46
Şekil 6.6. pH 4.32'deki 0,3M PAIAm çözeltisinin DLS analizi.....	47
Şekil 6.7. pH:3.2'deki 0,3 M PAIAm-0,3 M PAA interpolielektrolit çözeltisinin DLS analizi	48
Şekil 6.8. pH 2.7'deki PAA-Cu ²⁺ ikili kompleks çözeltisinin DLS analizi	49
Şekil 6.9. pH 4.12'deki 0,3M PAIAm-0,15M Cu ²⁺ ikili kompleks çözeltisinin DLS analizi	50
Şekil 6.10. pH:3.55'deki 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin DLS analizi.....	51

Şekil 6.11. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3 M PAIAm-0,15 M Cu ²⁺ ikili kompleksine ait UV-Gör spektrumu.....	54
Şekil 6.12. Farklı sıcaklıklarda H ₂ gazı ortamında indirgenen PAA-Cu ²⁺ filmine ait UV-Gör spektrumu [52]	55
Şekil 6.13. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış PAIAm-Cu ²⁺ ikili kompleksine ait TEM görüntüleri.....	56
Şekil 6.14. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış PAIAm-Cu ²⁺ ikili kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı	57
Şekil 6.15. a) 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,075M Cu ²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin ışınlanmadan önce, b) ışınlanmadan sonra, c) 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin ışınlanmadan önce, d) ışınlanmadan sonraki görüntüleri	58
Şekil 6.16. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,075M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ([polimer]/[polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/2/0,5) ait UV-Gör spektrumları.....	59
Şekil 6.17. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ([polimer]/[polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/2/1) ait UV-Gör spektrumları.....	59
Şekil 6.18. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış [polimer]/[metal iyonu] molar oranları 2/2/1 ve 2/2/0,5 olan PAIAm-PAA-Cu ²⁺ üçlü komplekslerine ait UV-Gör spektrumlarının karşılaştırılması.....	60
Şekil 6.19. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,075M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM görüntüsü	62
Şekil 6.20. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleksine ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM c) Cu ⁰ bakır nanokümlerin örgü yapısı görüntüleri.....	63
Şekil 6.21. 0,3 M PAIAm-0,3 M PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filminin a) ışınlanmadan önce, b) ışınlandıktan sonraki görüntüleri.....	64
Şekil 6.22. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış PAIAm-PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumları	65
Şekil 6.23. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış PAIAm-PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait a), c) TEM b) Cu ⁰ bakır nanokümlerin örgü yapısı görüntüleri	66
Şekil 6.24. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu ⁰ üçlü kompleks filmine ait boyut dağılımı grafiği	67

Şekil 6.25. Işınlanmamış PAIAm-PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri.....	68
Şekil 6.26. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu ⁰ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri	69
Şekil 6.27. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAA-PAIAm-Cu ⁰ üçlü kompleks filmine ait XPS spektrumu	70
Şekil 6.28. 2-merkaptto-5-n-propilpirimidin koruyucu ligandı varlığında kimyasal yöntemlerle indirgenerek elde edilen bakır nanoparçacıkların Cu 2p elektronlarına ait XPS spektrumu [60]	71
Şekil 6.29. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu ⁰ üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumu	72
Şekil 6.30. Çok tabakalı grafen içerisinde elde edilen bakır nanoparçacıklara ait XRD spektrumunun ticari bakır tozuna ait XRD spektrumu ile karşılaştırılması [61].....	73
Şekil 6.31. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu ⁰ üçlü kompleks filminin TEM mikrodifraktogramı	73
Şekil 6.32. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış PAIAm-PAA-Cu ²⁺ filmlerine ait ESR spektrumları	75
Şekil 6.33. X-Işınları ile ışınlanan 0,3M PAIAm-0,15M Cu ²⁺ ikili kompleks çözeltisine ait indirgenme kinetiği a) 200-900 nm arası, b) 300-700 nm arası UV-Gör spektrumu.....	77
Şekil 6.34. X-Işınları ile 1 saat ışınlanmış olan 0,3M PAIAm-0,15M Cu ⁰ ikili kompleksine ([polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/1) ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM görüntüsü.....	80
Şekil 6.35. pH:4.3'de PAA-Cu ²⁺ kompleks oluşumu [69].....	81
Şekil 6.36. X-Işınları ile ışınlanan PAA-Cu ²⁺ ikili kompleks çözeltisine ait indirgenme kinetiği UV-Gör spektrumları	81
Şekil 6.37. X-Işınları ile 10 kGy ışınlanan PAA- Cu ²⁺ kompleks çözeltisine ait TEM görüntüsü	82
Şekil 6.38. 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin a)ışınlanmadan önce, b) 5 dakika ışınlanmadan sonra, c)15 dakika ışınlanmadan sonra, d) 1 saat ışınlanmadan sonraki görüntüleri.....	83
Şekil 6.39. 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks çözeltisine ait indirgenme kinetiğinin UV-Gör ile incelenmesi	84

Şekil 6.40. X-ışınları ile 1 saat ışınlanmış olan 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ⁰ üçlü kompleks çözeltisine ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM görüntüsü	85
Şekil 6.41. 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks filminin a) ışınlanmadan önce, b) 2 saat ışınlanmadan sonraki görüntüleri	86
Şekil 6.42. X-ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumları	87
Şekil 6.43. X-ışınları ile 2 saat ışınlanan 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait TEM görüntüleri.....	89
Şekil 6.44. X-ışınları ile 2 saat ışınlanmış olan 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks filmi içerisindeki Cu ⁰ nanokümelere ait boyut dağılım grafiği	90
Şekil 6.45. Işınlanmamış PAIAm-PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri	91
Şekil 6.46. X-ışınları ile 2 saat ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu ⁰ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri	92
Şekil 6.47. X-ışınları ile ışınlanan PAIAm-PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumu.....	93
Şekil 6.48. X-ışınları ile ışınlanan PAIAm-PAA-Cu ⁰ üçlü kompleks filminin TEM mikrodifraktogramı.....	94
Şekil 6.49. X-ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ filmine ait a) ESR spektrumu, b) spektrumun 3250-3500 Gauss bölgesinin gösterimi.....	96

ÇİZELGELER

Çizelge 3.1. İyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile su içerisinde oluşan ürünlerin radyasyon verimleri (G değerleri) [30]	18
Çizelge 6.1. pH:2.0'deki 0,3M PAA çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı	46
Çizelge 6.2. pH 4.32'deki 0,3M PAIAm çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı	47
Çizelge 6.3. pH:3.2'deki 0,3M PAIAm-0,3M PAA interpolielektrolit çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı.....	48
Çizelge 6.4. pH 2.7'deki 0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ ikili kompleks çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı	49
Çizelge 6.5. pH 4.12'deki 0,3M PAIAm-0,15M Cu ²⁺ ikili kompleks çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı	49
Çizelge 6.6. pH:3.55'deki 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ ikili kompleks çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı.....	50
Çizelge 6.7. PAIAm-PAA-Cu ⁰ üçlü kompleks filmi içerisindeki bakır nanoparçacıklara ait deneysel ve standart kırınım açısı değerlerinin karşılaştırılması (JCPDS No.03-0892)	72
Çizelge 6.8. Gama ışınları ile 300kGy ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks filminin içerisinde oluşan bakır atomlarına ait düzlemler arası uzaklıkların Bragg eşitliği ile hesaplanan değerleri.....	74
Çizelge 6.9. PAIAm-PAA-Cu ²⁺ üçlü kompleks filmi içerisinde oluşan bakır nanoparçacıklara ait deneysel ve standart kırınım açısı değerlerinin karşılaştırılması [JCPDS Copper: 04-0836].....	94
Çizelge 6.10. X-ışınları ile ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu ²⁺ üçlü kompleks filminin içerisindeki bakır atomlarına ait standart düzlemler arası uzaklıkların Bragg eşitliği ile hesaplanan değerleri.....	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

nm	nanometre
Å	Angstrom
kV	Kilo-volt
MeV	Milyon-elektrovolt
kGy	Kilo-gray
δ	Kubo boşluk mesafesi
λ	Fotonun dalga boyu
Z	Atom numarası
γ	Gama
pK_a	İyonlaşma sabiti
d	Düzlemler arası mesafe
n	Kırınım mertebesi
θ	Kırınım açısı

Kısaltmalar

UNAM	Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
DLS	Dinamik Işık Saçılması
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi

TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopi
XRD	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
ESR	Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi
PAIAm	Poli (allil amin)
PAIAm.HCl	Poli (allil amin hidroklorür)
PAA	Poli (akrilik asit)
PVA	Poli (vinil alkol)
PEI	Poli (etilen imin)
PVIM	Poli (vinil imidazol)
PVP	Poli (vinil pirolidon)
KOH	Potasyum hidroksit
KCl	Potasyum klorür
CuSO ₄ .5H ₂ O	Bakır (II) Sülfat pentahidrat

1. GİRİŞ

Gelişmekte olan teknoloji ile birlikte sürekli olarak farklı özelliklere sahip yeni malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Polimer-metal nanokompozitler sahip oldukları üstün özellikler ile bu ihtiyaca karşılık verebilme potansiyelleri ile birçok bilimsel çalışmaya konu olmaktadır.

Polimerler hayatımızı kolaylaştıran işlevsel ürünlerin temel taşı olarak her an karşımızdadırlar. Uygun maliyetli bir malzeme olan polimer, birçok tasarım engelini de aşabildiği için teknolojik yeniliklerde sıklıkla tercih edilen bir malzeme olmuştur. Metal nanokümler ise sahip oldukları geniş yüzey alanları sayesinde yüksek kimyasal aktiflik ve katalitik etki göstererek yığın hallerinden oldukça farklı özelliklere sahiptirler. Polimerler ve metal nanoparçacıklar biraraya getirilmesiyle oluşturulan polimer-metal nanokompozit malzemeler yalnızca polimerin ve metal parçacıklarının kendilerine has özelliklerine sahip olmakla kalmayıp, ayrıca bu ikilinin birlikteliklerinden meydana gelen sinerjinin yarattığı yeni özelliklere sahip olmaları nedeniyle bilim insanları tarafından ilgi görmüştür [1,2].

Nanoparçacıklarla güçlendirilen polimerlerin mukavemeti, iletkenliği, gaz geçirgenliği, şeffaflık ve yanmazlık gibi özellikleri iyileştirilerek, modifiye edilmemiş polimerlere göre çeşitli alanlarda polimer bazlı malzemelerin kullanılması imkanı kılınmaktadır. Diğer bir taraftanda nanokümlerin sahip oldukları yüksek yüzey enerjisi nedeniyle tek başlarına olduklarında gösterdikleri kararsızlık ve yığılma gibi problemler polimerler ile aşılacaktır. Bu sayede savunma sanayi, ilaç sanayi, enerji sanayi, biyomühendislik gibi farklı alanlarda kullanılan fonksiyonel malzemeler geliştirilmektedir.

Nanoteknolojide iki tamamlayıcı yaklaşım üzerinden nano parçacıkları barındıran kompozit malzemeler hazırlanmaktadır; (top-down) tepeden-aşağıya yaklaşımında yığın halindeki maddeler ile başlanıp çeşitli yöntemler ile nano boyuta ulaşılır veya (bottom-up) aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ile moleküler düzeyden başlayıp atom ve moleküllerin kontrollü olarak bir araya getirilmesiyle nano boyuta getirilir. Bu çalışmada aşağıdan-yukarıya yaklaşımı kullanılarak bakır nanoparçacıklar sentezlenmiştir [3].

Nanoparçacıklar içeren polimer kompozit malzemelerin fiber, jel, ince film gibi yapılarda hazırlanabilmesi farklı alanlarda kullanımlarına olanak sağlamaktadır. İnce filmler, neredeyse tek boyuta indirgenmiş yapıları ve kolay hazırlanabilmeleri sayesinde; kaplama, yapıştırıcı, litografi, sensörler ve membranlardan, organik malzeme tabanlı cihazlar gibi farklı alanlarda kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar.

Metal nanoparçacıklı nanokompozitler üzerine dünyanın her yerinde yapılan Ar-Ge çalışmaları ile, bu malzemelerin ticari ve gündelik hayatta kullanımları arttırılmaya çalışılmaktadır. Nano boyutlu malzemelerin sentezlenmesinde bazı problemler ile karşılaşmaktadır, metal nanoparçacıkların boyut, şekil kontrolü ve kararlılıklarının sağlanabilmesi gibi. İstenilen büyüklükte ve şekilde nano boyutlu parçacıkların elde edilmesinde genellikle kimyasal, ısısal ve ışınlama ile indirgeme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasındaki en avantajlı olanı ise ışınlama ile indirgemedir. UV, gama, mikrodalga, X-ışınları gibi ışınlarla yapılan çalışmalar ile, çoklu bileşen içeren malzemelerden oda sıcaklığında, parçacıkların büyüklük ve dağılım kontrolü sağlanarak, yüksek seçicilik ve yüksek saflıkta nano parçacıklar elde edilebilmektedir.

İyonlaştırıcı radyasyonun kullanıldığı çalışmalarda, polimer-metal nanokompozit malzemelerin özelliklerinin, ışınlanma türü, süresi ve dozuyla değişkenlik gösterdiği ve polimer/metal bileşim oranının değiştirilmesiyle nanoparçacıkların boyutlarında meydana gelen farklılıklar ile malzemelerin elektriksel ve fiziksel özelliklerinin de değiştirilebildiği ortaya konulmuştur [4,5] .

Bu tez çalışmasında poli(allil amin)-poli(akrilik asit) interpolimer kompleks çözeltileri ve filmleri içerisinde iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak metal bakır nanokümelerinin homojen bir şekilde eldesi için polimer-metal kompleksleşmesinin ve radyasyon türünün bu nanokümelere olan etkisinin incelenmesi amaçlanmış ve buna yönelik çalışmalar yapılmıştır.

2. METAL NANOPARÇACIKLAR

İnsanoğlu asırlar boyu metal nanoparçacıkları farkında olmadan çeşitli malzemelerin içerisinde elde etmiş ve farklı özellikler kazandırdıkları bu malzemeleri hayatlarının farklı alanlarında kullanmıştır. Orta çağda inşa edilen kilise camları (Şekil 2.1) parlaklığını, MS. 4. yy'da yapılmış olan Lycurgus kupası (Şekil 2.2) olağanüstü güzelliğini, antik çağda kullanılmış ve bir Hint ilacı olan 'Swarna Bhasma' (Şekil 2.3) iyileştirici etkisini bünyesinde barındırdığı altın/gümüş nanoparçacıklara ve Chichen Itza harabelerinde kullanılan 'maya mavisi' (Şekil 2.4) göz alıcı rengini demir/krom nanoparçacıklara borçludur. Bu örneklerden Roma dönemine ait olan Lycurgus kupası içlerinde ayrı bir üne sahiptir [6]. Renkli camlar elde etmek için kullanılan, şans havuzlarından toplanan bozuk paraların, camın yüksek sıcaklıkta işlendiği esnada oluşturduğu altın ve gümüş nanoparçacıkların camın içerisinden geçen ışığı kırması kupanın ilgi çekici optik özelliklere sahip olmasına neden olmuştur [7]. Dikroik özellik gösteren kupa, gün ışığı altında yeşil renkte iken içerisine ışık konulduğunda kırmızı renk olmaktadır.



Şekil 2.1. Sainte Chapelle, Paris



Şekil 2.2. Lycurgus Kupası



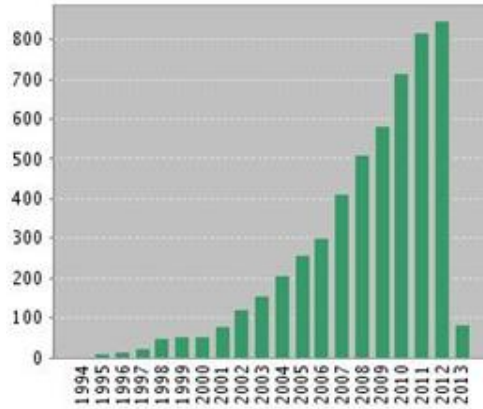
Şekil 2.3. Swarna Bhasma



Şekil 2.4. Maya Mavisi

Metal nanoparçacıkların bilimsel anlamda ilk sentezinin, 19. yy ortalarında Michael Faraday'ın çalışmaları ile başlamış olduğu söylenebilir. 'Experimental relations of gold (and other metals) to light' başlıklı çalışmasında kloraurik asitin, $H[AuCl_4^-]$, fosfor ile indirgenmesiyle elde edilen parlak kırmızı çözeltinin renginin koloidal haldeki altın nanoparçacıklardan kaynaklandığını açıklamıştır. Bu çalışma metal nanoparçacıkların sistematik yöntemlerle hazırlanmasında bir dönüm noktası oluşturmuştur [8,9].

Eski zamanlardan bugüne bilim insanları, metal nanoparçacıkların özellikleri hakkında şüphe götürmez bir bilgi birikimine sahip olmuştur. Yapılan birçok çalışmada, metal nanoparçacıkların kontrollü olarak elde edilmesi ile ilgili farklı yöntemler önerilmiştir. Gelişmekte olan teknolojinin, sürekli olarak farklı özelliklere sahip malzemeler geliştirme çabası ve metal nanoparçacıklar içeren malzemelerin sahip olduğu ilginç özellikler ile farklı ürünlerin geliştirilmesinde gösterdiği potansiyel bu konuda yapılan çalışmaları her geçen gün arttırmaktadır, Şekil 2.5.



Şekil 2.5. 1994 yılından beri metal nanoparçacıklar hakkında yapılan yayınlardaki gelişmeler

2.1. Terminoloji

Nanoteknoloji günümüz bilim dünyası içinde oldukça popüler bir çalışma konusu alanıdır. İlk olarak 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesinden Profesör Taniguchi tarafından türetilen 'nanoteknoloji' terimi, 80'li yılların ortasında Dr. K. Eric Drexler'in yazdığı 'The Coming Era of Nanotechnology and Nanosystems Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation' adlı kitapta

kullanılmasıyla birlikte popüler olmuştur [10]. Yunan kökenli olan 'nano' terimi, Yunanca cüce anlamına gelmektedir ve metrenin milyarda birini ifade etmektedir.

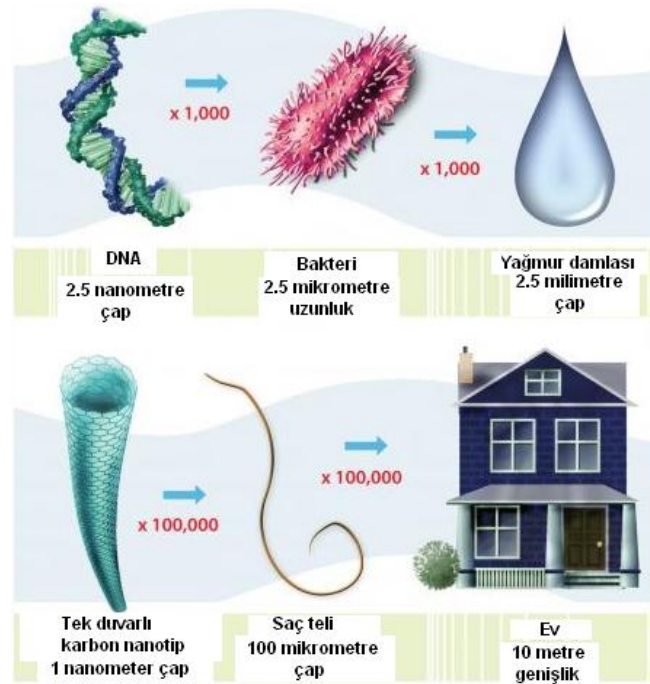
Nanoparçacık teriminin uluslararası kabul edilmiş bir tanımı yoktur fakat Amerikan Ulusal Nanoteknoloji Girişimi (National Nanotechnology Initiative) tarafından nanoparçacık terimi şu şekilde yapılmıştır [11]:

nanoparçacık,

'en az bir ya da daha fazla boyutu nano boyutta olan' şeklindeki tanım bir not ile açıklanmıştır:

'nanoparçacıkların yığın halindeki malzemelerden farklı olarak göstermiş olduğu alışılmışın dışında özellikler 100 nm altındaki kritik büyüklükte gözlemlenmektedir'.

Bu şekilde bir açıklama ile nanoparçacık terimine açıklık getirilmesi aydınlatıcı olmuş olsada hala bu konuda bazı belirsizlikler mevcuttur. Kimi zaman mikronaltında olan parçacıklar için bile nanoparçacık ifadesi kullanılmaktadır. Şekil 2.6'da nano boyuttaki malzemelerin diğer objelerle boyut kıyaslaması yapılmıştır.









Şekil 2.6. Bazı yapıların boyutları ile nanometre boyutundaki yapıların kıyası [11]

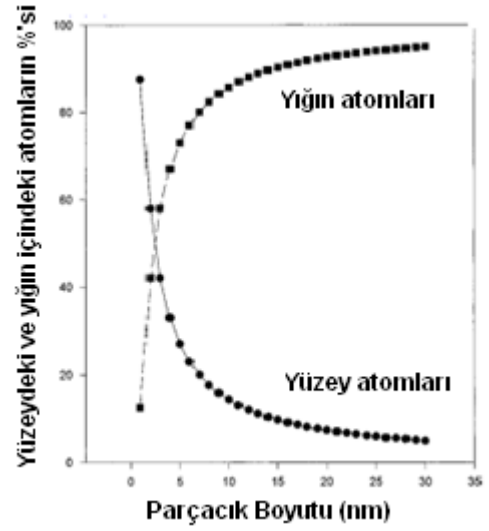
Nanoparçacıkların (nanoparticles) bir araya gelerek (yığılarak) oluşturdukları yapılar ise '*nanokümeler (nanoclusters)*' olarak ifade edilmektedir.

2.2. Metal Nanoparçacıkların Özellikleri

Günümüzde farklı özellikleri bir araya getiren (örn., manyetik-saydam, iletken-saydam, katalitik-manyetik, vb.) malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır [12]. Kuşkusuz metal nanoparçacıklar, sahip oldukları eşsiz elektronik, manyetik, optik ve katalitik özellikler ile bu ihtiyaca karşılık verebilecek malzemelerin arasında yer almaktadır ve bu özellikleri ile her geçen gün artan bir ilgi görmektedirler. Böylelikle tarihte farkında olmadan harikalar yaratmış olan metal nanoparçacıklar, günümüzde bilimin ve teknolojinin birçok dalında kullanılan yeni nesil malzemelerin en önemli bileşenlerinden biri haline gelmiştir.

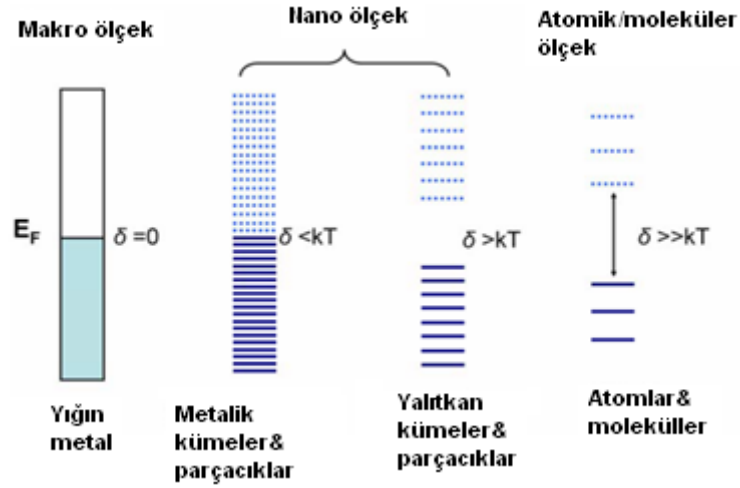
Mikro boyuttaki malzemeler yığın halleri ile ortak özellikler göstermektedir, ancak nano boyuta inildiğinde yığın halinden tamamıyla farklı özellikler gösteren malzemeler ortaya çıkmaktadır. Maddenin özellikle de metallerin nano parçacık boyutlarına indirgendiklerinde fiziksel, kimyasal ve biyolojik davranışları hem mikro hem de aynı maddenin yığın yapısına göre elektronik, optik, manyetik özelliklerinin farklılık göstermesi, nano boyutlarda kuantum mekaniğinin geçerli olmasına bağlanmaktadır. Nano boyuttaki maddelerin bir diğer önemli özelliği de boyutlarının küçülmesiyle toplam atom sayısının büyük bir kısmını yüzeydeki atomların oluşturması ve bununla birlikte yüzey alanının artmasıyla çevresindeki diğer atom ve moleküllerle olan etkileşimlerinin artmasıdır. Şekil 2.7 de görüldüğü gibi 3 nm boyutundaki bir parçacığın atomlarının %50'si yüzeyde bulunurken, 20 nm boyutundaki bir parçacık için bu oran %10'un altına düşmektedir. Artan yüzey alanı ile nanokümeler yığın hallerinden farklı olarak yüksek katalitik özellik ve kimyasal aktiflik gösterirler [13]. Yine bu sebeple nanoparçacıklar yığın haline göre daha düşük sıcaklıkta erirler [14]. Bu özelliklerinden yararlanılarak son yıllarda farklı elektrot malzemeleri tekli veya çoklu metal nanoparçacıklar ile modifiye edilerek farklı türden yükseltgenme ya da indirgenmeye dayalı tepkimelerin katalizlenmesinde kullanılmaktadır.

Full-shell Clusters		Toplam Atom sayısı	Yüzeydeki atomlarının yüzdesi
1 Shell		13	92
2 Shells		55	76
3 Shells		147	63
4 Shells		309	52
5 Shells		561	45
7 Shells		1415	35



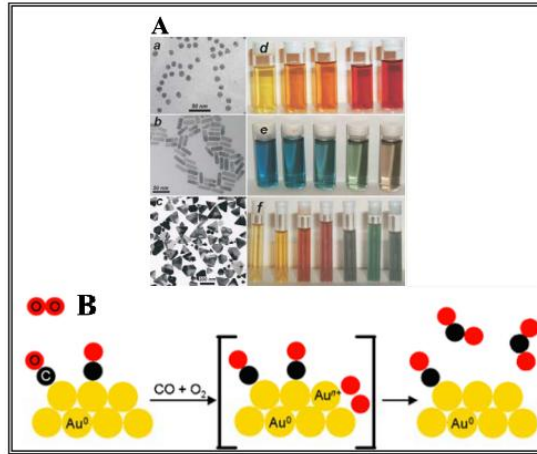
Şekil 2.7. Küresel yapıdaki nanokürelerin toplam atom sayısı ile yüzeydeki atomların yüzdesi arasındaki ilişki [14]

Yığın halindeki metallerin elektronları devamlı olarak, düzensiz yörüngelerde hareket halindedir ve elektronların hareket halinde oldukları yörüngelerin atom çekirdeğine olan uzaklıkları yani elektron seviyeleri birbirlerine çok yakındır yani enerji farkı yok sayılabilecek kadar küçüktür. Nanometal kümelerin elektronik enerji seviyeleri ise yığın hallerinden farklı olarak sürekli davranmak yerine birbirinden ayrık şekilde davranırlar (Şekil 2.8.). Bu farklılık nanometal kümelerin elektriksel manyetik, optik gibi birçok özelliğinde yığın haline göre farklılıklar göstermesinin nedenidir. İletken olan bir metal, nanoboyutta olduğunda tam tersi olarak iletken olmayabilir yada ferromanyetik iken paramanyetik özellik gösterebilir [15].



Şekil 2.8. Boyuta göre band boşluk mesafelerindeki değişim (E_F malzemenin Fermi enerjisi ve δ Kubo boşluk mesafesi) [16]

Nanoparçacıkların boyutla değişen özellikleri, nanomalzemelerin çok geniş bir spektrumda kullanılmasını sağlamaktadır. Şekil 2.9’da altın nanoparçacıkların değişik şekil ve boyutlarda renklerinin değiştiği ve yığın hallerinden farklı olarak katalitik özellik gösterdiği görülmektedir.



Şekil 2.9. Nanoboyutta malzemelerin değişen özellikleri a) altın nanoparçacıkların renklerinin boyut ve şekil ile değişimi, b) altın nanoparçacıkların katalizör olarak kullanıldığı reaksiyon [17,18]

2.3. Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması

Metal nanoparçacıkların hazırlanmasında en sık kullanılan yöntem, metal iyonlarının kontrollü olarak indirgenmesidir. İstenilen morfoloji, şekil, boyut ve boyut dağılımında metal nanoparçacıklar elde etmedeki zorluklar farklı indirgenme yöntemleri geliştirilerek aşılmaya çalışılmaktadır.

Farklı yöntemlerle hazırlanan nano yapıların eş dağılımlı olarak elde edilmeleri genel olarak iki basamakta gerçekleşmektedir; çekirdeklenme ve büyüme. Çekirdeklenme basamağı büyüme basamağına göre çok daha hızlı gerçekleşmektedir. İndirgenme yöntemlerinin birbirlerine göre üstünlükleri de bu iki basamağın kontrolüne göre nanoparçacıkların istenilen özelliklerinin elde edilebilmesi ile ilişkilendirilmektedir.

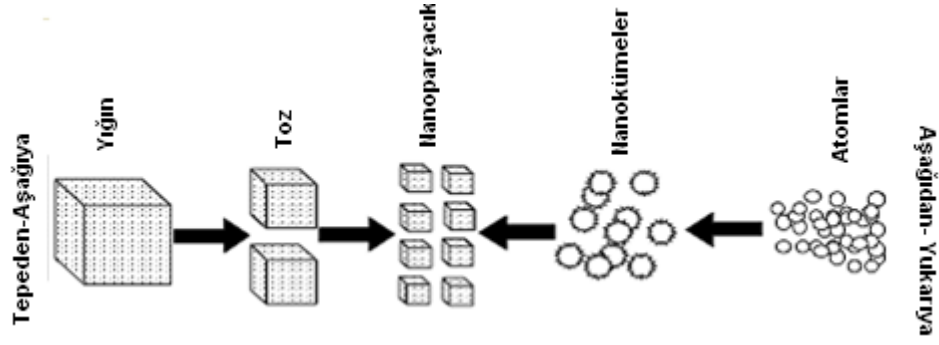
Bu yöntemlerin herbirinde metal nanoparçacıkların oluşturulması genel olarak iki yaklaşım üzerinden yürütülmektedir: tepeden-aşağıya (top-down) yaklaşımı olarak da bilinen fiziksel yöntemler, ve aşağıdan-yukarıya (bottom-up) yaklaşımı olarak da bilinen kimyasal yöntemlerdir [19].

Tepeden aşağıya yaklaşımı;

Bu yaklaşım yığın halindeki malzemelerin çeşitli parçalama, kesme, öğütme yöntemleri ile sistematik olarak nano boyuta indirilmesini içermektedir. Bu yöntemin aşağıdan yukarıya yaklaşımına göre avantajı, basit olması ve herhangi bir kimyasal malzemeye ihtiyaç duyulmamasıdır. Karşılaşılan en önemli sorun ise elde edilen nanoparçacıkların düzensiz şekil ve homojen olmayan boyut dağılımına sahip olması, yüksek enerji gerektiren bir işlem olması ve kayıpların çok olmasıdır.

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı;

Bu yaklaşımda ise atomik ve moleküler düzeyden başlanarak kontrollü olarak nanoboyuta ulaşılmaktadır. Tepeden aşağıya yaklaşımına göre, kimyasal reaksiyonların ve büyüyen nanoparçacığın ortamının kontrolü ile istenilen şekilde boyutta ve boyut dağılımında nanoparçacıklar elde edilebilme potansiyeli nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Şekil 2.10'da bu iki yaklaşım şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Nanoparçacıkların sentezinde kullanılan tepeden-aşağıya, aşağıdan-yukarıya yaklaşımları [19]

Bu çalışmada metal nanoparçacıkların hazırlanması aşağıdan yukarıya yaklaşımına dayanmaktadır.

İndirgeme için kullanılan ana yöntemler ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

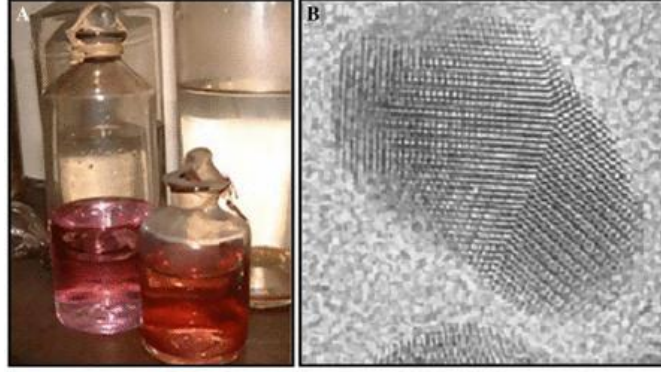
- Kimyasal İndirgeme
- Isısal İndirgeme
- Fotokimyasal İndirgeme
- Elektrokimyasal İndirgeme
- İyonlaştırıcı Radyasyon ile İndirgeme

2.3.1. Kimyasal İndirgenme ile Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması

İlk olarak 19.yy' in ortalarında Michael Faraday tarafından, öncül madde olarak kullanılan metal tuzlarının farklı indirgeyici kimyasal ajanlar ile muamele edilerek indirgenebileceği ve metal nanoparçacıkların hazırlanabileceği fikri ortaya atılmıştır. Karbon disülfür içerisindeki altın klorür $[AuCl_4^-]$ tuzunu fosfor çözeltisini indirgeyici kimyasal olarak kullanarak indirgeyip, koyu kırmızı renkteki altın nanoparçacıkları içeren çözeltiyi elde etmiştir [20].

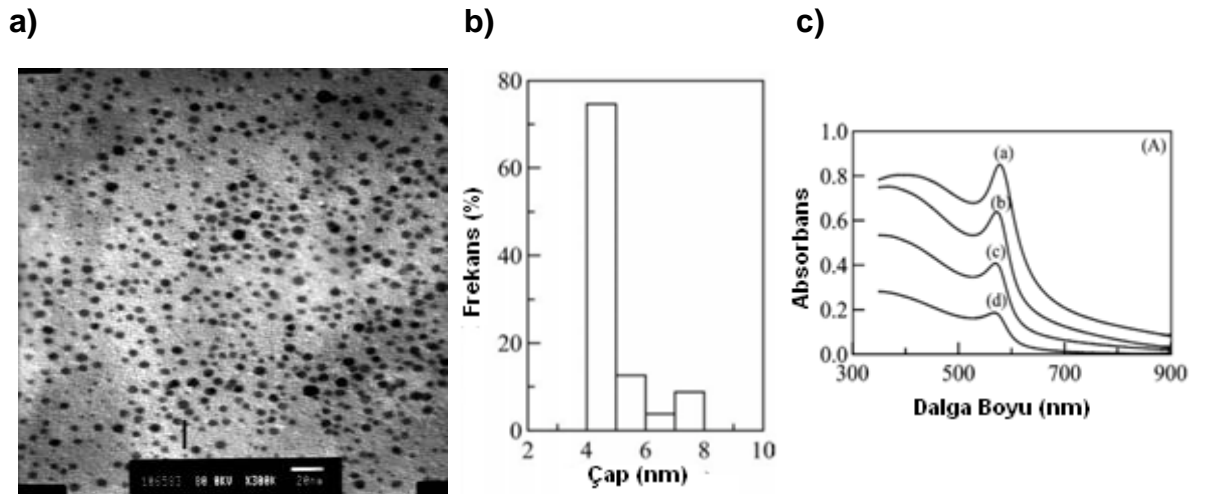
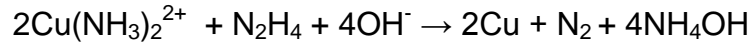
Hidrojen (H_2), hidritler, karbon monoksit (CO), bazı tuzlar (sodyum bor hidrür($NaBH_4$), trisodyum sitrat ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$), alkoller gibi bazı oksitlenebilir

çözücüler (sitrik asit (C₆H₅O₇), metanol (CH₃OH)) metal tuzlarının indirgenmesinde sıklıkla kullanılacak indirgeyici ajanların bazılarıdır [21].



Şekil 2.11. Faraday'ın elde ettiği (a) kolloidal altın süspansiyon çözeltisi [9] (b) Faradayın tarifi kullanarak hazırlanan altın nanoparçacıklarının HRTEM görüntüsü [20]

Örneğin; bir çalışmada, bakır nanoparçacıkları, sulu çözelti içerisinde katyonik sürfaktant olan setrimonyum bromür yakalayıcı ajanı varlığında, bakır (II) klorür tuzunun hidrazin ile indirgenmesiyle elde edilmiştir. İndirgenme tepkimesi aşağıda gösterilmiştir. Elde edilen bakır nanokümlerin TEM görüntüsünden (Şekil 2.11.) ortalama 4 nm boyutunda olduğu ve UV-gör spektrumundan bakır nanokümlere ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon piki (586 nm) görülmektedir [22].



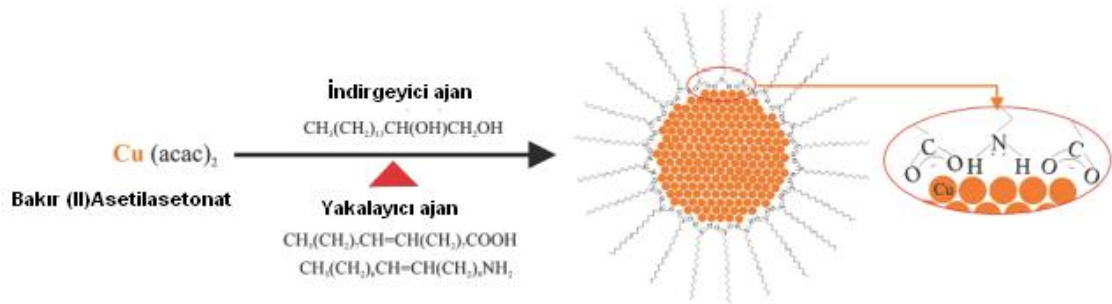
Şekil 2.12. Hidrazin ile kimyasal olarak indirgenen bakır nanoparçacıkların a)TEM görüntüsü, b) parçacık boyut dağılım grafiği, c)UV-gör spektrumu [22]

Ancak bu yöntem; indirgeyici ajanların düşük indirgeme potansiyelinden dolayı sadece soy metaller, gümüş iyonları veya metal oksitleri için uygulanabilir olması, indirgeyici ajanların sadece metal iyonlarına seçici davranmaması, işlem sonucunda oluşan yan ürünlerin ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılmaması nedeniyle safsızlıklar içeren metal nanokümelerin oluşması ve boyut dağılımının kontrol edilememesi gibi dezavantajlara sahiptir [23].

