

**SÜREÇ PARAMETRELERİNİN ÇOK
KRİSTALLİ PLAKA ŞEKLİ ZnO
TANELERİNİN OLUŞUMUNA ETKİLERİ**

Ahmet Gürkan YILMAZOĞLU
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji
Eylül–2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ahmet Gürkan YILMAZOĞLU' nun “Süreç Parametrelerinin Çok Kristalli Plaka Şekli ZnO Tanelerinin Oluşumuna Etkileri” başlıklı İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Nanoteknoloji Bilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 24 Ağustos 2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN
Üye	: Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜREÇ PARAMETRELERİNİN ÇOK KRİSTALLİ PLAKA ŞEKLİLİ ZnO TANELERİNİN OLUŞUMUNA ETKİLERİ

Ahmet Gürkan YILMAZOĞLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji
Danışman: Doç. Dr. Ender SUVACI
2009, 77 sayfa

Bu çalışmada, nano boyutlu yapıların avantajlarının yanında getirdiği problemleri çözme ışığında geliştirilen çözüm olarak, özellikle kozmetik ve savunma sanayinde insan derisine direk olarak uygulanan ZnO yapılarının kontrollü bir şekilde birbirlerine bağlı bir yapı oluşturularak mikron boyutunda plaka şekilli yapıların sentezlenmesi incelenmiş, sentez süreci esnasında ve sentez sonrası basamaklarda çeşitli parametrelerin nihai tozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etkisi araştırılmış ve optimum özellikli tozların üretim parametreleri belirlenmiştir. Nano boyutlu primer (birincil) tanelerin kontrollü olarak bir araya gelmesi ile oluşan mikron boyutunda nanometre kalınlıkta plakalar hidrotermal sentez yöntemi ile üretilmiş ve üretilen toz özelliklerinin sentez sıcaklığı, sentez süresi ve kalsinasyon şartlarıyla nasıl değiştiği incelenmiştir. Elde edilen bu yapıların kimyasal, biyolojik ve optik olarak nanometre boyutunda ZnO özellikleri göstermesi fiziksel olarak ise mikron boyutunda ZnO özellikleri göstermesi mümkün olacaktır. Bu yaklaşımla üretilen nano yapılardan oluşan mikron boyutlu yapılar ile literatürde karşılaşılan nano boyutlu yapıların problemlerini aşır, birçok kullanım alanında, özellikle de kozmetik ve dekontaminasyon alanında rahatça kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: çinko oksit, kontrollü aglomerasyon, morötesi soğurma

ABSTRACT

Master of Science Thesis

EFFECT OF PROCESS PARAMETERS OF SYNTHESIS PLATE LIKE POLYCRYSTAL PARTICLES

Ahmet Gürkan YILMAZOĞLU

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Advanced Technologies Program - Nanotechnology**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI
2009, 77 pages**

In this study, for solving the problems of nano structure, synthesis of micron size plate-like structures consisted of primer nano size ZnO structures with controlled agglomeration have been investigated. During the synthesis and after the synthesis following steps, influence of some parameters on the physical and chemical properties of the final product powders and the production parameters of the ZnO powders which have optimum properties have been determined. Synthesis of micron size and nanometric thickness platelets particles consist of controlled agglomeration of nano size primer ZnO particles nano size, were produced by hydrothermal synthesis. Therefore the platelets exhibit nanometric properties in biological, chemical and optical properties, but exhibit micron size properties in physical properties. By this approach, produced micron size structures which are consisting of nano size structures overcome the problems of the nanostructures in the literature. These structures can be utilize in many applications, especially cosmetic and decontamination industry.

Keywords: zinc oxide, controlled agglomeration, Ultraviolet absorption

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım, saygıdeğer hocam Doç. Dr. Ender SUVACI' ya,

Karakterizasyon aşamasındaki desteği ile bu çalışmaya katkıda bulunan arkadaşlarım A. Murat AVCI' ya, Kahraman KESKİNBORA' ya ve Çiğdem ÖZSOY' a

Deneyisel çalışmalarımda bana yol gösteren çalışmalar yapmış olan M. Ozan ÖZER' e

Deneyisel çalışmalarımdaki değerli fikirleri için Araş. Gör. İ. Özgür ÖZER' e

Çalışmalarım süresince özverili bir şekilde bana destek olan ve çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen sevgili Didem ÜNAL' a ve maddi-manevi olarak her zaman yanımda olan, hayatım boyunca beni hiç yalnız bırakmayan aileme sonsuz teşekkürler.

Ahmet Gürkan YILMAZOĞLU

Eylül-2009

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. NANOTEKNOLOJİ	2
2.1 Nanopartiküllerin Üretimi	3
2.1.1 Tümdengelim Yaklaşımı	3
2.1.2 Tümevarım Yaklaşımı	4
2.2 Nanopartiküller ve Kullanım Alanları	4
3. ÇİNKO OKSİT YAPISI VE ÖZELLİKLERİ	6
3.1 Çinko Oksidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
3.1.1 Piezoelektrik Özellikler	8
3.1.2 Elektriksel Özellikler	9
3.1.3 Optik Özellikler	10
3.2 Çinko Oksidin Uygulama Alanlarına Örnekler	10
3.2.1 Çinko Oksit Lazer Sistemleri	10
3.2.2 Çinko Oksit Gaz Sensörleri	11
3.2.3 Çinko Oksit Kozmetik Uygulamalar	11
3.2.3.1 Güneş Işınları	12
3.2.3.2 Güneş Kremi İçerikleri	14
3.2.3.3 Nano Tozlar ve Kozmetik	15
3.2.3.4 Beyazlık Etkisi ve Transparanlık	16
3.2.3.5 Işık saçılımı ve Tane Boyutu	19
3.2.3.6 Işık saçılımı ve Kırınım İndisi	21

3.2.3.7 Morötesi Absorbsiyonu.....	24
3.2.4 Dekontaminasyon.....	25
4. NANO BOYUTLU ZnO TOZLARININ KULLANIMINDA KARŞILAŞILAN PROBLEMLER.....	28
4.1 Toksikite	28
4.2 Aglomerasyon	30
5. LİTERATÜRDE NANO YAPILARLA KARŞILAŞILAN PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜ İÇİN ÖNERİLEN YAKLAŞIMLAR	32
6. AMAÇ	33
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	34
8. SONUÇLAR	36
8.1 Sentez Sıcaklığının ve Süresinin Belirlenmesi	36
8.2 Yıkama Koşullarının Belirlenmesi.....	44
8.3 Kurutma Koşullarının ve Sıcaklığının Belirlenmesi	50
8.4 Kalsinasyon İşlemi İçin Optimum Toz Miktarının Belirlenmesi.....	57
8.5 Üretilen Tozlara ait Diğer Fiziksel Özellikler.....	69
8.5.1 Yoğunluk Tayini	69
8.5.2 Tane Boyut Analizi.....	70
9. GENEL DEĞERLENDİRME	74
KAYNAKLAR	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. ZnO kristal yapıların gösterimi: (a) kübik kayatuzu (b) kübik çinko sülfid (c) hekzagonal vurtzit	6
3.2. ZnO' in tane boyutuna bağlı olarak bant boşluğu değişimi	8
3.3. a) Tetrahedral yapıda koordine olmuş kation ve anyondan oluşan kristal birimin piezoelektrik davranışı, b) Hacimsel ve nano-kemer yapı ZnO' nun piezoelektrik sabitlerinin karşılaştırılması, c) ZnO nano-kemer mikroyapısı.....	9
3.4. Morötesi ışınların dalga boyları	12
3.5. Güneş ışınlarının spektrumu (1) atmosferin üstünde ölçülen, (2) deniz seviyesinde ölçülen	13
3.6. UVA ve UVB' nin deriye penetrasyonu	14
3.7. Güneş kremi içeriklerinin karşılaştırılması	15
3.8. Işık malzemeye geldiğinde oluşabilecek saçılımlar	17
3.9. Beyazlık etkisinin deri üzerindeki gösterimi. PPS: primer tane boyutu, PS: Aglomeraların boyutları (BET sonucu).....	18
3.10. Değişik primer tane ve aglomerasyon boyutunda olan tozların siyah renk üzerinde beyazlık etkisi gösterimi. PPS: primer tane boyutu, PS: aglomeraların boyutu.....	19
3.11. Partikül süspansiyonun, partikül boyutuna göre saçılım şiddeti.....	20
3.12. ZnO tozlarının değişik tane boyutlarında ağırlıkça %10 olacak şekilde izostearil benzoat içerisinde hazırlanan süspansiyonlarının beyazlık indeks grafiği	21
3.13. Değişik nano boyutlardaki ZnO yapısının, uygulanan yapı içerisinde transparan değerinin değişimi. Kontrol:referans malzemesinin kendi transparanlık değeri.....	22
3.14. Göreceli kırınım indisinin saçılım şiddetine etkisi.....	23
3.15. 20 nm ZnO, 20 nm TiO ₂ yapılarının uygulanan yüzeyde transparanlığa etkisi	23
3.16. ZnO ve TiO ₂ yapılarının değişen dalga boyları altında geçirgenlik grafiği	25

3.17. Sarin gazının ZnO yapısıyla dekontaminasyonu	26
4.1. Nano partiküllerin deriye penetrasyon yolları.....	28
4.2. Nano partiküllerin deriye penetrasyonu. Nano yapılar penetrasyon sonucu damarlara kadar ulaşabilirler.	29
4.3. Yapılan bir çalışmada nano yapıların boyutlarına bağlı olarak penetrasyon miktarları gösterilmektedir.....	30
4.4. (a) Kontrolsüz bir araya gelmiş nano yapıların şematik görüntüsü, (b) kontrollü olarak bir araya getirilmiş nano yapıların şematik görüntüsü	31
7.1. M. Ozan Özer ve Doç. Dr. Ender Suvacı' nın çalışmasının akım şeması.....	34
7.2. Proses basamakları ve bu basamakları hızlandırmak ve iyileştirmek için yapılan çalışmalar.....	35
8.1. (a-p) Kesikli sentez deneyinden elde edilen sonuçlar	36-44
8.2. (a-d) hiç yıkanmamış tozun (a), su ile (b) 2-propanol (c) ve asetonla (d) yıkanmış tozların ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği	45-47
8.3. Yıkanmamış tozun ve su, aseton ve 2-propanolle yıkanmış tozların TG-DTA grafikleri.....	47
8.4. Yıkamanın etkisi (a) yıkanmamış toz sonuçları , (b) yıkanmış toz sonuçları.....	49
8.5. Sentezlendikten sonra ve 2-propanolle yıkanan tozun SEM.....	50-51
8.6. Sentezlendikten sonra 2-propanolle yıkanan tozun XRD deseni.....	52
8.7. (a-b) Etüvde 100°C' de kurutulan tozun SEM görüntüsü	52-53
8.8. Etüvde kurutulan tozun XRD görüntüsü.....	53
8.9. Etüvde 100°C' de tam kurummasına izin verilmeden kurutma işlemi yarıda bırakılan tozun SEM görüntüsü.....	54
8.10. Etüvde 100°C' de tam kurummasına izin verilmeden kurutma işlemi yarıda bırakılan tozun XRD görüntüsü	55
8.11. Etüvde 60°C' de kurutulan tozun SEM görüntüsü	56
8.12. Etüvde 60°C' de kurutulan tozun XRD deseni.....	56
8.13. (a) Fazla miktarda toz kullanılarak yapılan kalsinasyonun toz miktarı görüntüsü, (b) tozun konulduğu alanın ebatları.....	57