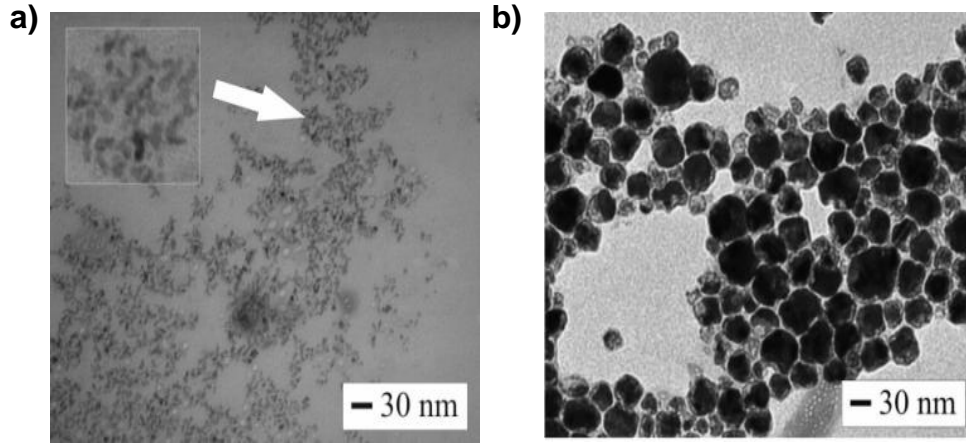
2.3.2. Isısal İndirgenme ile Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması

Bu yöntemin temel prensibi, bir çözelti içerisinde çözülmüş olan metal tuzlarının yüksek sıcaklıkta ve basınçta bozunması/çözünmesi ile oluşturulan metal atomlarının yüzey aktif maddeler varlığında hapsedilerek tekrar kristallendirilmesi üzerinedir. Organometalik bileşikler bu amaçla kullanılabilen geçiş metallerinin en başında gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda reaktantların çözünürlüklerinin, reaktivitelerinin artırılması sayesinde düşük sıcaklıklarda sentezi mümkün olmayan bazı metallerin nano boyutta eldesi mümkün kılınmaktadır.

Şekil 2.13'de Chuan-Jian Zhong ve arkadaşları tarafından organik çözücü içerisinde, asidik ve amin yakalayıcı ajanlar varlığında, farklı sıcaklıklarda (150-190°C) termal olarak indirgenerek elde edilen bakır nanokümelerin hazırlanışının şematik gösterimi ve Şekil 2.14'de elde edilen bakır nanokümelerin TEM görüntüleri görülmektedir [24].



Şekil 2.13. Cu nanokümelerin hazırlanışının şematik gösterimi [24]

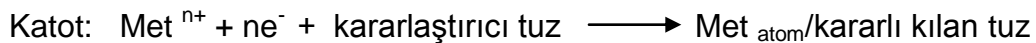
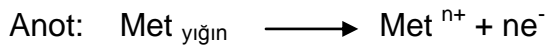


Şekil 2.14. a)150°C, b)190°C sentezlenen Cu nanoparçacıklarının TEM görüntüleri [24]

Bu yöntemin, elde edilen metal nanoparçacıkların boyut ve şekil kontrolünün yapılamaması ve yüksek sıcaklıktan dolayı nanometallerin kararlılığının sağlanamaması, öne çıkan sorunları arasında sayılabilir.

2.3.3. Elektrokimyasal İndirgeme ile Nanoparçacıkların Hazırlanması

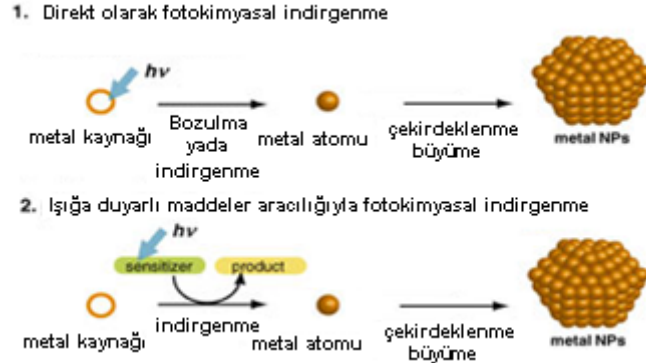
İlk olarak 1994 yılında, Reetz ve Helbig tarafından elektrokimyasal metotların nanoboyutta geçiş metallerinin elde edilmesinde kullanılabileceği önerildi [25]. Yöntem elektrolit bir çözelti içerisinde, yığın halinde metaller bulunduran anotta oksidasyon ile oluşturulan metal tuzlarının katoda transfer edilmesi, burada indirgenerek metal atomlarının oluşturulması ve metal atomlarının birleşerek metal nanokümelerin oluşturulması basamaklarını içermektedir. Oluşan metal nanokümeler katottaki tuzlar (tetraalkilamonyum gibi) ile kararlı hale getirilmektedir.



Nanometal kümelerin boyut kontrolü akım yoğunluğunun ve uygulanan voltajın ayarlanması ile yapılmaktadır.

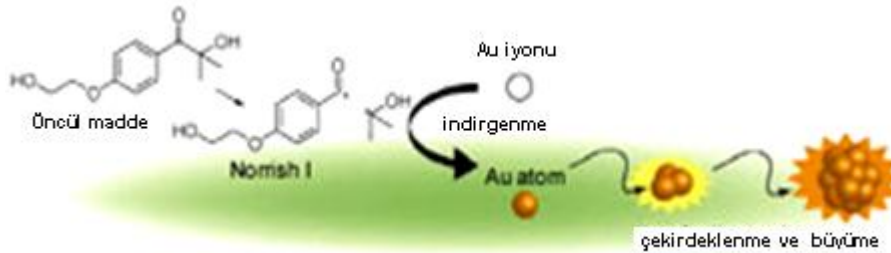
2.3.4. Fotokimyasal İndirgeme ile Nanoparçacıkların Hazırlanması

Bu yöntem aşağıdan yukarıya yaklaşımına dayanmaktadır. Metal tuzları veya komplekslerinin fotokimyasal olarak indirgenmesi, direkt veya fotokimyasal olarak aktif olabilen ışığa duyarlı (photosensitizer) kimyasal maddelerin oluşturduğu uyarılmış moleküller veya radikaller aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Ketil ve α -aminoalkil radikalleri fotokimyasal olarak oluşturulabilen ve sıklıkla kullanılan indirgeyici ajanlardır [26].



Şekil 2.15. Metal nanoparçacıkların fotokimyasal olarak sentezinin şematik gösterimi [26]

Şekil 2.16' da poli (vinil asetat) (PVAc) içerisinde gömülü Au nanoparçacıklarının fotokimyasal olarak sentezlenmesine ilişkin şema görülmektedir. [2-hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-metilpropiofenon]'in fotokimyasal uyarılma ile parçalanmasıyla oluşturulan radikaller vasıtasıyla $H[AuCl_4]$ indirgenerek Au atomları oluşturulmuş ve atomların bir araya gelmesiyle altın nanokümler elde edilmiştir [26].



Şekil 2.16. Poli (vinil asetat) (PVAc) içerisinde gömülü Au nanoparçacıklarının fotokimyasal olarak sentezlenmesi [26]

2.3.5. İyonlaştırıcı Radyasyon ile Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması

Bu çalışmada bakır iyonları iyonlaştırıcı radyasyon vasıtasıyla indirgenerek bakır nanoparçacıkları elde edilmiştir. Bu yöntemin ayrıntıları 3. Bölüm'de anlatılmıştır.

3. İYONLAŞTIRICI RADYASYON İLE METAL NANOPARÇACIKLARIN HAZIRLANMASI

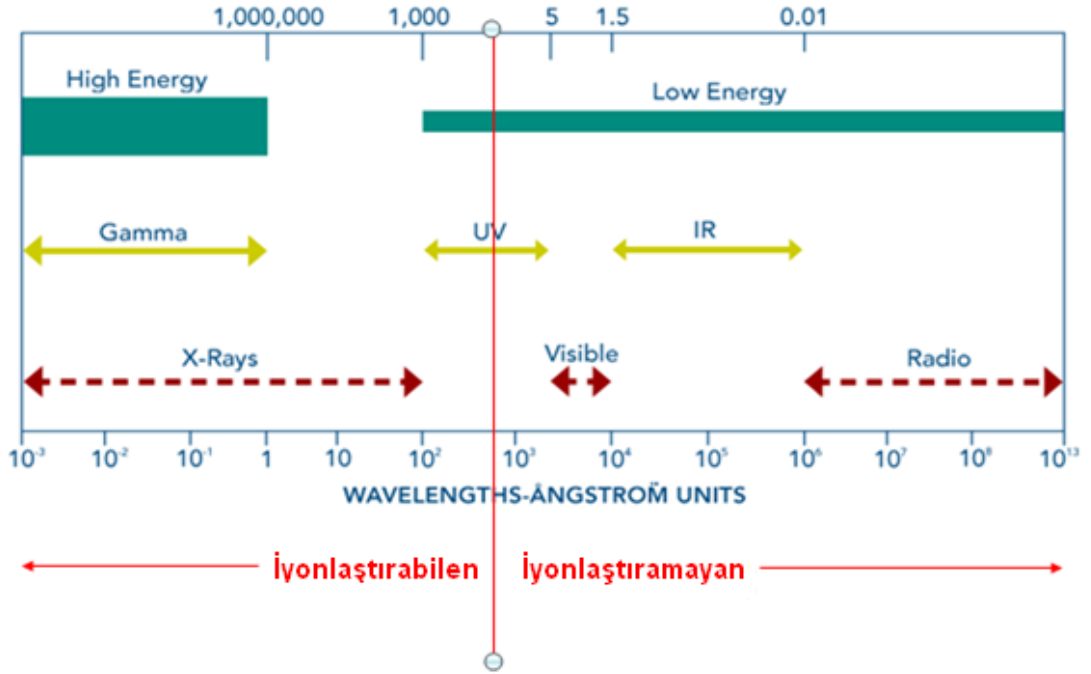
Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen tarafından 1895 yılında X ışınlarının keşfi ve 1896 yılında Becquerel tarafından uranyum bozunmasının bulunması, bilim dünyasında bir dönüm noktası oluşturmuştur. X ışınları uzun yıllar boyu sadece gümüş iyonlarının gümüş atomlarına indirgenmesi ve daha sonra gümüş atomlarının biraraya gelmesiyle oluşan gümüş metal kümeler ile fotoğraf plakalarının gölgelendirilmesi için kullanılmıştır [27].

İyonlaştırıcı radyasyonun (gama, X-ışınları ve hızlandırılmış elektronlar) etkisi ile nanomalzemelerin hazırlanabileceği ise, nanoteknoloji alanında araştırmaların başladığı ilk zamanlardan beri bilinmektedir. Birçok farklı alanda kullanılan nanoyapıların, katalizör, biyosensör, nanojeller, nano-elektronik çipler, manyetik ayırıcılar gibi, hazırlanmasında iyonlaştırıcı radyasyon önemli rol oynamaktadır. Diğer alanlarda olduğu gibi iyonlaştırıcı radyasyonun avantajlarından, metal nanoparçacıkların hazırlanmasında da yararlanılmaktadır. İyonlaştırıcı radyasyon vasıtasıyla metal iyonlarının indirgenmesi ve metal nanoparçacıkların hazırlanması, Bölüm 2'de bahsedilen diğer indirgenme yöntemleri (kimyasal, ısısal, fotokimyasal, elektrokimyasal) kullanılarak metal nanoparçacıkların hazırlanmasına kıyasla birçok avantaja sahiptir [3].

İyonlaştırıcı radyasyonun metal nanoparçacıkların sentezinde kullanılmasının diğer yöntemlere kıyasla öne çıkan avantajları; ışınlama ile oluşturulan indirgeyici türlerin yüksek indirgeme potansiyeli sayesinde sadece soy metal iyonları değil bakır, nikel gibi metal iyonlarından nanoparçacıklar hazırlanabilmesi, kimyasal indirgeyici ajanlar kullanılmaması, elde edilen metal nanoparçacıkların boyut ve boyut dağılımı kontrolünün yapılabilmesi, reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilmesidir.

İyonlaştırıcı radyasyon yada yüksek enerjili radyasyon terimleri farklı radyasyon türlerini kapsamaktadır. Bu türler doğrudan iyonlaştırıcılar ve dolaylı iyonlaştırıcılar olarak iki ayrı gruba ayrılabilir. Yüklü ışın demetleri olan yüksek hızlı elektronlar, α (alfa) ve β (beta) parçacıkları ışınlanan türleri doğrudan iyonlaştırmaktadır. Yüksek enerjili elektromanyetik dalgalar (gama, X ışınları) ve yüksek hıza sahip yüksüz nötronlar ise enerjilerini etkileştikleri ortamdaki yüklü parçacıklara aktararak bu

türler aracılığıyla ortamdaki türleri dolaylı olarak iyonlaştırmaktadır [28]. İyonlaştırıcı özellik gösteren bu radyasyon türleri, Şekil 3.1'deki elektromanyetik spektrumun sol tarafındaki yüksek frekans, düşük dalga boyu bölgesinde görülmektedir.



Şekil 3.1. Elektromanyetik spektrum

3.1. Gama ve X Işınlarnın Madde ile Etkileşimi

Gama ve X ışınları madde ile etkileştiklerinde üç şekilde enerji kaybeder ve soğurulurlar.

- Compton saçılması,
- Fotoelektrik etki,
- Çift oluşumu.

a) Compton saçılması

Yüksek enerjili gama ve X-ışınları fotonları madde ile etkileştiğinde en dış yörüngedeki zayıf bağlı elektronlarla esnek olmayan çarpışma yapar ve bu çarpışma sonucunda enerjisinin bir kısmını bu elektronlara aktararak elektronun bulunduğu yörüngeden koparılmasına ve saçılmasına neden olur. Enerjisini

kaybeden gama fotonu da düşük enerjili hareketine devam eder. 1923 yılında Amerikalı fizikçi Arthur H. Compton tarafından keşfedilen bu olaya 'Compton saçılması' denir. Compton etkisinde fotonun enerjisinin madde tarafından absorplanma katsayısı maddenin atom numarasından (Z) neredeyse bağımsızken maddede bulunan elektron yoğunluğu ile doğru orantılıdır. Hafif elementler (H, C, N, O) içeren bir ortamda, Compton absorpsiyonu foton enerjileri 0,2-2 MeV aralığında ise baskın olarak gerçekleşir ve absorplanan toplam enerji ortamda bulunan elektronların yoğunluğuyla doğru orantılıdır [28].

b) Fotoelektrik etki

Düşük kuantum enerjili gama ve X ışınlarının enerjisinin tamamını bombardıman edilen maddenin bir elektronuna aktarılması ile gerçekleşmesine 'fotoelektrik etki' denir. Düşük kuantum enerjili (<0,2 MeV) gama ve X ışınlarının absorpsiyonu sadece bu olay ile gerçekleşir. Madde ile etkileşen fotonun enerjisi kopan elektronun bağlanma enerjisinden yüksek olduğundan, çarpışma sonucu kopan elektron başka elektronlar ile çarpışarak onların da kopmasına neden olabilecek enerjiye sahiptir. Fotoelektrik etkiyi ilk olarak 1887 yılında Heinrich Hertz, elektromanyetik dalgalar üzerine yaptığı deneylerde gözlemlenmiş ve 1905 yılında Einstein tarafından fotoelektrik etki olarak açıklanmıştır.

Compton etkisinin aksine, fotoelektrik absorpsiyonun gerçekleşme olasılığı maddenin atom numarasıyla ve fotonun dalga boyu ile ($\lambda^3 Z^3$) orantılıdır. Hafif elementleri (H, C, N, O) içeren organik bileşikler ve plastiklerde fotoelektrik absorpsiyon ancak kuantum enerjisi 0,2 MeV'den küçük olduğunda gerçekleşmektedir [28].

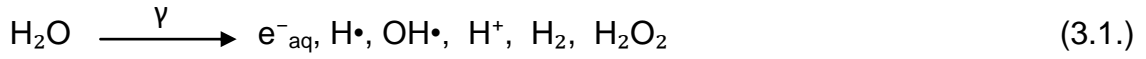
c) Çift oluşumu

Kuantum enerjisi 1.02 MeV'nin üstünde olan bir foton madde tarafından soğurulduğunda, eşit kinetik enerjiye sahip zıt yüklü parçacıkların oluşmasına 'çift oluşumu' denir. Çift oluşumu, fotonun elektron-pozitron çiftine dönüşmesidir. Çift oluşumunda absorpsiyon katsayısı Z^2 ile doğru orantılıdır [28].

3.2. Sulu Ortam İçerisinde Işınlama ile Metal Nanokümelerin Oluşturulması

Suyun yüksek enerjili ışınlarla etkileşimi sonucu gerçekleşen olayların bilim insanlarını meşgul etmesi, tartılabilir miktarda uranyum tuzunun başarılı bir şekilde ayrılmasından bir kaç yıl sonra başladığı söylenebilir. İlk olarak 1901 yılında Curie ve Debiene tarafından radyum tuzlarını içeren çözeltilerde sürekli olarak hidrojen ve oksijen gazlarının olduğu fark edilmiştir ve 1914 yılında Debiene tarafından suyun ışınlanması sonucunda H ve OH radikallerinin olduğu açıklanmıştır. Yüksek enerjili radyasyonun sulu sistemler tarafından absorplanması ile gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar hakkında edinilen bilgiler her geçen gün artmıştır. Özellikle Fricke ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar, yüksek enerjili radyasyonun kimyasal etkileri hakkındaki düşüncelere ışık tutmuştur ve radyasyona maruz bırakılan çözeltilerde, radyasyon enerjisinin aslında, ışınlanan ortamda bol miktarda bulunan çözücü molekülleri tarafından absorplandığı ve çözünenin bu uyarılmış çözücü molekülleri, iyonları, radikalleri ile etkileşmesi sonucu yapılarının dolaylı olarak (indirect effect) değiştiği belirtilmiştir [29].

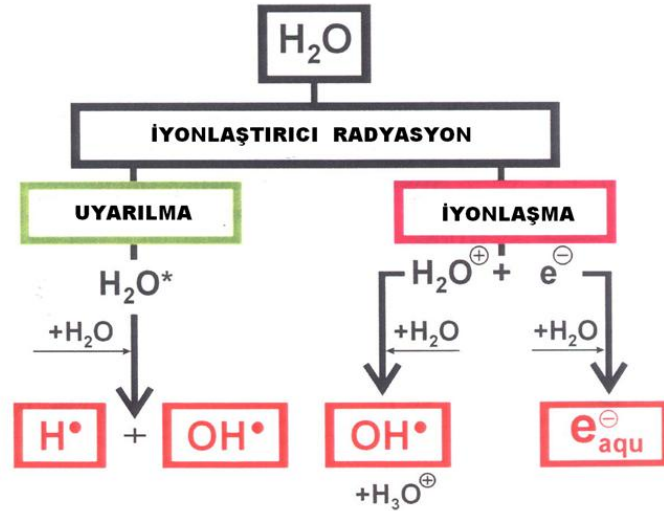
Bu çalışmalar sonucu iyonlaştırıcı radyasyonun su üzerine etkisi sonucu çeşitli radikalik olan ve olmayan türlerin olduğu sonucuna varılmıştır [27]:



Suyun yüksek enerjili bir radyasyon kaynağı tarafından ışınlanması ve bu enerjinin su tarafından soğurulması sonucunda meydana gelen iyonlaşma ve uyarılma reaksiyonları sonucu oluşan belli başlı ürünler ve oluşan ürünlerin radyasyon verimleri Çizelge 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. İyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile su içerisinde oluşan ürünlerin radyoliz verimleri (G değerleri) [30]

G değerleri ($\mu\text{mol. J}^{-1}$)		G değerleri ($\mu\text{mol. J}^{-1}$)	
e^-_{aq}	0.28	$\text{H}\cdot$	0.062
$\text{OH}\cdot$	0.28	H_2	0.047
H^+	0.28	H_2O_2	0.073



Şekil 3.2. İyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile su içerisinde oluşan ürünler

İyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak sulu çözelti içerisinde metal nanoparçacıkların sentezlenmesi ise 70'li yılların sonlarında başlamıştır. İlk olarak Henglein tarafından, radyasyonun etkisi ile su içerisinde metal parçacıkların sentezlenebileceği ve elde edilen parçacıkların organik radikallerin indirgenmesinde redoks katalizörü olarak kullanılabilceği önerilmiştir [31].

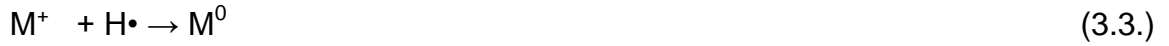
Tipik bir aşağıdan-yukarıya yaklaşımı ile, metal tuzları içeren sulu bir çözeltinin yüksek enerjili ışınlarla etkileşimi sonucu, ortamda suyun radyolizi sonucunda oluşan ve yüksek indirgeyici özellik gösteren hidrate elektronlar vasıtasıyla çözeltideki metal iyonlarının (M^{n+}) sıfır değerlikli metale (M^0) indirgenmesi ile metal nanokümlerin hazırlanması, ilk olarak Henglein ve Belloni tarafından önerilmiştir [3].

Bu çalışmalar ile metal iyonlarının indirgenmesiyle, yüksek saflıkta, seçicilikte ve verimde metal nanokümler elde edilebilme potansiyeli ortaya çıkmış ve birçok araştırmacı için gözde çalışma konusu olmuştur.

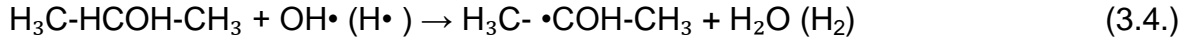
3.3. Radyoliz Ürünlerinin Oluşumu

Suyun radyolizi sonucunda oluşan radyoliz ürünleri ile (e^-_{aq} , H^\bullet) kontrollü olarak indirgenen metal iyonlarının oluşturduğu metal atomlarının bir araya gelmesiyle metal nanokümler oluşturulmaktadır.

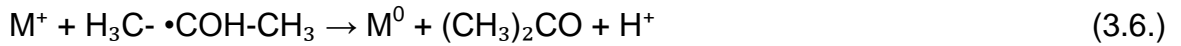
Radyoliz sonucu oluşan ve yüksek oluşma verimliliğine sahip (G değeri: 0.28) türler içerisinde hidrate elektronlar, e^-_{aq} sulu sistemler içerisinde en kuvvetli indirgeyici özellik gösteren $[E^0(H_2O/e^-_{aq}) = -2.9V]$ türdür. Yüksek oluşma verimliliğine sahip olan türler içerisinde $H\cdot$ radikalleri de yüksek indirgeyici özelliğine $[E^0(H^+/H) = -2.3V]$ sahiptir ve e^-_{aq} ile birlikte tek değerlikli metal iyonlarını kolaylıkla metal atomlarına indirgemektedirler [27].



Radyoliz ürünlerinden olan ve yüksek oluşma verimliliğine sahip (G değeri: 0.28) bir diğer tür de kuvvetli yükseltgeyici özelliğe sahip $OH\cdot$ radikalleridir. $[E^0(H_2O/OH\cdot) = +2.8V]$ Ortamdaki bu tür uzaklaştırılmaz ise indirgeyici türler ile oluşturulan metal atomları $OH\cdot$ radikalleri ile tekrar yükseltgenir. Bu sebeple oksidasyonu engellemek amacıyla ortama $OH\cdot$ radikali süpürücü özellikteki ikincil alkol veya format iyonları eklenir. $OH\cdot$ radikali süpürücü özellikteki bu ajanlar ile indirgeyici özelliğe sahip olan $H\cdot$ radikalleri de uzaklaştırılmaktadır.



Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan $H_3C-\cdot COH-CH_3$ ve $COO\cdot^-$ radikalleri de kuvvetli indirgeyici ajanlardır $[E^0((CH_3)_2CO / H_3C-\cdot COH-CH_3) = -1.8V]$ ve $[E^0(CO_2 / COO\cdot^-) = -1.9V]$.

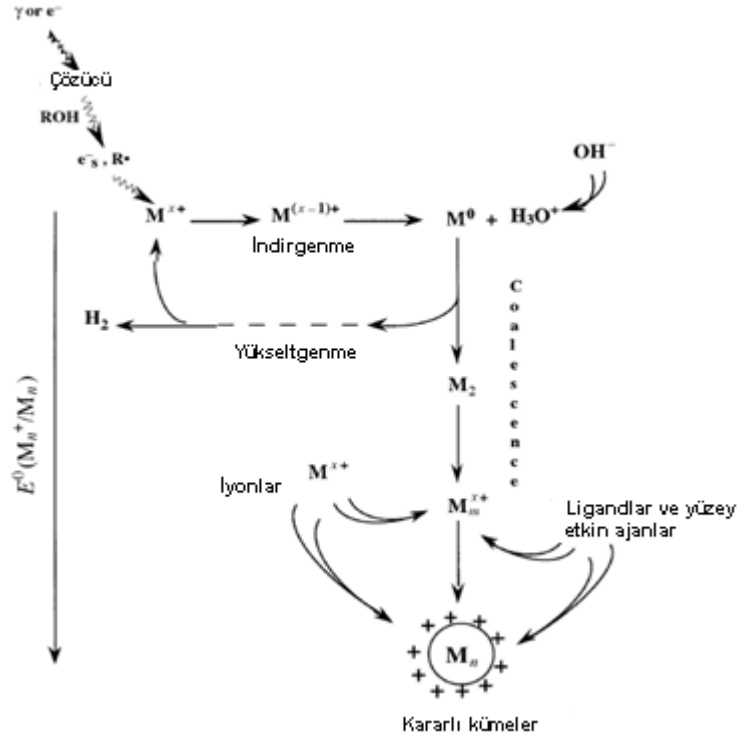


İndirgenme sonucu oluşan metal atomları çözelti içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olarak bulunurlar ve iki metal atomu arasındaki bağlanma enerjisi metal atomu-çözelti ve metal atomu-ligand arasındaki bağ enerjilerinden çok daha kuvvetli olduğu için metal atomları bir araya gelerek nanokümleri oluştururlar.



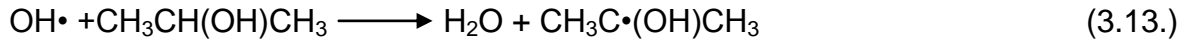
; m, n, p kümelenmeyi göstermektedir.

Şekil 3.3'de verilen şema, metal iyonlarını içeren bir çözeltinin ışınlanması esnasında olası indirgenme reaksiyonlarını ve metal nanokümelerin oluşumunu göstermektedir.

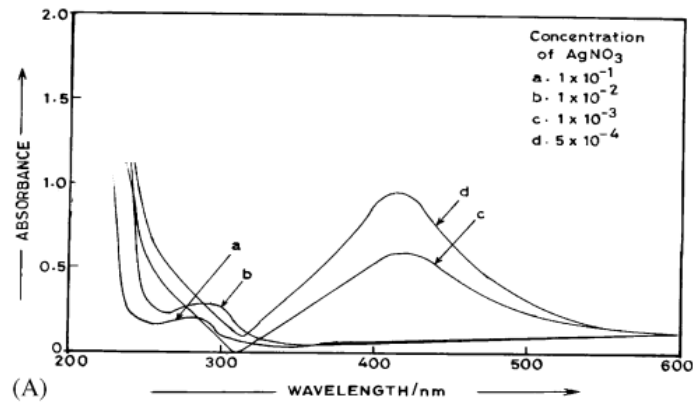


Şekil 3.3. Kararlı nanokümelerin iyonlaştırmacı radyasyon ile oluşturulması [27]

S.S. Joshi ve M.K Tengire tarafından yapılan bir çalışmada gama ışınlanması ile Poli(vinil alkol) (PVA) kararlaştırıcı ajanı varlığında gümüş nanoparçacıklar elde edilmiştir. Ag^+ iyonları suyun hidrolizi sonucunda oluşan hidrate elektronlar e_{aq}^- ile propanol süpürücü ajanı varlığında indirgenmiştir ve Ag nanoparçacıkların oluşum mekanizması aşağıdaki eşitliklerle gösterilmiştir [32].

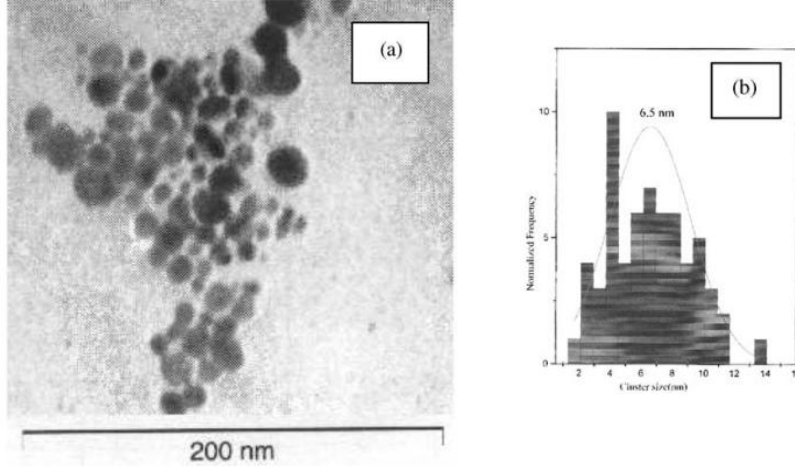


Çalışmada farklı derişimlerde gümüş tuzları kullanılmış ve derişimin elde edilen gümüş nanokümelerin boyutlarında meydana getirdiği değişim incelenmiştir. Şekil 3.4'deki UV-gör spektrumunda 10^{-4} M, 10^{-3} M tuz derişimlerinde görülen 416 nm'deki gümüşe ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon pikinin derişim 10^{-2} M, 10^{-1} M olduğunda gözlemlenmediği ve 290-310 nm arasında yeni bir pik oluştuğu görülmektedir. Bu durum Mie teorisiyle açıklanmış ve artan tuz miktarı ile birlikte elde edilen gümüş nanokümelerin boyutlarının artmasından kaynaklandığı söylenmiştir.



Şekil 3.4. Gama ışınlaması ile elde edilen Ag nanoparçacıklara ait UV-gör spektrumu a) 1×10^{-1} M, b) 1×10^{-2} M, c) 1×10^{-3} M, d) 5×10^{-4} M, PVA= 1×10^{-4} M, 47.5 kGy, 0.2 M propanol [32]

5×10^{-4} M tuz derişiminde ve 1×10^{-4} M PVA derişimde elde edilen gümüş nanoparçacıkların boyut analizi TEM ile yapılmıştır (Şekil 3.5).



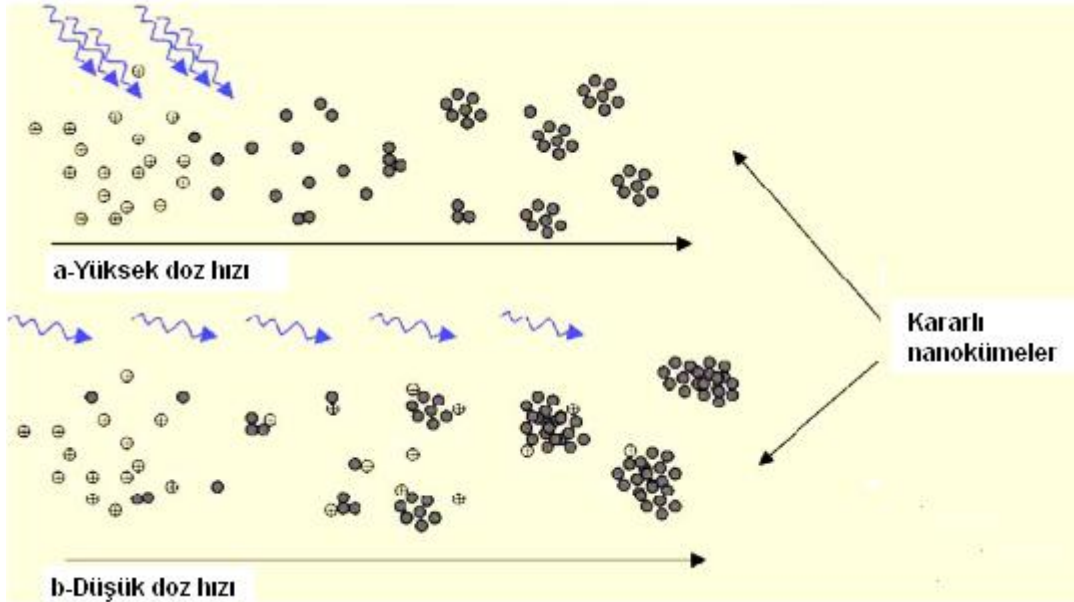
Şekil 3.5. 1.0 kGy ışınlanan PVA-Ag⁺ komplekslerinin a)TEM görüntüleri, b)boyut dağılım grafiğı [32]

3.4. Radyasyon Kaynağı Doz Hızının ve Absorplanan Dozun Etkisi

İyonlaştırıcı radyasyon etkisiyle oluşturulan indirgeyici türler ile ortamdaki iyonik yapıların indirgenmesinde, absorplanan doz ile radyasyon kaynağının doz hızı, indirgenen türlerin sayısını ve niteliğini etkilemektedir. Doz; malzemenin birim kütle başına absorpladığı enerjiyi, doz hızı ise radyoaktif kaynağın birim zamanda yaydığı foton sayısını ifade etmektedir. Absorplanan doz oluşan türlerin miktarını, doz hızı ise aktif türlerin oluşma hızını etkilemektedir [33].

Düşük doz hızında, aynı sürede, aynı hacime gönderilen foton sayısının az olması sebebiyle, doz hızı ile doğru orantılı olarak indirgeyici ajanların oluşma hızı da yavaş olur. Bu nedenle oluşan metalik çekirdek sayısının az olması ve metalik nanokümelerin büyümesi için sağlanan yeterli süre ile büyük metal nanokümler oluşur [24]. Yüksek doz hızında ise hızla oluşan indirgeyici ajanlar hızlı bir şekilde metal iyonlarını indirgeyerek ortamda bir çok çekirdeklenmenin oluşmasına neden olur. Oluşan çok sayıda çekirdek, metal iyonlarıyla etkileşecek kadar vakit bulamadığından pek fazla büyümez ve bu sayede çok sayıda küçük metal nanokümleri oluşur (Şekil 3.6) [27].

Kaynağın doz hızı ve malzemenin absorpladığı doz ise kullanılan radyasyon kaynağına göre değişkenlik göstermektedir [34]. Bu çalışmada, farklı doz hızlarına sahip iyonlaştırıcı radyasyon kaynakları (gama ve X ışınları) kullanılarak farklı boyut aralığında bakır nanoparçacıklar elde edilmiştir. Düşük doz hızındaki gama ışınlamasında reaksiyon kinetiğinin yavaş olması sebebiyle, yüksek verimde nanoparçacık elde edilebilmesi için, X ışınlamasına göre daha uzun ışınlama süresine ihtiyaç duyulmaktadır [35]. Uzun ışınlama süresinde, ortamdaki metal-metal etkileşimlerinin metal-çözücü, metal-ligand etkileşimlerinden daha baskın olması nedeniyle, daha fazla bakır nanoparçacığının bir araya gelmesiyle büyük bakır nanoparçacıklar elde edilmiştir. Yüksek doz hızına sahip X ışınları kullanıldığında ise, hızlı bir şekilde oluşan indirgeyici ajanlar ile bakır iyonlarının kısa sürede indirgenmesi ve oluşan çok sayıda küçük bakır nanokümenin büyümek için yeterli süre bulamaması nedeniyle daha küçük bakır nanoparçacıklar elde edilmiştir. Aynı zamanda, gama ile ışınlanan örneklerde, örneğin gama fotonlarıyla olan etkileşimi Compton etkisiyle gerçekleştiği için iyonik türlerin indirgenme hızı, bu türlerin başlangıçtaki derişimlerinden bağımsızdır. X ışınları ile ışınlamada ise, etkileşimin fotoelektrik etki ile gerçekleşmesinden dolayı, iyonik türlerin indirgenme hızı, bu türlerin başlangıçtaki derişimiyle orantılı olarak artar.



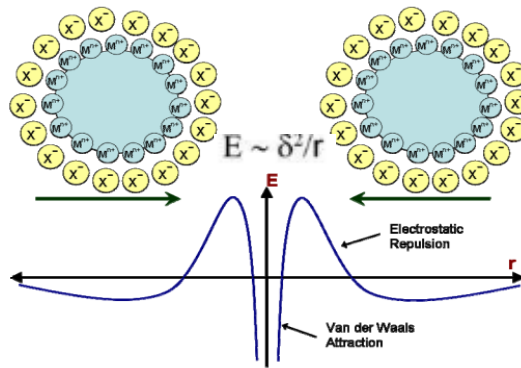
Şekil 3.6. Doz hızının nanokümelerin boyutuna etkisi [27]

4. NANOPARÇACIKLARIN KARARLI HALE GETİRİLMESİ

Yüzey alanlarının artmasıyla birlikte sahip oldukları yüksek yüzey enerjisi ve kimyasal aktiflikleri nedeniyle metal nanoparçacıkların tek başlarına termodinamik açıdan kararlı halde bulunabilmeleri mümkün değildir, bu nedenle kolayca yığılma, havaya, neme maruz kaldıklarında oksitlenme eğilimi gösterirler [36]. Bu durum metal nanoparçacıkların özelliklerini olumsuz yönde etkilemekte ve kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Metal nanoparçacıklar katı konak malzemeler (host material) içerisine gömülerek kararlı hale getirilebilmektedir. Kullanılacak konak malzeme metal nanoparçacıkların kullanım alanına uygun olarak seçilmelidir. Diğer bir yöntem ise metal nanoparçacıkların çözelti içerisinde destek malzemeler ile etkileştirilerek kararlı hale getirilmesidir. Metal nanoparçacıkların kararlı kılınmasında genel olarak elektrostatik veya sterik etkileşimler temel alınmaktadır [37].

4.1. Elektrostatik Olarak Kararlı Kılma

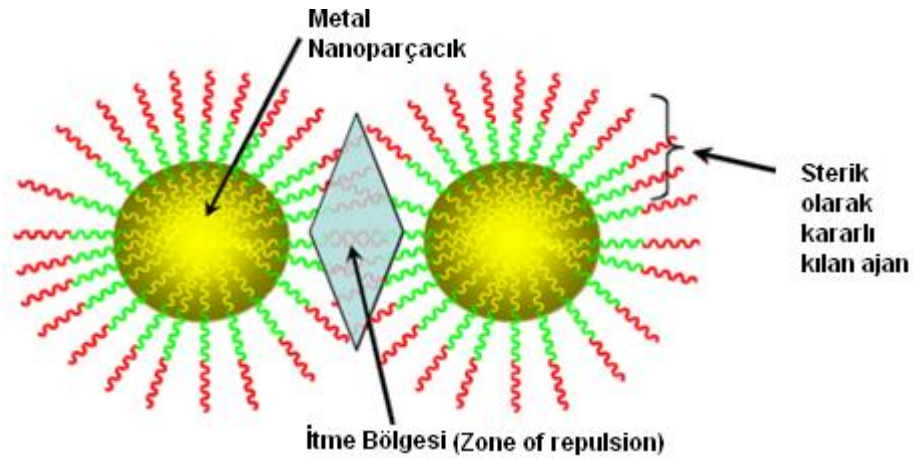
Bu yöntem metal nanoparçacıkların boyut kontrolünün yapılabilmesini sağlamaktadır. Metal nanoparçacıklar arasındaki van der Waals kuvveti, pozitif yüklü metal nanoparçacıklar etrafında oluşturulan eksi yüklü elektriksel çift tabaka ile komşu metal nanoparçacıklar arasında meydana gelen itme kuvveti ile engellenerek metal nanoparçacıkların yığılarak bir araya gelmelerinin önüne geçilmektedir (Şekil 4.1) [13].