8.14. Fazla miktarda toz kullanılarak kalsinasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra bu toz yığının (a) üst, (b) orta, (c) alt bölgelerinden alınan tozların SEM görüntüleri	58
8.15. (a) Bir önceki kalsinasyona göre biraz daha az miktarda toz kullanılarak yapılan kalsinasyonun toz miktarı görüntüsü, (b) tozun konulduğu alanın ebatları	59
8.16. İkinci kalsinasyon denemesinde kalsine edilen tozun üst kısmından ve alt kısmından alınan tozların SEM görüntüleri.....	60
8.17. (a) kalsinasyon için uygun toz miktarı bulma çalışmalarında son denemede kullanılan toz miktarı görüntüsü, (b) tozların yayıldığı yüzeyin alanı	60
8.18. (a-b) kalsinasyon çalışması sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri	61
8.19. Kalsinasyon işlemi için optimum toz miktarının belirlenmesi çalışmasının genel görünümü.....	62
8.20. Yıkamanın etkisi (a) yıkanmamış toz sonuçları , (b) yıkanmış toz sonuçlar	63
8.21. (a) Bu çalışmada üretilen tozun kalsinasyon öncesi FTIR sonucu. (b) daha önce grubumuz tarafından üretilen çinko gliserolate tozunun kalsinasyon öncesi FTIR analiz sonucu.	65
8.22. (a) Çalışmada üretilen tozun kalsinasyon sonrası FTIR analiz sonucu, (b) Daha önce grubumuzda üretilen çinko gliserolate tozun kalsinasyon sonucu FTIR analiz sonucu.	65
8.23. (a-c). Üretilen nano boyutlu ZnO tanelerinin kontrollü biraraya gelmesiyle oluşan mikron boyutlu plakaların ve bu plakaları oluşturan birincil nano boyutlu tanelerin genel görüntüsü	66-67
8.24. Plaka yapısının, uygulanan yüzeyi kaplama özelliği şematik olarak gösterimiştir	68
8.25. Üretilen kontrollü aglomere ZnO plakaların XRD deseni	68
8.26. Aynı ağırlığa sahip 2 tozun paketleme yoğunluğu ölçümü görüntüsü (a) sentezlenen plaka şekilli tozlar	

(b) ticari ZnO (merck)	69
8.27. Üretilen tozun BET analizi sonucunda elde edilen yüzey alanı isotermi	71
8.28. Sedigraph ölçümü sonuçları	72
8.29. Digimizer programı ile ölçülen tane boyut görüntüsü	72
8.30. Mastersizer tane boyutu ölçüm sonuçları.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. ZnO' in fiziksel özellikleri	7
8.1. Çeşitli karakterizasyon teknikleriyle hesaplanan tane boyutlarının tablosu	73

1. GİRİŞ

1960' lı yıllarda bir fikir olarak başlayan ve gelişen teknolojiyle daha çok ön plana çıkan nanoteknoloji bilimi fullerenlerin [1] ve karbon nanotüplerin keşfinden sonra [2] çok hızlı ilerlemeye başlamıştır. Malzeme boyutunun nano boyuta inmesi malzemenin sahip olduğu özelliklerin artmasına ya da farklı olarak pek çok özellik katmasına sebep olur. Bunların başında elektriksel, mekanik, kimyasal ve optik özellikler gelmektedir. Bu özellikleri kullanarak nano boyutlu yapıları birçok endüstriyel alanda özellikle elektronik sanayi, tekstil sanayi, sağlık sektörü, savunma sanayi, kozmetik ve ilaç sektöründe yaygınca kullanılmaya başlanmıştır. Fakat nano boyutlu yapıların özellikle sağlık ve kozmetik sektöründe kullanılması bazı sıkıntılar yaratmaktadır. Nano boyutlu yapıların tanelerinin çok küçük olması nedeniyle kullanım alanına göre kana difüzyon olması ile kanda toksik etki yapması sonucunda bazı sağlık problemleri doğurabilme potansiyelleri bulunmaktadır. Ayrıca nano boyutlu yapıların yüzey etkileşimleri çok etkin olduğu için kontrolsüz şekilde birbirleri ile aglomere (topaklanma) olması sonucunda kullanılmak istenen bölgede beklenen özellikleri gösterememesine neden olabilir [3].

Bu çalışmada, bu problemlerin çözümü ışığında nano boyutlu yapıların kontrollü ve de birbirleri ile istenilen geometriyi oluşturacak şekilde aglomerasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalardan elde edilen nano boyutlu ZnO yapılarının kontrollü aglomerasyonu ile oluşan mikron boyutlu plakaların fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

2. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji kelimesini ilk defa kullanan Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Norio Taniguchi olmuştur. 1974' te yayınlanan bir makalede Taniguchi'nin tanımı şöyledir: "'Nano-teknoloji' genel olarak malzemelerin atom ya da molekül boyutunda işlenmesi, ayrılması, birleştirilmesi ve bozulmasıdır [4]." Nanoteknoloji kelimesinin gerçekte ortaya çıkmasından önce bu kavram fikir olarak dile getirilmiştir. Nanoteknoloji vizyonunun ortaya çıkışını, 1959 yılında fizikçi Richard Feynman'ın malzeme ve cihazların moleküler boyutlarda üretilmesi ile başarılabilirler üzerine yapmış olduğu "There's Plenty of Room at the Bottom (Aşağıda Daha Çok Yer Var)" başlıklı ünlü konuşmasına kadar dayandırabiliriz [5]. Nanoteknolojinin önemini "2000'li yıllarda insanlar geriye dönüp baktıklarında neden 1960'lara kadar bu konu ile ilgili ciddi çalışmaların başlamadığını merak edecekler" sözleriyle açıklayan Feynman, minyatürize edilmiş enstrümanlar ile nanoyapıların ölçülebileceği ve yeni amaçlar doğrultusunda kullanılabilirliğinin altını çizmiştir. Feynman bu akımın başlatılmasını sağlayan konuşmasında atomları ve molekülleri kontrol etmeyi becerebileceğimizden, bunu yapabilmek için de yeni aletlere ihtiyacımız olduğundan bahsetmiştir. Atomik seviyede yer çekimi kuvvetinin öneminin azalacağına, Van der Waals gibi zayıf kuvvetlerin öneminin artacağını da belirtmiştir. Feynman'ın yanında nanoteknoloji kavramını gündeme taşıyan bir başka fikir adamı ise Eric Drexler'dir. 1986'da yayınladığı "Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology (Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri)" ve "Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation (Nanosistemler: Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama)" kitaplarında istediğimiz maddeyi atom atom dizerek oluşturan nanorobotların varolabileceğini ispat etmeye ve bu teknolojinin olası etkilerini ortaya çıkarmaya çalışmıştır. Ayrıca "Yaratma Motorları: Nanoteknolojinin Yaklaşan Devri" yayınlanan ilk nanoteknoloji kitabıdır. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş ise 1981'de Gerd Binnig ve Gerhard Rohrer tarafından yapıldı. STM (Taramalı Tünelleme Mikroskobu) adlı mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebiliyordu. Bu buluşları sayesinde 4 yıl

sonra Nobel ödülü aldılar. Bu gelişmeyi 1986'da fullerenlerin ve 1991 yılında da karbon nanotüplerin keşfi izledi. 2000 yılı ve sonrasında Amerika Birleşik Devletleri' nin (ABD) nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu tüm dünyanın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmalarının sayısı arttı.

2.1. Nanopartiküllerin Üretimi

Nanomalzemelerin üretimi için iki genel üretim yöntemi vardır [6,7]. Bu yöntemlerden biri, bulk (yığın) halindeki bir yapıyı mekanik, kimyasal veya başka bir enerji formu ile kırarak ufalamaktır. Genel olarak öğütme yöntemlerinde tozları nanometre mertebesine öğütmek zor olsada birkaç öğütme tekniğinde nanometre seviyesinde tozlar elde etmek mümkündür. Bu üretim yöntemi tümdengelim (top-down) yaklaşımı olarak da adlandırılabilir. Bunun tersi olarak da tümevarım (bottom up) olarak adlandırılan, atomik veya moleküler seviyede, kimyasal reaksiyonlar yoluyla başlangıç hammaddesinin büyütülmesi ile nano boyutlu yapılar elde edilmesi mümkündür. Her iki yaklaşımda gaz, sıvı, süperkritik sıvı, katı hal ve vakum altında gerçekleştirilebilmektedir [8,9]. Birçok bilim ve sanayi alanındaki üretici nano yapıların bazı özelliklerini kontrol etmek ile ilgilenirler, bunlar; partikül boyutu, partikül şekli, boyut dağılımı, partikül kompozisyonu, partikül aglomerasyon gibi özelliklerdir.

2.1.1 Tümdengelim Yaklaşımı

Bu metotta yığinsal (bulk) malzeme yüksek enerjili bilyalı değirmen, mekano kimyasal süreç [10], dağlama, elektro patlatma, sonikasyon , püskürtme ve lazer-aşındırma [11] gibi yöntemlerle parçalayarak nanopartikül boyutuna indirilir. Bu süreçler inert atmosfer ve ya vakum altında yapılır. Sürecin hemen sonrasında nanoyapılar çok reaktif olduklarından aglomere olma eğilimi gösterirler. Bu esnada gaz içerisinde herhangi bir reaktif gaz bulunursa, bu gaz yeni oluşan yüzeylerle süreç anında veya bitiminde beklenmeyen reaksiyonlara yol açabilmektedir. Ancak bu oluşabilecek reaksiyonlar, nano yapıları, oluşabilecek etkileşimlerden ve diğer partiküllerden ya da çevresel etkenlerden korumak adına kaplamak için kullanılabilirler.

2.1.2 Tümevarım Yaklaşımı

Bu yöntemde atomsal seviyeden, kimyasal prosesler yardımıyla nanopartiküller üretmek mümkündür. Bu üretim yaklaşımında Partikül boyutu, partikül şekli, boyut dağılımı, partikül kompozisyonu, partikül aglomerasyon seviyesi gibi birçok parametreyi sentez koşullarını kontrol ederek ayarlamak mümkündür. Bu yaklaşımın birkaç örneği sol-jel prosesi [12], kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) [13], fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD) [14], lazer piroliz, atomik ve moleküler yoğunlaşma, hidrotermal sentez yöntemi [15] ve ıslak kimyasal sentez yöntemleridir.

Islak kimyasal sentez yöntemi ile üretilen çinko oksit tozlarının “Çinko oksit toprakların oluşturulması sırasındaki süreçte parametrelerinin nihai ürünün üzerindeki etkilerinin incelenmesi” adlı tez çalışmasında sentez sonrasında nihai ürün oluşturulana kadar geçen ara basamakları incelenmiştir.

2.2 Nanopartiküller ve Kullanım Alanları

Nanoteknoloji, son yıllarda insanların yaşam standardını yükseltebilmek amacıyla farklı sektörlerde çok sayıda uygulamalarda kullanılarak dünya üzerinde hızlı bir şekilde büyümeye devam etmektedir. Nanoteknolojiyi bu kadar ilginç kılan unsur, malzemelerin nano boyutta makro boyuttakinden farklı davranmalarıdır. Külçe şeklindeki altın başka maddelerle reaksiyona girmek istemezken, nano boyuttaki altında bu durumun tam tersi gözlemlenmektedir. Kuantum etkileri yüzünden maddeler, nano boyutta farklı özellikler göstermektedir. Bu özellik yüzünden, bilim adamları malzemelerin nano boyuttaki hallerini araştırıp, mevcut toplumsal sorunlara bu nano malzemeleri kullanarak çözüm bulmaya çalışmaktadırlar.

Malzeme boyutundaki küçülme yapıya farklı ya da ekstra olarak pek çok özellik katmaktadır. Yüzey alanının artması ve malzemenin boyutunun düşmesinden dolayı ön plana çıkan quantum etkilerinden dolayı nano yapıların

özellikleri normal boyutlu yapılarındakinden farklılıklar gösterebilir. Bunların başında elektriksel, mekanik, kimyasal ve optik özellikler gelmektedir. Bu özelliklerinden dolayı elektronik, optik, teşhis, ilaç gelişimi, biyosensörler, görüntüleme gibi endüstriler de ve ayrıca güneş kremleri, tekstil, kozmetik, spor ve aksesuarlar gibi tüketici ürünlerin de nanoteknolojinin kullanımı gözlenmektedir [16].

Nano boyutlu çinko oksit üstün optik ve kimyasal özellikleri özellikle günlük hayatta sıklıkla karşımıza çıkan nemlendiriciler, güneş kremleri, bebek pudraları gibi insan derisine direk temas eden yapıların içerisinde yaygın olarak kullanılan malzemelerden birisidir. Çinko oksit yapısından dolayı anti-alerjik, kaşıntı önleyici, kızarıklık önleyici ve güneşin zararlı ışınlarından koruyucu özelliklere sahiptir [17]. Ayrıca çinko oksit, yapısından dolayı dekontaminasyon (zararlı kimyasalları kimyasal tepkime sonucunda etkisiz hale getirme) alanında da kullanılabilen malzeme olduğu için ZnO kirli suları temizlemede, kimyasal savaş ajanlarını ve gübreleme sonrasında toprakta kalan kimyasalları etkisiz hale getirmede, toprağı ve bitkiyi kimyasallardan temizlemekte kullanılabilir. Ayrıca yapısı itibarıyla yarı iletken özellik gösteren çinko oksit çok geniş kullanım ve araştırma potansiyeline sahiptir.

3. ÇİNKO OKSİT YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

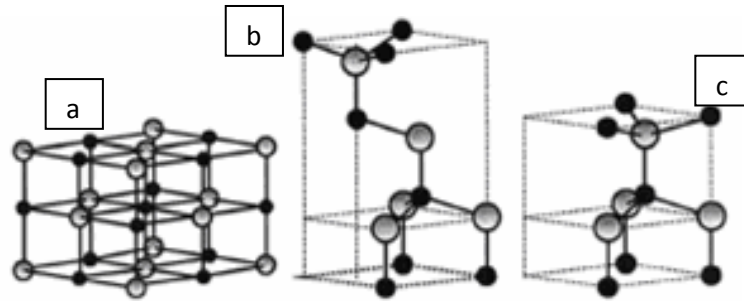
Çinko oksit (ZnO) II A grubunda yer alan metalik çinkonun oksit formudur. Yapısı itibarıyla 3.37 eV band aralığına sahip bir yarı iletkendir.

3.1 Çinko Oksidin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko oksit, piezoelektrik, yarı iletken ve optik özellikleri (morötesi absorplama, düşük kırınım indisi gibi) bir arada gösterebilen nadir malzemelerden biridir. Çizelge 3.1' de çinko oksidin temel fiziksel özellikleri listelenmiştir [18].

II ve VI grubu ikili bileşik yarıiletkenlerin, ya kübik çinko sülfür ya da her anyonun bir tetrahedron'un köşesindeki dört katyon tarafından çevrilen hekzagonal vürtzit yapıda kristalize olduğu bilinir. Tetrahedral koordinasyon tipik kovalent bağı sp^3 'tür, fakat bu materyaller aynı zamanda önemli bir iyonik karaktere sahiptir. ZnO iyonikliği, kovalent ve iyonik yarıiletkenler arasında olan bir II-VI grubu bileşik yarıiletkenidir. ZnO'nun kristal yapısı Şekil 3.1'de gösterildiği gibi vürtzit (a), çinkosülfür (b) ve kayatuzu (c)'dur.

ZnO çevre şartlarında termodinamik olarak kararlı hali olan vürtzit fazındadır. Çinko sülfür ZnO yapı sadece kübik alt tabanlar üstüne büyütülmeye kararlı olabilir. Kaya tuzu (NaCl) yapısı göreceli olarak yüksek basınçlarda bulunmalıdır.

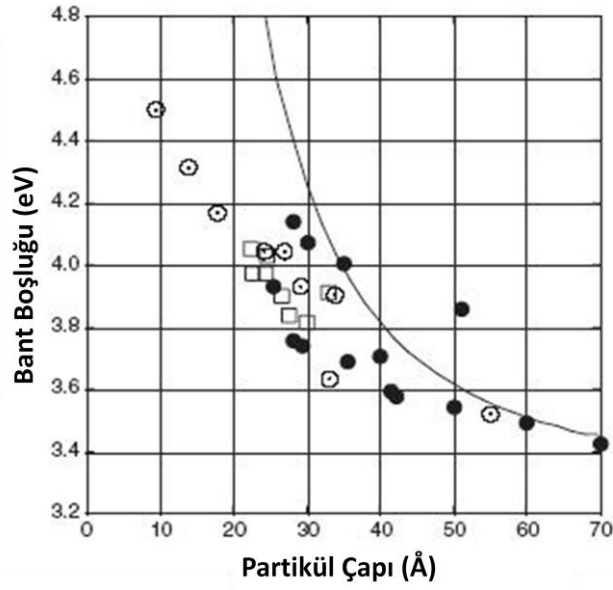


Şekil 3.1. ZnO kristal yapıların gösterimi: (a) kübik kayatuzu (b) kübik çinko sülfür (c) hekzagonal vürtzit (gri küreler Zn, siyah küreler ise O atomlarını ifade etmektedir) [19].

Çizelge 3.1. ZnO' nun fiziksel özellikleri [18]

Özellikler	
Latis sabitleri (T = 300 K)	
a_0	0,32469 nm
c_0	0,52069 nm
Yoğunluk	5,606 g/cm ³
Ergime noktası	2248 K
Dielektrik sabiti	8,66
Enerji boşluğu	3,37 eV
Taşıyıcı konsantrasyonu	$< 10^6$ cm ⁻³
Uyarım (aktivasyon) enerjisi	60 meV
Etkin elektron kütlesi	0,24
Elektron hareketliliği (T = 300 K)	200 cm ² /V.s
Etkin boşluk kütlesi	0,59
Boşluk hareketliliği (T = 300 K)	5 - 50 cm ² /V.s

Hacimsel ZnO için geçerli olan bu özellikler, partikül boyut ve şekillerindeki değişim ile beraber farklılık göstermektedir. Bu özellik “Kuantum Boyut Etkisi” olarak adlandırılır. Örneğin hacimsel ZnO için sabit olan enerji bant boşluğu (3,37 eV), tek boyutlu (1D) taneler için boyuta bağlı değişim göstermektedir. Şekil 3.2’ de bu özellik görülmektedir [20]. Şekilde görüldüğü gibi yapının boyutunun küçülmesiyle bant aralığının genişlemesi, özellikle mor ötesi absorplama gibi özelliklerde malzemenin boyutunun düşmesi absorplanabilecek spektrumu genişletmesini sağlamaktadır.



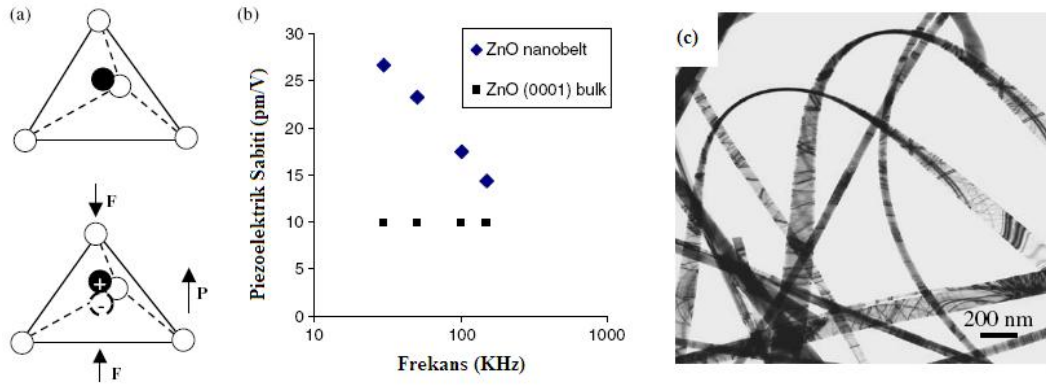
Şekil 3.2. ZnO' nun tane boyutuna bağlı olarak bant boşluğu değişimi. Çizgi Kayanuma eşitliği' ne göre çizilmiştir. •: Literatür, □: UC, ⊙: XRD sonucuna göre belirlenen bant aralık değerleri [20]

3.1.1. Piezoelektrik Özellikler

Çinko oksit yapısının önemli özelliklerden biri olan piezoelektrik etki; basınç algılama, akustik dalga üretimi, akustik-optik modülatörler gibi farklı uygulama alanları altında kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve halen bu alanda uygulama örnekleri vardır.

Çinko oksit yapısındaki piezoelektrik davranış, çinko ve oksijen atomlarının tetrahedral yapıda bağlanarak oluşturduğu kristal yapısından kaynaklanmaktadır. Bu gibi merkezi simetriye sahip olmayan kristal yapısında, pozitif ve negatif yük merkezleri, harici basınç kaynaklı latis deformasyonları ile değiştirilebilmektedir (Şekil 3.3-a). Deformasyon, bölgesel kutup oluşumu ile sonuçlanarak, tüm kristal yapısında makroskopik dipol momentlerin oluşmasına sebebiyet verir. Tetrahedral bağlanma ile oluşan yarı iletkenler arasında ZnO elektro-mekanik kutuplanmayı sağlayan yüksek bir piezoelektrik tensöre sahiptir. Farklı ZnO yapılarının piezoelektrik davranışının incelenmesi gelecekteki potansiyel nano-elektromekanik sistemlerin geliştirilebilmesi açısından önemlidir. Şekil 3.3' te ZnO nano-kemerin (nanobelt) (0001) yüzeyinin piezoelektrik davranışı atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile

incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında ZnO nano-kemer yapısının etkin piezoelektrik sabitinin hacimsel (bulk) ZnO' dan çok daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Hacimsel ZnO' in piezoelektrik sabiti 9.93 pm/V olarak ölçülürken, aynı frekans aralığında ZnO nano-kemerin piezoelektrik sabiti 14.3-26.7 pm/V arasında değişmektedir [21].