Şekil 4.1. Metal nanoparçacıkların elektrostatik olarak kararlı kılınmasının şematik gösterimi (Elektrostatik itme kuvvetleri Van der Waals çekme kuvvetlerine göre daha baskındır) [13]

4.2. Sterik Olarak Kararlı Kılma

Metal nanoparçacıklar, etraflarında adsorplanan büyük moleküller (polimerler, sürfaktantlar veya ligantlar) vasıtasıyla oluşturulan koruyucu tabakalar ile sterik olarak biraraya gelmeleri engellenir ve bu şekilde kararlı hale getirilirler (Şekil 4.2). Bu etkileşim metal nanoparçacıkların yüzeydeki elektron eksikliği ve sterik olarak kararlı kılan koruyucu ajanın elektron verici gruplara sahip olma doğası ile gerçekleşmektedir. Tioller, karboksilik asitler, aminler, silanlar, fosfinler gibi ligandlar bu amaçla kullanılabilir kararlaştırıcı ajanlardır [8, 38].



Şekil 4.2. Metal nanoparçacıkların sterik olarak kararlı kılınmasının şematik gösterimi [38]

4.3. Polimer-Metal Nanokompozitler

Kararsız metal nanoparçacıkları polimer malzemeler içerisine gömerek kararlı hale getirme fikri metal nanoparçacıkların kontrollü olarak elde edilebilmesi ve kullanılabilmesine olanak sağlamıştır. Polimer-metal nanoparçacıkların hazırlanması ile ilgili bilgilerin temeli çok eski zamanlara dayanmaktadır. Literatürde polimer-metal nanokompozitlerin hazırlanmasına ait en eski çalışma 1835 yılına aittir. Sulu ortam içerisinde, altın tuzunun arap sakızı varlığında indirgenmesiyle elde edilen pembe renkteki nanokompozit malzeme, etanol ile çöktürülerek elde edilmiştir. 1900 yılında yapılmış başka bir çalışmada ise, dikroik bitki ve hayvan lifleri içerisine emdirilen gümüş nitrat, gümüş asetat ve altın klorür çözeltileri içerisindeki metal iyonlarının ışık altında indirgenmesiyle elde edilen nanokompozit malzemenin dikkat çekici optik özellikleri tanımlanmıştır. 1904 yılında ise Richard Zsigmondy'nin jelatin içerisindeki altın klorürün ışık ile

indirgenmesiyle oluşturulan koloidal haldeki altın nanoparçacıkların, nanokompozit malzemenin renginin maviden kırmızıya dönmesine neden olduğunu ve bu değişimin altın nanoparçacıkların optik özelliklerinden kaynaklandığını açıklaması bu konuya başka bir bakış açısı kazandırmıştır [12].

Polimer-metal nanokompozitler modern teknolojinin ihtiyaç duyduğu yeni ve çok yönlü özelliklere sahip malzemelerdir. Bu malzemeler yalnızca polimerin ve metal parçacıklarının kendilerine has özelliklerine sahip olmakla kalmayıp, ayrıca bu ikilinin birlikteliklerinden meydana gelen sinerjinin yarattığı yeni özelliklere de sahiptirler. Son yıllarda yapılan birçok çalışmada polimer-metal nanokompozitlerin hazırlanmasında öncelikli olarak istenen, boyut, şekil ve matriks içerisindeki dağılım gibi özelliklerinin kontrol edilebilmesi için farklı yöntemler öne sürülmüştür. Bu yöntemlerin çoğu çok basamaklıdır yani nanoparçacıklar hazırlandıktan sonra polimer matriks içerisine gömülmesi üzerine kurulmuştur. Ancak son yıllarda ilgi, tek bir basamakta metal nanoparçacıkların doğrudan polimer matriks içerisinde hazırlanması üzerine odaklanmıştır [39].

Polimer-metal nanokompozitler, genel olarak sentezlenme sırası esas alınarak yerinde (in-situ) ve dışında (ex-situ) yaklaşımları ile hazırlanmaktadır [40]. İn-situ (içeride) yönteminde öncelikle metal iyonları polimer veya sonradan polimerleşecek olan monomer çözeltisi içerisinde dağıtılır, sonra metal iyonları farklı indirgeme yöntemleri (kimyasal, termal, fotokimyasal gibi) ile indirgenir. Ex-situ yönteminde ise ilk olarak metal iyonları kimyasal yöntemler ile indirgenir ve daha sonra polimerik matriks içerisinde veya sonradan polimerleşecek olan monomer çözeltisi içerisinde dağıtılarak polimer-metal nanokompozitler hazırlanır. Ex-situ yönteminde, ilk basamakta oluşan metal nanoparçacıkların kümelenmesi, oksitlenmesi gibi problemleri engellemek için tek tabakalı alkantiol molekülleri kullanılarak metal nanoparçacıkların yüzeyi etkisiz hale getirilir [39]. Etkisizleştirme sonucu hidrofobik olan metal nanoparçacıklar polimerler ile kolaylıkla karıştırılabilir.

In-situ yöntemi, kolay olması, metal nanoparçacıkların polimer içerisinde homojen olarak dağıtılabilmesi ve elde edilen polimer-metal nanokompozitin optik kalitesinin iyi olması nedeniyle ex-situ yöntemine göre daha çok tercih edilmektedir.

Polimerlerin nano ölçekli metaller ile birleştirilmesi in-situ ve ex-situ yaklaşımlarına dayanılarak dört farklı şekilde yapılabilmektedir [40]:

- a) Yerinde polimerleştirme yöntemi: Nanoparçacıkların sıvı monomer veya monomer çözeltisi içerisinde dağıtıldıktan sonra monomerin polimerleştirilmesidir.
- b) Şablon yöntemi: Şablon olarak kullanılan polimer matriks içerisinde metal nanoparçacıkların hazırlanmasıdır.
- c) Çözelti yöntemi: Uygun bir çözücü içerisinde çözülen polimerlerin içerisine nanoparçacıkların karıştırılması ve daha sonra çözücünün uzaklaştırılmasıdır.
- d) Eriyik karıştırma yöntemi: Eriyik haline getirilen polimerin metal nanoparçacıklar ile karıştırılmasıdır.

Bu çalışmada da şablon (in-situ) yöntemi ile polimer-metal nanokompozitler hazırlanmıştır.

4.3.1. Polimer-Metal Nanokompozit Filmler

Metal nanoparçacıkların polimer filmler içerisine gömülerek kararlı hale getirilmesi, polimer-metal nanokompozitlerin kullanım alanını daha da genişletmiştir. Tek boyutlu yapıya sahip, kalınlığı 10 nm ile 100 nm arasında değişen filmler aynı zamanda kolay hazırlanabiliyor olmaları nedeniyle de sıklıkla tercih edilmektedir. Yansıtmayı engelleyen kaplamalar [41], LCD'lere alternatif olarak kullanılan organik LED (OLED) esnek ekranları içerisindeki aktif tabakalar [42, 43], radyo dalgalarını absorplayıcı yüzeyler [6] farklı kullanım alanlarına verilebilecek örneklerden bazılarıdır.

4.3.1.1. İnce Polimer Filmlerin Hazırlanması

İnce polimer filmlerin hazırlanışı çözelti fazından ve gaz fazından olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir.

4.3.1.1.1. Çözelti Fazından Biriktirme

a) Çözeltiden Döküm ile: Polimer çözeltisinin bir yüzeye dökülüp, sıcaklık ile veya vakum altında kurutularak film elde edilmesi yöntemidir. Kolay bir yöntem olmasına rağmen film kalınlığının ve homojenliğinin kontrol edilmesi gibi zorluklara sahiptir.

b) Döner Kaplama (Spin Coating): Yüksek hızla dönebilen bir yüzey üzerine damlatılan polimer çözeltisi santrifüj kuvvetiyle yayılır ve buharlaşma sonrası yüzeyde kalan polimer homojen kalınlıkta ince bir film oluşturur. Döndürme hızının ve süresinin değiştirilebilmesi film kalınlıklarının kontrol edilmesine olanak sağlar.

c) Langmuir-Blodgett Filmleri: Uçucu bir sıvı içerisindeki amfifilik makromoleküllerin sıvı-gaz ara yüzeyinden hidrofilik katı yüzeye transfer edilmesi yöntemidir. Yüzey üzerinde eş kalınlıkta, çok tabakalı filmler elde edilebilir [19].

d) Isısal Püskürtme İşlemi: Alev veya plazma gibi bir ısı kaynağı ile eriyik hale getirilen katı polimerin ısıtılmış yüzeye püskürtülmesiyle yüzeyin kaplanmasıdır. Püskürtme sayısı ile film kalınlığı kontrol edilmektedir.

4.3.1.1.2. Gaz Fazından Biriktirme

a) Buharlaştırma (Evaporation): Tartışmasız en kolay biriktirme yöntemlerinden biri olan bu teknik, vakum tekniğinin geliştirilmesi ile yaygın hale gelmiştir. Vakum sistemi içerisinde buharlaştırılan monomer katı bir yüzey üzerinde biriktirilerek bu yüzeyde yoğunlaştırılıp, polimerleştirilerek film oluşturulması sağlanır

b) Serpme (Sputtering): Hedef polimerden yüksek enerjili iyonların bombardımanı ile koparılan düşük moleküllü zincirlerin veya monomerlerin başka bir yüzeyde biriktirilmesi yöntemidir.

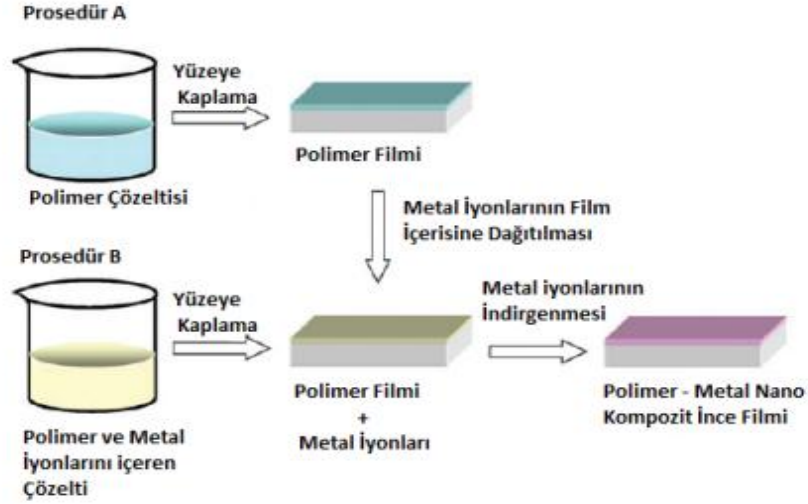
c) Plazma Polimerizasyonu: Yüksek vakum altında, iyonlaşmış haldeki organik gaz monomerlerin plazma içerisindeki hızlandırılmış elektronlar ile çarpışmasıyla seçilmiş olan substratın üzerinde polimerleştirilerek çapraz bağlı tabakaların oluşturulmasıdır.

d) Pulsu Lazer Depolama (Pulsed laser deposition (PLD)): Yüksek güçlü lazer pulsları ile ısıtılan hedef polimer yüzeyinden düşük molekül ağırlıklı grupların veya makro radikallerin buharlaştırılarak başka bir yüzeyde yoğunlaştırılması ile film elde edilmesine dayanan bir yöntemdir.

Bu çalışmada polimer ince filmler, çözelti fazından biriktirme yöntemi olan 'çözeltiden dökme' metodu ile hazırlanmıştır.

4.3.1.2. Polimer Film İçerisine Gömülü Metal Nanoparçacıkların Hazırlanması

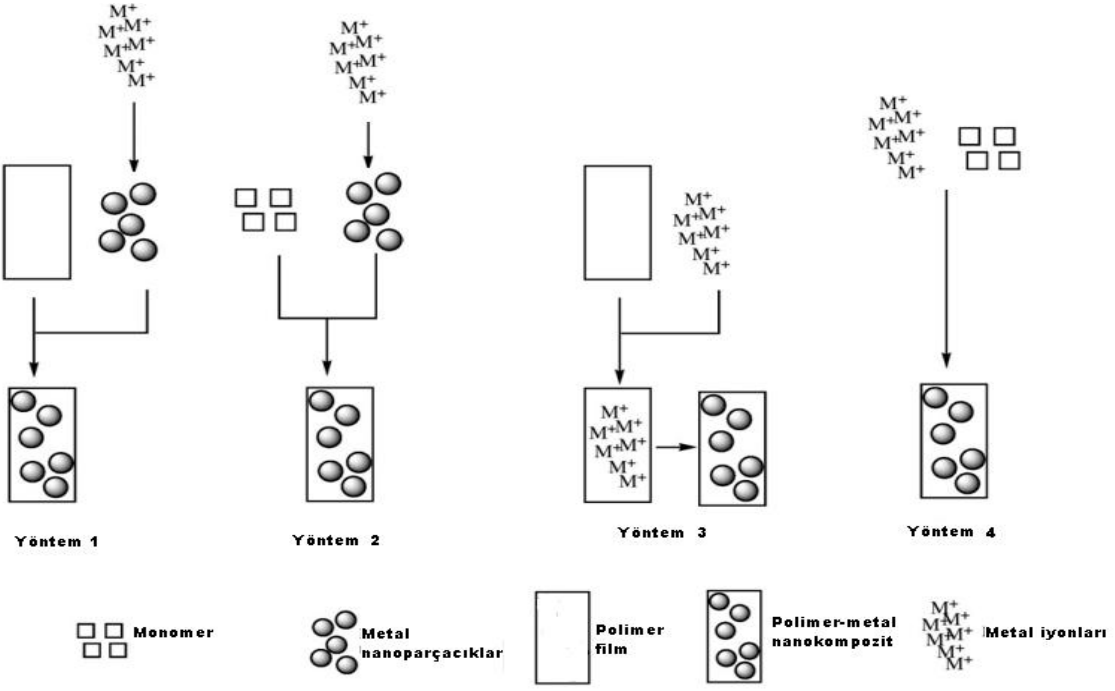
Polimer film içerisinde gömülü metal nanoparçacıkların hazırlanması, in-situ ve ex-situ yaklaşımları ile yapılmaktadır. Şekil 4.3'de in-situ ve ex-situ yaklaşımları ile hazırlanan dört farklı yöntem şematize edilmiştir. 1. ve 2. yöntemler ex-situ yaklaşımına, 3. ve 4. yöntemler in-situ yaklaşımına dayanmaktadır.



Şekil 4.3. Polimer-metal nanokompozit filmlerin hazırlanması [44]

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

In-situ (yerinde) yöntemi ile polimer-metal nanokompozit filmlerin hazırlanması, kullanılan yöntemler arasında en basit olanıdır. Ayrıca bu yöntem film içerisinde homojen dağılımlı nanoparçacıkların doğrudan eldesine izin verdiği için araştırmacılar tarafından sıklıkla tercih edilen bir yoldur. Bu çalışmada da Şekil 4.3'de gösterilen yöntemlerden 3.'sü izlenerek metal iyonları polimer matriks içerisinde dağıtılmıştır. Bu yöntemde metal iyonları polimer içerisinde iki farklı yol izlenerek dağıtılabılır (Şekil 4.4). Yollardan ilki olan prosedür A' da polimer filmi hazırlandıktan sonra metal iyonları polimer film içerisinde dağıtılır. İkinci yol olan prosedür B' de ise içerisine metal iyonları dağıtılmış olan polimer çözeltisinden film elde edilmektedir. Metal iyonları polimer film içerisinde dağıtıldıktan sonra indirgenerek metalik hale getirilirler.



Şekil 4.4. Polimer- metal nanokompozit filmlerin hazırlanma yöntemleri [6]

Prosedür A'da metal iyonlarının sonradan polimer ile etkileşimi ise üç farklı yöntemle yapılabilmektedir.

a) Çözelti Fazından: Polimer filmi metal iyonlarını içeren çözeltiliye daldırılarak metal iyonları polimer film tarafından absorplanır. Metal iyonlarının film içerisine homojen olarak dağılabilmesi, polimer film kalınlığının çok fazla olmaması ve filmin her yerinde homojen kalınlıkta olması sağlanarak kontrol edilebilmektedir.

b) Gaz Fazından: Metal iyonları içeren çözelti gaz fazına geçirildikten sonra polimer film buhar fazındaki metal iyonlarına maruz bırakılarak polimere emdirilir.

c) Süper Kritik Karbondioksit Varlığında: 31.06°C'de 1070 psi (7.38 Mpa) da süper kritik hale getirilen CO_2 içerisinde çözülen metal iyonları polimer film içerisine nüfuz ettirilir. Yöntemin kolaylığı, toksik ve zararlı çözücüler kullanılmadığı için daha sonra onların uzaklaştırılması gibi bir işleme ihtiyaç duyulmamasıdır.

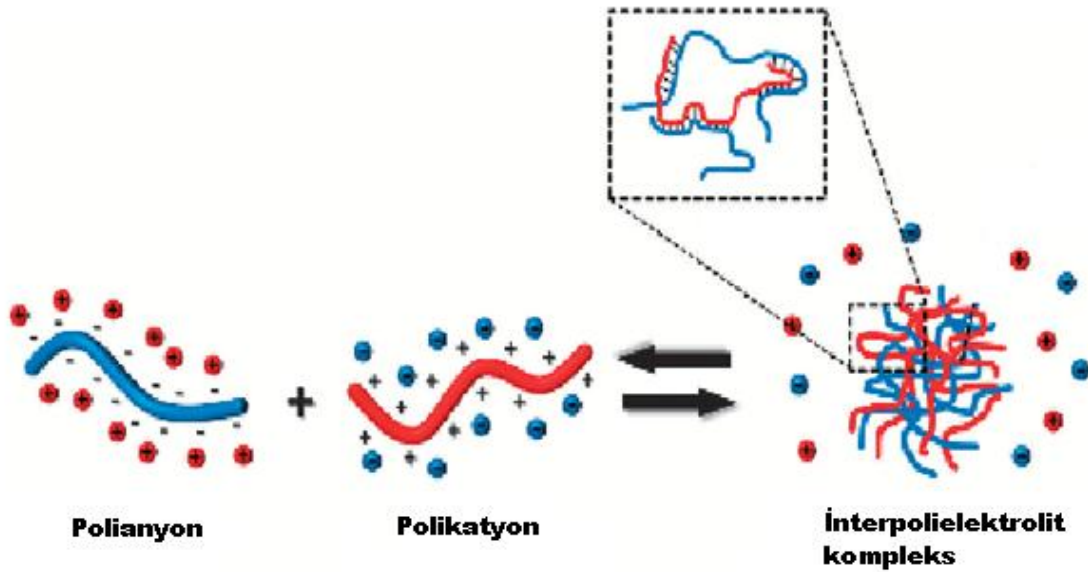
Bu çalışmada Prosedür A yolu seçilmiş ve polimer filmi metal iyonları ile çözelti fazından etkileştirilmiştir.

4.3.2. Polimer-Metal Kompleksler

Polimerler zincir yapıları ve üzerlerinde bulundurdukları fonksiyonel gruplar sayesinde nanokümeleri kararlı kılabilirlerdir. Bu etkileşimde fonksiyonel grupların doğası önemli rol oynamaktadır. Fonksiyonel gruplar hem metallere duyduğu ilgi ile oluşan metal kümelerin polimer yüzeyine tutunmasını sağlar hem de sterik engeller ve elektrostatik itme kuvvetleri sayesinde yüzeye tutan kümelerin diğer kümelerle bir araya gelerek yığılmasına engel olur [27]. Özellikle iyonik gruplara sahip polielektrolitler uygun kararlı kılan ajanlardır. Poli(vinil alkol) (PVA) [45], Poli(akrilik asit) (PAA), Poli(etilen imin) (PEI) [46], Poli(vinil imidazol) (PVIM) [47] bu amaçla kullanılan polimerlerden bazılarıdır.

Polimer zincirlerinin metal kümeleri ile etkileşimi tipik bir ligand-metal iyonu koordinasyonudur. Ligand-metal iyonu koordinasyonu ise Lewis sert-yumuşak asit-baz teorisine dayanmaktadır. Bu teoriye göre metaller veya metal iyonları asit gibi davranırlarken, polimer zincirindeki fonksiyonel gruplar baz gibi davranmaktadır. Pearson'ın yumuşak-sert asit-baz teorisine göre; yumuşak asitler yumuşak bazlarla koordine olurken, sert asitler sert bazlarla koordine olmaktadır [48].

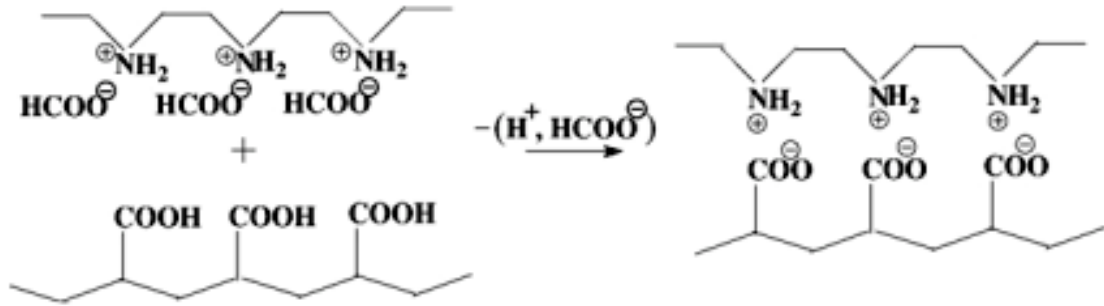
Metal nanoparçacıkları daha etkili bir şekilde kararlı kılabilirler amacıyla, zıt yüklü polielektrolit kompleksleri bir araya getirilerek oluşturulan interpolielektrolit kompleksler (Şekil 4.5) kullanılmaktadır.



Şekil 4.5. İnterpolielektrolit komplekslerin hazırlanışı [49]

İyonik gruplara sahip polielektrolitler, polar bir ortamda elektrolitik olarak ayrışabilirler. Polielektrolitler genellikle su içerisinde çözünebilirler ve zıt yüklü iki polielektrolit su içerisinde stokiometrik oranda karıştırıldığında iyonik etkileşimlerle bir araya gelerek çok hızlı bir şekilde suda çözünmeyen kararlı kompleksler oluştururlar. Oluşan bu kararlı yapılara 'interpolielektrolit kompleksler' denmektedir.

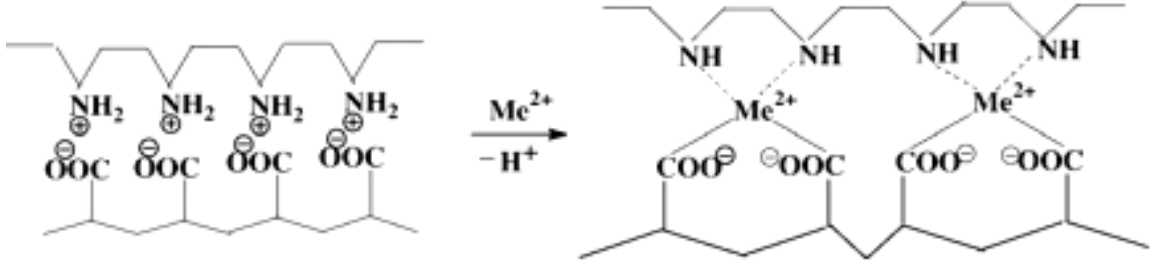
İki zıt yüklü polielektrolit, kontrollü bir şekilde bir araya gelerek homojen interpolielektrolit kompleksler oluşturabilmesini sağlamak ve topaklanmaların oluşmasını engellemek için genellikle koruyucu ajanların (zayıf asit, zayıf bazlar) varlığında hazırlanır. A. B. Zevin ve arkadaşları tarafından homojen PAA-PEI interpolielektrolit kompleks filmleri formik asit koruyucu ajanı varlığında hazırlanmıştır (Şekil 4.6). PAA ve PEI çözeltilerinin toplam hacminin %50'si kadar formik asit eklendikten sonra çözelti içerisindeki suyun buharlaşması için oda sıcaklığında bekletilmiştir. Hazırlanan kompleks filmler içerisindeki formik asit deiyonize su ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır [33].



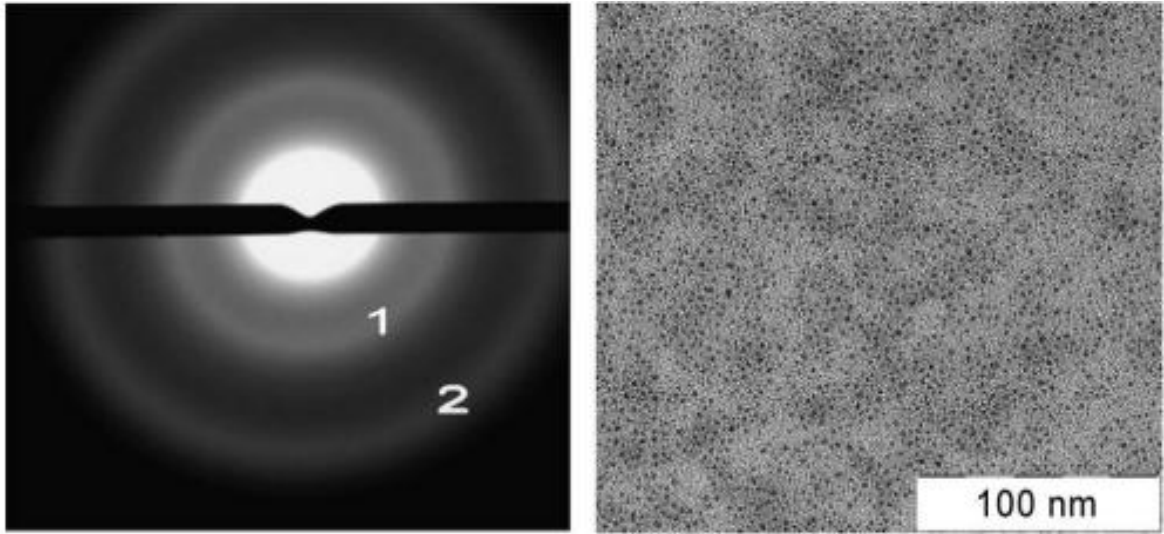
Şekil 4.6. PAA-PEI interpolielektrolit kompleksinin oluşumu [33]

İnterpolielektrolit kompleksler metal tuzlarının sulu çözeltisine daldırıldığında, metal iyonları kompleks tarafından absorplanır ve bunun sonucunda üçlü interpolielektrolit kompleksleri elde edilir. İnterpolielektrolit kompleksler polielektrolitlere kıyasla metal iyonları için çok daha etkili ligantlardır ve bu nedenle oluşan üçlü interpolielektrolit kompleksler oldukça kararlı yapılardır. Üçlü interpolielektrolit kompleksler metal nanokümlerin boyut, şekil ve dağılım kontrolünün sağlanmasında oldukça etkilidirler.

A. B. Zevin ve arkadaşları tarafından yapılan yukarıda bahsedilen çalışmada PAA-PEI interpolielektrolit kompleksleri içersine dağıtılmış olan bakır iyonlarının (Şekil 4.7) iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesi incelenmiştir. Işınlanma sonucunda kompleks film içerisinde bakır nanokümelerin elde edildiği TEM ve bu görüntülere ait mikrodifraktogramlar ile gösterilmiştir (Şekil 4.8).



Şekil 4.7. PAA-PEI-Me²⁺ üçlü interpolielektrolit komplekslerin oluşumu [33]



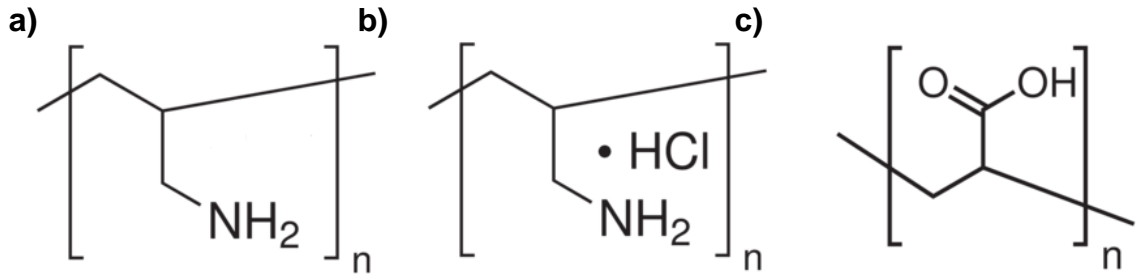
Şekil 4.8. 320 kGy ışınlanan PAA-PEI-Cu²⁺ kompleksine ait TEM görüntüleri [33]

5. DENEYSEL TEKNİKLER

5.1. Kimyasallar

Poli (allil amin) (PAIAm) (Şekil 5.1.a) elde etmek için kullanılan poli (allil amin hidroklorür) (PAIAm.HCl) (Şekil 5.1.b) ($M_w=15.000$) Aldrich firmasından, kütlece %25'lik poli (akrilik asit) (PAA) (Şekil 5.1.c) ($M_w=230.000$) çözeltisi BDH firmasından ve komplekslerde Cu^{2+} iyonu için kullanılan bakır (II) sülfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (%99.995) Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Işınlamalarda OH radikali süpürücü olarak kullanılan etil alkol (%99.8) ve pH ayarlanmasında kullanılan formik asit (%98-100) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bütün çözeltiler deiyonize su (max. İletkenlik $0.05 \mu S$) ile hazırlanmıştır.



Şekil 5.1. a) Poli (allil amin), b) Poli (allil amin hidroklorür), c) Poli (akrilik asit) zincir yapıları

5.2. Poli (allil amin hidroklorür)'ün Deasidifikasyonu

10 ml etil alkol içerisine 2 g PAIAm.HCl eklenerek hazırlanan süspansiyon içerisine, 10 ml etil alkol içerisinde 1.2 g KOH çözülerek hazırlanan alkali çözeltisi eklenmiş ve 5 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karıştırılan çözelti 1 gece boyunca buzdolabında bekletilerek oluşan KCl tuzunun dibe çökmesi sağlanmıştır. Etil alkol çözeltisi içerisinde çözülmüş halde bulunan PAIAm, dibe çöken KCl tuzundan ayrıldıktan sonra dietileter ile çöktürülerek elde edilmiş ve 2 gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur.

5.3. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerinin Hazırlanması

5.3.1. PAIAm-Cu²⁺ İkili Kompleksinin Hazırlanması

PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleks çözeltileri, [polimer]/[metal iyonu] oranı 2/1 olacak şekilde, 0,3 M PAIAm sulu çözeltisi içerisine birkaç damla derişik formik asit eklenerek pH'ı 9.80'den 4.3'e düşürüldükten sonra 0,15 M CuSO₄.5H₂O sulu çözeltisinin karıştırılmasıyla pH 4.4 olan koyu mavi renkte çözelti elde edilmiştir. pH, Cu(OH)₂ oluşumunu engellemek için düşürülmüştür.

Polimer çözeltilerinin molaritesi tekrarlayan birimlerin derişimi baz alınarak hesaplanmıştır.

5.3.2. PAIAm-PAA-Cu²⁺ Üçlü İnterpolielektrolit Komplekslerinin Hazırlanması

PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltileri iki farklı [polimer]/[polimer]/[metal iyonu] oranı kullanılarak hazırlanmıştır. PAIAm/PAA/Cu²⁺ oranı 2/2/1 olan kompleksi hazırlamak için öncelikle eşit hacimdeki 0,3M PAIAm ve 0,3M PAA sulu çözeltileri karıştırılarak interpolielektrolit kompleks çözeltisi hazırlanmıştır. İnterpolielektrolit kompleks çözeltisi hazırlanırken polimer zincirlerinin kontrolsüz olarak bir araya gelerek çökmesini engellemek için formik asit (koruyucu ajan) kullanılarak kompleks çözeltinin pH'ı 3.2'e düşürülmüştür. Daha sonra hazırlanan kompleks çözelti içerisine 0,15 M CuSO₄.5H₂O sulu çözeltisi eklenerek, pH'ı 3.55 olan mavi renkte ve süspansiyon halinde üçlü kompleks çözeltisi elde edilmiştir. PAIAm/PAA/Cu²⁺ oranı 2/2/0.5 olan kompleks çözeltiyi hazırlamak için de hazırlanan interpolielektrolit kompleks çözeltisinin içerisine 0,075 M CuSO₄.5H₂O sulu çözeltisi eklenerek, pH'ı 3.32 olan mavi renkte ve süspansiyon halinde üçlü kompleks çözeltisi elde edilmiştir.

PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmlerini hazırlamak için ise öncelikle, 7,5 ml 0,3 M PAIAm sulu çözeltisi ile 7,5 ml 0,3M PAA sulu çözeltisi, 15 ml formik asit ile birlikte polistiren petri kabına dökülüp, 3 gün boyunca açık havada çözeltideki suyun buharlaşması sağlanarak kurutulmuş ve PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleks filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan PAIAm-PAA kompleks filmleri içerisindeki formik asitin uzaklaştırılması için filmler deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra 0.2µm kalınlığındaki PAIAm-PAA kompleks filmleri 1,0 M'lık

CuSO₄.5H₂O çözeltisi içerisine daldırılarak 2 hafta boyunca bu çözelti içerisinde bekletilmiş ve kompleks filminin Cu²⁺ iyonlarını absorplaması sağlanarak PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmi elde edilmiştir.

5.4. İkili ve Üçlü Komplekslerin Işınlanması

PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksi ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksleri içerisindeki Cu²⁺ iyonlarından, farklı doz hızlarına sahip gama ışınları ve X ışınları ile ışınlanarak, suyun hidrolizi sonucunda oluşan indirgeyici özellikteki radyoliz ürünler ile indirgenerek metalik Cu⁰ nanokümler elde edilmiştir. Kompleks çözeltileri içerisine toplam hacimlerinin 10%'u kadar etanol eklenerek, kompleks filmleri de hacminin 10%'u etanol olan su çözeltisi içerisine konarak ışınlanmıştır.

Örneklerin gama ışınları ile ışınlanmaları GAMMA-PAK Sterilizasyon San. Ve Tic. A.Ş.'de 101 Bq (3.000.000 Ci) kapasiteli Co-60 gama kaynağı 1.44 kGy/saat doz hızında, X ışınları ışınlanmaları ise Moskova Devlet Üniversitesindeki 5-BkhV-6W (38 kV) X-ray tüpü ile 1.17 kGy/dakika doz hızında gerçekleştirilmiştir.

5.5. Karakterizasyon

5.5.1. İkili ve Üçlü Komplekslerin Oluşumunun İncelenmesi

5.5.1.1. UV-Görünür spektroskopisi

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

PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksi, PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksi ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit komplekslerinin oluşumu Varian Cary 100 model UV-Görünür spektrofotometresi ile incelenmiştir.

5.5.1.2. Dinamik Işık Saçılımı

Dinamik ışık saçılımı methodu (DLS) seyreltik çözelti içerisindeki küçük parçacıklardan, boyutlarına bağlı olarak saçılan ışığın şiddetinin ve değişiminin ölçülmesi temeline dayanmaktadır.

PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksi, PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksi ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks çözeltileri içerisindeki kompleks yumaklarının boyutları dinamik ışık saçılım spektrometresi ile incelenmiştir.

Komplekslerin boyut dağılımları NanoZS model ZetaSizer (Malvern) ile 25⁰C oda sıcaklığında 4 mW He-Ne lazeri (633 nm dalga boyunda) kullanılarak Bilkent Üniversitesi Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde (UNAM) incelenmiştir.

5.5.2. Polimer Matrisler İçerisinde Kararlı Kılınan Metal Nanokümelerinin İncelenmesi

5.5.2.1. UV-Görünür Spektroskopisi

UV-Görünür spektroskopisi, bakır nanokümelerin kalitatif olarak oluşumunun incelenmesinde sıklıkla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bakır nanokümelerin yığın halindekiyle farklı olarak ayırık elektronik enerji seviyelerine sahip olması, yığın hallerinde görülmeyen, karakteristik optik özellikler göstermesine neden olmaktadır. Bu durum UV-görünür spektroskopisi ile metalik bakır nanokümelerin oluşumunun incelenmesini mümkün kılmaktadır.

Bu nedenle PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksi ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksleri içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının iyonlaştırıcı radyasyon ile indirgenmesiyle oluşturulan metalik Cu⁰ nano kümelerinin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ile 200-900 nm dalga boyları arasında incelenmiştir.

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

5.5.2.2. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) ve Yüksek Çözünürlüklü TEM (HRTEM) Tekniği

İyonlaştırıcı radyasyon ile sulu ortamda oluşturulan metalik nanokümlerin boyutlarını ve şekillerini incelemek için sıklıkla tercih edilen mikroskopik yöntemlerin başında TEM gelmektedir. Bakır nanokümlerin analiz sırasında kümlenerek yığılmasını engellemek için seyreltik kompleks çözeltileri ile çalışılması gerekmektedir.

PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksleri ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleksleri içerisindeki Cu²⁺ iyonlarından iyonlaştırıcı radyasyon kullanılarak oluşturulan Cu⁰ nanokümlerin boyutları ve şekilleri TEM ile bakır kristallerinin yapıları ise HRTEM tekniği ile incelenmiştir.

İşinlanan PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleks çözeltileri ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltilerin TEM örnekleri, bakır gridler üzerine damlatılıp argon gazı ile kurutularak hazırlanmıştır. PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks film örnekleri ise ultramikrotom ile kesilerek nano boyutta toz haline getirilip suyun üzerinde toplandıktan sonra su üzerinde yüzen tozların grid üzerine emdirilmesiyle hazırlanmıştır.

Gama ışınları kullanılarak elde edilen bakır nanokümler; Tecnai G2 F30 model Geçirimli Elektron Mikroskobu (300 kV) ile UNAM'da, X ışınları ile elde edilenler ise; Leo-912 AB OMEGA taramalı elektron mikroskobu (150 kV) ile Moskova Devlet Üniversitesi'nde incelenmiştir. Filmler Leica EMUC6 model mikrotom ile UNAM'da kesilmiştir.

5.5.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

AFM; örneklerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi için kullanılan bir mikroskop türüdür. Cu²⁺ iyonlarının indirgenmesiyle oluşan bakır nanokümlerin interpolielektrolit kompleks filmleri yüzeyinde meydana getirdiği morfolojik değişiklikler AFM ile incelenebilmektedir.

PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmlerinin işinlanma öncesindeki ve sonrasındaki yüzey morfolojileri arasındaki farklar AFM ile görüntülenerek incelenmiştir.

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

5.5.2.4. X-ışını Kırınımı (XRD)

X ışınlarının dalga boyu 1 Å civarındadır ve bu boyut bir kristal içindeki atomlar arası mesafe mertebesinde. Atomlar arasına girebilen X ışınları, kristal atomları ile yapmış olduğu elastik çarpışmalar sonucu kırınıma uğramaktadır ve her kristal yapısının karakteristik kırılma açısı değerleri oluşturması, malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlamaktadır. Bu nedenle XRD yöntemi kristallerin atom dizilişlerinin incelenmesinde sıklıkla ihtiyaç duyulan yöntemlerin başında gelmektedir.

PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmlerinin içerisinde iyonlaştırıcı radyasyon ile oluşan metalik Cu⁰ nanokümelerin varlığı ve kristal yapıları bu yöntemle incelenmiştir.

Gama ışınları ile yapılan çalışmalara ait analizler; Pananalytical, X'pert Pro MPD model XRD cihazı ile dalga boyu 1,54 Å ve tarama alanı 24 mm olan Cu Kα1 ışını kullanılarak UNAM'da yapılmıştır. X ışınları ile yapılan çalışmalara ait analizler ise Moskova Devlet Üniversitesi'ndeki analiz laboratuvarlarında yapılmıştır.

5.5.2.5. X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X ışınları fotoelektron spektroskopisi ortamdaki türlerin kimyasal halleri hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla kullanılmaktadır.

PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmi içerisinde gama ışınları ile oluşan metalik Cu⁰ nanokümelerin varlığı, film içerisinde indirgenmeyen Cu²⁺ iyonlarının kalıp kalmadığı XPS spektroskopisi ile incelenmiştir.

XPS analizleri K-Alpha-Monochromated high-performance XPS spektrometresi ile UNAM'da yapılmıştır.

5.5.2.6. Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi (ESR)

ESR spektroskopisi, bir örnekteki paramanyetik türleri izlemek ve bu yapıların kimyasal çevresi hakkında doğrudan bilgi sahibi olmak için kullanılmaktadır. İndirgenme ile oluşturulan metal nanokümelerin varlığı bu nanokümelerin manyetik alana maruz bırakıldıklarında gösterdikleri davranış ile saptanabilmektedir ve indirgenme verimi hesaplanabilmektedir.

PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit kompleks filmlerindeki paramanyetik özellik gösteren Cu²⁺ iyonlarının indirgenme sonrasında diyamanyetik özellik gösteren metalik Cu⁰ türlere dönüşmesi ESR spektroskopisi ile incelenmiştir.

Gama ışınları ile yapılan çalışmalara ait ESR analizleri; Bruker EMX 131 X-band spektrometresi ile Hacettepe Üniversitesi Fizik Bölümünde, oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneyin şartları şu şekildedir: Merkez alan (Central field): 3400 G, Süpürme genişliği (Sweep width): 3000G, Mikrodalga frekansı (Microwave frequency): 9.86 GHz, Mikrodalga gücü (Microwave power): 1 mW, Modülasyon frekansı (Modulation frequency): 100 kHz, Modülasyon şiddeti (Modulation amplitude): 1 G, Süpürme zamanı (Sweep time): 83.89 s, Zaman sabiti (Time constant): 327.68 ms, Dönüşüm zamanı (Conversion time): 81.92 ms

X ışınları ile yapılan çalışmalara ait analizler ise, (SPIN, St. Petersburg, Russia) 100 kHz yüksek frekans modülasyonunda X-band ESR spektroskopu ile yapılmıştır. Cihazın şartları şu şekildedir: Merkez alan: 2750 G, Süpürme genişliği: 1700 G, Mikrodalga frekansı: 9.25 GHz, Mikrodalga gücü: 0,5 mW, Modülasyon: 4,00 G, Süpürme zamanı: 118 s, Zaman sabiti: 1000 ms

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Komplekslerin Oluşumu

İyonik gruplar içeren polimerler veya zıt yüklü polielektrolitlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan interpolielektrolit kompleksler metal iyonları ile kompleks oluşturabilmektedir. Kompleks içerisindeki metal iyonları farklı yöntemlerle indirgenerek metal nanokümler elde edilebilmekte ve bu sayede kompleks içerisinde oluşturulan metal nanokümler kararlı kılınabilmektedir. Polimerlerin zincir yapısı ve fonksiyonel gruplarının özellikleri, metal nanokümlerin boyutunu ve dağılımını kontrol eden önemli faktörlerdir [49]. Literatürde Cu^{2+} iyonlarının farklı polimerler (PVA, PAA, PEI, PVIM) veya interpolielektrolit kompleksler ile yapmış olduğu kompleksleşmeye ait çalışmalar bulunmaktadır. Zezin ve arkadaşları bakır iyonlarını kararlı kılmak için PAA-PEI interpolielektrolit kompleksleri [33], Xu ve arkadaşları PAA'yi [50], S.S.Joshi ve arkadaşları ise PVP'yi [32] kullanmıştır. Grubumuzda yapılan bir tez çalışmasında da Cu^{2+} iyonlarının PVIM-PAA interpolielektrolit kompleksi ile oluşturduğu kompleksleşme incelenmiştir [51]. Bu tez çalışmasında ise, kararlı kılan ajan olarak ilk kez bir çalışmada kullanılan, primer amin gruplarına sahip PAIAM polielektroliti ve bu polielektrolit ile, diğer çalışmalarda da sıklıkla kullanılan, karboksilik asit gruplarına sahip PAA polielektrolitinin biraraya getirilmesiyle hazırlanan PAIAM-PAA interpolielektrolit kompleksleri Cu^{2+} iyonlarını kararlı kılmak için kullanılmıştır. PAIAM ve PAA polielektrolitlerinin sahip oldukları fonksiyonel gruplar Cu^{2+} iyonları ile kuvvetli etkileşim kurabilmelerini sağlamaktadır ve bu şekilde polimer ile metal iyonu arasında kurulan tipik bir ligand-metal iyonu koordinasyonu ile kompleksleşme gerçekleşmektedir.

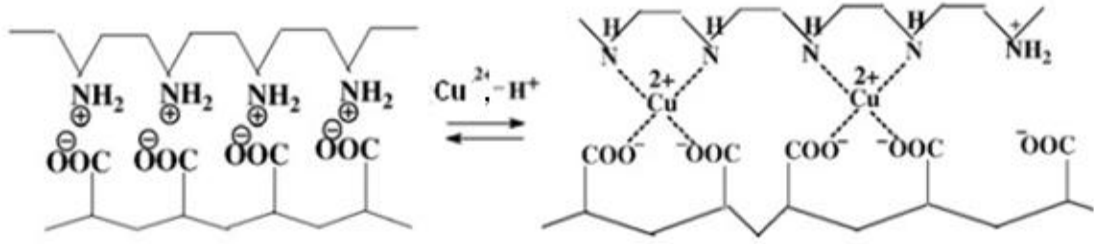
Tez çalışmasına ilk olarak farklı oranlarda (2/2, 2/1, 5/1 ve 10/1) ikili kompleksler hazırlanarak başlanmıştır ve içlerinden PAIAM/ Cu^{2+} molar oranı 2/1 olan sistem tercih edilmiştir. Nedeni ise, 2/1 oranında hazırlanan kompleks ile homojen bir kompleks çözelti elde edilmesi ve kompleksler arasından amin gruplarının maksimum oranda Cu^{2+} iyonu tuttuğu kompleksin 2/1 oranında olmasıdır. 1 Cu^{2+} iyonunun 4 amin grubu ile koordinasyon yaptığı PAIAM- Cu^{2+} kompleks oluşumu şematik olarak Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. PAIAm-Cu²⁺ kompleksinin oluşumu

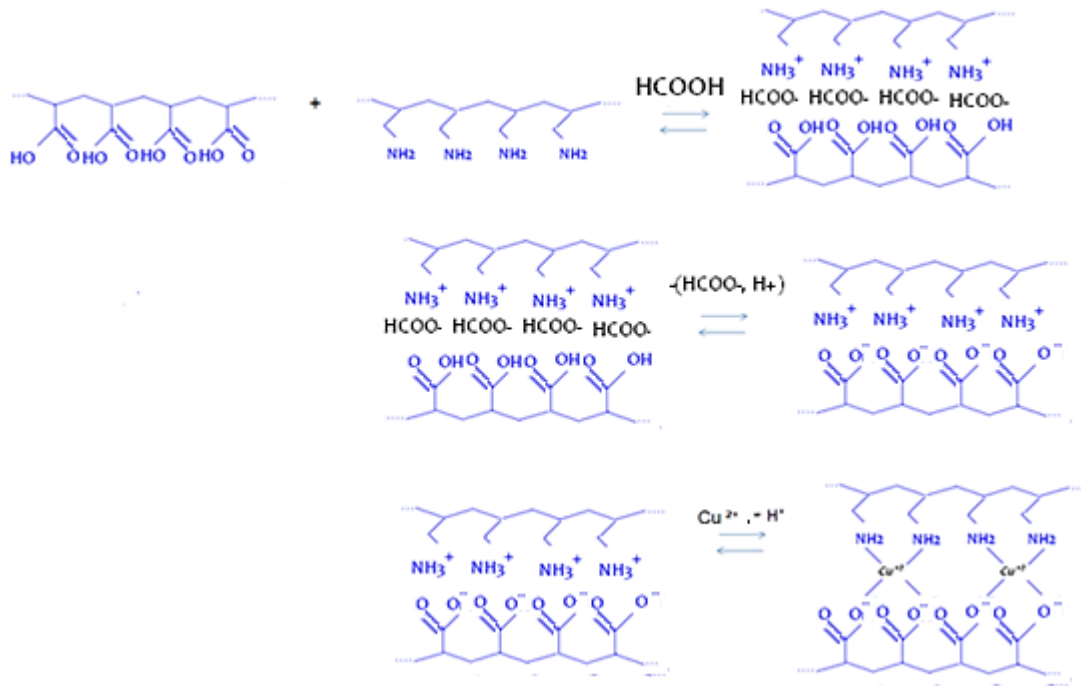
PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksleri ile yapılan çalışmalarda ise PAIAm/PAA/Cu²⁺ molar oranı 2/2/1 olan, yani 1 Cu²⁺ iyonuna 2 amin grubu ve 2 karboksilik asit grubu ile koordinasyon yaptığı sistemlerle çalışılmıştır. Bu oran farklı [polimer]/[polimer]/[metal] oranlarında (2/2/2, 2/2/1, 2/2/0,5) hazırlanan üçlü kompleks çözeltiler arasından, amin ve karboksilik asit gruplarının maksimum oranda Cu²⁺ iyonu tutması ve kompleksin homojen süspansiyon çözeltisi oluşturması nedeniyle tercih edilmiştir.

Zein ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PEI-PAA interpolielektrolit komplekslerinin Cu²⁺ iyonları ile yaptığı komplekslerde [polimer]/[polimer]/[metal] oranının 2/2/1 (Şekil 6.2.) olan sistemlerle çalışılmıştır [4]. Bu tez çalışmasında kullanılan PAIAm ile diğer çalışmada kullanılan PEI arasındaki fark, PAIAm'in amin gruplarının ana zincir üzerinde değil yan zincir üzerinde olması ve primer amin gruplarına sahip olmasıdır. Bu nedenle, PAIAm-PAA interpolielektrolit komplekslerinin Cu²⁺ iyonları ile daha etkili bir kompleks oluşturabileceği ve bu sayede bakır nanokümlerin boyut kontrolünün sağlanabileceği düşünülmüştür. Fakat bu farklılığın PAIAm-PAA interpolielektrolitinin Cu²⁺ iyonu ile oluşturduğu kompleks oranını değiştirmeyeceği düşünülmüştür. Bölüm 6.4.2.1'de de anlatılacağı üzere, bu oran ile elde edilen interpolielektrolit komplekslerin TEM sonuçlarından da çözelti içerisinde oluşan bakır nanokümlerin dağılımlarının ve boyut kontrolünün sağlandığı gözlenmiştir.



Şekil 6.2. PEI-PAA-Cu²⁺ kompleksinin oluşumu [4]

PAIAm-PAA-Cu²⁺ arasındaki kompleks oluşum mekanizması ise Şekil 6.3'de gösterilmiştir.

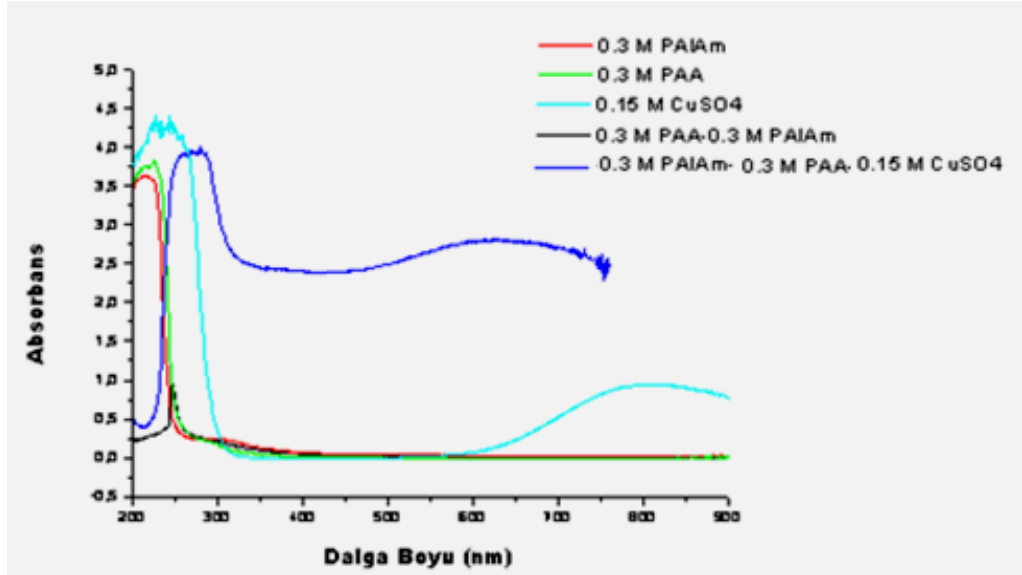


Şekil 6.3. PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleksinin oluşumu

PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksinin ve bu kompleksin içerisine Cu²⁺ iyonu eklenmesiyle elde edilen PAIAm/PAA/Cu²⁺, 2/2/1 üçlü kompleksin oluşumu UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 6.4.).

UV-gör spektrumunda (Şekil 6.4.) renksiz 0,3M PAIAm, 0,3M PAA sulu çözeltileri ve PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleks çözeltilerinde görünür bölgede absorpsiyon pikinin oluşmadığı ve mavi renkteki 0,15 M CuSO₄.5H₂O çözeltisinde 778 nm'de ve mavi renkteki üçlü PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleks çözeltisinde 644 nm'de absorpsiyon pikinin oluştuğu görülmektedir. Cu²⁺ iyonlarının 3d orbitalindeki

d-d geçişleri $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinin mavi renkte olmasına ve görünür bölgede (778 nm) absorpsiyon piki vermesine neden olmuştur. PAIAm-PAA- Cu^{2+} üçlü kompleks çözeltisinin mavi rengi de içerisindeki Cu^{2+} iyonlarının varlığından kaynaklanmaktadır, fakat üçlü kompleks çözeltisinin oluşumu ile görünür bölgedeki pikin 644 nm'ye yani kısa dalga boyuna (maviye) kaydığı görülmüştür. Bu durum PAIAm-PAA ikili kompleksi tarafından Cu^{2+} iyonunun absorplanması sonucunda 3d orbitalindeki d-d geçişlerinin zorlaşmasından kaynaklanmaktadır [52]. Kısa dalga boyuna kaymalar kompleksleşmenin güçlü olduğunu, uzun dalga boyuna kaymalar ise daha zayıf olduğunu göstergesidir. Elde edilen sonuçlar PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksinin Cu^{2+} ile güçlü bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 6.4. 0,3 M PAIAm-0,3 M PAA-0,15 M Cu^{2+} üçlü kompleks oluşumuna ait UV-Gör spektrumları

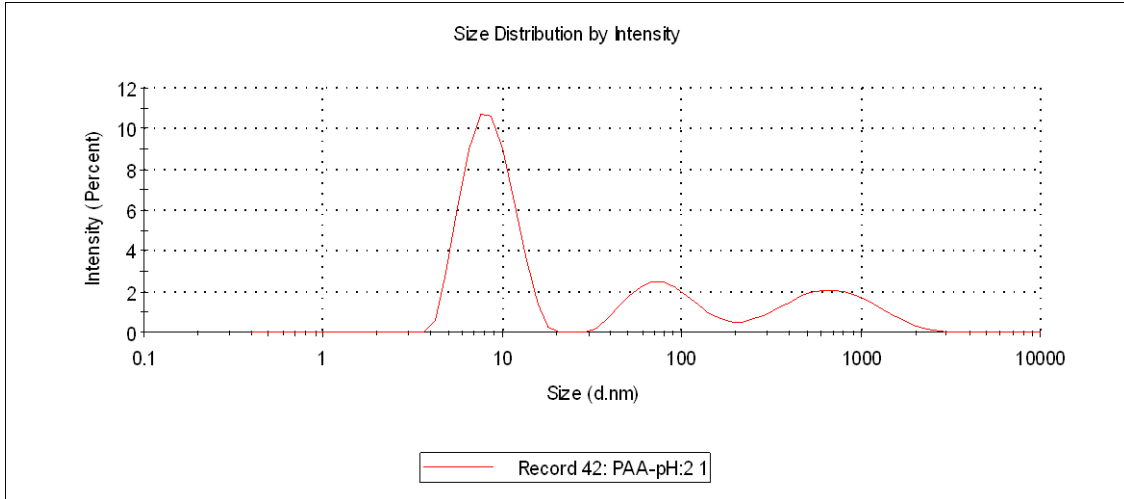
6.2. İkili ve Üçlü Polimer-Metal Kompleks Yumaklarının Boyutları

PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksleri, PAIAm- Cu^{2+} , PAA- Cu^{2+} ikili kompleksleri ve PAIAm-PAA- Cu^{2+} üçlü interpolielektrolit komplekslerinin boyut analizleri dinamik ışık saçılması ile yapılmıştır. İkili veya üçlü komplekslerin oluşumu PAIAm, PAA çözeltileri içerisindeki yumak boyutlarındaki değişimler ile incelenmiştir.

Çizelge 6.1 ve Şekil 6.5’de pH 2.0’deki 0,3M PAA çözeltisi içerisinde üç farklı boyutta yumakların bulunduğu görülmektedir. Çizelge 6.1’de boyutları 8.6 nm olan polimer yumakların oranının (% 60) daha fazla olduğu görülmektedir. Bu duruma, pH 2.0’de yumak içerisinde, PAA zincirinin üzerinde protonlanmış halde bulunan karboksilik asit ($pK_a:4,2$) grupları arasında oluşan hidrojen bağlarının etkisiyle yumağın daha sıkı halde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha büyük boyutlardaki yumaklar mevcut yumakların bazıları arasındaki hidrojen bağları etkileşimleri ile bir araya gelerek kümeleşmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.1. pH:2.0’deki 0,3M PAA çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 13,55	Peak 1: 8,638	60,1	2,634
PDI: 0,508	Peak 2: 752,2	21,5	433,3
Intercept: 0,940	Peak 3: 84,99	18,4	36,17
Result quality : Refer to quality report			



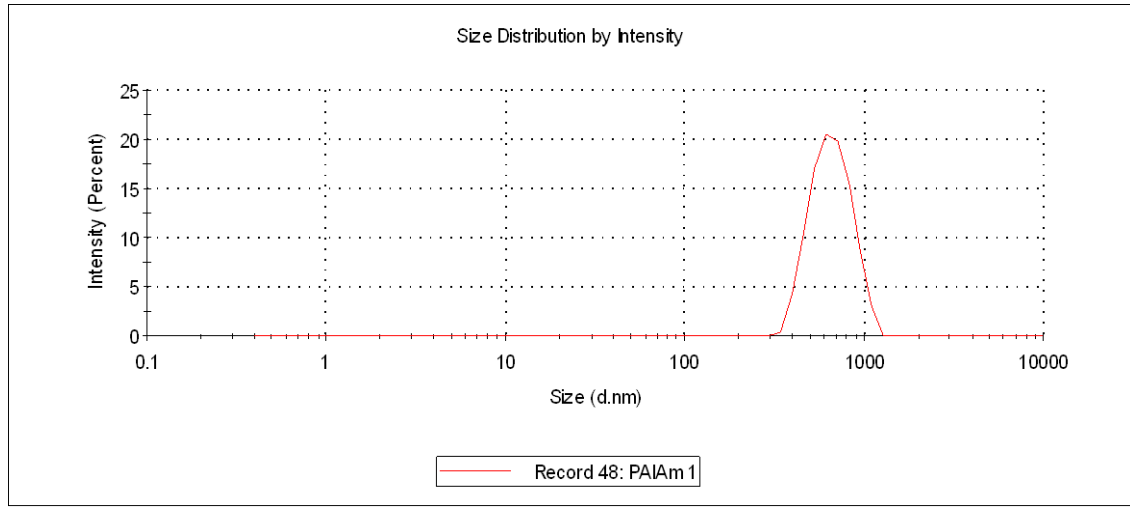
Şekil 6.5. pH:2’deki 0,3M PAA çözeltisinin DLS analizi

Çizelge 6.2. ve Şekil 6.6’da ise pH 4.32’deki 0,3M PAIAm çözeltisi içerisinde bulunan yumakların boyutlarının 670.5 nm olduğu ve tek boyut etrafında dağıldığı görülmektedir. pH 4.32’de PAIAm yan zincirleri üzerindeki amin grupları protonlanmış halde ve pozitif yüklü olarak bulunmaktadır. Yan zincirdeki

fonksiyonel gruplar üzerindeki bu pozitif yüklü grupların birbirini yumak içerisinde elektrostatik olarak itmesi nedeniyle yumak boyutlarının arttığı düşünülmektedir.

Çizelge 6.2. pH 4.32'deki 0,3M PAIAm çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 495,6	Peak 1: 670,5	100,0	171,3
Pdl: 0,334	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,937	Peak 3: 0,000	0,0	0,000



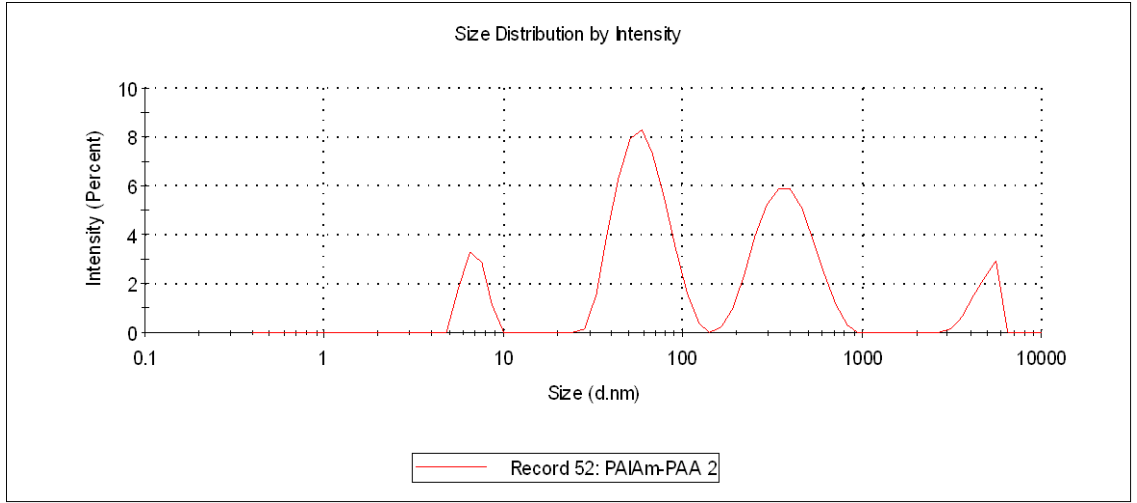
Şekil 6.6. pH 4.32'deki 0,3M PAIAm çözeltisinin DLS analizi

Çizelge 6.3. ve Şekil 6.7'de pH 3.2'deki PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleks çözeltisi içerisinde farklı boyutlarda kompleks yumaklarının oluştuğu ve 61.0 nm (% 47) ve 390.4 nm (% 37) boyutundaki yumakların daha fazla olduğu görülmektedir. Kompleks çözelti içerisinde farklı boyutlarda kompleks yumaklarının bulunmasının, PAA çözeltisinin içerisinde bulunan farklı boyutlardaki yumakların tek boyuttaki PAIAm yumakları ile bir araya gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. İnterpolielektrolit kompleks çözeltisi içerisinde, PAIAm yumak boyutlarından (670.5 nm) daha küçük kompleks yumaklarının oluşmasına, pH 3.2'de pozitif yüklü amin grupları ve karboksilik asit grupları arasındaki metal-ligand etkileşimleri ile polimer zincirlerinin birbirine daha yakın olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 6.3. pH:3.2'deki 0,3M PAIAm-0,3M PAA interpolielektrolit çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 74,92	Peak 1: 60,97	46,4	18,61
PDI: 0,784	Peak 2: 390,4	37,2	132,2
Intercept: 0,952	Peak 3: 6,931	9,0	0,9604

Şekil 6.7. pH:3.2'deki 0,3 M PAIAm-0,3 M PAA interpolielektrolit çözeltisinin DLS

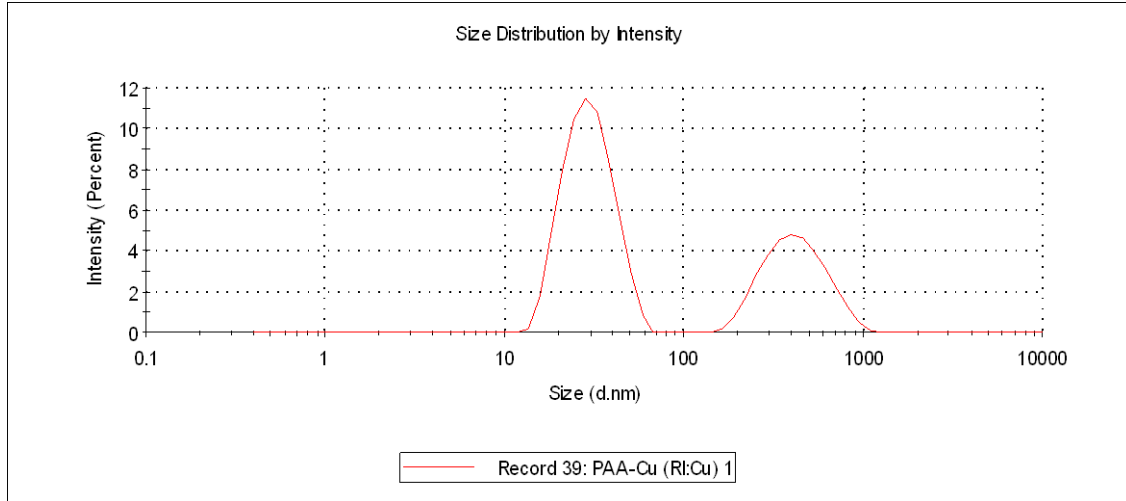


analizi

Çizelge 6.4. ve Şekil 6.8'de pH 2.7'deki PAA-Cu²⁺ ve çizelge 6.5. ve Şekil 6.9'da pH 4.4'deki PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleks çözeltileri içerisindeki kompleks yumaklarının boyutları görülmektedir. PAA-Cu²⁺ kompleks yumaklarının boyutlarının PAA içerisindeki polimer yumaklarının boyutlarından fazla olduğu görülmektedir. PAIAm-Cu²⁺ kompleks yumaklarının boyutlarının da PAIAm içerisindeki polimer yumaklarının boyutlarından fazla olduğu ve yine tek boyut etrafında dağıldığı görülmektedir. Kompleks oluşumu sonucunda boyutlarda meydana gelen bu değişiklikler aynı zamanda polimer yumaklarının Cu²⁺ iyonu ile kompleks oluşturduğu sonucunu da doğrulamaktadır. Aynı zamanda PAA-Cu²⁺ kompleksinin oluşması sonucunda PAA içerisindeki 752 nm boyutundaki (%20) polimer yumaklarının boyutlarında da azalma gözlenmiştir. Bu durumun da, kompleks oluşumu sonucunda, yumak boyutlarının artmasına neden olan mevcut yumaklar arasındaki H bağı etkileşimlerinin engellenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 6.4. pH 2.7'deki 0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı

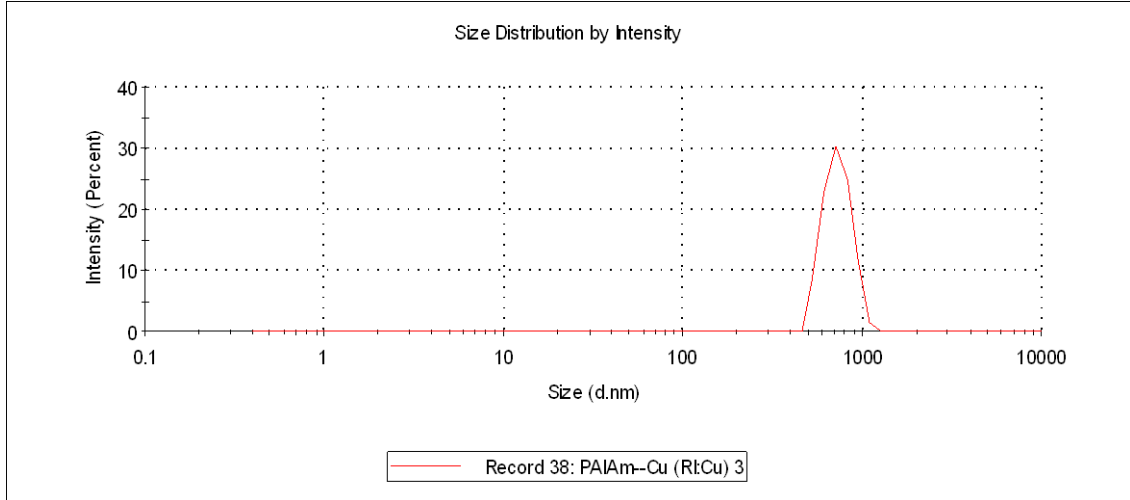
	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 41,65	Peak 1: 30,42	65,5	9,362
Pdl: 0,442	Peak 2: 442,6	34,5	173,6
Intercept: 0,906	Peak 3: 0,000	0,0	0,000



Şekil 6.8. pH 2.7'deki PAA-Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisinin DLS analizi

Çizelge 6.5. pH 4.4'deki 0,3M PAIAm-0,15M Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1168	Peak 1: 737,2	100,0	129,4
Pdl: 0,490	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,973	Peak 3: 0,000	0,0	0,000



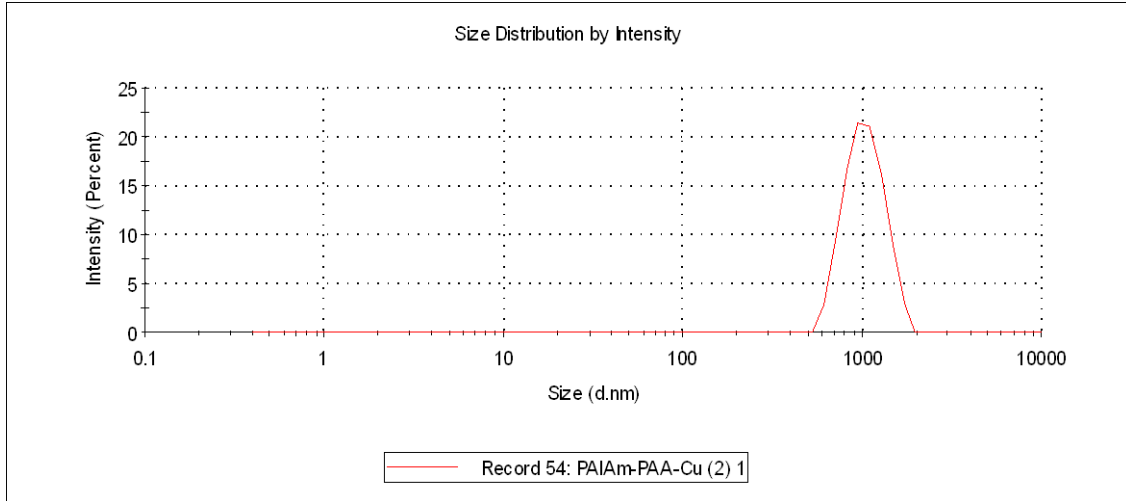
Şekil 6.9. pH 4.4'deki 0,3M PAIAm-0,15M Cu^{2+} ikili kompleks çözeltisinin DLS analizi

Çizelge 6.6. ve Şekil 6.10'da PAIAm-PAA- Cu^{2+} üçlü polimer kompleks çözeltisi içerisindeki kompleks yumaklarının ortalama 1054 nm boyutunda olduğu ve oldukça dar boyut dağılımına (PDI:0.034) sahip olduğu görülmektedir. Üçlü kompleksin ikili komplekslere göre daha büyük olması beklenen bir sonuçtur, çünkü üçlü kompleks iki polimer zinciri ve bu zincirlerin Cu^{2+} iyonu ile bir araya gelmesi ile oluşmaktadır.

Bu sonuçlar doğrultusunda elde edilen bakır nanokümlerin PAIAm-PAA- Cu^{2+} üçlü polimer kompleksleri içerisinde oluşturulduklarında PAIAm- Cu^{2+} ve PAA- Cu^{2+} ikili kompleks çözeltilerine kıyasla daha homojen ve küçük boyutlarda oluşması beklenmektedir.

Çizelge 6.6. pH:3.55'deki 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu^{2+} ikili kompleks çözeltisi içerisindeki yumak boyutlarının dağılımı

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1014	Peak 1: 1054	100,0	256,6
Pdl: 0,034	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,895	Peak 3: 0,000	0,0	0,000



Şekil 6.10. pH:3.55'deki 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu^{2+} üçlü kompleks çözeltisinin DLS analizi

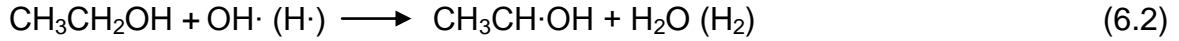
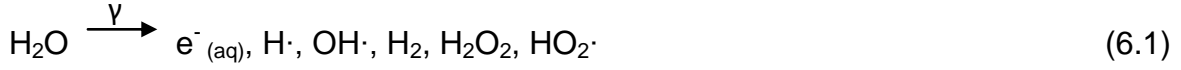
6.3. İyonlaştırıcı Radyasyon ile PAIAm- Cu^{2+} İkili Kompleksleri ve PAIAm-PAA- Cu^{2+} Üçlü Kompleksleri İçerisindeki Cu^{2+} İyonlarının İndirgenmesi

Hazırlanan kompleks çözeltileri ve filmlerin her birinin içerisine karışımın 10%'u kadar (hacimce) etanol eklendikten ve argon gazı geçirilerek ortamdaki O_2 gazı uzaklaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında ^{60}Co kaynağı ile 1.44 kGy/saat doz hızında 300 kGy dozda ve X ışınları tüpü ile 140 kGy'e kadar olan dozlarda ışınlanmıştır.

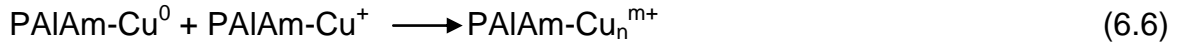
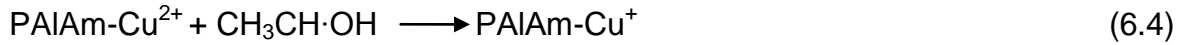
İyonlaştırıcı radyasyon ile sulu ortam içerisinde suyun radyolizi sonucu oluşan kuvvetli indirgeyici özellikteki hidrate elektronlar (e^-_{aq})(indirgeme potansiyeli: -2.9V) ile öncelikle Cu^{2+} iyonlarının Cu^+ ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+:-0.15\text{V}$) iyonlarına indirgenmesi ve sonrasında Cu^+ iyonlarının Cu^0 ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^0:-2.7\text{V}$) indirgenmesi ile gerçekleşmektedir [27, 33, 53]. Suyun radyoliz ürünlerinden bir diğeri de indirgeyici özellikteki türler ile eş zamanlı olarak oluşan kuvvetli yükseltgeyici özellikteki $\text{OH}\cdot$ radikalleridir (yükseltgeme potansiyeli:+2.8V) [54]. Oluşan metalik bakır nanokümlerin tekrar Cu^{2+} iyonlarına yükseltgenmemesi için ortamdaki $\text{OH}\cdot$ radikallerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu nedenle çalışmada $\text{OH}\cdot$ radikallerinin uzaklaştırılması için etanol kullanılmıştır. Etanol $\text{OH}\cdot$ radikalleri ile birlikte indirgeyici özellikteki $\text{H}\cdot$ radikallerini de ortamdaki uzaklaştırmaktadır. Ayrıca etanol

ile OH• radikallerinin tepkimesi sonucunda Cu²⁺ iyonlarını Cu⁺ indirgeyebilecek alkol radikalleri (CH₃CH•OH) (indirgeme potansiyeli:-1.5V) oluşmaktadır [4].

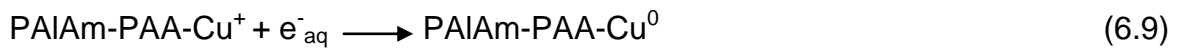
İyonlaştırıcı radyasyon ile suyun radyolizi sonucu oluşan ürünler ve etanolün OH• ve H• radikali ile olan tepkimesi aşağıda verilmiştir:



PAIAm-Cu²⁺ kompleksi içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının oluşan indirgeyici türler ile gerçekleştirdiği indirgenme tepkimeleri ise şu şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir:



PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleksi içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının oluşan indirgeyici türler ile indirgenme tepkimesi de benzer şekilde gerçekleşmektedir:



Reaksiyondan da görüldüğü gibi oluşan metalik bakır nanokümler indirgenmeyen türlerle biraraya gelerek kararlı, yüklü metalik bakır nanokümleri (Cu_n^{m+}) oluştururlar. Bakır nanokümlerin yüklü olması iyonik gruplar içeren PAIAm, PAA polielektrolitleri gibi veya interpolielektrolit kompleksler içerisinde kararlı hale gelebilmesini sağlamaktadır [55, 56].

Komplekslerdeki Cu^{2+} iyonlarının X ışınları ve gama ışınları ile indirgenmesi aynı mekanizma ile yürür [4].