Şekil 3.3. a) Tetrahedral yapıda koordine olmuş katyon ve anyondan oluşan kristal birimin piezoelektrik davranışı, b) Hacimsel ve nano-kemer yapıları ZnO' nun piezoelektrik sabitlerinin karşılaştırılması, c) ZnO nano-kemer mikroyapısı [21]

3.1.2. Elektriksel Özellikler

Çinko oksit yapılarının elektriksel özellikleri, gelecekte nanoelektronik alanındaki uygulamalar için çok önemlidir. Elektriksel geçirgenlik (permittivity) ZnO' nun fiziksel yapısına bağlı olarak, örneğin nanotel, nanoçubuk olmasına göre, değişiklikler göstermektedir. Yani ZnO elektriksel açıdan yalıtkandan iletkenliğe kadar çok farklı özellikler gösterebilen bir malzemedir.

ZnO' nun doğrusal olmayan akım-voltaj ($I-V$) özelliği ilk kez Matsuoka tarafından 1968 yılında keşfedilmiştir. Bu özellik değişen voltaj değerlerine karşılık oluşan akım değerinin yani malzemenin direncinin değişmesidir. Varistör etkisi olarak adlandırılan bu özelliğin keşfi ile günümüzde elektronik devreler, voltaj değişimlerine karşı ZnO varistörler sayesinde korunmaktadır [21]. Anizotropik kristal yapısına sahip olması sonucunda ZnO' nun yönlere bağlı elektriksel özellikleri de değişim göstermektedir. Kristalin elektriksel direnci iyonik bağlı a-yönünde $3 \Omega\text{cm}$ olarak ölçülürken, kovalent bağlı c-yönünde $8.1 \Omega\text{cm}$ olarak ölçülmüştür [22].

3.1.3. Optik Özellikler

ZnO, 3.37 eV' luk bir bant aralığına ve 60 meV gibi GaN (25 meV) ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek uyarım (aktivasyon) enerjisine sahiptir. Bu nedenle çinko oksit, az enerji harcanarak etkin bir emisyon değeri elde edilebilmesi nedeniyle mavi-morötesi ışık aralığında kullanılan fotonik malzemeler arasında önemli bir role sahiptir. Ayrıca band aralığı sayesinde güneşten gelen morötesi ışınlarını absorplama da çok uygun bir malzemedir. ZnO' nun bir diğer optik özelliği ise yüksek kırınım indisidir (~ 2.0). Elmastan hemen sonra gelen kırınım indisi nedeniyle beyazlaştırıcı pigmentler ve kozmetik uygulamalarda morötesi koruyucular içerisinde etkin bir kullanıma sahiptir [23].

3.2. Çinko Oksidin Uygulama Alanlarına Örnekler

Çinko oksit farklı optik, elektriksel, piezoelektrik ve kimyasal özellikleri bir arada bulundurmasından dolayı geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bunlara örnek olarak polimer sektörü, boya ve pigment endüstrisi, eczacılık, kozmetik, filtreleme, elektrik-elektronik ve elektro-optik sektörleri verilebilir [23].

3.2.1. Çinko Oksit Lazer Sistemleri

ZnO, GaN' ye kristal yapısı açısından benzerlik göstermesi nedeniyle lazer uygulamalarında alternatif bir malzeme olarak ilgi çekmektedir. Ayrıca GaN ile karşılaştırıldığında daha yüksek uyarım enerjisine (60 meV) ve daha kuvvetli bağ (Zn-O) yapısına sahiptir. Tetrahedral koordinasyona sahip olması ve O ile Zn atomlarının birbirine göreceli olarak yakın konumları valans bandındaki taşıyıcı hareketliliğini kolaylaştırmaktadır. Bunun sonucunda istenilen ışımaya değeri daha düşük enerjiler ile elde edilebilmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen ışınım değerinin çinko oksit tanelerinin şekil ve boyutlarına bağlı olarak değişim gösterdiği saptanmıştır. Örneğin yeşil ışınım şiddetinin nano-telin çapındaki düşüş ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin yüksek yüzey/hacim oranının hata

konsantrasyonunu ve etkin yüzey alanını arttırmasıdır. 60-80 nm çapındaki ZnO nano-telin eşik enerjisinin 40-100 kW/cm² aralığında olduğu ve verimin %60 seviyelerinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca nano tellerin silindiriğe yakın geometrileri ve yüksek kırınım indisleri (~2.0), oda sıcaklığında kontrollü ışınım üretimine imkan tanımaktadır. Kullanılan kristallerin şekil açısından hatasız olması, ışınım elde edilmesi için gerekli olan eşik enerjisinin de düşmesine sebebiyet vermektedir. Bu nedenle nano-tel gibi tek boyutlu (1D) tanelerin kullanımı ZnO lazer uygulamalarının geleceğini oluşturması beklenmektedir [21].

3.2.2. Çinko Oksit Gaz Sensörleri

1962 yılında bazı yarı iletken metal oksitlerin, buldukları atmosfer içerisindeki gaz kompozisyonlarına karşı özellikle yüksek sıcaklıklarda hassasiyet gösterdiği gözlenmiştir. Bu tür davranış gösteren metal oksitlerden biri de çinko oksittir. Çinko oksit elektriksel direncindeki değişimin bir fonksiyonu olarak ortamda bulunan gazları belirlemektedir.

Geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen çinko oksit gaz sensörleri, yüksek çalışma sıcaklıkları (>500°C) ve düşük gaz seçiciliği gibi iki temel dezavantaja sahiptir. Günümüzde sensör performansının arttırılması amacıyla nano-tel (nanowire) ve nano-çubuk (nanorod) gibi tek boyutlu (1D) yapılar üzerinde yapılan çalışmalar ümit verici sonuçlar vaat etmektedir. Bu gibi yapıların yüksek yüzey/hacim oranları, adsorbsiyon sonucu yüzey özelliklerinin ve dolayısıyla yapının elektriksel özelliklerinin etkin bir şekilde değiştirilebilmesine olanak tanıyarak daha düşük sıcaklıklarda çalışabilen, daha hassas sensörlerin üretimine temel oluşturmaktadır [25].

3.2.3. Çinko Oksit Kozmetik Uygulamalar

Eşsiz band yapısı özelliği (3.37 eV) ile çinko oksidin morötesi ışığı absorplama özelliği de bulunmaktadır. Bu özelliği sayesinde kozmetik endüstrisinde sıkça kullanılan bir malzeme olmaktadır. ZnO malzemesinin dermatolojik açıdan insan vücudu ile uyumlu olması, hatta koruyucu iyileştirici, kaşıntı önleyici ve kızarıklık giderici özelliklerinin yanında birde morötesi ışığı absorplama özelliği nedeniyle kozmetik sektöründe özellikle güneş kremi

üretiminde kullanılmaktadır. Güneş kremleri 200 nm' nin altındaki ZnO tozlarının %5 ile %25 arasında değişen konsantrasyonlarda formüle edilmesi ile üretilmektedir. ZnO konsantrasyonu arttıkça, elde edilen kremin koruyuculuk özelliğinin arttığı gözlenmiştir [26]. Ancak ZnO gibi inorganik yapıların kırınım indisi değerlerinin büyük olmasından dolayı (beyazlık etkisi oluşturmalarından dolayı) bu tarz uygulamalarda kullanılma oranı belirli bir değeri geçememektedir.

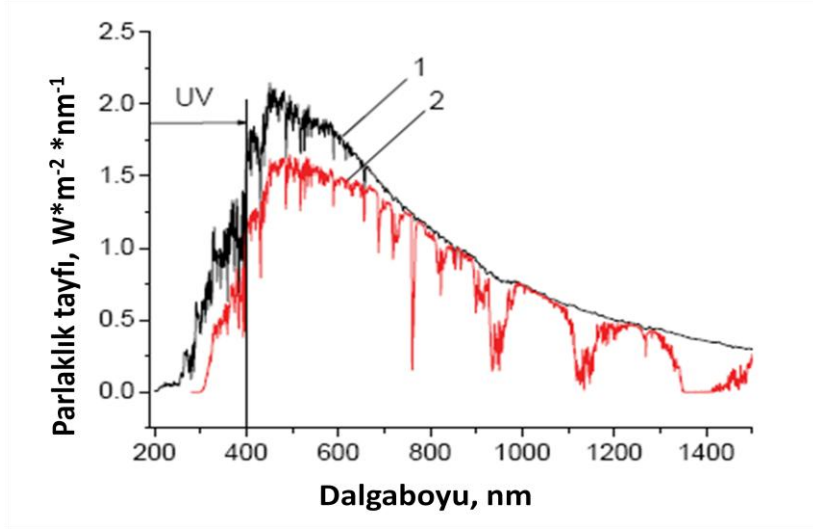
3.2.3.1. Güneş Işınları

Morötesi ışınlar güneş ışınlarının 100 nm- 400 nm dalgaboyu aralığındaki ışınlarıdır. Bu aralıktaki ışınlar kendi aralarında da dalgaboyuna göre 3'e ayrılır [27] ; UVC (100–290 nm), UVB (290–320 nm) and UVA (320–400 nm) (Şekil 3.4).

Bölge	Yayıma aralığı (nm)
UVA	400-320
UVB	320-290
UVC	290-100

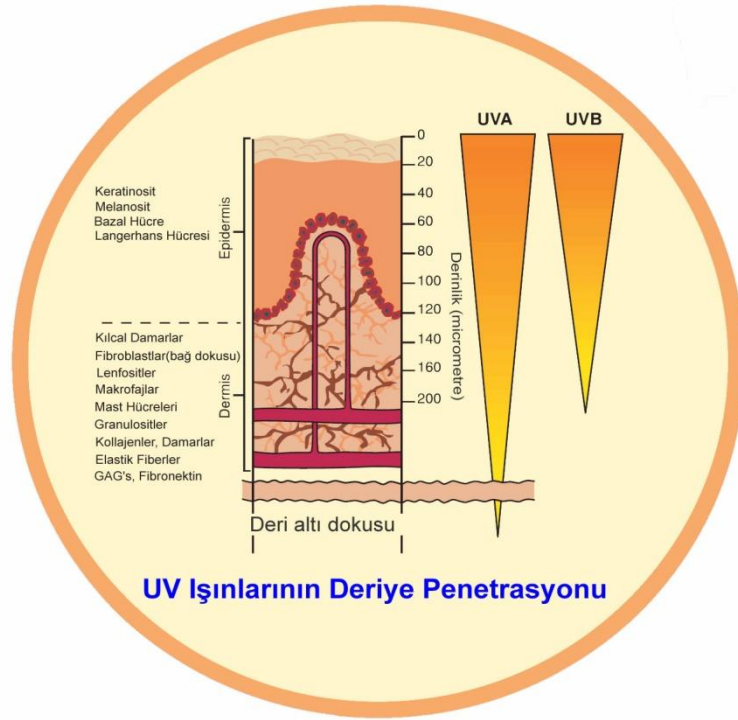
Şekil 3.4. Morötesi ışınların dalga boyları

UVC yerkürenin 18- 40 km yukarısında atmosferde yer alan ozon tabakası tarafından tamamen absorplanır. UVB, ozon tarafından 25 kat azalacak şekilde absorplanır, UVA ise 5 kat azalacak şekilde absorplanır [28] (Şekil 3.5). Dolayısıyla güneşten yerküreye ulaşan toplam morötesi ışının yaklaşık %5 i kadardır. Buna rağmen ulaşan ışınlar insan sağlığı için tehdit oluşturmaktadır.