6.4. Gama Işınları ile Bakır Nanokümlerin Elde Edilmesi

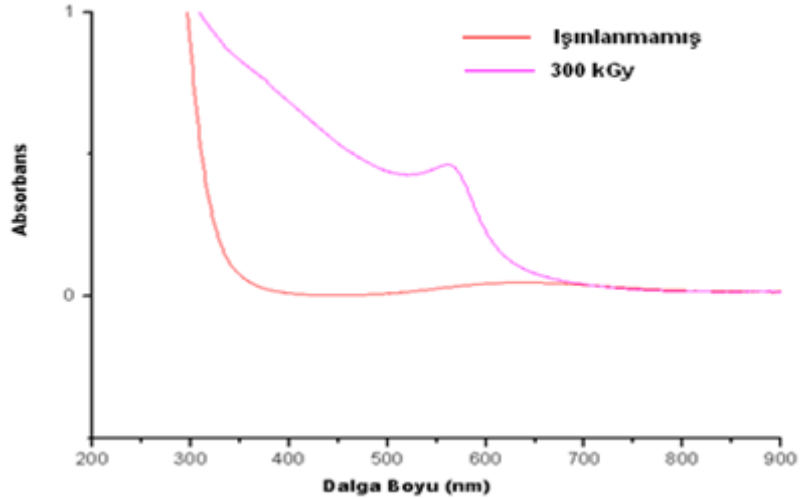
6.4.1. PAIAm- Cu^{2+} Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümlerin Oluşturulması

0,3 M PAIAm sulu çözeltisinin pH'ı formik asit ile 9.80'den 4.32'e düşürüldükten sonra PAIAm/ Cu^{2+} kompleks oranı 2/1 olacak şekilde içerisine 0,15 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan kompleks çözeltinin içerisine hacminin 10%'u kadar etanol eklendikten ve argon gazı geçirildikten sonra oda sıcaklığında ^{60}Co kaynağı ile 1.44 kGy/saat doz hızında 300 kGy dozda ışınlanmıştır. Çözeltinin pH'ı $Cu(OH)_2$ oluşumunu engellemek için düşürülmüştür. Elde edilen ikili kompleks çözeltiler homojen ve mavi renktedir. Çözelti içerisinde elde edilen metalik bakır nanokümlerin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ile boyut ve şekil analizi ise TEM ile yapılmıştır.

PAIAm- Cu^{2+} kompleks çözeltisinin ışınlanmadan önceki, Cu^{2+} iyonlarından kaynaklanan mavi rengi, ışınlama sonrasında kırmızıya dönmüştür ve bu değişim çözelti içerisinde oluşan metalik bakır nanokümlerin varlığının kalitatif bir göstergesidir [33, 57]. Ancak kompleks çözeltinin kırmızı rengi çözeltinin oksijen ile temas ettirilmesinden kısa bir süre sonra tekrar maviye dönmüştür. Bu sonuç ikili kompleks çözeltilerde elde edilen bakır nanokümlerin oksijen ile kısa sürede Cu^0 dan tekrar Cu^{2+} yükseltgendini göstermektedir.

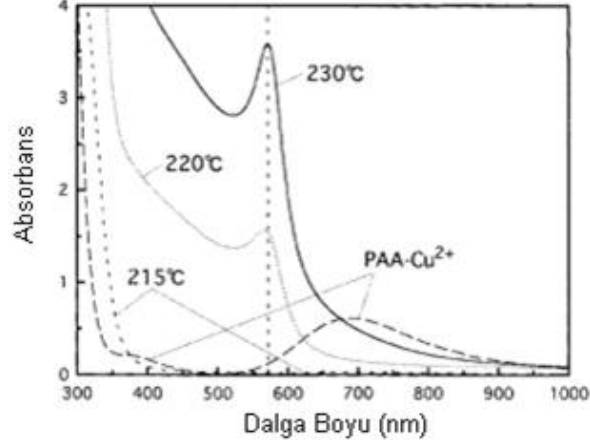
UV-Gör Spektroskopisi Analizi

Cu^{2+} iyonlarının metalik bakıra (Cu^0) indirgenmesiyle çözelti içerisinde bakır nanokümlerin elde edildiği UV-Gör spektrumunda da (Şekil 6.11.) görülmektedir. Işınlama öncesinde Cu^{2+} iyonlarından kaynaklanan 690 nm'deki yayvan absorpsiyon piki ışınlama sonrasında kaybolmuş, 584 nm'de metalik Cu nanokümlere ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon piki oluşmuştur [1, 43].



Şekil 6.11. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3 M PAIAM-0,15 M Cu^{2+} ikili kompleksine ait UV-Gör spektrumu

Y. Gotoh ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PAA- Cu^{2+} kompleks filmi içerisindeki Cu^{2+} iyonlarının H_2 gazı ortamında termal olarak indirgenmesi ile edilen bakır nanokümlerin oluştuğu, UV-Gör spektrumunda Cu^{2+} iyonlarına ait 690 nm'deki görülen pikin indirgenme sonrasında kaybolup, 565 nm'de bakır nanokümlere ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon pikinin oluşumu ile gösterilmiştir (Şekil 6.12). Çalışmada bakır nanokümlerin 215°C ve altındaki sıcaklıklarda oluşmadığı bu sıcaklığın altında karakteristik pikin gözlenmemesi ile açıklanmıştır. Ayrıca sıcaklık artış ile elde edilen bakır nanokümlerin boyutlarında meydana gelen artış karakteristik pikin şiddetindeki artış ve 570 nm'ye kaymasının gözlenmesi ile anlaşılmıştır [52].

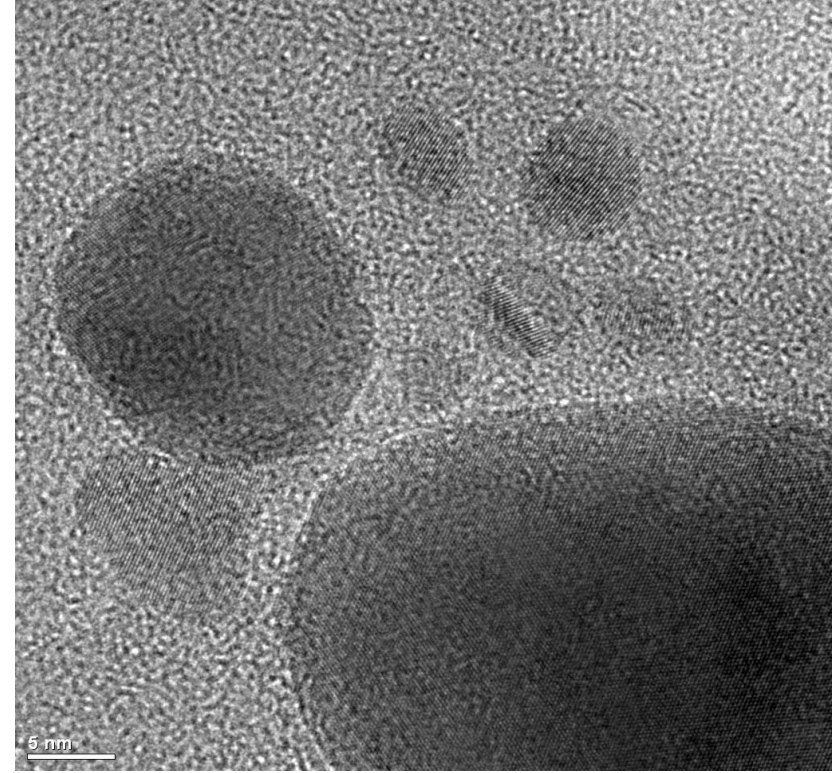
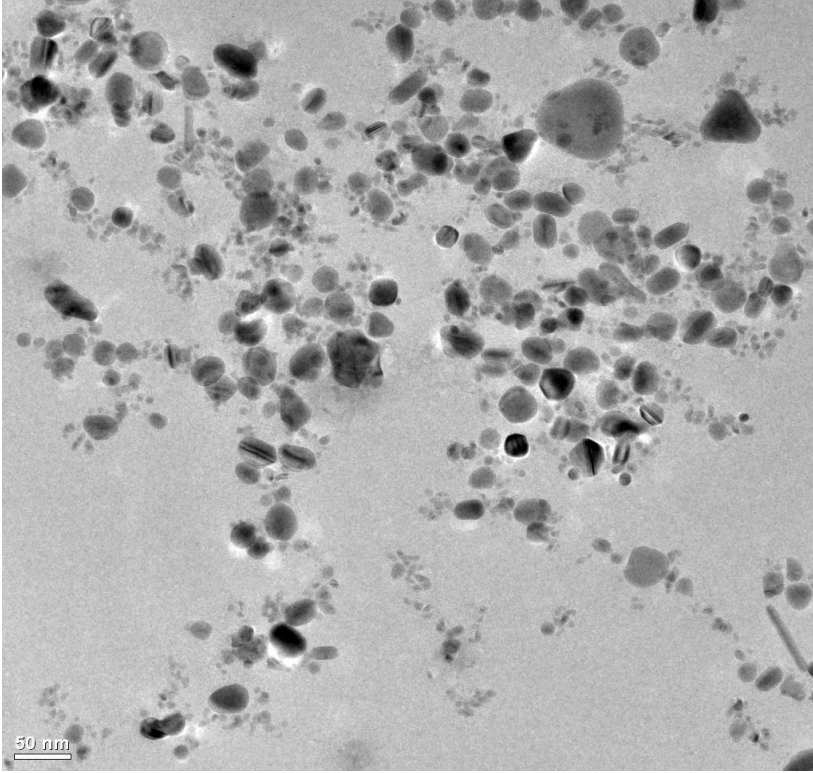


Şekil 6.12. Farklı sıcaklıklarda H₂ gazı ortamında indirgenen PAA-Cu²⁺ filmine ait UV-Gör spektrumu [52]

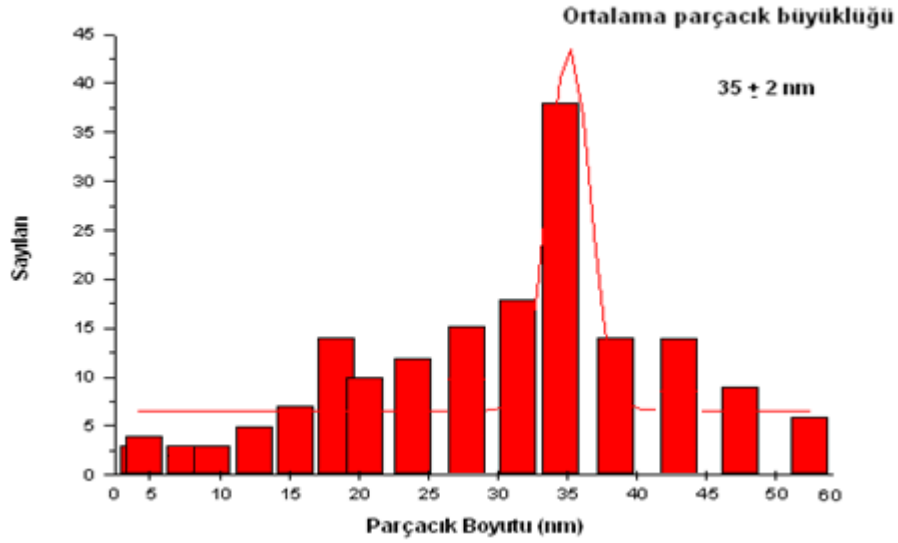
TEM Analizi

İkili kompleks çözelti içerisinde elde edilen metalik bakır nanokümlerin boyutları, şekilleri ve dağılımları TEM ile incelenmiştir. TEM görüntülerinden (Şekil 6.13.) elde edilen bakır nanokümlerin farklı geometrik şekillerde oluştuğu ve homojen boyut dağılımına sahip olmadığı görülmektedir. Ayrıca bakır nanokümlerin matriks içerisindeki dağılımının da homojen olmadığı ve oldukça geniş olduğu (ortalama boyut 35 nm) görülmektedir (Şekil 6.14.). İkili komplekslerin içerisinde büyük bakır nanokümlerin oluşmasının, bakır nanokümlerinin oluşumu sırasında, ikili kompleks zincirlerinin gevşek yapısından dolayı bakır iyonlarının ve oluşan bakır nanokümlerin difüzlenererek bir araya gelmesinin kolaylaşmasından ileri geldiği düşünülmektedir.

İkili kompleksler ile yapılan çalışmalar sonucunda, polimer matriks içerisinde homojen boyutta ve dağılımda kararlı metalik bakır nanoparçacıklar elde edilemediği görülmüş ve tek başına PAIAm'in uygun bir matriks olmadığı anlaşılmıştır. Bu nedenle bakır nanoparçacıkların kontrollü olarak elde edilebilmesi için çalışmanın devamında PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksleri matriks olarak kullanılmıştır.



Şekil 6.13. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksine ait TEM görüntüleri



Şekil 6.14. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksi TEM görüntülerine ait parçacık büyüklüğü dağılımı

6.4.2. PAIAm-PAA-Cu²⁺ İnterpolielektrolit Kompleksleri İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması

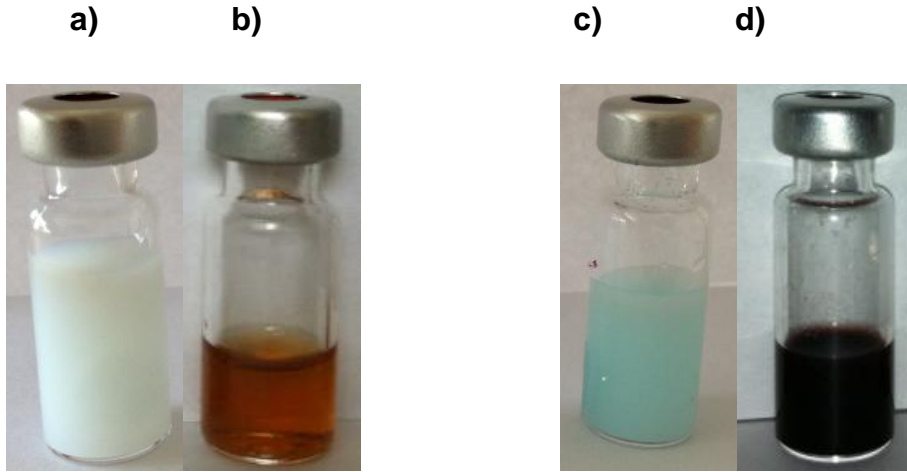
İnterpolielektrolit kompleksler bakır nanokümelerin boyut, dağılım ve kararlılık kontrolünün sağlanmasında oldukça etkili matrislerdir. Eşit molaritede ve formik asit koruyucu ajanı varlığında karıştırılarak elde edilen stokiometrik PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksleri su içerisinde çözünmezler, şişerler ve bu sayede içerisine difüzlener bakır iyonlarını absorplayarak üçlü interpolielektrolit kompleksleri oluşturabilirler. Bu çalışmada da Cu²⁺ iyonları katı ve sıvı fazda hazırlanan interpolielektrolit kompleksler içerisinde dağıtılarak üçlü interpolielektrolit kompleksler hazırlanmıştır.

6.4.2.1. PAIAm-PAA-Cu²⁺ Kompleks Çözeltilerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması

PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltiler [polimer]/[polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/2/1 ve 2/2/0,5 şeklinde hazırlanmıştır. Kompleks çözeltilerinin içerisine hacimlerinin 10%'u kadar etanol eklenip argon gazı geçirildikten sonra oda sıcaklığında ⁶⁰Co kaynağı ile 1,44 kGy/saat doz hızında 300 kGy toplam dozda ışınlanmışlardır. Üçlü kompleks çözeltilerinin içerisnde elde edilen metalik bakır

nanoparçacıkların karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ile boyut ve şekil analizleri ise TEM ile yapılmıştır.

Işınlanma sonrasında kompleks çözeltilerin renginde meydana gelen değişiklikler Şekil 6.15’de görülmektedir. [Polimer]/[Polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/2/0,5 olan çözeltinin buz mavisi renginin açık kırmızıya dönmesi ve 2/2/1 olan çözeltinin mavi renginin koyu kırmızıya dönmesi üçlü kompleks çözeltiler içerisinde kalitatif olarak bakır nanoparçacıkların oluştuğunu göstermektedir [33,57]. Fakat üçlü kompleks çözeltilerin açık kırmızı ve koyu kırmızı renginin şişeler açıldıktan ve oksijen ile temas ettikten kısa bir süre sonra tekrar ışınlanmadan önceki buz mavisi ve mavi renge döndüğü gözlenmiştir. Bu durum bakır nanoparçacıkların (Cu^0) oksitlenerek iyonik hale (Cu^{2+}) dönmesinden kaynaklanmaktadır.

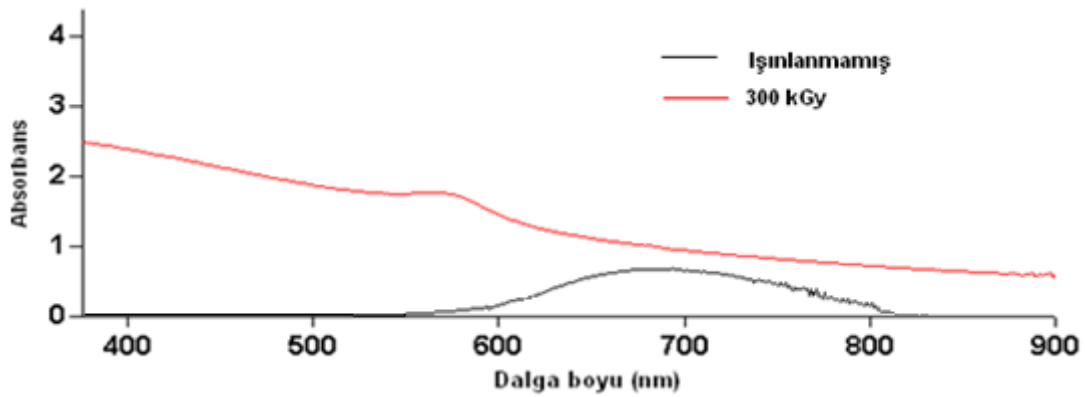


Şekil 6.15. a) 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,075M Cu^{2+} üçlü kompleks çözeltisinin ışınlanmadan önce, b) ışınlanmadan sonra, c) 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu^{2+} üçlü kompleks çözeltisinin ışınlanmadan önce, d) ışınlanmadaki görüntüleri

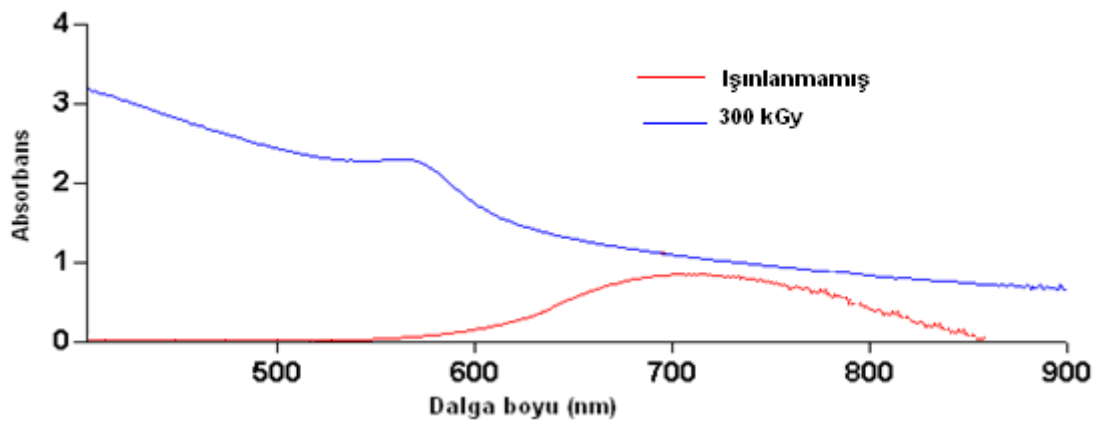
UV-Gör spektroskopisi Analizi

Farklı derişimlerde hazırlanan üçlü kompleks çözeltilerin ışınlanması ile oluşan bakır nanokümlerin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi ile yapılmıştır. UV spektrumundan görüldüğü gibi, 2/2/0,5 molar oranındaki (0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,075M Cu^{2+}) üçlü kompleksin ışınlanması sonucunda Cu^0 nanokümlere ait yüzey plazmon absorpsiyon piki 566 nm’de oluşmuşken (Şekil 6.16.), 2/2/1 molar oranındaki (0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu^{2+}) üçlü kompleksin ışınlanması

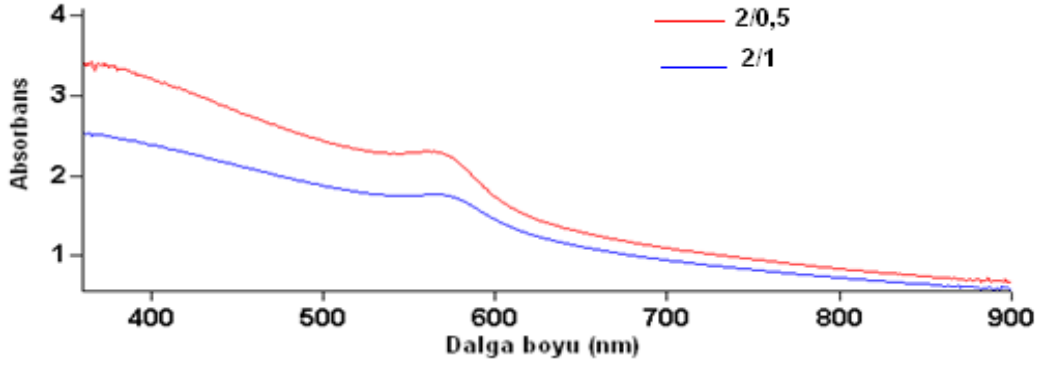
sonucunda oluşan Cu^0 nanoparçacıklara ait karakteristik pik 572 nm'de (Şekil 6.17.) oluşmuştur. 2/2/0,5 molar oranındaki üçlü komplekste bakır iyonlarının miktarının 2/2/1 molar oranındaki komplekse kıyasla az olması ve polimer miktarının fazla olması, yüzey plazmon absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boyuna kaymasına ve şiddetinin artmasına neden olmuştur (Şekil 6.18.). Yüzey plazmon absorpsiyon pikinde gözlenen bu değişiklikler kompleksler içerisinde oluşan bakır nanoparçacıkların daha küçük boyutta oluşmasından kaynaklanmaktadır [58]. Bakır nanoparçacıkları kararlı kılan polimer miktarının fazla olması ile bakır nanoparçacıkların bir araya gelerek kümelenmesinin engellenmesinden ve kompleks çözeltinin içerisindeki bakır iyonu derişiminin az olmasından dolayı daha küçük bakır nanoparçacıklar oluşmaktadır [49].



Şekil 6.16. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAM-0,3M PAA-0,075M Cu^{2+} üçlü kompleksine ([polimer]/[polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/2/0,5) ait UV-Gör spektrumları



Şekil 6.17. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAM-0,3M PAA-0,15M Cu^{2+} üçlü kompleksine ([polimer]/[polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/2/1) ait UV-Gör spektrumları



Şekil 6.18. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış [polimer]/[metal iyonu] molar oranları 2/2/1 ve 2/2/0,5 olan PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü komplekslerine ait UV-Gör spektrumlarının karşılaştırılması

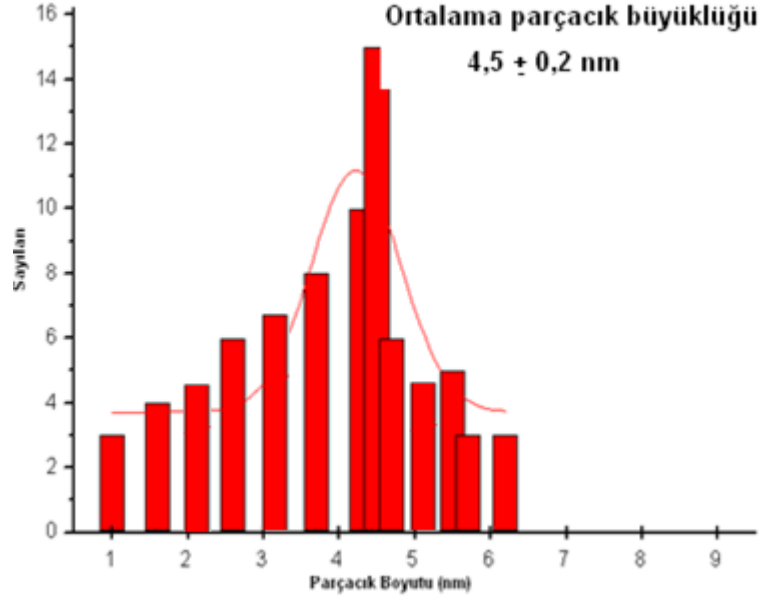
Metal nanoparçacıkların boyutlarına bağlı olarak yüzey plazmon absorpsiyon pikinin değişiklik gösterdiği ilk olarak 1908 yılında Mie tarafından açıklanmıştır. Mie teorisinde, elektromanyetik dalgalarla etkileşen nanoparçacıkların boyutlarının küçülmesi ile yüzey plazmon absorpsiyon pikinin daha kısa dalga boylarına kayacağını ve pik genişliklerinin azalması ile şiddetinin artacağını söylemektedir. Bu durum şu şekilde açıklanmaktadır; yüzey plazmon rezonans, elektromanyetik dalgalarla etkileşen nanometallerin iletkenlik bandına uyarılan serbest haldeki elektronların salınım gerçekleştirmesini ifade eder ve metal nanokristalin boyu gelen ışığın dalgaboyundan küçük olduğunda gerçekleşir. Elektronun uyarılması ve salınımı, gelen ışığın elektriksel alanı ile metal nanoparçağın yüzeyindeki net yükün değişmesine neden olan polarlanma ile birlikte gerçekleşir. Nanometallerin boyutuna, şekline, matriks ortamına, bant boşluklarına ve serbest elektronların yoğunluğuna bağlı olarak belirli frekanslarda, dalga boylarında yüzey plazmon rezonans pikleri gözlenir. Metal nanoparçacıkların boyutları arttıkça daha uzun dalga boyunda absorbans gözlenir. Bununla birlikte artan boyutla absorbans pikinin genişliği (şiddeti) uyarılan elektronun eski haline dönmesi için geçen zamanla orantılı olarak artar [19].

TEM Analizi

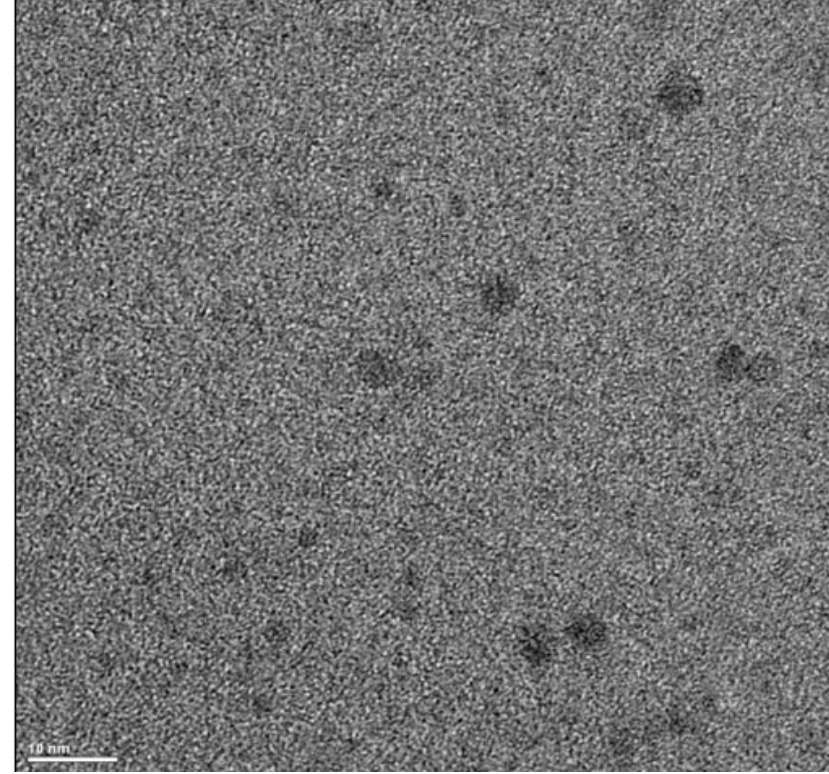
UV-Gör spektrumlarında elde edilen sonuçlar TEM'de elde edilen sonuçlarla doğrulanmıştır. Şekil 6.19'da 2/2/0,5 molar oranındaki üçlü kompleks çözelti içerisinde elde edilen bakır nanoparçacıklar görülmektedir. Elde edilen bakır nanoparçacıkların ortalama boyutlarının 4,5 nm olduğu ve matriks içerisinde homojen olarak dağılmadıkları görülmektedir. Şekil 6.20'de ise 2/2/1 molar oranındaki üçlü kompleks çözelti içerisinde elde edilen bakır nanoparçacıkların ortalama boyutlarının 7,5 nm olduğu ve matriks içerisinde homojen olarak dağıldıkları görülmektedir. TEM görüntülerinden görüldüğü gibi üçlü kompleks çözeltilerin farklı oranlarda hazırlanması, elde edilen bakır nanoparçacıkların boyutlarında ve matriks içindeki dağılımında farklılıklara neden olmuştur. Aynı zamanda, gama ile ışınlanan örneklerde, örneğin gama fotonlarıyla olan etkileşimi Compton etkisiyle gerçekleştiği için iyonik türlerin indirgenme hızı, bu türlerin atom numarasından ve başlangıçtaki derişimlerinden bağımsızdır. Bu nedenle bakır nanoparçacıkları farklı boyutlarda oluşması Cu^{2+} iyonlarının farklı indirgenme hızlarında indirgenmesinden değil, kararlı kılan polimer miktarının artmasıyla bakır nanoparçacıkların kümelenmesinin sterik olarak engellenmesinden kaynaklanmaktadır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda [polimer]/[polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/2/1 molar oranında olan üçlü kompleks çözeltiler içerisinde oluşan bakır nanoparçacıkların boyut dağılımının ve matriks içerisindeki dağılımının daha iyi olması sebebiyle X-ışınları ile yapılan çalışmalar sadece bu oranda hazırlanan üçlü kompleksler ile yapılmıştır.

a)

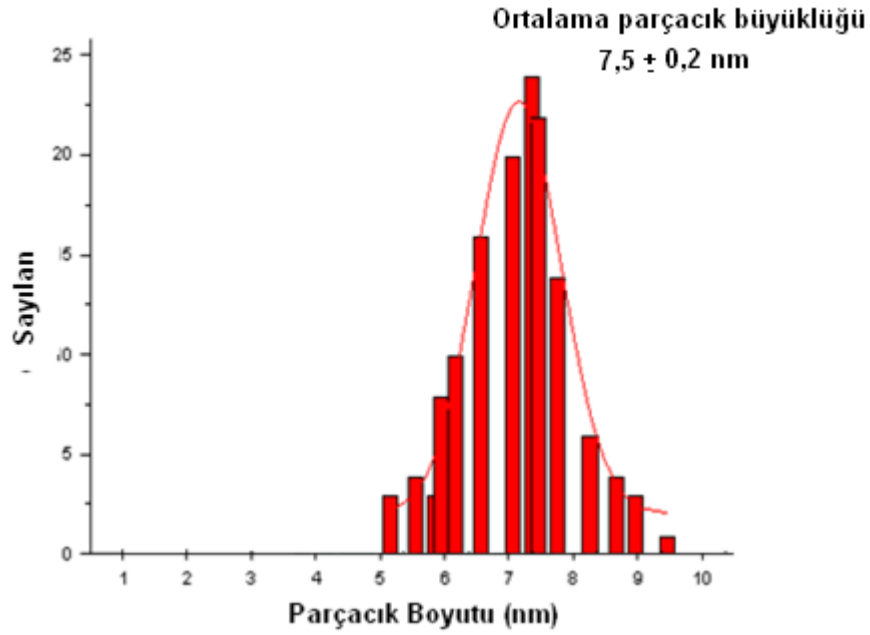


b)

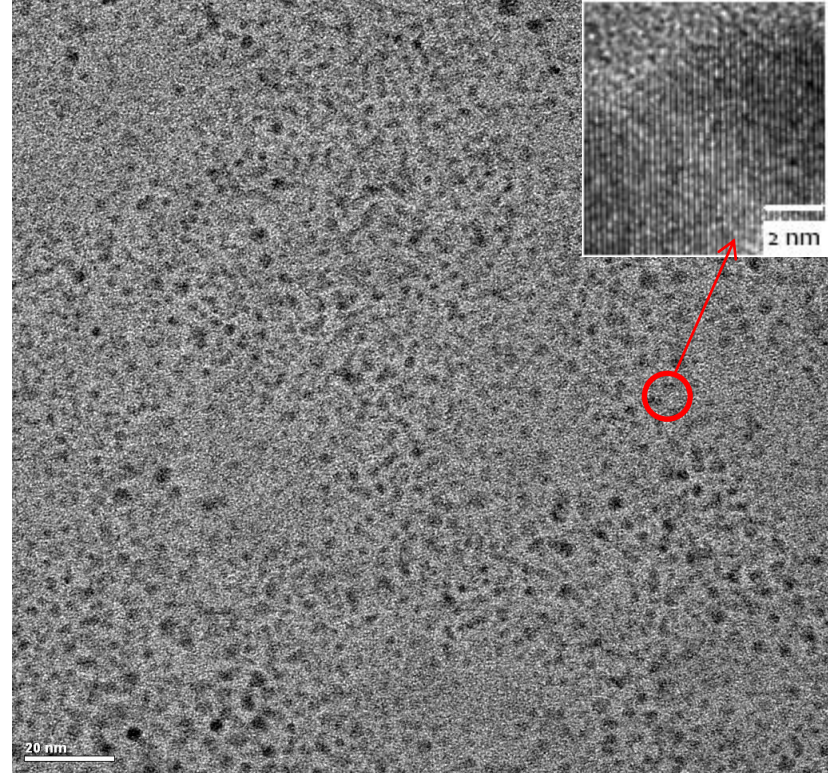


Şekil 6.19. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,075M Cu²⁺ üçlü kompleksine ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM görüntüsü

a)



b)



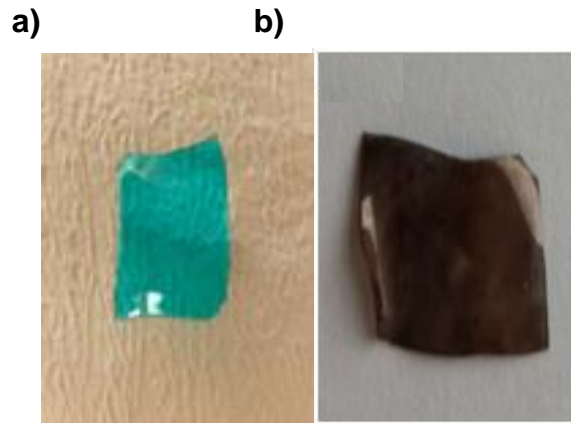
c)

Şekil 6.20. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu^{2+} üçlü kompleksine ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM c) Cu^0 bakır nanokümlerin örgü yapısı görüntüleri

6.4.2.2. PAIAm-PAA-Cu²⁺ Kompleks Filmlerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması

Formik asit varlığında karıştırılan 0,3M PAIAm ve 0,3M PAA çözeltileri petri kabına dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Çözelti içerisindeki suyun buharlaşmasıyla homojen, şeffaf PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen filmler deiyonize su ile yıkanarak içerisindeki formik asit uzaklaştırılmıştır. Daha sonra filmler 1,0 M'lık CuSO₄.5H₂O çözeltisinin içerisinde bekletilerek, Cu²⁺ iyonlarının film tarafından absorplanması ile üçlü interpolielektrolit kompleks filmleri oluşturulmuştur. Elde edilen filmler, hacminin 10%'u etanol olan deiyonize su içerisinde argon gazı geçirildikten sonra gama ışınları ile 300 kGy dozda ışınlanmıştır.

Işınlanma sonucunda üçlü kompleks filmlerin mavi renginin kırmızıya döndüğü gözlenmiştir (Şekil 6.21.). Film içerisinde oluşan bakır nanoparçacıkların kaynaklanan kırmızı rengin filmin hava ile temasından sonra takip edilen 8 ay boyunca değişmediği gözlenmiştir. Kırmızı rengin değişmemesi bakır nanoparçacıkların film içerisinde oksitlenmeyerek metalik halde kararlılığını koruduğunu göstermiştir.

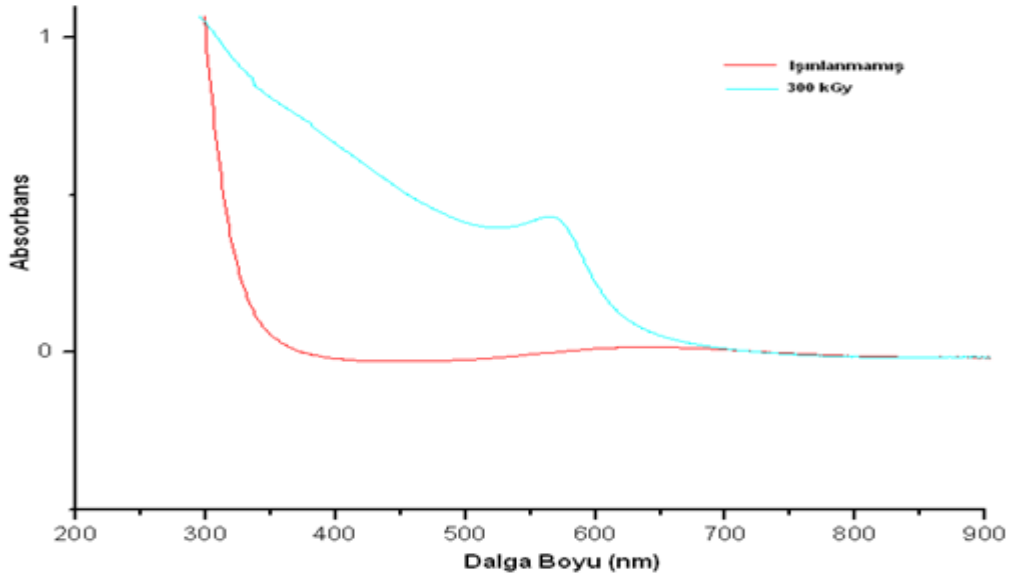


Şekil 6.21. 0,3 M PAIAm-0,3 M PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filminin a) ışınlanmadan önce, b) ışınlandıktan sonraki görüntüleri

Işınlanma sonucu elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filmlerinin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi , XRD, XPS, ESR, AFM ve TEM ile yapılmıştır.