Şekil 3.5. Güneş ışınlarının spektrumu (1) atmosferin üstünde ölçülen, (2) deniz seviyesinde ölçülen [28].

Güneş, yaydığı UVA, UVB ışınları nedeniyle cilt hücrelerini bozduğu için oldukça zararlıdır. UVC ışını da zararlıdır ancak ozon tabakası UVC' nin dünyaya ulaşmasına engel olduğu için günümüzde UVC' nin zararları pek konuşulmamaktadır. Ancak ozon tabakasının gittikçe incilmesiyle UVC' de konuşulması gereken hususlar arasına girecektir. Ultraviyole A ışınları yeryüzüne ulaşan ancak ozon tabakasında süzülmemiş ışınlar arasında yer almaktadır (%5). Bu nedenle güneş ışığı içinde UVB' ye göre 1000 kat daha yoğun olarak bulunurlar. Bulutlardan ve camdan geçme özelliğine sahiptirler. Derinin alt tabakasına etki ettikleri için, bronzlaşma etkisini geliştirirler. Ultraviyole B ışınları ise yeryüzüne ulaşarak güneş yanığına veya kızarmaya neden olmaktadır. Üstelik bu ışınlar derideki hücrelerde, bağ dokusunda ve deri damarlarındaki hasarın başlıca sebebidir. Şekil 3.6' da UVA ve UVB' nin deriye etkisi gösterilmektedir. Her ne kadar uzun yıllar UVB ışını daha zararlı olarak bilinse de son zamanlarda yapılan araştırmalar UVA ışınlarının daha zararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle de UVB ışının absorplanmasının yanı sıra UVA' nin de absorplanması sağlık açısından çok önemlidir.



Şekil 3.6. UVA ve UVB' nin deriye penetrasyonu

3.2.3.2. Güneş Kremi İçerikleri

Güneş kremi içerikleri 2 ana başlıkta incelenmektedir. Bunlar, kimyasal ve fizikseldir. Kimyasal güneş kremi içerikleri güneşin yaydığı morötesi ışınlarını absorplama sırasında yapısında güneş ışınlarına maruz kaldıklarında yapılarında meydana gelen kimyasal reaksiyon ile morötesi ışınlarını absorplarlar. Ancak bu durum deri üzerinde bazı problemlere yol açabilmektedir. Absorplama mekanizması kimyasal reaksiyonlar sonucunda olduğu için morötesi ışık altında oluşan bu reaksiyonlar deride kızarıklık, kaşıntı, yara gibi problemler doğurabilmektedir. Fiziksel güneş kremi içeriklerinin en bilinen örnekleri ZnO ve TiO₂' dir. Bu tarz inorganik yapılar kimyasal reaksiyonlar olmadan morötesi ışınlarını absorplayarak ya da saçarak koruma yapmaktadırlar.

Şekil 3.7'de ZnO' nun dünyada kullanılan güneşten koruyucu kremlerin içerikleriyle karşılaştırılması gösterilmektedir. Bu tablo Amerika Birleşik Devletleri'nde hükümetin bir kuruluşu olan The Food and Drug Administration (FDA) tarafından hazırlanmıştır. Çinko oksit optik özellikleri bakımından

güneşin yaydığı UVA ve de UVB ışınlarını absorpladığı için bu alanda kullanılabilir en iyi seçeneklerden bir tanesidir.

Güneş Kremi İçerikleri	Işıktan Koruma Miktarı		Kimyasal / Fiziksel
	UVA	UVB	
Aminobenzoic acid (PABA)	○	●	K
Avobenzone	●	◐	K
Cinoxate	◐	●	K
Dioxybenzone	◑	●	K
Homosalate	○	●	K
Menthyl anthranilate	◑	●	K
Octocrylene	◐	●	K
Octyl methoxycinnamate	◐	●	K
Octyl salicylate	○	●	K
Oxybenzone	◑	●	K
Padimate O	○	●	K
Phenylbenzimidazole	○	●	K
Sulisobenzone	◑	●	K
Titanyum Dioksit	◑	●	F
Trolamine salicylate	○	●	K
Çinko Oksit	●	●	F

Koruma Seviyesi: ● = mükemmel ◑ = iyi ◐ = sınırlı ○ = minimum

Şekil 3.7. Güneş kremi içeriklerinin karşılaştırılması

Bu çalışmada, optik özellikleri bakımından güneşin zararlı ışınlarını absorplama yeteneğine sahip olan ve direk insan derisine uygulanarak güneşin insanlara olan zararlı etkisini azaltmak üzere çinko oksit (ZnO) kullanılmıştır.

3.2.3.3. Nano Tozlar ve Kozmetik

Kozmetik kimya dalı, fark edilmese de son 10 yıldır nano boyutlu (<100 nm) inorganik morötesi absorplayıcılar veya nano tozları yani nanoteknolojiyi kullanan lider sektörlerden biridir. Bu da kozmetik endüstrisi için nano boyutlu toz üretiminde en son teknolojiyi yakından takip edebilmenin önemini ve bu yolla firmaların büyük avantajlar sağlayabileceğini göstermektedir.

ZnO ve TiO₂ inorganik morötesi ışınları absorplayıcılar uzun yıllardır insanları morötesi ışınlarından korumak için kullanılmaktadır. İnorganik

morötesi absorplayıcılar bu konuda aranan birçok özelliğe sahiptirler. Bunlar, uzun yıllardır genel olarak kullanılıyor olması, düşük tahriş edici özellikte olması, geniş spektrum absorpsiyonu ve yüksek foto kararlılığı. Çinko oksit tüm bu özellikleri barındırmanın yanı sıra, uzun süre güneş ışınlarına maruz kalması durumunda bile etkisinin azalmaması gibi önemli bir özelliği daha taşımaktadır. Ek olarak ZnO tahriş etmeyen yapısından ve de kan durdurucu özelliğinden dolayı morötesi bloklama özelliklerine ek olarak tedavi edici uygulamalarda da kullanılabilir [10].

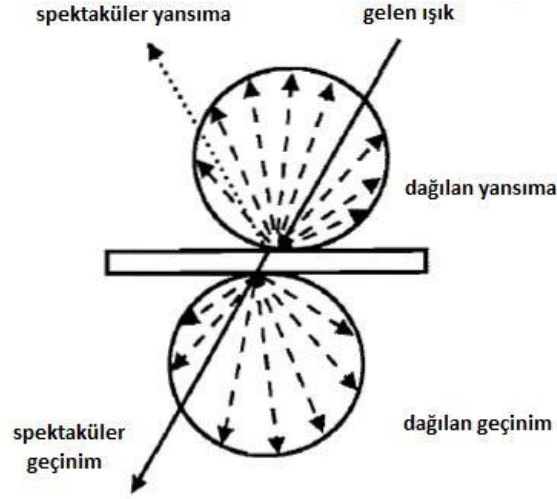
Mikron boyutlu inorganik morötesi absorplayıcılar kozmetik uygulamalar açısından sıkıntı doğurur, beyazlık etkisi diye adlandırılan bu problem, tozun uygulandığı yerde beyaz lekeler bırakarak estetik açıdan sorunlar yaratmasıdır. Bu nedenle çok iyi morötesi bloklama özelliği göstermesine rağmen istenilen miktarda ZnO kozmetik uygulamalarda kullanılamamıştır. Bu beyazlık etkisine rağmen Diffey ve ark. yaptığı bir çalışmada inorganik güneş kremlerinin organik güneş kremlerine göre 1.5 kat daha fazla SPF (güneş koruma faktörü) gösterdiği saptamışlardır. Bu deneysel çalışma altında devam edilen bir sonraki aşamada beyazlık etkisini, deriye sürülme süresi arttırılıp transparan olana kadar ince film haline getirilip beyazlık etkisi ortadan kaldırma çalışmaları denenmiş ve bu çalışmada da güneşten korunmanın etkisinin kötüye gittiği görülmüştür [29].

Endüstri ve akademik alanda fark edildiği üzere beyazlık etkisinden dolayı üreticiler ve kullanıcılar organik içerikli morötesi absorplayıcılara yönelmiştir. Güneş kremi formulatorleri sınırlı miktarda inorganik tozları güneş kremlerine ilave edebilirler ve organik yapı ile bunları harmanlayabilmektedirler. Bu yüzden üstün ve güvenli morötesi koruma sağlamak için inorganik yapıların minimum beyazlık etkisine ve maksimum şeffaflığa sahip olarak üretilmesi hedeflenmektedir.

3.2.3.4. Beyazlık Etkisi ve Transparanlık

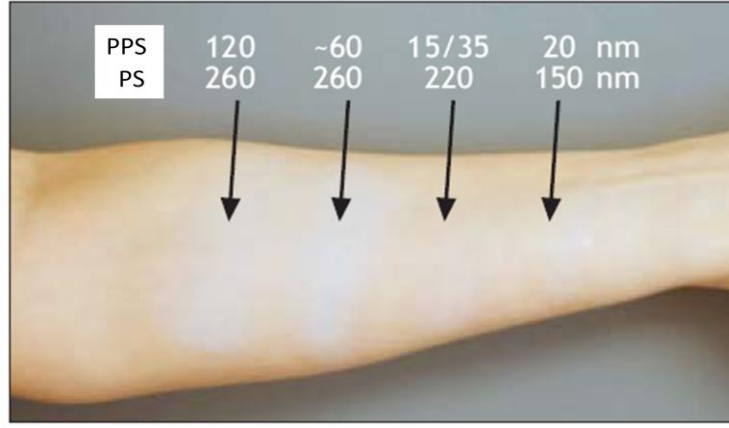
Malzeme ışığa maruz kaldığında, fotonlar saçılabilir, absorplanabilir veya herhangi bir tepki olmadan direk geçebilirler. Işığın malzeme içinden geçimi 2 şekilde olmaktadır, birincisi ışığın malzeme içerisinden geçerken hiçbir

etkileşime girmediği speküler geçinim, ikincisi geçen ışığın saçılması sonucu oluşan dağınık geçinimdir. Aynı şekilde yansımada speküler yansıma ve dağınık yansıma diye adlandırılan iki şekilde olmaktadır, şekilde bu geçinimler ve yansımalar gösterilmektedir [10] (Şekil 3.8).




Şekil 3.8. Işık malzemeye geldiğinde oluşabilecek saçılımlar

Beyazlık etkisi, ışığın güneş kremi içerisindeki partiküllerden saçılması sonucu oluşur. Bu yüzden, yüzeyin beyazlığını azaltmak için, yansıyan ışığın oranının azalması gerekmektedir. Beyazlık etkisinin uygulama esnasında gösterimi Şekil 3.9’ da verilmiştir. Şekil incelendiğinde çeşitli boyutlarda nano boyutlu tanelerin ve bunların kontrolsüz bir araya gelmesiyle oluşan çeşitli boyutlarda aglomere yapıların beyazlık etkisi gösterilmektedir. Nano yapıların boyutları küçüldükçe beyazlık etkisinin ortadan kalktığı gözlenmektedir.