UV-Gör Spektroskopisi Analizi

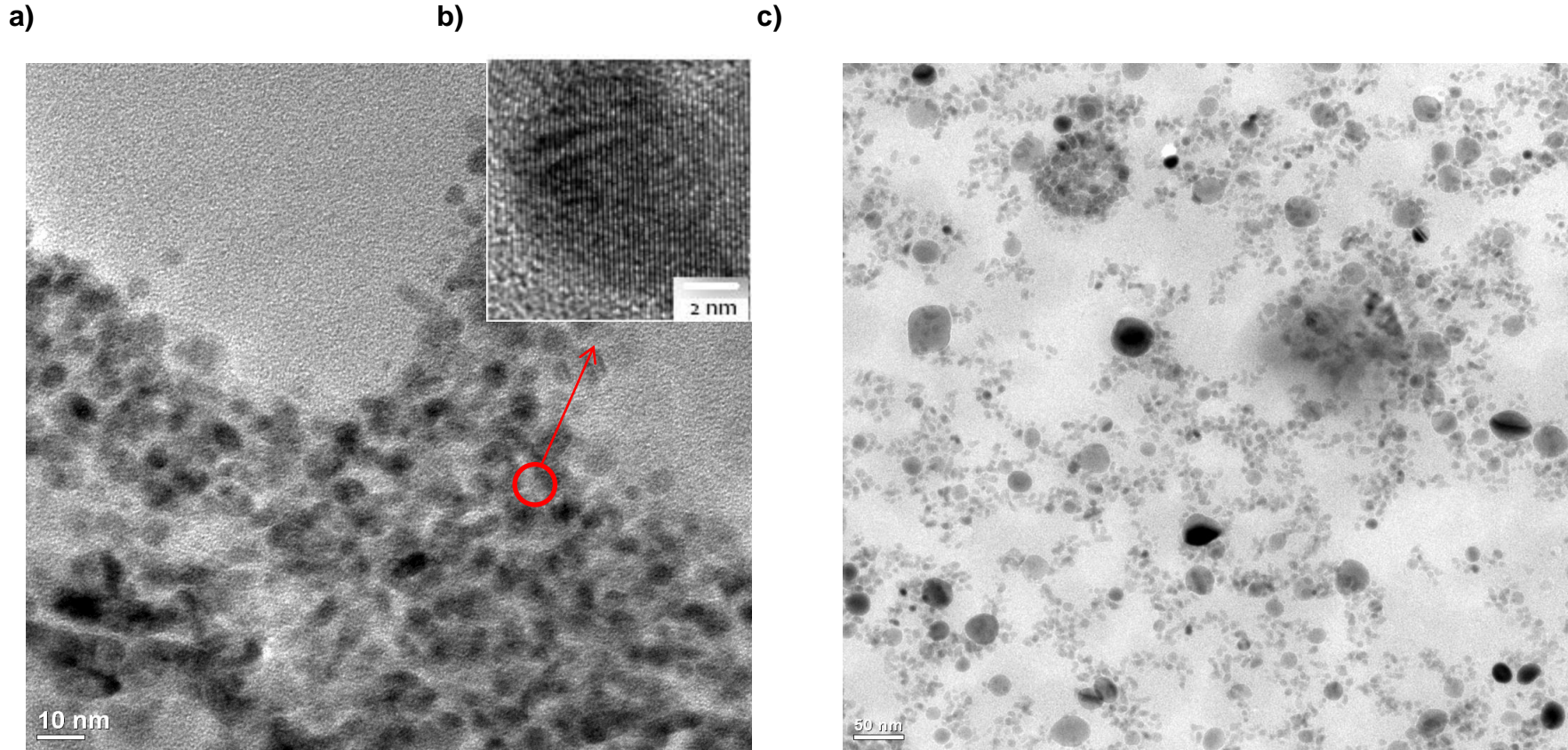
Üçlü kompleks çözeltilerde olduğu gibi üçlü kompleks filmleri içerisinde oluşturulan bakır nanoparçacıklar UV-gör spektroskopisi ile incelenmiştir ve spektrumlarda 577nm dalgaboyunda bakır nanoparçacıklara ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 6.22.).



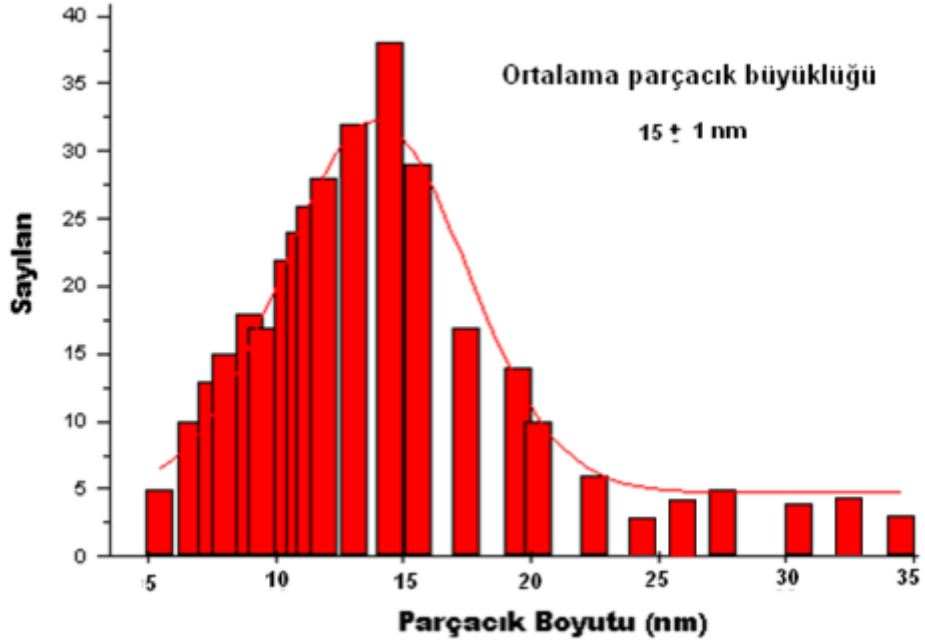
Şekil 6.22. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumları

TEM Analizi

PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filmleri içerisinde oluşan bakır nanoparçacıkların şekilleri, boyutları ve dağılımlarına ait bilgiler TEM ve AFM sonuçları ile edinilmiştir. Şekil 6.23'deki ışınlanmış üçlü kompleks filmine ait TEM görüntülerinden ve Şekil 6.24'deki parçacık büyüklük dağılımı grafiğinden Cu⁰ nanoparçacıkların geniş boyut dağılımına sahip olduğu, küresel yapıda olduğu ve ortalama parçacık büyüklüğünün 15 nm olduğu görülmektedir. HRTEM görüntüsünden küresel bakır atomları arasındaki düzlemlerarası uzaklık 0,21 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 6.23,b). TEM görüntülerinden Cu⁰ nanoparçacıkların filmin her yerinde olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6.23. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait a), c) TEM b) Cu⁰ bakır nanokümlerin örgü yapısı görüntüleri



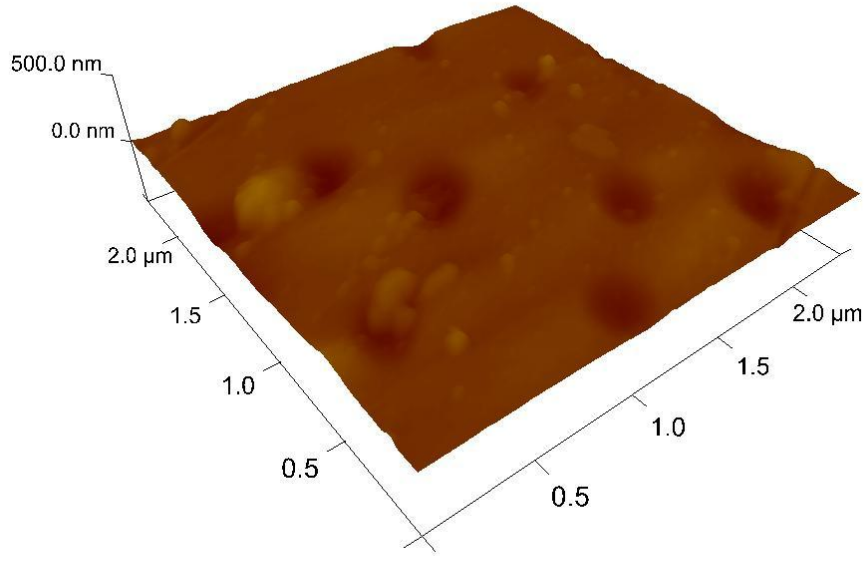
Şekil 6.24. Gama Işınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filmine ait boyut dağılımı grafiği

Gama ışınlaması ile üçlü kompleks filmleri içerisinde elde edilen Cu⁰ nanokümler, gama ışınlaması ile üçlü kompleks çözeltilerin içerisinde elde edilen Cu⁰ nanokümler ile karşılaştırıldığında daha büyük ve geniş boyut dağılımında olduğu görülmüştür. Bu sonucun, çözeltiden dökme yöntemiyle hazırlanan PAIAm-PAA kompleks filminin her yerinin homojen kalınlıkta olmaması ve bu nedenle oluşan Cu⁰ nanokümlerin, filmin daha kalın olan yerlerinde üst üste gelerek daha büyük nanokümleri ve ince olan yerlerinde ise daha küçük bakır nanokümleri oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

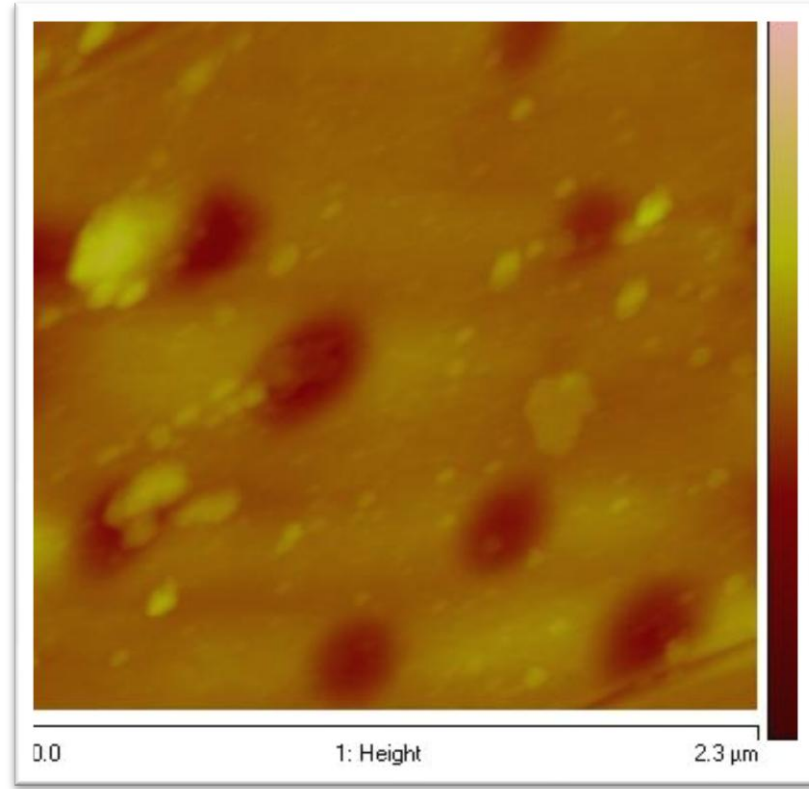
AFM Analizi

Üçlü kompleks filminin ışınlama öncesinde ve ışınlama sonrasında yüzey morfolojisinde meydana gelen değişiklikler AFM ile incelenmiştir. Şekil 6.25'de ışınlanmamış filme ait AFM görüntüsü görülürken Şekil 6.26'da ışınlanmış filme ait AFM görüntüsü görülmektedir. Işınlama sonrasında filmin yüzeyinde küresel şekilde ve 10-20 nm boyut aralığında bakır nanokümlerin olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar TEM sonuçları ile paralellik göstermektedir.

a)

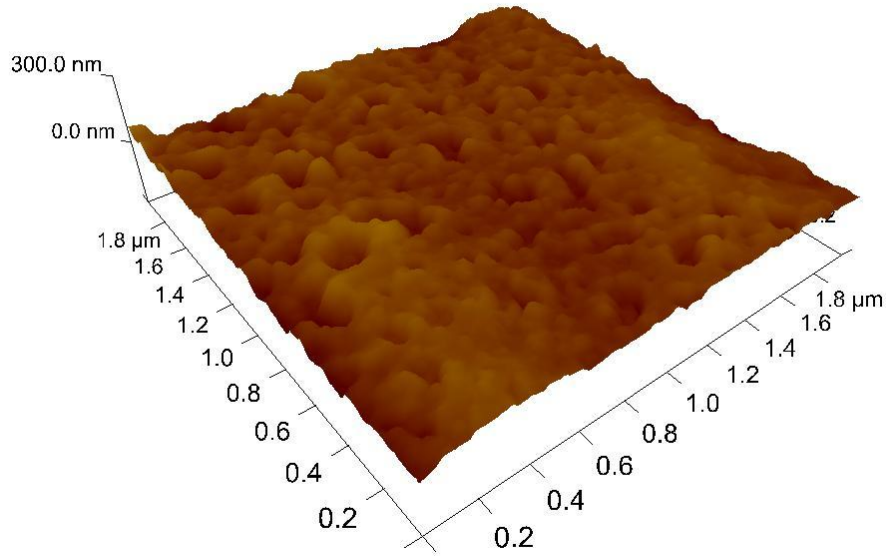


b)

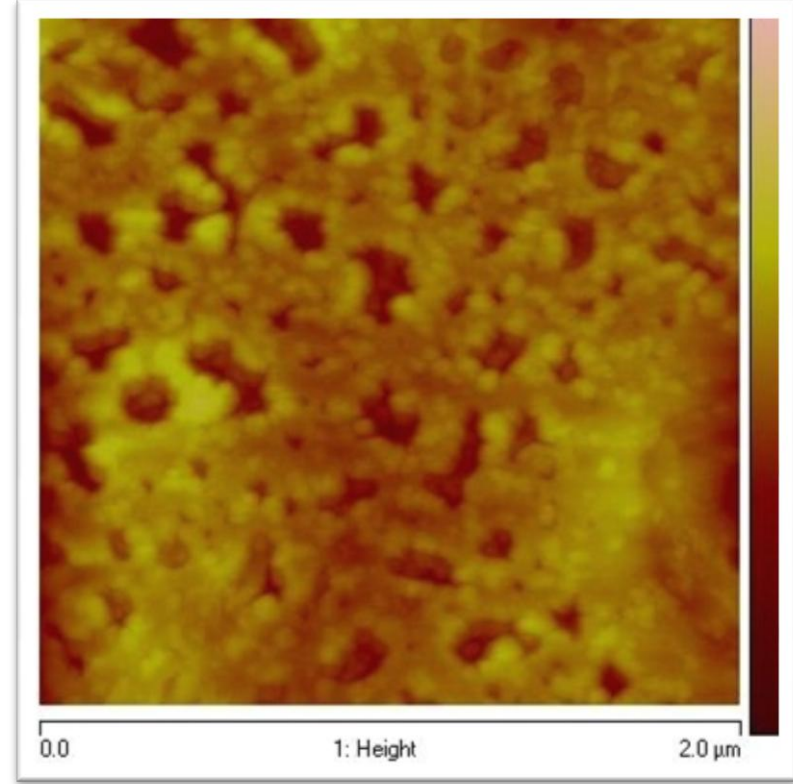


Şekil 6.25. Işınlanmamış PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri

a)



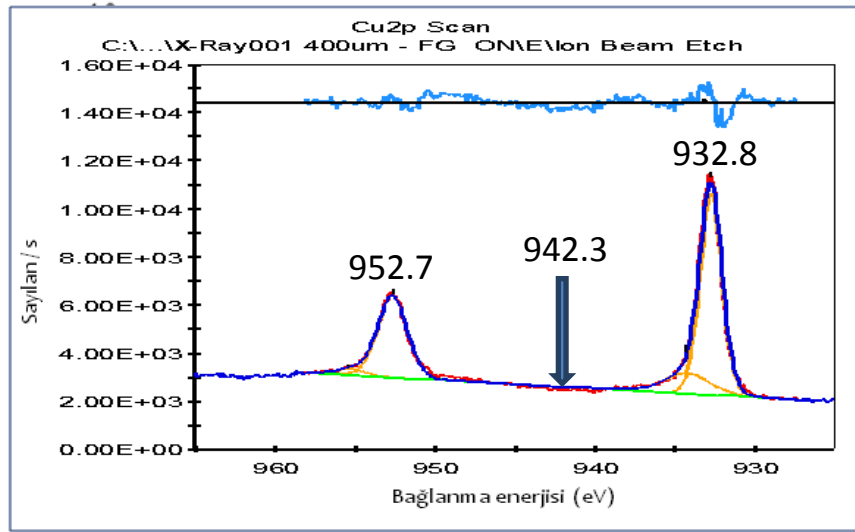
b)



Şekil 6.26. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri

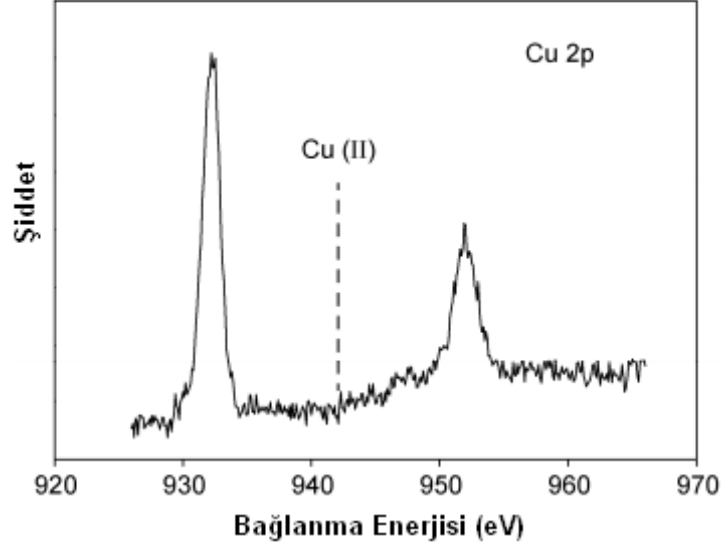
XPS Analizi

Şekil 6.27’de 300 kGy ışınlanan üçlü kompleks filmine (PAIAm-PAA-Cu²⁺) ait XPS spektrumu görülmektedir. XPS spektrumundaki 932.8 ve 952.7 eV’da görülen pikler, Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} metalik bakır elektronlarına aittir. Bu sonuç kompleks film içerisinde metalik bakır nanokümelerin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca film içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının tamamen metalik bakıra indirgenmiş olduğu sonucuna XPS spektrumunda Cu²⁺’nin 2p elektronlarına ait XPS pikinin 942.3 eV’da görülmemesi ile varılmıştır [59, 60].



Şekil 6.27. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAA-PAIAm-Cu⁰ üçlü kompleks filmine ait XPS spektrumu

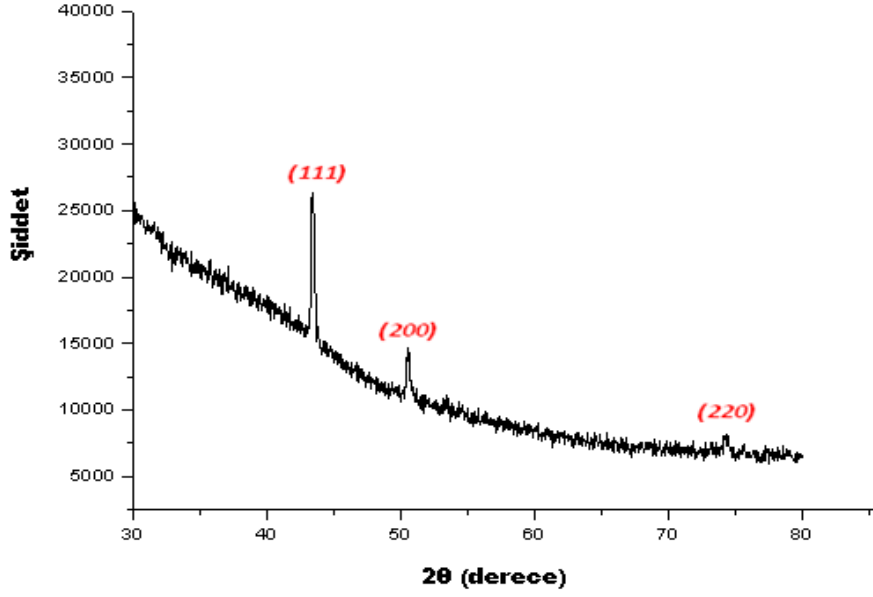
Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 2-merkaptto-5-n-propilpirimidin koruyucu ligandı varlığında kimyasal yöntemlerle indirgenerek elde edilen bakır nanoparçacıkların varlığı XPS spektrumunda (Şekil 6.28.) 932.3 eV ve 952.0 eV’da görülen ve sırasıyla Cu 2p_{3/2} ve Cu 2p_{1/2} metalik bakır elektronlarına ait piklerin gözlemlenmesi ile kanıtlanmıştır. Ayrıca 942.3 eV’ da Cu(II)’nin 2p elektronlarına ait pikin görülmemesi ile bakır nanoparçacıkların oksitlenmediği yorumu yapılmıştır [60].



Şekil 6.28. 2-merkpto-5-n-propilpirimidin koruyucu ligandı varlığında kimyasal yöntemlerle indirgenerek elde edilen bakır nanoparçacıkların Cu 2p elektronlarına ait XPS spektrumu [60]

XRD Analizi

XRD spektrumundan da (Şekil 6.29.) PAIAm-PAA-Cu⁰ kompleks filmleri içerisinde oluşan Cu⁰ nanokümelerin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Spektrumdaki $2\theta = 43.372^\circ$, 50.500° , 74.136° de görülen kırınım pikleri fcc yapıdaki bakır atomlarının (111), (200) ve (220) (JCPDS Copper: 04-0836) düzlemlerine (Miller indisleri) karşılık gelmektedir [22]. Bu değerlerin referans kırınım değerleri ile örtüşmesi (Çizelge 6.7.) Cu²⁺ iyonlarının metalik bakıra indirgendiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca spektrumda Cu₂O'nun (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait 29.3° , 36.7° ve 76.5° kırınım piklerinin (JCPDS No.03-0892) ve CuO'nun (111), (200) ve (202) düzlemlerine ait 36.1° , 39.0° ve 48.7° kırınım piklerinin (JCPDS No.5-661) gözlemlenmemesi, metalik bakırın oksitlenmediğini göstermektedir [24, 45].



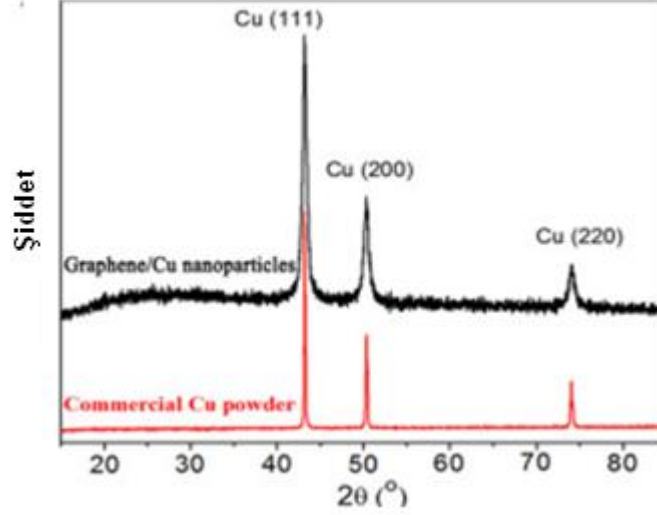
Şekil 6.29. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumu

Çizelge 6.7. PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filmi içerisindeki bakır nanoparçacıklara ait deneysel ve standart kırınım açısı değerlerinin karşılaştırılması (JCPDS No.03-0892)

Deneysel kırınım açıları [2θ]	Standart kırınım açıları [2θ]
43.372	43.297
50.500	50.433
74.136	74.130

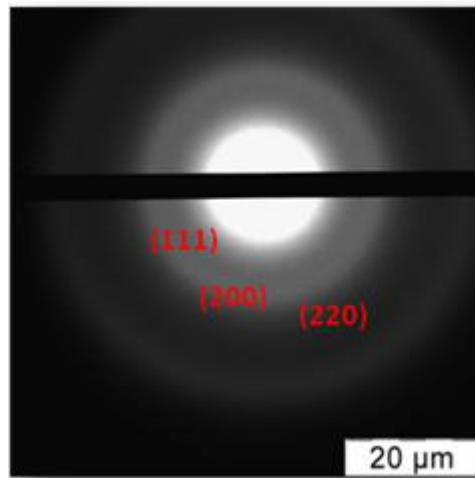
He ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çok tabakalı grafenin içerisinde bakır(II)asetilasetonat tuzunun 600°C'de termal olarak indirgenmesiyle bakır nanokümler elde edilmiştir. XRD analizlerinde elde edilen bakır nanokümlerin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olduğu, fcc yapıdaki bakır atomlarının (111), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 43.20^\circ$, 50.30° , $73,96^\circ$ 'de görülen kırınım piklerinin gözlemlenmesi ile anlaşılmıştır (Şekil 6.30.). Çalışmada bakır nanoparçacıklara ait spektrum, 75µm boyutundaki ticari bakır tozuna ait spektrum ile karşılaştırılmıştır. Ortalama 12 nm boyutlarında elde edilen bakır nanokümlere

ait piklerin ticari bakır tozlarına ait olanlara göre daha geniş olduğu görülmüştür. Bu durumun XRD spektrumunda elde edilen kırınım açısı piklerinin nanokümelere boyutunun küçük olmasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür [61].



Şekil 6.30. Çok tabakalı grafen içerisinde elde edilen bakır nanoparçacıklara ait XRD spektrumunun ticari bakır tozuna ait XRD spektrumu ile karşılaştırılması [61]

XRD analizlerinde gözlenen bakır atomlarına ait (111), (200) ve (220) düzlemleri, üçlü kompleks filmlerine ait TEM mikrodifraktogramında (Şekil 6.31.) da görülmüştür. Görülen yansımaların fcc yapıdaki bakır atomlarının (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait olduğu, mikrodifraktogramdan hesaplanan atomlar arasındaki mesafelerin (2.08 nm, 1.81 nm, 1.28 nm) bakır atomları arasındaki düzlemlerarası mesafelere karşılık gelmesinden anlaşılmıştır [56, 62].



Şekil 6.31. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filminin TEM mikrodifraktogramı

Bragg eşitliğinden de bakır kristallerini oluşturan atomlar arasındaki düzlemler arası uzaklıklar hesaplanabilmektedir [63]. XRD spektrumundan (Şekil 6.29.) elde edilen kırınım açısı değerleri ile Bragg eşitliği kullanılarak bakır kristallerinin düzlemler arası uzaklıkları (d aralığı) (Eşitlik 6.13.) hesaplanmıştır ve elde edilen değerlerin (Çizelge 6.8.) bakır atomlarına ait standart düzlemler arası uzaklıklar ile örtüştüğü görülmüştür.

Bragg eşitliği:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.11)$$

Eşitlikte; d düzlemler arası mesafe, λ değeri ise X ışınlarının dalga boyu (0,154 nm), n kırınım mertebesi ve θ değeri kırınım açısıdır.

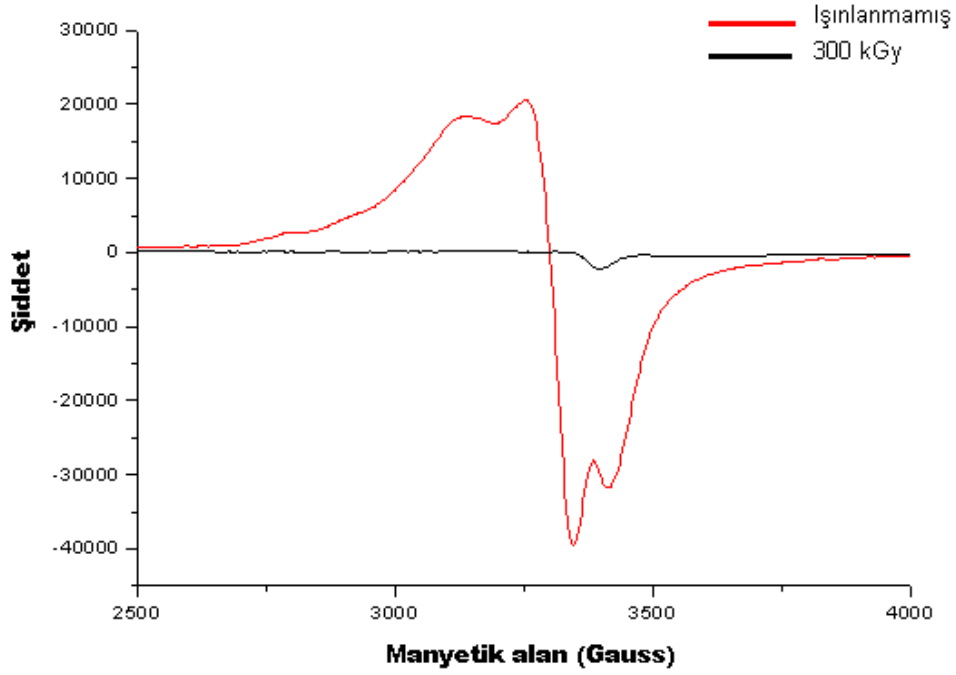
Çizelge 6.8. Gama ışınları ile 300kGy ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ üçlü kompleks filminin içerisinde oluşan bakır atomlarına ait düzlemler arası uzaklıkların Bragg eşitliği ile hesaplanan değerleri

(hkl)	d-aralığı (nm)	Standart d-aralığı (nm)
111	0.2085	0.2078
200	0.1806	0.1800
220	0.1278	0.1274

ESR Analizi

ESR analizleri ile PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleks filmi içerisindeki paramanyetik Cu²⁺ iyonları izlenerek metalik bakırın oluşumu kantitatif olarak incelenmiştir. ESR spektrumunda (Şekil 6.32.) ışınlama öncesinde paramanyetik özellik gösteren bakır iyonlarına ait (Cu²⁺, 3d⁹) piklerin şiddetinin ışınlanma sonrasında azalması, diyamanyetik özellik gösteren metalik bakır (Cu⁰, 4s¹3d¹⁰) nanokümlerin oluşmasından kaynaklanmaktadır [5]. Birinci türev eğrisi çizdirilen spektrumların 2 kez integrali alınarak eğrilerin altında kalan alanlar hesaplanıp

oranlandığında, ışınlanan kompleks filmine ait spektrumda paramanyetik bakır iyonlarından kaynaklanan 3330 ve 3410 Gauss'da görülen piklerin %95 azaldığı fakat tamamen yok olmadığı görülmüştür. Tamamen yok olmaması indirgenmenin tam verimle gerçekleşmemesi veya indirgenmiş bakır iyonlarının oksijen ile temas etmesiyle bu türlerin tekrar paramanyetik iyonlara yükseltgenmesi ile açıklanabilir. Varılan bu sonucun, UV ve XRD analizlerinde varılan, bakır iyonlarının tamamının indirgenmiş olduğu veya oluşan metalik bakırların tekrar yükseltgenmemiş olduğu yargılarıyla uyuşmadığı görülmektedir. Ancak, ESR yönteminin diğer yöntemlere kıyasla daha duyarlı olduğunun düşünülmesinden dolayı ESR sonuçlarının daha güvenilir olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.32. Gama ışınları ile 300 kGy ışınlanmış ve ışınlanmamış PAIAm-PAA-Cu²⁺ filmlerine ait ESR spektrumları

6.5. X-Işınları ile Bakır Nanokümelerin Elde Edilmesi

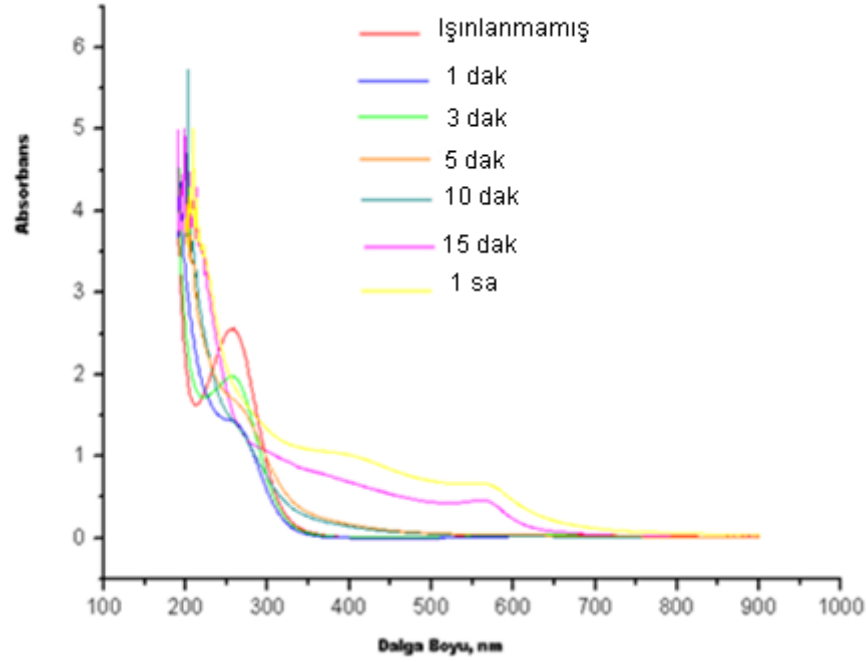
6.5.1. PAIAm-Cu²⁺ Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması ve Kompleks Çözelti İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması

0,3 M PAIAm sulu çözeltisinin pH'ı formik asit ile 9.80'den 4.32'ye düşürüldükten sonra PAIAm/Cu²⁺ kompleks oranı 2/1 olacak şekilde 0,15 M CuSO₄.5H₂O çözeltisi ile karıştırılarak PAIAm-Cu²⁺ kompleksi hazırlanmıştır. Hazırlanan kompleks çözeltisinin içerisine hacminin %10'u kadar etanol eklendikten ve argon gazı geçirildikten sonra oda sıcaklığında X-ışınları ile farklı sürelerde ışınlanmıştır. Çözeltinin pH'ı Cu(OH)₂ oluşumunu engellemek için düşürülmüştür. Çalışmaların bu kısmı Lomonosov Moskova Devlet Üniversitesi'nde, Prof.Dr. Vladimir Feldman'ın önderliğindeki radyasyon kimyası laboratuvarlarında yapılmıştır.

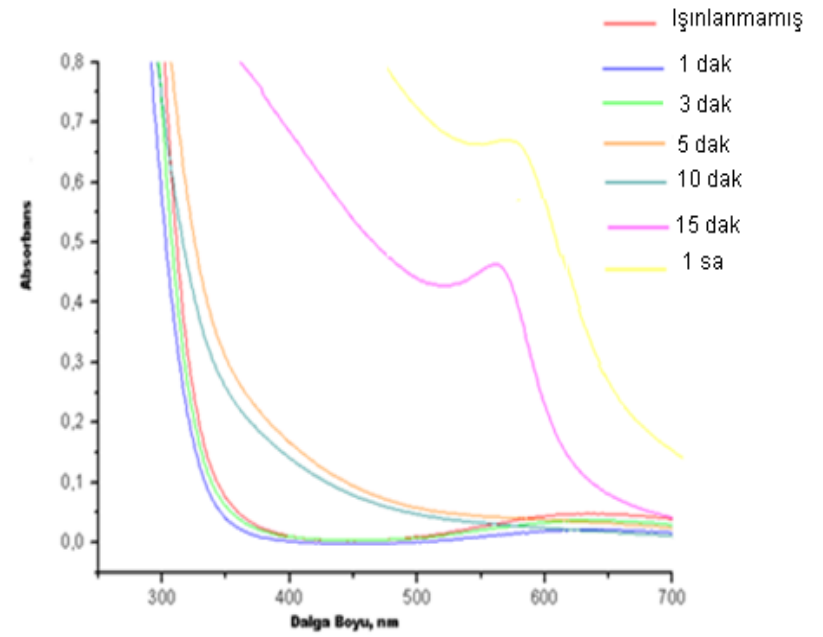
UV-Gör Spektroskopisi Analizi

PAIAm-Cu²⁺ kompleks çözeltileri içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının Cu⁰ indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 6.33.). PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksinin 1 dak, 3 dak, 5 dak, 10 dak, 15 dakika ve 1 saat ışınlama sürelerinde, yaklaşık olarak sırasıyla 1.17, 3.5, 5.8, 11.6, 17.5 ve 70 kGy dozlarda ışınlanmaları sonucunda UV spektrumlarında meydana gelen değişiklikler incelenerek bakır nanokümelerin oluşumu kinetik olarak takip edilmiştir. 1 saat (70 kGy) ışınlanan örnek içerisinde oluşan Cu⁰ nanokümeler ayrıca TEM ile görüntülenmiştir.

a)



b)



Şekil 6.33. X-Işınları ile ışınlanan 0,3M PAIAm-0,15M Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisine ait indirgenme kinetiği a) 200-900 nm arası, b) 300-700 nm arası UV-Gör spektrumu

Şekil 6.33'deki UV spektrumunda görüldüğü gibi, ışınlanan ikili kompleks çözeltilerin Cu^{2+} iyonlarından kaynaklan 674 nm'deki absorbands pikinin ışınlama süresi ile şiddetinin azaldığı ve 15 dakikalık ışınlama sonunda yok olduğu görülmektedir (Şekil 6.33,b). Şiddetin azalması ışınlama süresinin artmasıyla çözelti içerisindeki Cu^{2+} iyonlarının derişiminin azalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 15 dakikalık ışınlama sonunda 579 nm'de yeni bir absorbands piki gözlenmiştir ve bu pik oluşan metalik bakır nanokümelere ait yüzey plazmon absorbands pikidir. 1 saatlik ışınlanmaya ait spektrumda ise yüzey plazmon absorpsiyon pikinin şiddetinin azaldığı ve dalga boyunun 583 nm dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Pikin daha uzun dalga boyuna kayması ve şiddetinin azalması, 15 dakikalık ışınlama süresinde oluşan bakır nanokümelere 1 saatlik ışınlama sonunda bir araya gelmesiyle daha büyük bakır nanokümelere oluştuğunu göstermektedir.

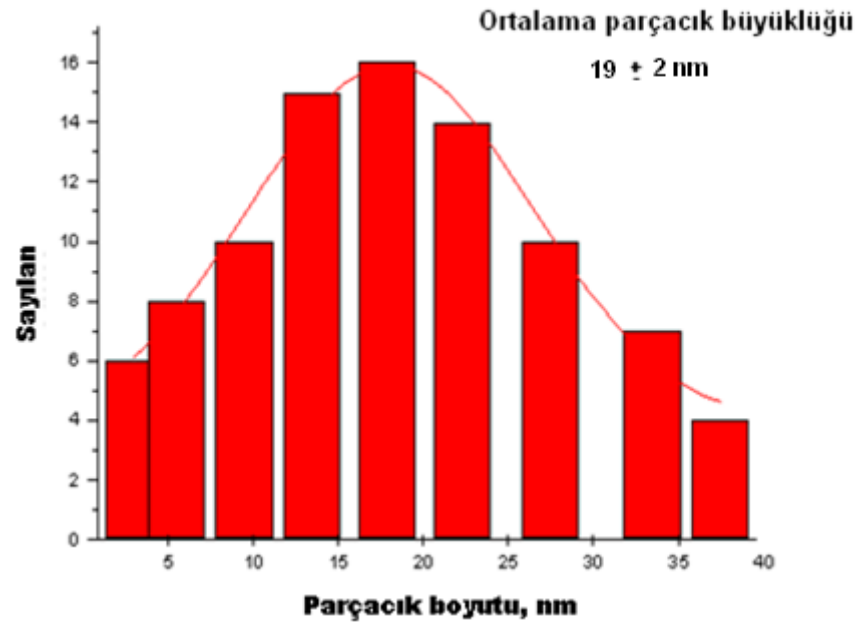
TEM Analizi

1 saat ışınlanan ikili kompleks çözeltiye ait boyut dağılımı grafiği Şekil 6.34,a'da ve TEM görüntüsü Şekil 6.34,b'de görülmektedir. PAIAM- Cu^{2+} kompleksinin içerisinde homojen boyut dağılımına sahip olmayan ve ortalama 19 nm boyutunda bakır nanokümelere oluştuğu görülmektedir. Gama ve X-ışınları ile ışınlanan PAIAM- Cu^{2+} kompleks çözeltileri içerisinde oluşan bakır nanokümelere boyutları karşılaştırıldığında, yüksek doz hızındaki X-ışınları ile ışınlanma sonucunda oluşan bakır nanokümelere boyutlarının, daha düşük doz hızındaki gama ışınları ile ışınlanma sonucunda elde edilen bakır nanokümelere (35 nm) göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, doz hızının artmasıyla bakır nanokümelere çekirdeklenme hızının büyüme hızından daha hızlı olarak gerçekleşmesi ve büyüme hızının daha yavaş olması nedeniyle bakır nanokümelere bir araya gelerek büyümesinin gerçekleşmemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca X-ışınlarının ve gama ışınlarının madde ile etkileşiminin farklı olaylarla gerçekleşmesi de bu sonucun gözlenmesine neden olmaktadır. X-ışınlarının madde ile etkileşimi fotoelektrik etki ile gerçekleşmektedir ve fotoelektrik absorpsiyonun gerçekleşme olasılığı maddenin atom numarasıyla doğru olarak artmaktadır. Işınlanan kompleks çözeltide X-ışınlarının atom numarası yüksek olan Cu^{2+} iyonları tarafından absorplanması ortamdaki diğer türlere (su alkol) göre 50-

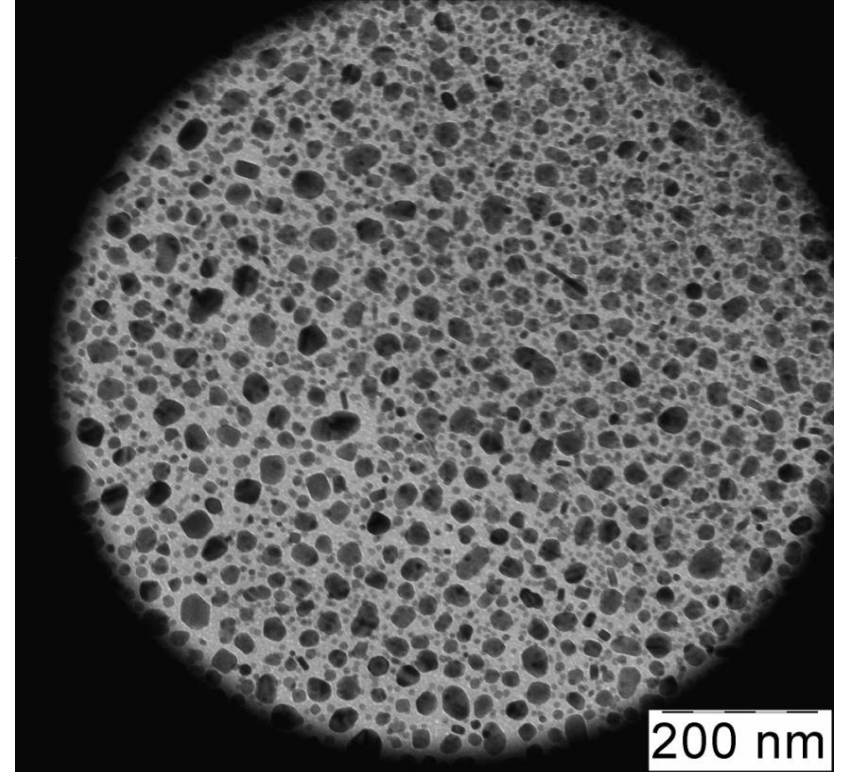
100 kat (suyun ve bakır iyonlarının absorpsiyon kat sayısı 0.145 ve 9.42 g/cm², sırasıyla) daha fazladır [33]. Gama ışınlarının madde ile etkileşimi ise Compton etkisi ile gerçekleşmektedir ve gama ışınların absorpsiyonu ortamdaki türlerin atom numarasından bağımsızdır. Bu sebeple X ışınları ile ışınlanmada bakır iyonları daha hızlı bir şekilde indirgenmektedir.

Ancak yüksek doz hızında dahi ikili kompleksler içerisinde üçlü komplekslerde elde edilenlere göre daha büyük bakır nanokümelerin oluşması, ikili kompleks zincirlerinin gevşek yapısından dolayı bakır iyonlarının difüzlenerak bir araya gelmesinin kolaylaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

a)



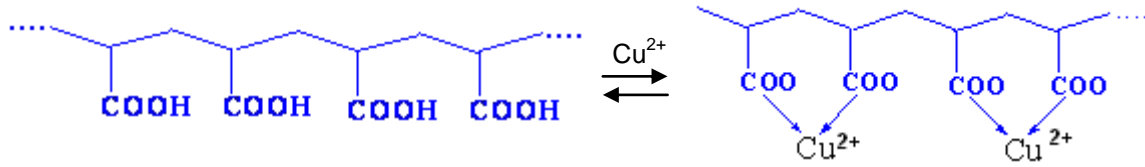
b)



Şekil 6.34. X-ışınları ile 1 saat ışınlanmış olan 0,3M PAIAm-0,15M Cu⁰ ikili kompleksine ([polimer]/[metal iyonu] molar oranı 2/1) ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM görüntüsü

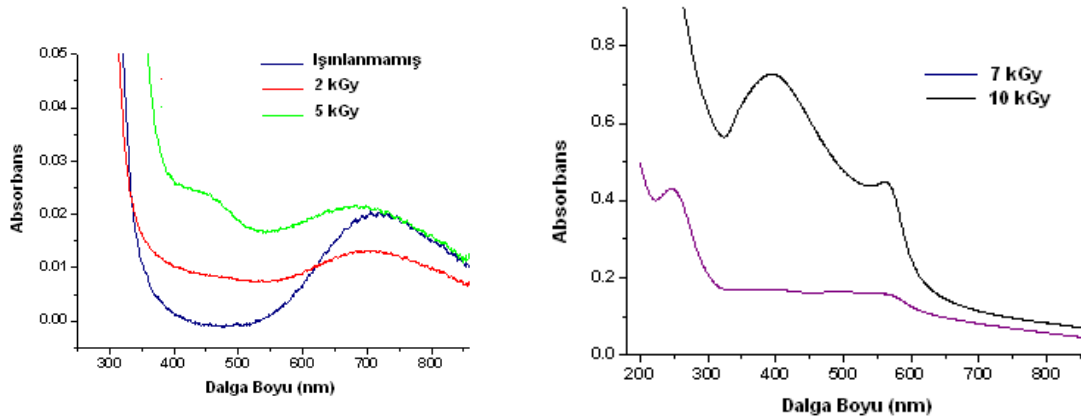
6.5.2. PAA-Cu²⁺ Kompleks Çözeltisinin Hazırlanması ve Kompleks Çözelti İçerisinde Bakır Nanokümlerin Oluşturulması

PAA-Cu²⁺ kompleks çözeltisi ile yapılan çalışmalar ortak proje yürüttüğümüz Prof.Dr.Vladimir Feldman ve grubu tarafından yapılmış olduğu için bizim tarafımızdan tekrar hazırlanmamış ve onların elde ettiği sonuçlar kullanılarak PAA-Cu²⁺ ikili sistemleri hakkında bilgi edinilmiştir. PAA-Cu²⁺ kompleks oluşumunun şematik olarak Şekil 6.35'de gösterildiği gibi olduğu ileri sürülmüştür [64].



Şekil 6.35. pH:4.3'de PAA-Cu²⁺ kompleks oluşumu [69]

PAA-Cu²⁺ kompleksinin oluşumu içerisindeki metalik bakır nanokümlerin oluşumu UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir (Şekil 6.36.).

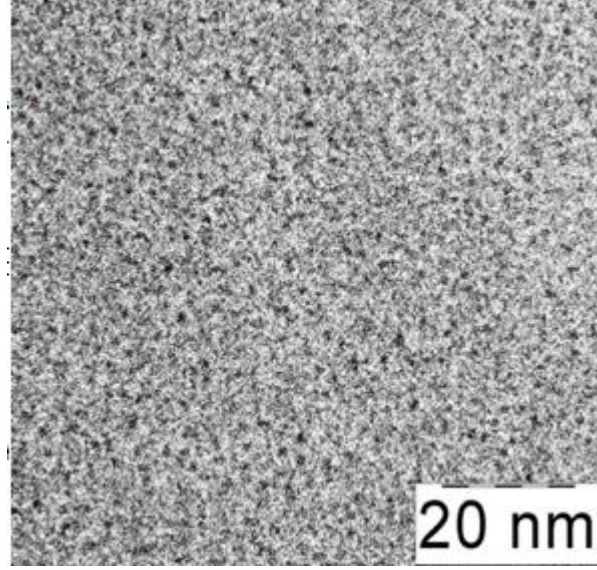


Şekil 6.36. X-ışınları ile ışınlanan PAA-Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisine ait indirgenme kinetiği UV-Gör spektrumları

2, 5, 7, 10 kGy dozlarında ışınlanmalar sonucunda UV spektrumlarında meydana gelen değişiklikler incelenerek bakır nanokümlerin oluşumu kinetik olarak takip edilmiştir. Şekil 6.36'daki spektrumda 7 kGy ışınlanma sonucunda 575 nm'de bakır nanokümlere ait yüzey plazmon absorpsiyon piki gözlemlenmiştir ve 10 kGy

ışınlanma sonucunda oluşan karakteristik pikin 572 nm'ye kaydığı ve şiddetinin arttığı gözlenmiştir.

1 saat ışınlanan PAA-Cu²⁺ kompleks çözeltisine ait TEM görüntüsü Şekil 6.37'de görülmektedir. PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin içerisinde ortalama 1,5 nm boyutunda bakır nanokümlerin oluştuğu ve homojen boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.37. X-ışınları ile 10 kGy ışınlanan PAA- Cu²⁺ kompleks çözeltisine ait TEM görüntüsü

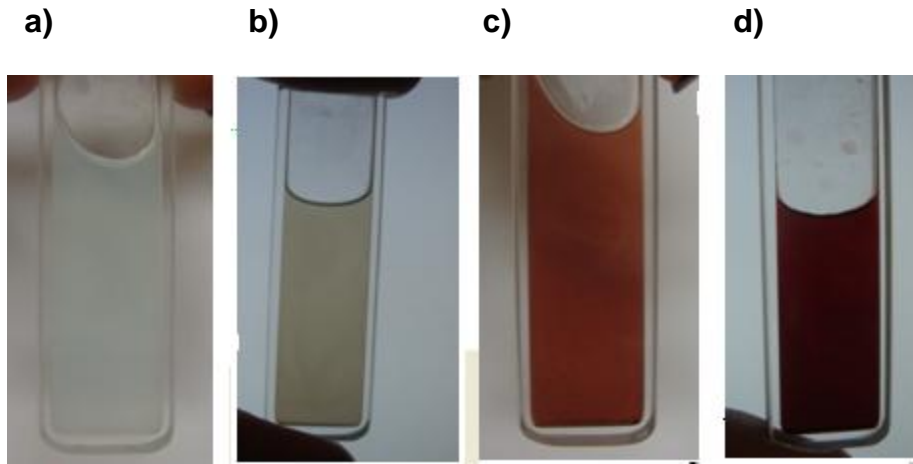
6.5.3. PAIAm-PAA-Cu²⁺ İnterpolielektrolit Kompleksleri İçerisinde Bakır Nanokümlerin Oluşturulması

X ışınları ile yapılan çalışmalarda da gama ışınlamasında kullanılan prosedürler izlenerek PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleksinden süspansiyon çözelti ve film hazırlanarak ışınlanmıştır. Gama ışınları ile yapılan çalışmalarda [polimer]/[polimer]/[metal iyonu] oranı 2/2/1 olan, 0,3 M PAIAm ve 0,3M PAA'in 0,15 M Cu²⁺ ile birlikte oluşturduğu kompleks çözeltilerden elde edilen sonuçların daha iyi olması nedeniyle sadece bu derişimde hazırlanan kompleks çözeltiler ile X-ışınları çalışmaları yapılmıştır. Film olarak hazırlanan kompleksler için de gama ışınları ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi 0,3M PAIAm ve 0,3M PAA sulu çözeltilerinden hazırlanan interpolielektrolit kompleks filmler 1,0 M'lık CuSO₄.5H₂O çözeltisine daldırılarak PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleks filmleri hazırlanmıştır.

Süspansiyon kompleksine hacminin %10'u kadar etanol eklenerek, film halindeki kompleks ise %10'luk etanol-su çözeltisi içerisinde ve argon gazı ile oluşturulan inert ortamda ışınlanmıştır.

6.5.3.1 PAIAm-PAA-Cu²⁺ Kompleks Çözeltilerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümlerin Oluşturulması

pH:3.55'deki PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleks çözeltileri farklı sürelerde 3, 5, 12, 15, 30 dak ve 1 saat, sırasıyla 3.5, 5.8, 14, 17.5, 35, ve 70 kGy dozlarda ışınlanmıştır. 15 dakikalık ışınlama ile üçlü kompleks çözeltinin renginin kırmızı renge döndüğü ve 1 saatlik ışınlamada kırmızı rengin koyulaştığı görülmektedir (Şekil 6.38.). Nano boyuttaki malzemelerin optik özelliklerinin boyutlarının değişmesi ile değişiklik gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle ışınlama süresinin artmasıyla birlikte elde edilen çözeltinin renginin koyulaşması çözelti içerisinde oluşan bakır nanoparçacıkların sayısının ve boyutunun artmasından kaynaklanmaktadır.

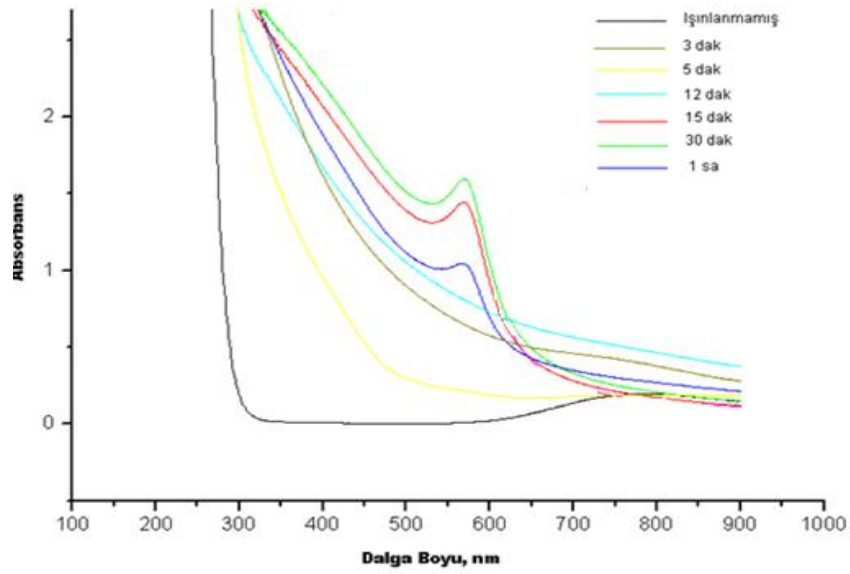


Şekil 6.38. 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin a)ışınlanmadan önce, b) 5 dakika ışınlamadan sonra, c)15 dakika ışınlamadan sonra, d) 1 saat ışınlamadan sonraki görüntüleri

UV-Gör Spektroskopisi Analizi

Farklı dozlarda ışınlanan PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleksi içerisindeki Cu²⁺ iyonlarının indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. Işınlanan üçlü kompleks çözeltilerin Cu²⁺ iyonlarından kaynaklan 765 nm'deki absorbands pikinin ışınlama süresi ile şiddetinin azaldığı ve 15 dakikalık ışınlama sonunda yok olduğu görülmektedir (Şekil 6.39.). Şekil 6.39'da görüldüğü gibi 15 dakikalık ve 30

dakikalık ışınlamalar sonunda 563 nm’de bakır nanoparçacıklara ait karakteristik pikin oluştuğu görülmüştür. 1 saatlik ışınlama sonrasında ise oluşan bu pikin 567 nm’ye kaydığı ve şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Bu değişimin ikili komplekslerde olduğu gibi 1 saatlik ışınlama sonunda daha büyük nanoparçacıkların oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [60]. UV sonuçları da çözeltilerin renginden yola çıkılarak bakır nanoparçacıkların boyutları ile ilgili yapılan yorumla paralellik göstermektedir.

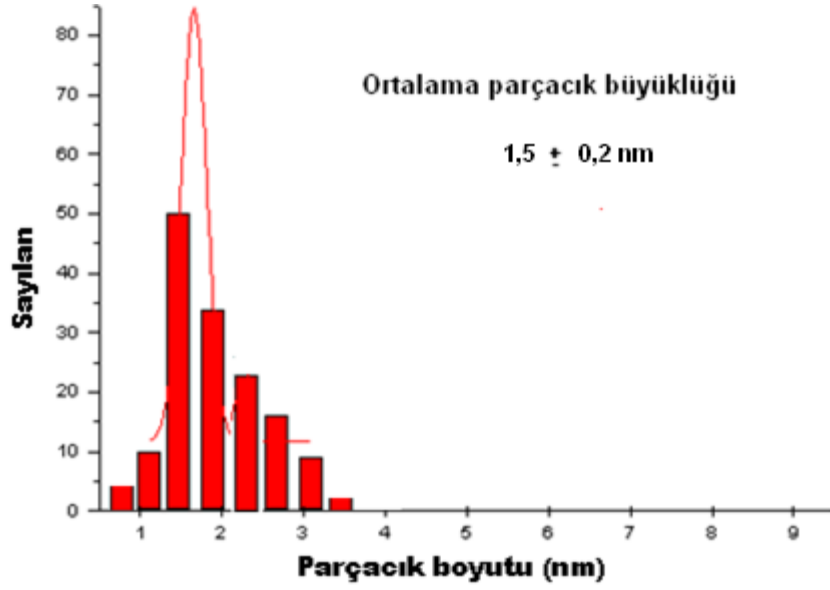


Şekil 6.39. 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltisine ait indirgenme kinetiğinin UV-Gör ile incelenmesi

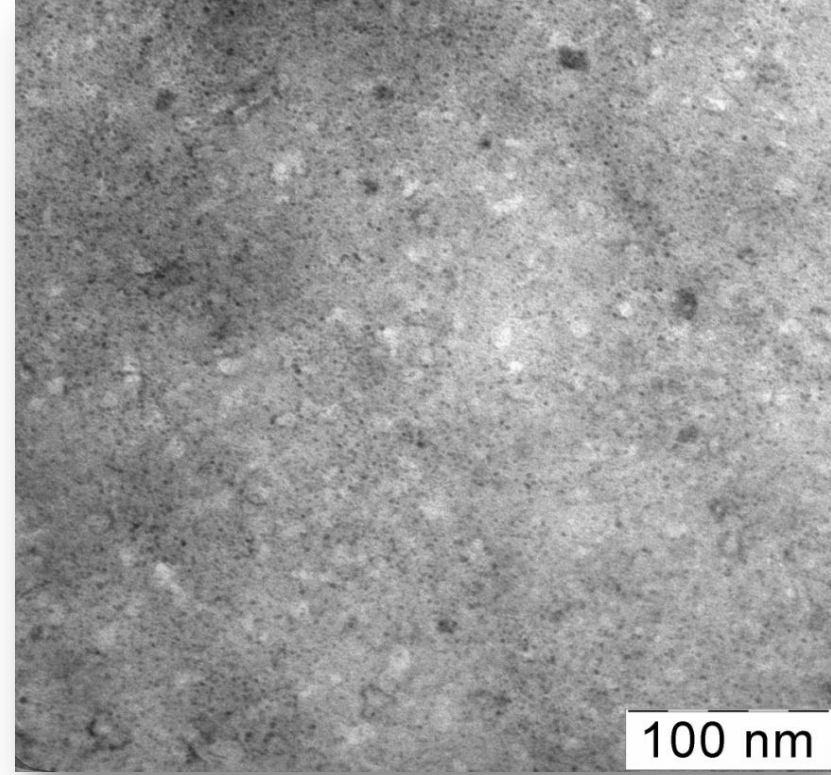
TEM Analizi

1 saat ışınlanan üçlü kompleks çözeltiliye ait TEM görüntüsü ve boyut dağılım grafiği Şekil 6.40’da görülmektedir. PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin içerisinde ortalama 1,5 nm boyutunda bakır nanokümlerin oluştuğu ve homojen boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca oluşan bakır nanoparçacıkların çözelti içerisinde oldukça homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

a)



b)

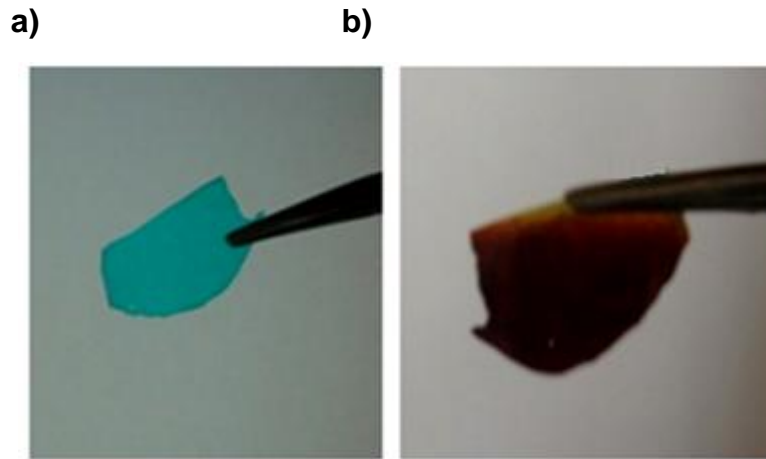


Şekil 6.40. X-ışınları ile 1 saat ışınlanmış olan 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu^0 üçlü kompleks çözeltisine ait a) boyut dağılım grafiği, b) TEM görüntüsü

6.5.3.2 PAIAm-PAA-Cu²⁺ Kompleks Filmlerinin Hazırlanması ve İçerisinde Bakır Nanokümelerin Oluşturulması

Formik asit varlığında karıştırılan 0,3M PAIAm ve 0,3M PAA çözeltileri petri kabına dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Çözelti içerisindeki suyun buharlaşmasıyla homojen, şeffaf PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleks filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmler deiyonize su ile yıkanarak içerisindeki formik asit uzaklaştırılmıştır. Filmler daha sonra 1,0 M'lık CuSO₄.5H₂O çözeltisinde bekletilerek, Cu²⁺ iyonlarının film tarafından absorplanması sonucu üçlü interpolielektrolit kompleks filmleri oluşturulmuştur. Elde edilen filmler hacminin 10%'u etanol olan deiyonize su çözeltileri içerisinde argon gazı geçirildikten sonra X-ışınları ile 2 saat (140 kGy) ışınlanmıştır.

Kompleks çözeltilerde olduğu gibi ışınlanma öncesinde bakır iyonlarından kaynaklanan mavi renk ışınlanma sonrasında oluşan metalik bakır nanokümelerden dolayı kırmızı renge dönüşmüştür (Şekil 6.41.). Kırmızı rengin filmin oksijen ile temas etmesinden sonra aylarca korunduğu görülmüştür. Filmin kırmızı renginin değişmemesi bakır nanokümelerin film içerisinde kararlı olduğunu ve oksitlenme meydana gelmediğinin göstergesidir.

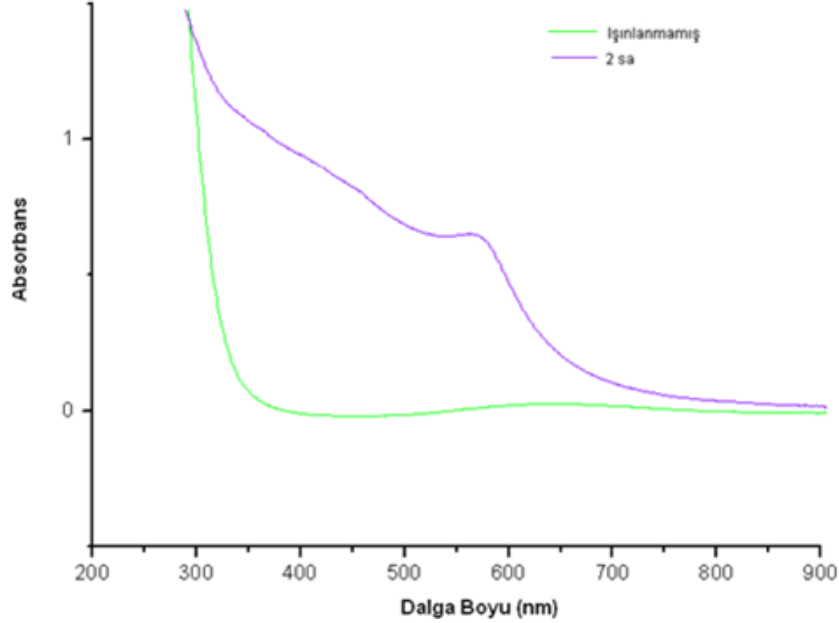


Şekil 6.41. 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ üçlü kompleks filminin a) ışınlanmadan önce, b) 2 saat ışınlanmadan sonraki görüntüleri

Işınlanma sonucunda elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filmlerinin karakterizasyonu UV-Gör spektroskopisi , XRD, ESR, AFM ve TEM ile yapılmıştır.

UV Analizi

Üçlü kompleks çözeltilerde olduğu gibi üçlü kompleks fimler içerisinde oluşan bakır nanokümlerin karakterizasyonu önce UV-gör spektroskopisi ile yapılmıştır. Spektrumlarda 581 nm dalgaboyunda bakır nanokümlere ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon piki gözlenmiştir (Şekil 6.42.).



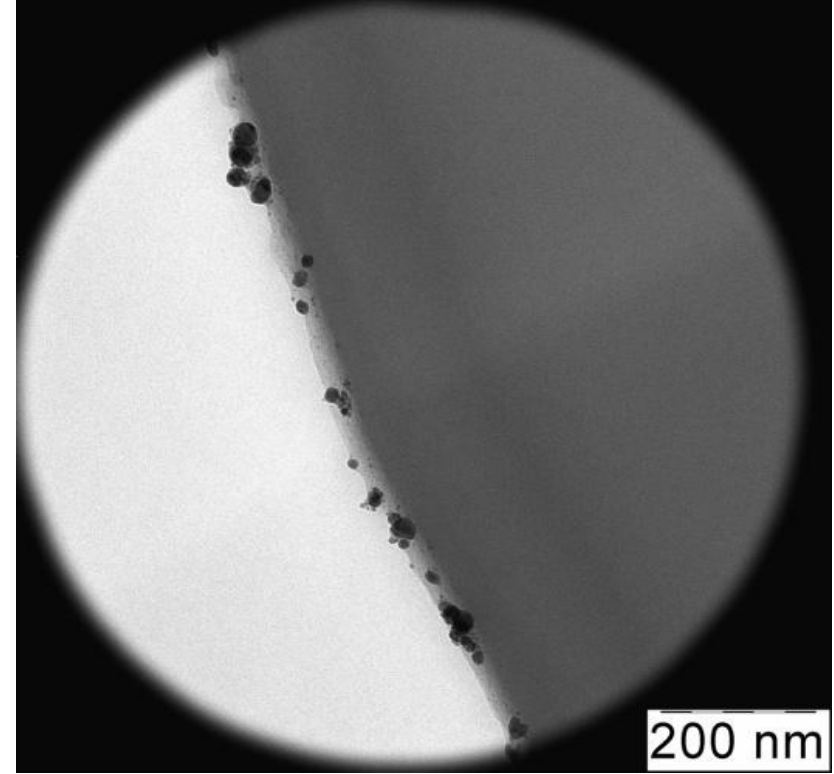
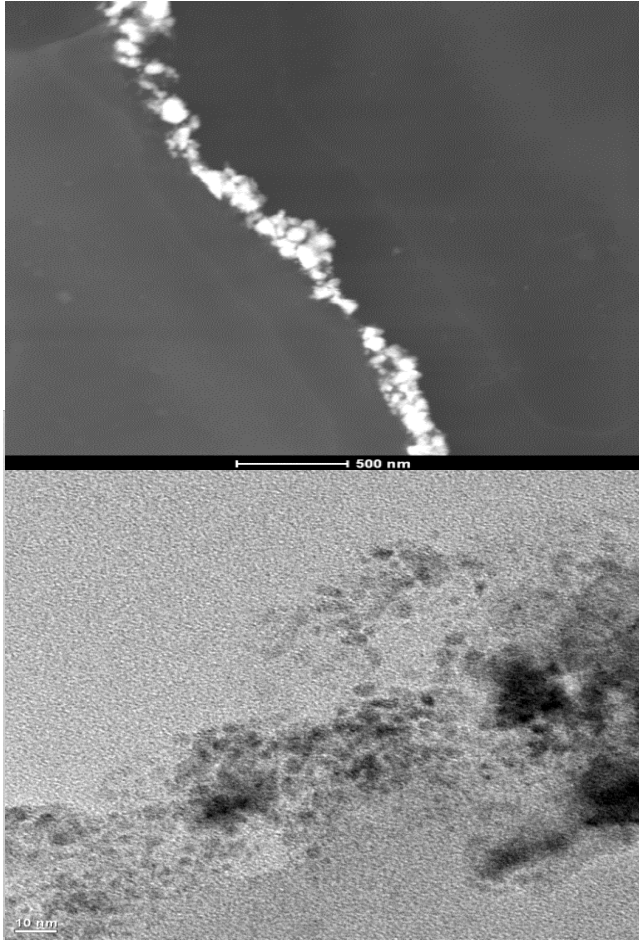
Şekil 6.42. X-ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait UV-Gör spektrumları

TEM Analizi

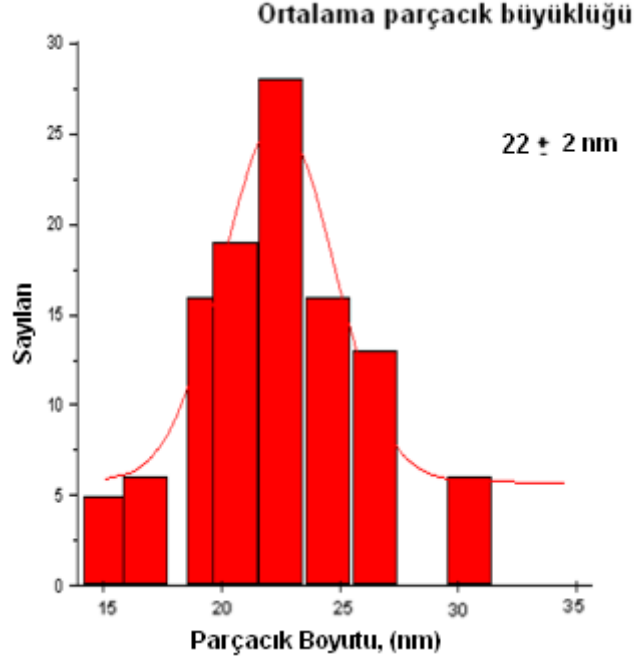
Şekil. 6.43'de verilen TEM görüntülerinden ve Şekil.6.44'de verilen parçacık büyüklük dağılım grafiğinden görüldüğü gibi, oluşan bakır nanokümler, geniş bir boyut dağılımı sergilemektedir ve ortalama parçacık büyüklüğü 22 nm'dir. Gama ışınları ile yapılan çalışmalara ait sonuçlardan farklı olarak X ışınları ile ışınlama sonucunda elde edilen Cu⁰ nanokümlerin filmin yüzeyinde oluştuğu gözlenmiştir.

2011 yılında A.A. Zezin ve arkadaşları [56] tarafından yayınlanan bir çalışmada buna benzer bir durum ile PEI-PAA-Cu²⁺ sisteminde karşılaşılmıştır. Cu nanokümlerin filmin yüzeyinde oluşması şu şekilde açıklanmıştır; iyonlaştırıcı radyasyon olarak X ışınları kullanıldığında, alkol ile doğrudan temas halinde olan film yüzeyindeki bakır iyonları, filmin içerisinde bulunan bakır iyonlarına kıyasla

daha hızlı bir şekilde indirgenmektedir. İndirgenme hızlarının farklı olmasının temel nedeni ise iyonlaştırıcı radyasyonun etkisi ile su-alkol karışımı içerisinde oluşan radyoliz ürünlerinin filmin içerisine difüzenmesinin yavaş olmasıdır. Bu nedenle filmin yüzeyinde bulunan metal iyonlarının hızlı bir şekilde indirgenerek yüzeyde metal nanokümleri oluşturması ve yüzeyde boşalan ligandlara filmin içerisindeki metal iyonlarının göç etmesi ile burada biriken bakır nanokümlerin ortalama 10-30 nm arasında olduğu belirtilmiştir. PAIAm-PAA-Cu²⁺ sisteminin film halinde X-ışınları ile ışınlanması sonucu elde ettiğimiz görüntüler de Zezin ve diğ. elde ettikleri ile hemen hemen aynıdır, dolayısıyla aynı açıklama bizim bulgularımızın içinde geçerlidir.