Şekil 3.9. Beyazlık etkisinin deri üzerindeki gösterimi. PPS: primer tane boyutu, PS: Aglomeraların boyutları (BET sonucu)

Şekil 3.10' da verilen örnekte de nano yapıların boyutlarının küçük olmasının yanı sıra aynı zamanda bir araya gelerek oluşturdukları kontrolsüz aglomerasyon boyutunda önemi açıkça gözükmektedir. Bu örnekte en şeffaf olarak gözükmesi gereken yapı ikinci sıradaki 13/15 nm boyutundaki yapı olması gerekirken, bu yapıların oluşturdukları aglomerasyon sebebi ile en fazla beyazlık etkisini bu tozlar göstermektedir. 20 nm boyutundaki 2 toz farklı boyutlarda aglomere olmalarından dolayı uygulandıkları yüzeyde farklı beyazlık etkisi gösterirler. 60 nm boyutundaki toz ise en fazla beyazlık etkisi göstermesi gereken toz iken aglomerasyon boyutunun az olmasından dolayı 13/15 nm boyutundaki tozlarından daha az beyazlık göstermiştir. Bu örnekte beyazlık etkisinin sadece nano boyuta bağlı olmayıp, oluşan kontrolsüz aglomerasyon boyutuna bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Bir de nano boyutlu yapılar kontrolsüz bir araya geldiğinde nano boyuttayken sahip oldukları özelliklerini yitirdiği bir kez daha gösterilmiş oldu.

				
PPS	60nm	13/15nm	20nm	20nm
PS	165nm	228nm	167nm	130nm

Şekil 3.10. Değişik primer tane ve aglomerasyon boyutunda olan tozların siyah renk üzerinde beyazlık etkisi gösterimi. PPS: primer tane boyutu, PS: aglomeraların boyutu

3.2.3.5 Işık Saçılımı ve Tane Boyutu

Tek partikülden saçılan ışığın şiddeti, tane boyutunun, kırınım indisinin ve de ortamın bir fonksiyonudur. Mie teorisine göre, tane boyutu ışığın dalga boyundan küçük olduğunda, partikülden yansıyan ışığın şiddeti aşağıdaki denklige göre verilmektedir,

$$I_s \propto \frac{Nd^6}{\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 I_i \quad (3.1)$$

N: Partiküllerin sayısı

I_i : gelen ışığın şiddeti

d: partikül çapı

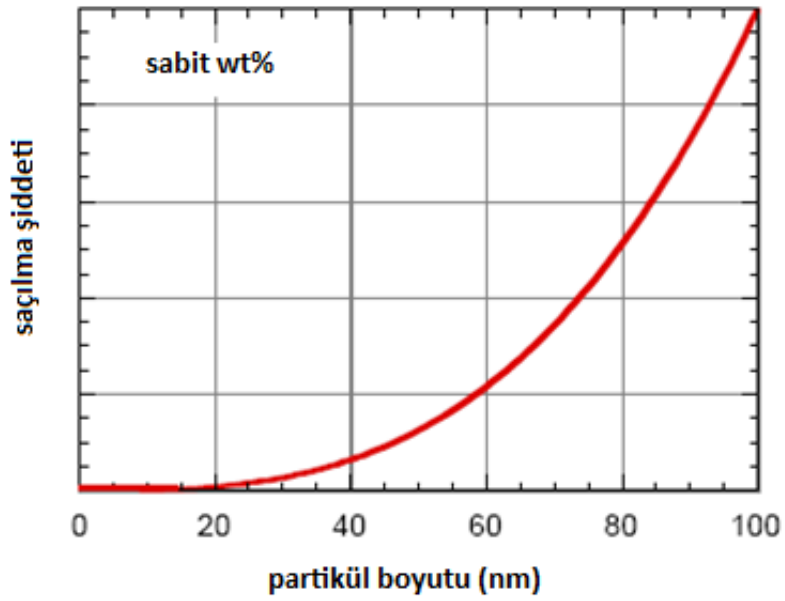
λ : gelen ışığın dalga boyu

m: göreceli kırınım indisi (partikülün kırınım indisi/matriksin kırınım indisi)

I_s : saçılan ışığın şiddeti

Yukarıdaki eşitlikte görüldüğü gibi saçılan ışığın şiddeti partikül çapının 6. kuvvetiyle orantılıdır, bu yüzden partikül boyutu ışığın saçılımında en büyük etkiye sahiptir [10].

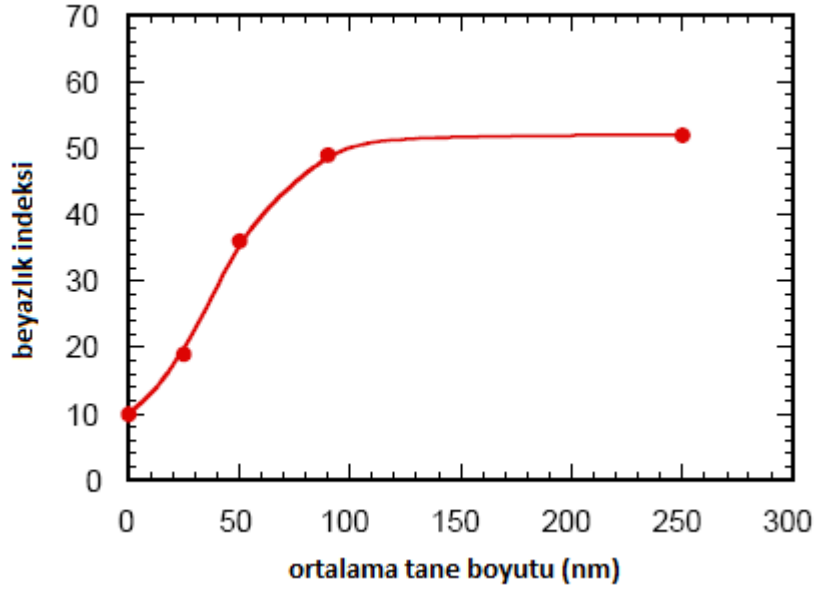
Sabit ağırlık yüzdesine sahip partiküllerin solüsyonu için, yukarıdaki eşitlik Nd^3 olarak düzeltilmiştir, bunun sebebi solüsyondan kaynaklanan absorplama yetersizlikleri tozun absorplama yeteneğini karekök oranında azalttığı düşünülmüştür, dolayısıyla saçılan ışığın şiddeti, partikül boyutunun 3. kuvvetiyle orantılıdır. Saçılan ışığın şiddeti ile partikül boyutu arasındaki ilişki aşağıda gösterilmiştir (Şekil 3.11). Partikül boyutu arttığında saçılma şiddetinin 3. kuvvet oranıyla arttığı gözlenmektedir.



Şekil 3.11. Partikül süspansiyonunun, partikül boyutuna göre saçılım şiddeti

Yapılan bir çalışmada ZnO tozlarının değişik tane boyutlarında ağırlıkça %10 olacak şekilde izostearil benzoat içerisinde hazırlanan süspansiyonlarının beyazlık indeksleri ölçülmüştür [10] (Şekil 3.12). Yapı küçük değerlerde olduğunda saçılma şiddetinin az olmasından dolayı yapıda beyazlık etkisi fazla gözlenmemektedir. Ancak nano boyuttan mikron boyutuna doğru büyümeye

bağladığında saçılma şiddetinde üssel olarak arttığı görülmektedir. Belirli tane boyutundan sonra saçılma şiddeti doğrusal bir değere ulaştığı için, bu tane boyutu değerinden sonra yapıda maksimum olarak beyazlık etkisi gözlenmektedir.

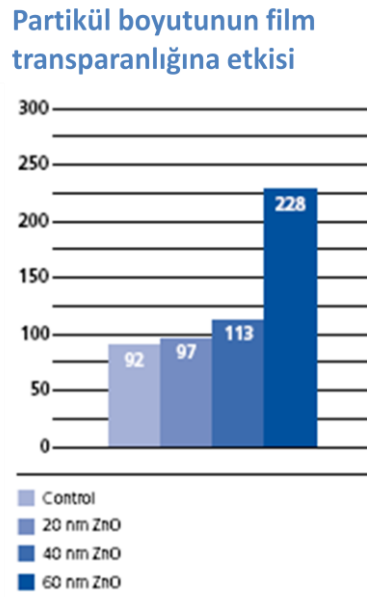


Şekil 3.12. ZnO tozlarının değişik tane boyutlarında ağırlıkça %10 olacak şekilde izostearil benzoat içerisinde hazırlanan süspansiyonlarının beyazlık indeks grafiği

3.2.3.6 Işık Saçılımı ve Kırınım İndisi

Yukarıda Eşitlik 3.1 de görüldüğü gibi saçılım için etkili olan diğer bir parametre kırınım indisidir. Göreceli kırınım indisi yani tozun kırınım indisinin ortamın kırınım indisine oranı beyazlık indisini belirleyici faktörler arasındadır. Bir çok organik malzemenin kırınım indisi 1,4-1,6 civarındadır. Bu nedenle de beyazlık etkisi organik bazlı güneş kremlerinde pek gözlenmez. İnorganik yapılarda örneğin TiO_2 'nin (rutil) kırınım indisi 2,7, ve güneş kremi içerisinde göreceli kırınım indisi 1,8 civarındadır. ZnO yapısının kırınım indisi 2,0, güneş kremi içerisinde kırınım indisi 1,3 tür.