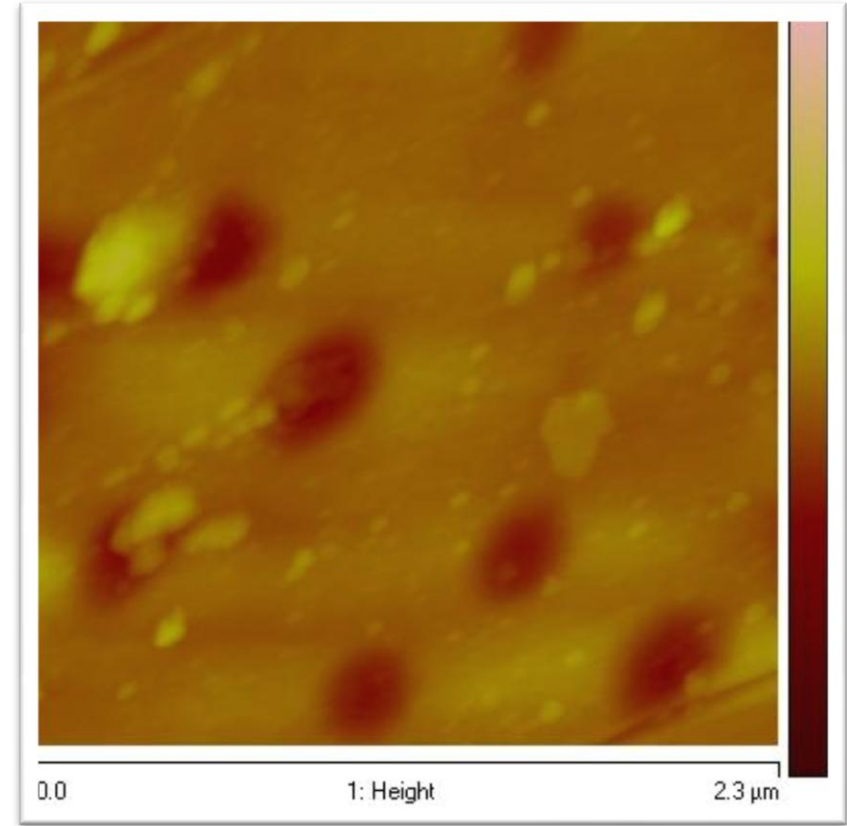
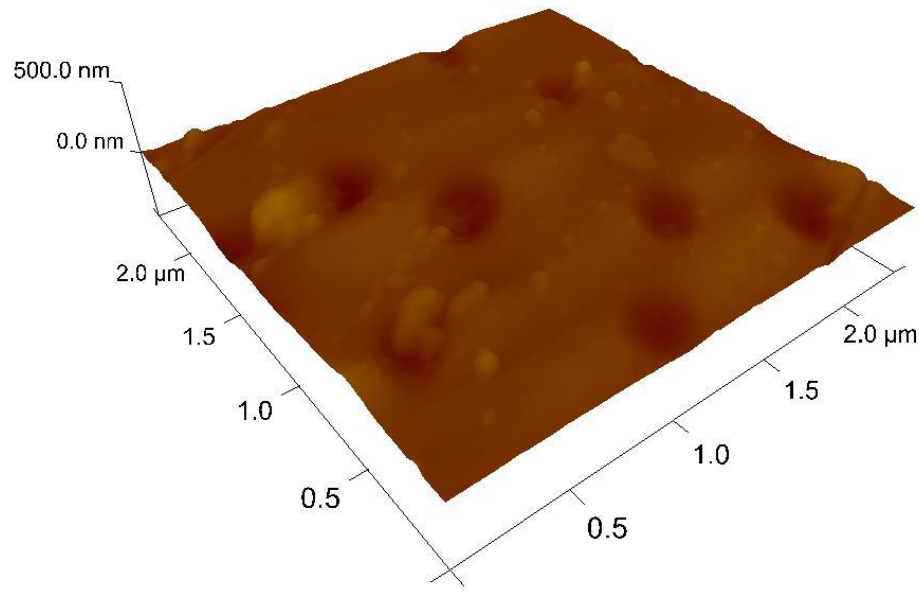
Şekil 6.43. X-ışınları ile 2 saat ışınlanan 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu^{2+} üçlü kompleks filmine ait TEM görüntüleri



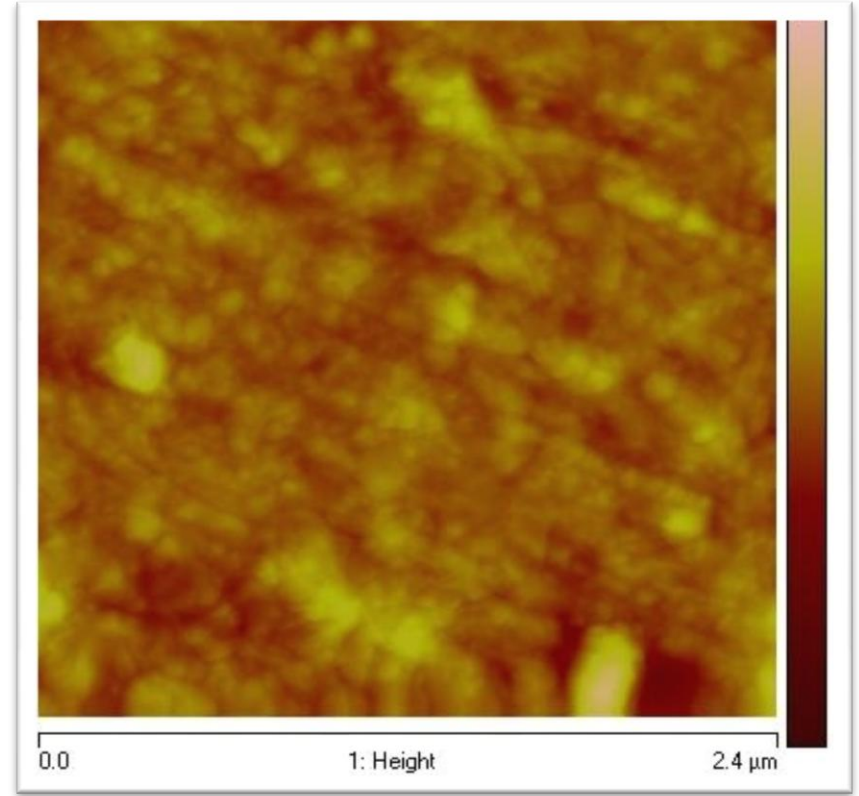
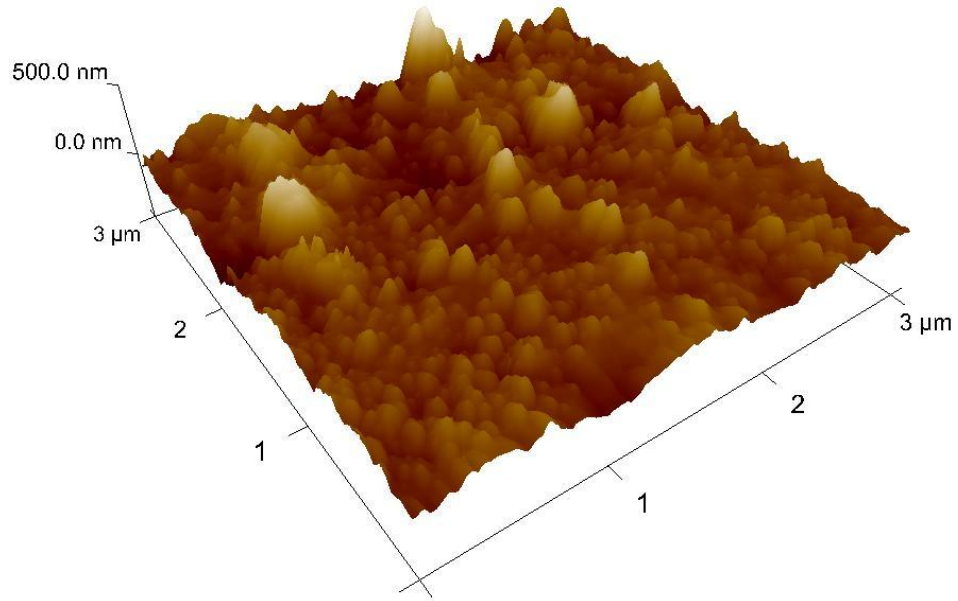
Şekil 6.44. X-ışınları ile 2 saat ışınlanmış olan 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ üçlü kompleks filmi içerisindeki Cu⁰ nanokümelere ait boyut dağılım grafiği

AFM Analizi

Işınlanmamış ve ışınlanmış PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filminin yüzey morfolojisi AFM ile de incelenmiştir. Şekil.6.45'de ışınlanmamış filme ait ve Şekil 6.46'da ışınlanmış filme ait AFM görüntüleri görülmektedir. Işınlanma sonucunda filmin yüzeyinde oluşan bakır nanokümelere küresel şekilde ve boyutları ortalama 20-25 nm'dir. AFM sonuçları TEM sonuçları ile paralellik göstermektedir.



Şekil 6.45. Işınlanmamış PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri

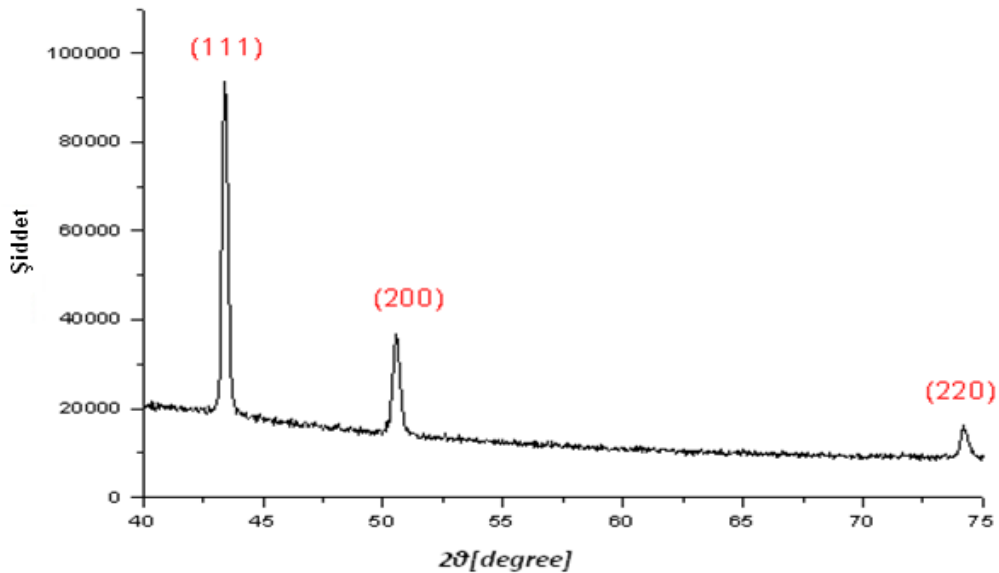


Şekil 6.46. X-ışınları ile 2 saat ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filminin yüzeyinin a) üç boyutlu, b) yükseklik bazlı AFM görüntüleri

XRD Analizi

Üçlü kompleks filmlerin XRD analizlerinden filmlerin içerisinde oluşan bakır nanokümelerin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Spektrumdaki (Şekil 6.47) $2\theta = 43.421^\circ$, 50.520° ve $74,152^\circ$ kırınım açısı pikleri, fcc yapıdaki bakır atomlarının (111), (200) ve (220) (JCPDS Copper: 04-0836) düzlemlerine karşılık gelmektedir [63]. Bu değerler referans kırınım açısı değerleri ile de örtüşmektedir (Çizelge 6.9.). X-ışınları ile ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ kompleks filminin XRD spektrumundaki piklerin yarı maksimum şiddetteki genişlik değerleri 0.18° iken, gama ışınları ile ışınlanarak elde edilen PAIAm-PAA-Cu⁰ kompleks filmine ait spektrumundaki (Şekil 6.29.) piklerin genişlikleri 0.13° 'dir. Bu sonuç TEM sonuçlarından da görüldüğü gibi X-ışınlamasında elde edilen bakır nanokümelerin boyutlarının gama ışınlamasında elde edilenlere göre daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır [8].

Ayrıca spektrumda Cu₂O'nin (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait 29.3° , 36.7° ve 76.5° kırınım açısı piklerinin (JCPDS No.03-0892) ve CuO'nun (111), (200) ve (202) düzlemlerine ait 36.1° , 39.0° ve 48.7° kırınım piklerinin (JCPDS No.5-661) gözlemlenmemesi, metalik bakırın oksitlenmediğinin kanıtıdır [62].

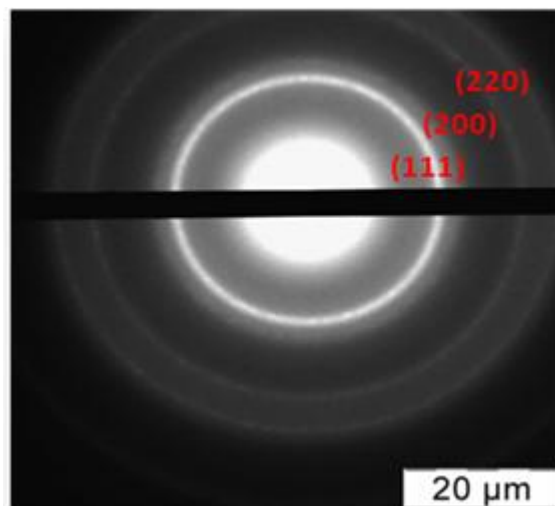


Şekil 6.47. X-ışınları ile ışınlanan PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmine ait XRD spektrumu

Çizelge 6.9. PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks filmi içerisinde oluşan bakır nanoparçacıklara ait deneysel ve standart kırınım açısı değerlerinin karşılaştırılması [JCPDS Copper: 04-0836]

Deneysel kırınım açıları [2θ]	Standart kırınım açıları [2θ]
43.421	43.297
50.520	50.433
74.152	74.130

Şekil 6.48.'deki mikrodifraktogramda da bakır atomlarına ait (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait yansımalar görülmektedir. Bakır nanokümelere ait yansımaların oluşması beklenen bir durumdur. Bu durum, gama ışınlaması elde edilen ortalama 15 nm boyutundaki bakır nanokümelere ait mikrodifraktogram (Şekil 6.31) ile X ışınlamasıyla elde edilen ve ortalama 22 nm boyutundaki bakır nanokümelere ait mikrodifraktogram karşılaştırıldığında da X ışınlaması ile elde edilen bakır atomlarının düzlemlerine ait yansımaların daha belirgin olduğu görülmüştür. Bragg eşitliğinden ise bakır kristallerini oluşturan düzlemler arası uzaklıklar 0.209, 0.184, 0.128 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 6.10.).



Şekil 6.48. X-ışınları ile ışınlanan PAIAm-PAA-Cu⁰ üçlü kompleks filminin TEM mikrodifraktogramı

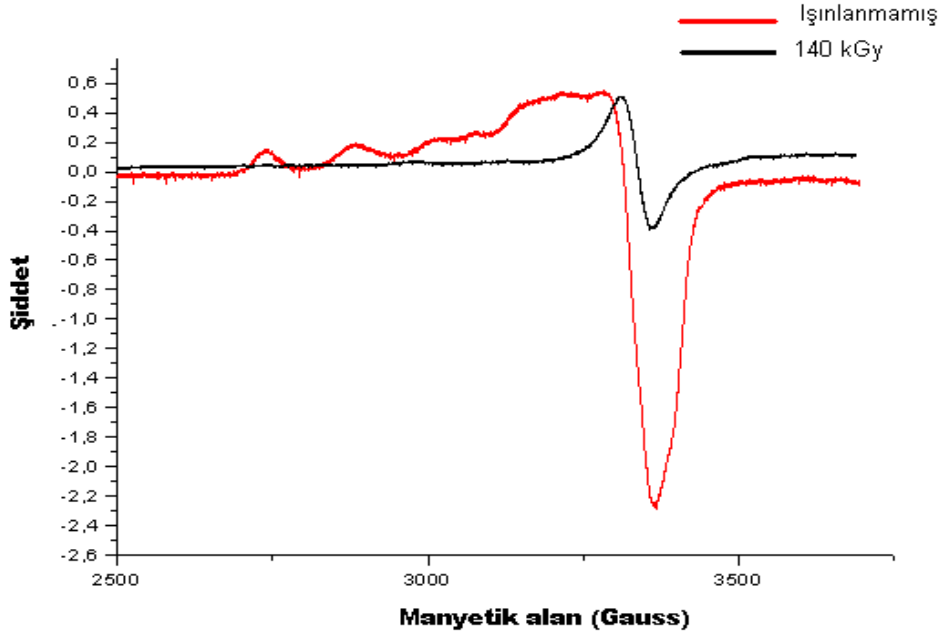
Çizelge 6.10. X-ışınları ile ışınlanmış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ üçlü kompleks filminin içerisindeki bakır atomlarına ait standart düzlemler arası uzaklıkların Bragg eşitliği ile hesaplanan değerleri

(hkl)	d-aralığı (nm)	Standart d-aralığı (nm)
111	0.2091	0.2078
200	0.1840	0.1800
220	0.1282	0.1274

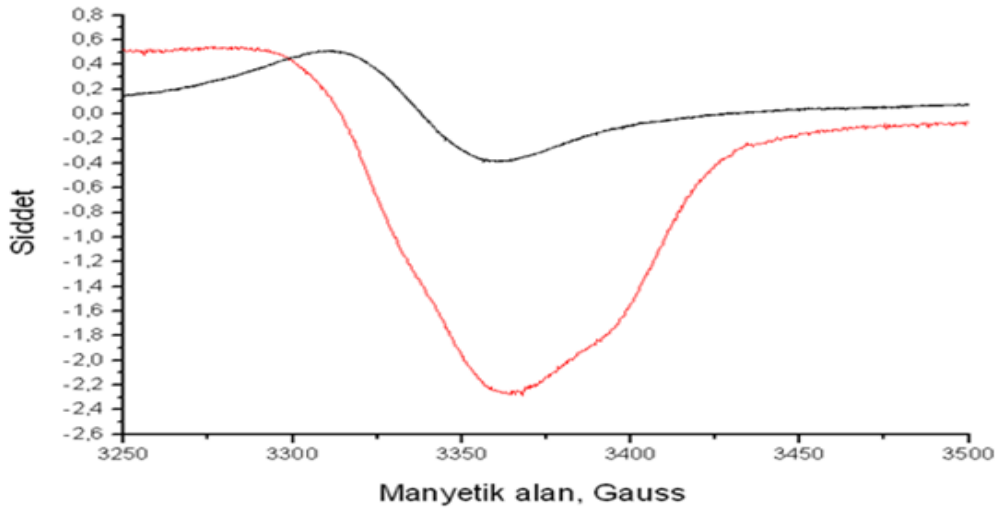
ESR Analizi

Şekil 6.49'da X-ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ filmine ait ESR spektrumları görülmektedir. Birinci türev eğrisi çizdirilen spektrumların 2 kez integrali alınarak eğrilerin altında kalan alanlar hesaplanıp oranlandığında, ışınlanmamış filmin ESR spektrumunda PAIAm-PAA ile kompleks yapmış olan paramanyetik bakır iyonlarından kaynaklanan 3370 Gauss'da görülen sinyalin ışınlanma sonrasında şiddetinin % 87 azaldığı ve kompleks yapmamış bakır iyonlarından kaynaklanan 2740 ve 2780 Gauss'da görülen sinyallerin ise tamamen yok olduğu gözlenmiştir. 3400 Gauss'da ise yeni bir sinyal oluşumu gözlenmiştir [5]. A.A. Zezin ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ışınlama sonucunda yeni sinyallerin oluşmasının, ligandlar ile kompleks yapmış olan Cu²⁺ iyonlarının oranlarının değişmesinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür [5]. Gama ışınları ile ışınlanan üçlü komplekste olduğu gibi Cu²⁺ iyonlarından kaynaklanan pikin tamamen yok olmaması indirgenmenin tam verimle gerçekleşmediğini veya indirgenmiş bakır iyonlarının oksijen ile temas etmesiyle bu türlerin tekrar paramanyetik iyonlara yükseltgendiğini göstermektedir.

a)



b)



Şekil 6.49. X-ışınları ile ışınlanmış ve ışınlanmamış 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M Cu²⁺ filmine ait a) ESR spektrumu, b) spektrumun 3250-3500 Gauss bölgesinin gösterimi

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar toplu olarak aşağıda verilmiştir:

Gama ışınları ile yapılan çalışmaların sonuçları;

- Işınlama sonucunda PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleksi ve PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü interpolielektrolit komplekslerinin renginin maviden kırmızıya dönmesi kalitatif olarak kompleksler içerisinde bakır (Cu⁰) nanokümlerin başarı ile elde edildiğini göstermiştir.
- 0,3 M PAIm-0,15 M Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisinin ışınlanması ile içerisinde büyük (ort. 35 nm) Cu⁰ nanokümlerin olduğu görülmüştür. Bakır nanokümlerin varlığı UV-Gör'de 584 nm'de görülen bakır nanokümlere ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon piki ile doğrulanmıştır.
- Kompleksler içinde elde edilen bakır nanokümlerin boyut kontrolünün ve kararlılığının sağlanabilmesi için PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksleri çözelti ve film halinde hazırlanarak matris olarak kullanılmıştır. Hazırlanan üçlü interpolielektrolit komplekslerin oluşumları UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir ve renksiz 0,3M PAIAm, 0,3M PAA sulu çözeltileri ve PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleks çözeltilerinde görünür bölgede absorpsiyon pikinin oluşmadığı ve mavi renkteki 0,15 M CuSO₄.5H₂O çözeltisinde 778 nm'de ve mavi renkteki üçlü PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleks çözeltisinde 644nm'de absorpsiyon pikinin olduğu görülmüştür. Üçlü kompleks oluşumu sonucunda daha düşük dalga boyuna kayma PAIAm-PAA interpolielektrolit kompleksinin Cu²⁺ iyonları ile güçlü bir kompleks oluşturduğunu göstermektedir.
- Hazırlanan üçlü kompleks çözeltiler [polimer]/[polimer]/[metal iyonu] molar oranları 2/2/0,5 ve 2/2/1 olacak şekilde hazırlanmış ve kompleks çözelti içerisindeki Cu²⁺ iyonu derişiminin, polimer/metal iyonu oranının elde edilen Cu⁰ nanokümlerin boyutlarına, dağılımlarına etkisi araştırılmıştır. 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,075M Cu²⁺ (2/2/0,5) üçlü interpolielektrolit kompleksinde ışınlama sonucu oluşan bakır nanokümlerin boyutu ortalama 4,5 nm iken 0,3M PAIAm-0,3M PAA-0,15M (2/2/1) Cu²⁺ üçlü

kompleksinde oluşan nanokümelerin boyutları ise ortalama 7,5 nm'dir. Bu durumun kompleks içerisinde oluşan metalik bakırları kararlı kılan polimer miktarının artmasıyla bakır nanoparçacıkların kümelenmesinin sterik olarak engellenmesinden ve kompleks içerisindeki Cu^{2+} iyonlarının az olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

- Farklı derişimlerde hazırlanan ve ışınlanan üçlü kompleks çözeltilerin UV-Gör spektroskopisi analizlerinde 2/2/0.5 molar oranındaki çözeltide yüzey plazmon absorbanısı 566 nm'de görülmüş ve 2/2/1 molar oranında bu pikin 572 nm'ye kaydığı ve şiddetinin azaldığı görülmüştür. Uzun dalga boyuna kaymanın elde edilen bakır nanokümelerin boyutlarının artmasıyla ilgili olduğu Mie teorisi ile açıklanmıştır.
- PAIAm-PAA- Cu^{2+} üçlü interpolielektrolit kompleks filminde ortalama 15 nm boyutunda bakır nanokümeler elde edildiği TEM ile görülmüş ve bu sonucun AFM ile de uyduğu görülmüştür.
- Üçlü kompleks film içerisinde, çözeltiler içerisinde elde edilenlere kıyasla daha büyük bakır nanokümeler elde edilmiştir.
- Üçlü kompleks filmleri içerisinde elde edilen bakır nanokümelerin takip edilen 8 ay boyunca oksitlenmeden kararlı olarak kalabildiği görülmüştür.
- XRD spektrumunda görülen $2\theta=43.372^\circ$; 50.500° ; 74.146° kırınım açısı değerlerinin sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerini (Miller indisleri) işaret etmesiyle PAIAm-PAA- Cu^{2+} üçlü kompleks filmi içerisinde oluşturulan bakır nanokümelerin yüzey merkezli kübik yapıda olduğu anlaşılmıştır.
- TEM difraktogramından (111), (200) ve (220) düzlemleri görülmüş ve bakır atomlarına ait düzlemler arası uzaklıkların, XRD verilerinden hesaplanan değerler ile uyduğu görülmüştür.
- ESR spektrumunda kompleks filmler içerisindeki paramanyetik özellikteki bakır iyonlarına ait pikin ışınlanma sonrasında diyamagnetik özellikteki Cu^0 bakır nanokümelere dönüşmesi sonucunda %95 oranında azaldığı görülmüştür.

X ışınları ile yapılan çalışmaların sonuçları;

- PAIAm-Cu²⁺ ikili kompleks çözeltisindeki Cu²⁺ iyonlarının indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. Cu²⁺ iyonlarından kaynaklan 644 nm'deki absorbans pikinin ışınlama süresi ile şiddetinin azaldığı ve 15 dakikalık ışınlama sonunda yok olduğu ve 579 nm'de yeni bir absorbans piki olduğu gözlenmiştir. Oluşan yeni pikin Cu²⁺ iyonlarının indirgenmesiyle oluşan bakır nanokümelere ait yüzey plazmon absorpsiyon piki olduğu anlaşılmıştır. 1 saatlik ışınlanmaya ait spektrumda ise bu pikin şiddetinin azaldığı ve dalga boyunun 583 nm dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Pikin daha uzun dalga boyuna kayması ve şiddetinin azalması, 15 dakikalık ışınlama süresinde oluşan bakır nanokümelere ait pikin 1 saatlik ışınlama sonunda bir araya gelerek daha büyük bakır nanokümelere oluşturmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.
- 1 saatlik ışınlanma sonucunda, PAIAm-Cu²⁺ kompleksinin içerisinde homojen boyut dağılımına sahip olmayan ve ortalama 19 nm boyutunda bakır nanokümelere ait pikin olduğu gözlenmiştir.
- PAIAm-PAA-Cu²⁺ kompleks çözeltileri Cu²⁺ iyonlarının indirgenme kinetiği UV-Gör spektroskopisi ile incelenmiştir. 15 dakikalık ışınlama sonunda 563 nm'de bakır nanoparçacıklara ait karakteristik pikin olduğu gözlenmiştir. 1 saatlik ışınlama sonrasında ise oluşan bakır nanokümelere ait pikin daha büyük olmasından dolayı pikin 567 nm'ye kaydığı ve şiddetinin azaldığı gözlenmiştir.
- PAIAm-PAA-Cu²⁺ üçlü kompleks çözeltisinin içerisinde ortalama 1,5 nm boyutunda bakır nanokümelere ait pikin olduğu ve oluşan bakır nanokümelere homojen boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir.
- 2 saat ışınlanan (140 kGy) üçlü kompleks fipleri içerisinde oluşan bakır nanokümelere ait karakterizasyonu UV-gör spektroskopisi ile yapılmıştır. Oluşan bakır nanokümelere ait karakteristik yüzey plazmon absorpsiyon piki 581 nm dalgaboyunda gözlenmiştir.

- Üçlü kompleks filminin ışınlanması sonucunda Cu^0 nanokümelerin filmin yüzeyinde oluştuğu ve ortalama 22 nm boyutlarında olduğu TEM ile görülmüştür. Bu durumun sebebi ise filmin yüzeyinde bulunan metal iyonlarının hızlı bir şekilde indirgenerek yüzeyde metal nanokümelere oluşturması ve yüzeyde boşalan ligandlara filmin içerisindeki metal iyonlarının göç etmesiyle açıklanmıştır.
- Üçlü kompleks filmlerin XRD analizlerinden filmlerin içerisinde oluşan bakır nanokümelerin yüzey merkezli kübik (fcc) yapıda olduğu spektrumda görülen (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait $2\theta = 43.421^\circ$, 50.520° ve 74.152° 'deki kırınım açılarındaki piklerden anlaşılmıştır.
- Işınlanmamış filmin ESR spektrumunda paramanyetik bakır iyonlarından kaynaklanan 3370 Gauss'da görülen sinyalin ışınlanma sonrasında şiddetinin % 87 azaldığı ve 274 ve 2780 Gauss'da görülen sinyallerin ise tamamen yok olduğu gözlenmiştir. Bakır iyonlarından kaynaklanan pikin tamamının yok olmaması film içerisinde indirgenmeyen Cu^{2+} iyonlarının olduğunu veya oluşan metalik bakırın tekrar oksitlendiğini göstermiştir.

Polimer matriksinin, polimer-metal iyonu molar oranlarının, matriksin fiziksel yapısı, iyonlaştırıcı radyasyon kaynaklarının değiştirilerek elde edilen bakır nanokümelerin büyüklük, şekil ve dağılımları kontrol edilmiştir. PAIAm-PAA kompleksi içerisinde 1.5-15 nm boyut aralığında, PAIAm polimer ile hazırlanan kompleks içerisinde ise 19-35 nm boyut aralığında bakır nanokümelere elde edilmiştir. Yüksek doz hızına sahip X-ışınları ile ışınlanma sonucunda elde edilen bakır nanokümelerin düşük doz hızındaki gama ışınları ile elde edilenlere göre daha küçük olduğu görülmüştür. Bakır nanokümelerin kompleks çözelti içerisinde oluşturulduklarında kararlılıklarını korumadığı ve kompleks film içerisinde oluşturulduklarında takip edilen 8 ay boyunca kararlılıklarını koruduğu ve oksitlenmediği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Mallick, K., Witcomb, M., Scurrall, M., In situ synthesis of copper nanoparticles and poly(o-toluidine): A metal–polymer composite material, *European Polymer Journal*, 42, 670–675, **2006**
- [2] Karım, M.R., Taeklim, K., Lee, C.L., Synthesis of core-shell silver–polyaniline nanocomposites by gamma radiolysis Method, *Polym Chem*, 45, 5741–5747, **2007**
- [3] Chmielewski, A.G, Chmielewska, D.K., Prospect and Challenges in application of gamma,electron and ion beams in processing of nanomaterials, *Nucl.Instr. and Meth. In Phys.Res B.*, 265, 339-346, **2007**
- [4] Zezin, A.A., Feldman, V.I., Shmakova, N.A., Valueva, S.P., Ivanchenko, V.K., Nikanorova, N.I., Peculiarities of formation of the metal nanoparticles in irradiated polymer metal complexes, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 265, 334–338, **2007**
- [5] Zezin, A.A., Feldman, V.I., Dudnikov, A.V., Reduction of copper(II) ions in polyacrylic acid-polyethyleneimine complexes using X-Ray radiation, *High Energy Chemistry*, 43, 2, 100-104, **2009**
- [6] Ramesh, G. V., Porel, S., Radhakrishnan, T. P., Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 2646-2656, **2009**
- [7] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C., The Lycurgus Cup–A Roman Nanotechnology, *Gold Bulletin*, 40, 4, 270-277, **2007**
- [8] Rioux, R. M., Song, H., Yang, P., Somorjai, G. A., Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science, *The Issue of Size Control*, (eds: Corain, B., Schmid G.,Toshima, N.) Elsevier, Netherlands, **2008**
- [9] Rao, C.N.R., Kulkarni, G.U., Thomas, P.J., Edwards, P.P., Size-dependent chemistry: properties of nanocrystals, *Chem. Eur. J.*, 29, 27-35, **2002**
- [10] Eric, D.K., *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, **1986**
- [11] National Nanotechnology Initiative, <http://www.nano.gov/nanotech-101/what/nano-size>,(Haziran, **2013**)

- [12] Nicolais, L., Carotenuto, G., Metal-Polymer Nanocomposites, *Wiley*, 1-15, **2005**
- [13] Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, C., Park, D., Mohs, C., Zhang, D., Jiang, Y., Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry, *J. Phys. Chem.*, 100, 30, 12142-12153, 1996
- [14] Grassian, V.H., When Size Really Matters: Size-Dependent Properties and Surface Chemistry of Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Gas and Liquid Phase Environments, *J. Phys. Chem.*, 112, 18303-18313, **2008**
- [15] Hubert, A., Schaffer, R., Magnetic Domains, *Springer*, Berlin, **1998**
- [16] Dirix, Y., Darribere, C., Heffels, W., "Optically anisotropic polyethylene-gold nanocomposites", *Applied Optics*, 38, 6581-6586, **1999**
- [17] Bond, G.C., Gold: a relatively new catalyst, *Catalysis Today*, 72, 1, 5-9, 2002
- [18] Murray, C. B., Sun, S., Gaschler, W., Doyle, H., Betley, T. A., Kagan, C. R., Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices, *IBM Journal of Research and Development*, 45, 1, 47-56, **2001**
- [19] Cao, G., Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications, *Imperial College Press*, **2004**
- [20] Furno, K.S., Morley, B., Wong, B. L., Sharp, P.L., Arnold, S. M., Howdle, R. Bayston, P.D., Brown, P. D. Winship, H.J., Silver nanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection, *Journal Of Antimicrobial Chemotherap*, 54, 1019-1024, **2004**
- [21] Roucou, A., Schulz, J., Patin, H., Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts, *Chem. Rev.*, 102, 3757-3778, **2002**
- [22] Wu, S., Chen, D., Synthesis of Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 165-169, **2004**
- [23] Pomogailo, A.D., Rosenberg, A.S., Nanoscale metal particles in polymers, (In Russian), *Khimiya*, **2000**
- [24] Mott, D., Galkowski, J., Wang, L., Luo, J., Zhong, C., Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles, *Langmuir*, 23, 5740-5745, **2007**

- [25] Reetz, M.T., Helbig, W.J., Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters, *J Am Chem Soc*, 116,7401–7406, **1994**
- [26] Sakamoto, M., Majima, T., Photochemistry for the Synthesis of Noble Metal Nanoparticles, *Bull. Chem. Soc.*, 83, 10, 1133-1154, **2010**
- [27] Belloni, J., Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry Application to catalysis, *Catalysis Today*, 113, 141–156, **2006**
- [28] Chapiro, A., Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Wiley, London, **1961**
- [29] Hart, E.J., Development of the radiation chemistry of aqueous solutions, *J. Chem. Educ*, 36, 266, **1959**
- [30] Buxton, G.V., An overview of the radiation chemistry of liquids, Radiation Chemistry From Basics to Applications in Material and Life Sciences, Editors, Spothem-Maurizot M., Mostafavi M., Douki T., Belloni J., *EDP Sciences*, France, 3–16, **2008**
- [31] Henglein, A., The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (γ -radiolysis study), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81, 556, **1977**
- [32] Joshi, S., Patil, S.F., Iyer, V., Mahumuni, S., Radiation induced synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Nanostructured Materials*, 10, 7, 1135-1144, **1998**
- [33] Zezin, A.A., Rogacheva, V.B., Feldman, V.I., From triple interpolyelectrolyte-metal complexes to polymer-metal nanocomposites, *Advances in Colloid and Interface Science*, 158, 84-93, **2010**
- [34] Yang, Y., Wang, C., Hwu, Y., Je, J., Synchrotron X-ray synthesis of colloidal gold particles for drug delivery, *Materials Chemistry and Physics*, 100, 72–76, **2006**
- [35] Rao, C.N.R., Kulkarni, G.U., Thomas, P.J., Edwards, P.P., Size-dependent chemistry: properties of nanocrystals, *Chem. Eur. J.*, 29, 27-35, **2002**
- [36] Overbeek, J.T.G., In Colloidal Dispersions, (ED: J.W. Goodwin), RSC, 39, London, **1981**

- [37] Volpe, M.V., Longo, A., Pasguini, L., Casuscelli V., Carotenuto, G., Synthesis and characterization of gold-based quantum dots, *Journal Of Materials Science Letters*, 22, 1607-1699, **2003**
- [38] Nicolais, L., Carotenuto, G., Metal-Polymer Nanocomposites, *Wiley*, 1-15, **2005**
- [39] Kumar, A.P., Depan, D., Tomer, N.S, Singh, R.P., Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—Trends and future perspectives, *Progress in Polymer Science*, 34, 479–515, **2009**
- [40] Park, J.H., Yim, J.Y., Chin, B.D., Kim, Y.C., Park, O.O., White emission from polymer/quantum dot ternary nanocomposites by incomplete energy transfer, *Nanotechnology*, 15, 1217, **2004**
- [41] Carter, S.A., Scott, J.C., Brock, P.J., Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1145, **1997**
- [42] Que, W., Zhou, Y., Lam, Y.L., Chan, Y.C., Kam, C.H., et.al, Photoluminescence and electroluminescence from copper doped zinc sulphide nanocrystals/polymer composite, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 19, 2727, **1998**
- [43] Walter, G., Parkin, I.P., The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications, *J.Mater. Chem.*, 19, 574-590, **2009**
- [44] Rozra, J., Cu nanoparticles induced structural, optical and electrical modification in PVA, *Materials Chemistry and Physics*, 134, 1121-1126, **2012**
- [45] Kislenco, V.N., Oliynyk, L.P., Complex formation of polyethyleneimine with copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions, *Polym Sci Ser A*, 40, 7, 914-922, **2002**
- [46] Andersson, M., Hansson, Ö., Öhrström, L., Vinylimidazole copolymers: coordination chemistry, solubility, and cross-linking as function of Cu²⁺ and Zn²⁺ complexation, *Colloid Polym Sci*, 289, 1361–1372, **2011**
- [47] Pearson, R.G., *J.Am.Chem.Soc.*, 85, 3533-3543, **1963**
- [48] Pergushov, D.V., Müller, A.H.E., Schacher, F.H., Micellar interpolyelectrolyte complexes, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6888-6901, **2012**

- [49] Belloni, J., Mostafavi, M., Remita, H., Marignier, J.L., Delcourt, M.O., Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids, *New J. Chem.* 1239-1255, **1998**
- [50] Xu, X., Yin, Y., Ge, X., Wu, H., Zhang, Z., γ -Radiation synthesis of polyacrylic acid/metal nanocomposites, *Materials Letters*, 37 , 354–358, **1998**
- [51] Dağaç, D.E., Poli(N-vinil imidazol) İnce Filmlerinde Radyasyonla Bakır Nanokümlerinin Oluşturulması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2012**
- [52] Gotoh, Y., Igarashi, R., Ohkoshi, Y., Nagura, M., Akamatsu, K., Deki, S., Preparation and structure of copper nanoparticles/poly (acrylic acid) composite films, *Journal of Material Chemistry*, 10, 2548-2552, **2000**
- [53] Henglein, A., Ershov, B.G., Malow, M., Absorption Spectrum and Some Chemical Reactions of Colloidal Platinum in Aqueous Solution, *J. Phys Chem*, 99, 14129-14136, **1995**
- [54] Koppenol, W.H., Liebman, Joel F., The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO_2^+), *J. Phys. Chem.*, 88, 1, 99–101, **1984**
- [55] Zezin, A.A., Feldman, V.I., Formation of metal-polymer hybrid nanostructures during radiation-induced reduction of metal ions in poly(acrylic acid)-poly(ethyleneimine) complexes, *Polymer Science*, 53, 1, 61-67, **2011**
- [56] Bakar, A., De, V., Zezin, A.A., Abramchuk, S.S., Güven, O., Feldman, V. I., Spatial organization of metal-polymer nanocomposite obtained by the radiation-induced of copper ions in the poly(allylamine)-poly(acrylic acid)- Cu^{+2} system, *Mendeleev Commun.*, 22, 211-212, **2012**
- [57] Tian, K., Liu, C., Yang, H., Ren, X., In Situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite, *Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 397, 12-15, **2012**
- [58] Link, S., El-Sayed, M.A., Optical properties and ultra fast dynamics of metallic nanocrystals, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54, 331–66, **2003**

- [59] Toshima, N., Wang, Y., Wang, Y., Preparation and Catalysis of Novel Colloidal Dispersions of Copper/Noble Metal Bimetallic Clusters, *Langmuir*, 10, 4574-4580, 1994
- [60] Wei, W.T., Lu, Y.Z., Chen, W., One-pot synthesis, photoluminescence, and electrocatalytic properties of subnanometer-sized copper clusters, *J Am Chem Soc*, 133, 2060-2063, **2011**
- [61] Wang, S., Huang, X., He, Y., Huang, H., Wu, Y., Hou, L., Liu, X., Yang, T., Zou, J., Huang, B., Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer graphene, *Carbon*, 50, 2119-2025, **2012**
- [62] Hanawalt, J.D., Rinn, H.W., Frevel, L.K., Chemical analysis by X-Ray diffraction, *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition*, Harrison E. Howe Editor, 10, 9, 457-512, **1938**
- [63] T. Theivasanthi, Alagar, M., X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder, *Archives of Physics Research*, 1, 2, 112-117, **2010**
- [64] Moscow State University'den Vladimir Feldman ile özel görüşme, **2012**

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ayşe BAKAR

Doğum Yeri : İzmit

Medeni Hali : Bekar

E-posta : aysebakar@hacettepe.edu.tr

Adresi : 7.Cad. 72.Sok. 3/1 Bahçelievler/ANKARA

Eğitim

Lise : Neşet Yalçın Süper Lisesi (2000-2004)

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2005-2010)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Polimer Anabilim Dalı (2010-)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce-İyi

İş Deneyimi

2011- Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Ana Bilim Dalı

Deneyim Alanları

Akademik

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

'Radyasyonla başlatılan kimyasal süreçlerin kontrolü ile polimer-nanometal kompozitlerinin sentezinde yeni yaklaşımlar' başlıklı 210T077 numaralı TÜBİTAK Uluslararası İşbirliği Projesi, Bütçe 150,246.00 TL

Tezden Üretilmiş Yayınlar

1- Bakar A, De V V, Zevin A A, Abramchuk S S, Güven O, Feldman V I., Spatial organization of metal—polymer nanocomposite obtained by the radiation-induced reduction of copper ions in the system polyallylamine—polyacrylic acid—Cu²⁺, *Mendeleev Commun.*, 2012, 22, 211-212

2- Bakar A, Zezin A A, Güven O, Feldman V I., Controlling the size and distribution of copper nanoclusters in double and triple polymer metal complexes by X-ray irradiation, *Radiation Physics and chemistry* (in publication), 2012

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

2012 Eylül- Formation of copper nanoclusters in the presence of poly(acrylic acid) - poly(allyl amine) complexes by ionizing radiation, 4th National Polymer Science and Technology Congress, Çanakkale, Turkey

2012 Kasım- Formation of copper nanoclusters in the presence of poly(acrylic acid) - poly(allyl amine) complexes by ionizing radiation, 10th Meeting of The Ionizing Radiation and Polymer Symposium"- IRaP, Poland