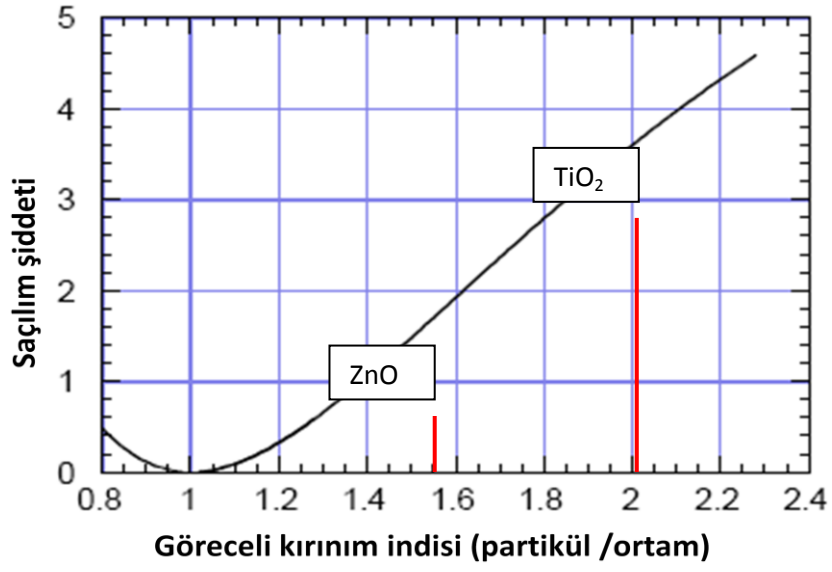
BYK Additives and Instruments adlı bir firmanın yaptığı bir çalışmada tane boyutu ile transparanlık değerinin değişimi incelenmiştir [29]. (Şekil 3.13). Şekil 3.13, çeşitli nano boyutlu ZnO yapılarının ince film üzerine uygulanması sonrasında transparanlık değerlerini göstermektedir. Kontrol olarak belirtilen “92” değeri hiçbir şey uygulanmamış ince filmin transparanlık değerini göstermektedir. Daha sonra bu film üzerine uygulananan yapıların transparanlık değerleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.13. Değişik nano boyutlardaki ZnO yapısının, uygulanan yapı içerisinde transparan değerinin değişimi. Kontrol:referans malzemesinin kendi transparanlık değeri [30]

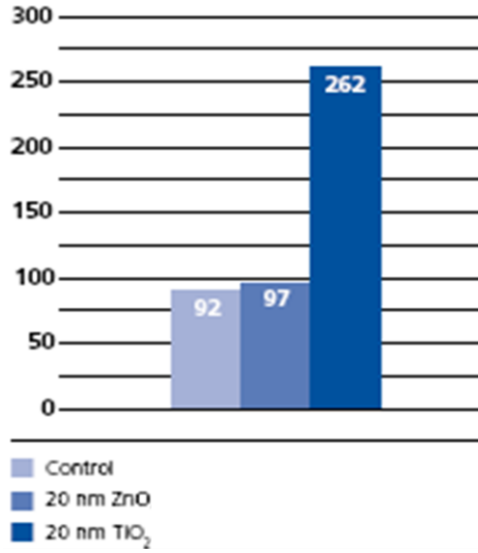
Şekilde de görüldüğü gibi malzeme nano boyuta indikçe geçirgenlik özelliğinin arttığı söylenebilmektedir. Bu nedenle beyazlık etkisini ortadan kaldırmak amacıyla nano boyutlu yapılar kullanılmaktadır.

Şekil 3.14’ te görüldüğü ZnO’nun saçılma şiddeti TiO_2 den 3 kat daha azdır. Bu da ZnO’ nun TiO_2 ’ ye göre 3 kat daha az beyazlık etkisi göstermesine sebep olmaktadır (Şekil 3.15).



Şekil 3.14. Göreceli kırınım indisin saçılım şiddetine etkisi

Partiküllerin kırınım indisinin film transparanlığına etkisi



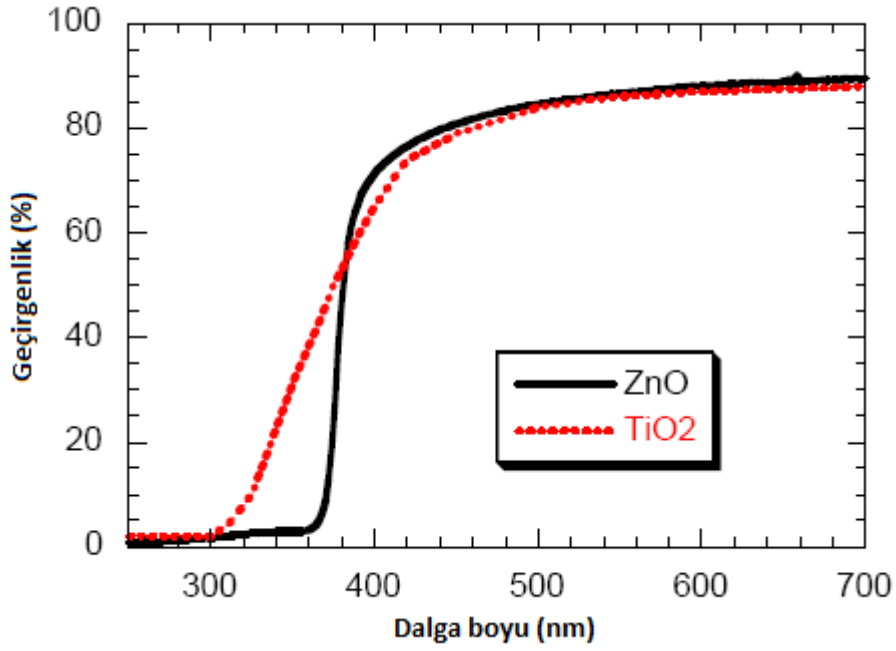
Şekil 3.15. 20 nm ZnO, 20 nm TiO₂ yapılarının uygulanan yüzeyde transparanlığa etkisi [30].

3.2.3.7. Morötesi Absorpsiyonu

TiO₂ ve ZnO gibi inorganik yapılarda morötesi absorpsiyonu 2 yolla mümkündür.

- Bant aralığı absorpsiyonu ile
- Morötesi ışınlarının saçılması ile

ZnO yapısı morötesi ışınlarını iyi bir şekilde absorplayan fakat görünür ışınları geçiren bir yarıiletkenidir. Morötesi absorplama mekanizması, foton enerjisini valans bandındaki elektronu iletim bandına atlatmak için kullanılması sonucunda gerçekleşir. ZnO nun bant aralığı yaklaşık 3,37 eV' dir ve buna karşılık gelen dalga boyu yaklaşık 380 nm' dir. Aynı şekilde TiO₂' yi ele alırsak 3,4 eV bant aralığına sahip TiO₂ maksimum 365 nm boyutundaki dalga boylarına sahip ışınları absorplayabilmektedir. Daha büyük dalgaboyuna sahip ışınlar daha az enerjiye sahip oldukları için TiO₂ yapısında elektronu valans bandından iletim bandına geçirecek enerjiye sahip olamamaktadırlar. UVA'nın dalga boyu incelendiğinde 320 - 400 nm olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle UVA'nın absorplanmasında en iyi seçenek ZnO yapısıdır. Ayrıca elektron enerji durumlarındaki farklılıklar (ör. bant yapısı), morötesi absorplamada görünür bölgeye geçerken ZnO yapısında daha keskin bir eğri çıkarmaktadır [10] (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. ZnO ve TiO₂ yapılarının değişen dalga boyları altında geçirgenlik grafiği

Buradan da görüldüğü gibi ZnO yapısı tam anlamıyla UVA' yı da absorplarken TiO₂ 300 nm dalga boyunun üstündeki dalgaboyuna sahip ışınlarda efektif bir absorplama sağlayamamaktadır.

Daha öncede bahsedildiği gibi saçılma beyazlık etkisine sebep olmasına rağmen aynı zamanda deriyi koruma görevi de görmektedir. Bu nedenle morötesi ışınlarının saçılıma uğraması aslında arzu edilen bir özelliktir. Ancak beyazlık etkisinden dolayı bunun optimum bir noktada ayarlanması gerekmektedir.

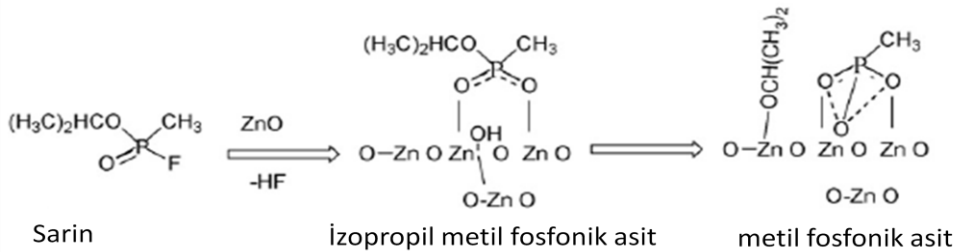
3.2.4 Dekontaminasyon

Dekontaminasyon işlemi, zararlı gazlara uyguladığınız metal oksit tozun, zararlı gazlar üzerindeki bir yapı ile reaksiyona girerek onu yapıdan uzaklaştırması sonucunda geriye kalan yapının zararsız olarak kalmasıyla gerçekleşir.

Kimyasal gazların soğurulması ve ardından çeşitli kimyasal tepkimelerle etkisiz hale getirilmesi amacıyla yüzeyleri aktif gruplarla kaplı olan yarı iletken

metal oksitlerin kullanımı düşünölmeye başlanmıştır. Bu metal oksitler literatüre bakıldığında Zn, Ti, Fe, Mn, Mg, Al, Zr, V, Cu, Ni, Ca metalleri içerenler olarak listelenmiştir. Bu metalleri içeren metal oksitlerle yapılmış birçok dekontaminasyon ve detoksifikasyon denemeleri literatürde yer almaktadır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde metal oksit yapıları nano boyuta indikçe yüzey alanlarının artmasıyla hem daha fazla miktarda kimyasal savaş ajanlarıyla maruz kalacak hem de yüzey alanı arttığı için yüzeydeki aktif yapıların sayılarında artmış olacaktır [31].

Örneğin Şekil 3.17’ de kimyasal bir savaş ajanı olan, ve insanda burun akması, göğüs sıkışması, görüşün zayıflaması, nefes almada güçlük, aşırı terleme, adalelerin kasılması, kusma, gözbebeklerin küçülmesi ve görüşte bulanıklık, sendeleme, şaşkınlık, uyuşukluk, hafıza kaybı, çarpınma, koma, nefesin kesilmesi ve ölümün meydana gelmesine neden olan sarin gazının dekontaminasyon reaksiyonları gösterilmektedir. Sarin gazı ZnO tozuyla etkileşime girdiğinde ilk etapta zamana bağlı olarak izopropil metil fosfonik asit denilen zararsız ancak yarı kararlı bir yapıya dönmektedir. Daha sonra ZnO bu yapıyı zararsız ve kararlı olan metil fosfonik asit yapısına döndürerek sarin gazının olumsuz etkilerini ortadan kaldırmış olmaktadır [32].



Şekil 3.17. Sarin gazının ZnO yapısıyla dekontaminasyonu

Literatür incelendiğinde bu konuda çok sayıda çalışmanın olduğu görölmektedir. Örneğin 2004 yılında Corrie L. Carnes ve arkadaşları tarafından alınan “*Decontaminating systems containing reactive nanoparticle and biocides*” adlı patente bakıldığında Al, Ca, Ce, Mg, Sr, Sn, Ti ve Zn nanokristallerinin oksit formları ve hidroksit formlarının zehirli gazlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Nano boyutlu bu tozların tane boyutunun 20

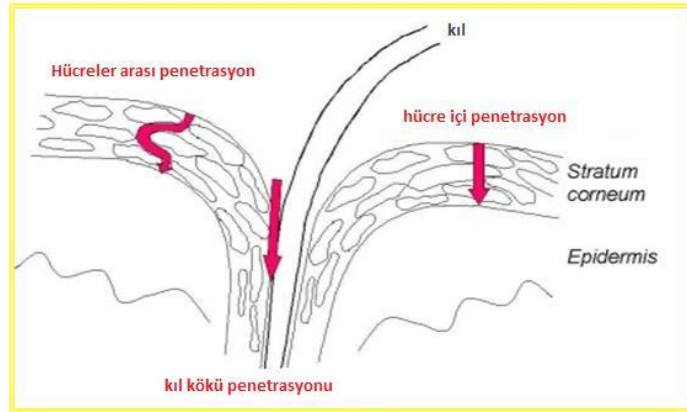
nm' den az olması gerektiği belirtilmiştir. Bunun sebebi yüzey alanının artması ve nano boyuta indikçe malzemedeki bazı optik ve kimyasal özelliklerin iyileşmesidir. Yapılan çalışmalarda paraokzon testi (sinir gazı benzeri bir madde), 2-CEES testi (Hardal gazı benzeri bir madde) ve de biyolojik testlerden çok iyi sonuçlar elde edildiği gözükmemektedir [33].

2008 yılında “*Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin*” adlı makalede nano boyutta üretilen tozun en tehlikeli gazlarından biri olan sarin gazına maruz bırakılarak bu gaz üzerindeki etkisi ölçülmüştür. Elde edilen veriler ışığında üretilen nano boyutlu ZnO tozu sarin gazını etkisiz hale getirdiği belirtilmektedir [34]. Bir başka araştırmada ise çubuk şekilli nano boyutlu ZnO yapısının hardal gazını etkisiz hale getirdiği belirtilmektedir [35]. Bu çalışmalar nano boyutlu ZnO tozların zararlı kimyasalların insan vücudu üzerindeki olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için kullanılan için kullanılabilceğini açıkça göstermektedir.

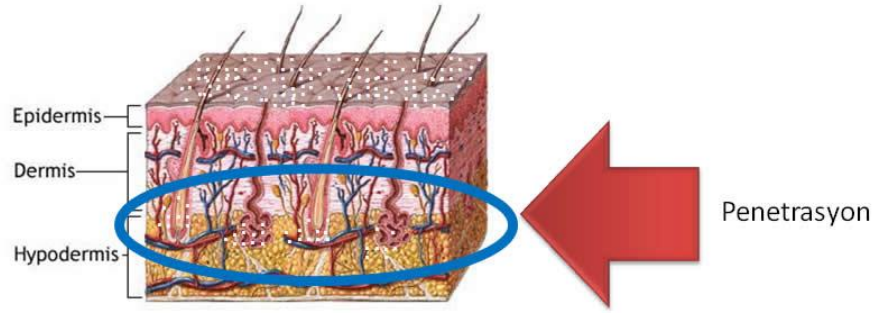
4. NANO BOYUTLU ZnO TOZLARININ KULLANIMINDA KARŞILAŞILAN PROBLEMLER

4.1. Toksikite

Ancak nano boyutlu tozların insan derisine direk uygulamalarında veya dolaylı olarak insana temas edecek olan uygulamalarında bazı sıkıntılar doğurabilme potansiyeline sahiptir. Bu sıkıntıların en başında nano boyutlu tozların insan derisinden nüfuz ederek kana karışması ve toksik özellikleri olanların insan üzerinde beklenmedik kötü sonuçlar doğurmasıdır. Nano partiküller ağız ve solunum yoluyla ve deriden penetre olarak kana karışabilmektedirler. Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi nano partiküllerin deriden iç yapıya doğru penetrasyonu üç yolla olmaktadır. Bunlardan ilki hücreler arası penetrasyondur. Bu penetrasyonda nano yapılar derideki kıl kökü harici diğer boşluklardan yararlanarak iç yapıya doğru ilerlemektedir. İkinci yol hücre içi penetrasyondur. Bu yolla nano partikül zamanla hücre yapısına difüze olarak yapıya sızmaktadır. Son yol ise vücudumuzu kaplayan kıl, tüy gibi yapıların köklerinden deriye ve daha sonra iç yapıya geçiştir. Kıl kökünün çapının yaklaşık 80-200 nm arası olmasından dolayı nano boyutlu yapıların kolayca geçmesine imkan sağlar. Şekil 4.2’ de deriye penetre olan nano yapıların damarlara kadar ilerleyip buradan kana kolayca karışabileceği gösterilmektedir.

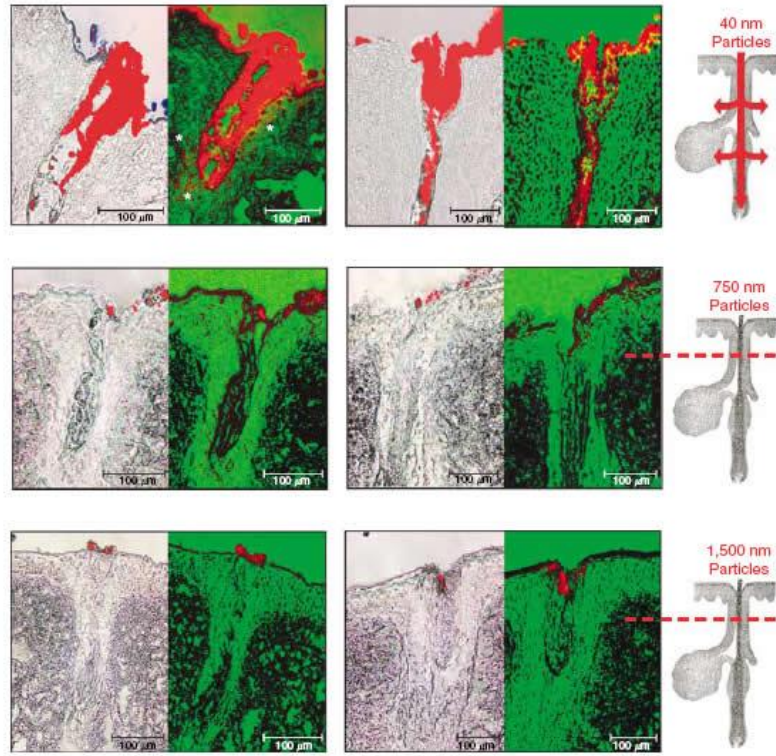


Şekil 4.1. Nano partiküllerin deriye penetrasyon yolları



Şekil 4.2. Nano partiküllerin deriye penetrasyonu. Nano yapılar penetrasyon sonucu damarlara kadar ulaşabilirler.

Yapılan bir çalışmada nano boyutlu yapıların boyutlarına göre kıl köklerinden penetrasyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda 40 nm boyutundaki yapıların kıl kökünü kullanarak yaklaşık olarak 500 – 600 mikrometre derinliğe kadar ilerlediği gösterilmiştir [36] (Şekil 4.3). Şekil 4.3’deki çalışmada 3 farklı boyutta toz kullanılmıştır. Bu tozlar 40 nm, 750 nm ve 1500 nm boyutundadırlar. Bu üç farklı boyuttaki toz deriye uygulayarak belirli bir süre sonra penetrasyon miktarları belirlenmiştir. Şekilde sonuçları gösterildiği gibi 40 nm boyutundaki tozlar derinin yaklaşık 500 mikron altına kadar saç köklerini yoluyla ilerlemiştir. 750 nm ve 1500 nm boyutundaki tozların ise sadece yüzeyde kaldıkları gözlenmiştir. Bu çalışmada nano boyutlu tozların saç köklerini kullanarak derinin 500 mikron altına inebildiği ve buradanda kana karışabilme potansiyeli olduğu, dolayısıyla insan sağlığı için geri dönüşü olmayacak hasarlar verebileceği gösterilmiştir.



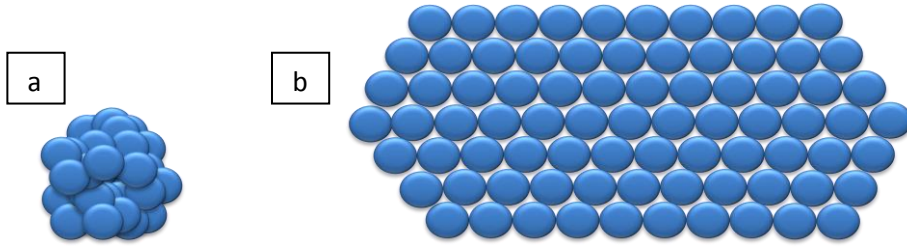
Şekil 4.3. Yapılan bir çalışmada nano yapıların boyutlarına bağlı olarak penetrasyon miktarları gösterilmektedir.

Nano partiküllerin deri içerisinde kana karışmadan bulunması da ayrı bir problemdir. Bazı nano boyutlu yapıların yüzeylerinde oluşan serbest radikaller canlı hücre yapılarına zarar verebilmektedirler. Güneş kremi, nemlendirici gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılan nano boyutlu ZnO' nun fotokatalitik özelliğinden dolayı yüzeyinde oluşan radikaller deri içerisinde zamanla hücrelere zarar vermeye başlayabilmektedirler.

4.2. Aglomerasyon

Ayrıca nano boyutlu yapılar sahip oldukları yüksek yüzey enerjileri sebebiyle birbirleri ile kontrolsüz bir araya gelme eğilimindedirler. Bu kontrolsüz bir araya gelmelerinden dolayı nano boyutlu ve birbirlerinden ayrı iken sahip oldukları özellikler, rastgele bir araya gelip topak oluşturduklarında gözlemlenmeyebilir veya nano boyut kaynaklı etki azalabilir [3].

Şekil 4.4(a-b)' de aynı miktarda yuvarlak yapılardan oluşan şekiller gösterilmektedir. Şekil 4.4(a) kontrolsüz bir şekilde bir araya gelen nano yapıları diğeri ise kontrollü olarak bir araya gelen nano yapıları temsil etmektedir. Yapıların kontrolsüz bir şekilde bir araya gelmeleri sonucunda, o yapıların özelliklerinden etkin bir şekilde yararlanamayacağı görülmektedir. Yapı bu halde hem fiziksel hem de kimyasal anlamda nano yapı özelliklerini gösterememektedir.



Şekil 4.4. (a) Kontrolsüz bir araya gelmiş nano yapıların şematik görüntüsü, (b) kontrollü olarak bir araya getirilmiş nano yapıların şematik görüntüsü.

5. LİTERATÜRDE NANO YAPILARLA KARŞILAŞILAN PROBLEMLERİN ÇÖZÜMÜ İÇİN ÖNERİLEN YAKLAŞIMLAR

Kontrolsüz aglomerasyonu önlemek amacıyla nano boyutlu yapılara genellikle organik veya polimerik kaplamalar uygulanarak yapının çapı genişletilerek penetrasyon olabilecek sınırlar aşılar ve güvenli hale getirilir [37]. Ancak bu yöntem temel nano yapının yüzeyi kaplanarak, yüzeyde meydana gelebilecek olan bazı reaksiyonlar engellenerek yapının etkin özellikler göstermesi engellenmiş olunur.

Nano yapıların toksik özelliklerinin önüne geçmek amacıyla düşünülen ikinci bir durum ise tozları büyüklüğünü belirli bir seviyenin üzerinde tutmak olarak düşünülmüştür. Böylece nano boyutlu yapılar deriden penetre olamayacak kadar büyük olacak ve toksik özellikleri ortadan kalkacaktır. 10- 50 nm çaplı yapıların deriden geçişleri mümkün oldukları görülmüştür. Bunun sebebi derideki en üst tabaka olan stratum corneum tabakasındaki gözeneklerin yaklaşık 100 nm olmasıdır [38,39]. Ancak belirli büyüklüklerin üzerine çıktığında hem bazı özelliklerin kaybedilmesi hem de ZnO gibi tozların kırınım indisi denilen opaklık değerinin artmasından dolayı, estetik açıdan istenmeyen beyazlık etkisi denilen, uygulanan yerde beyaz lekeler oluşturan bir sorunu ortaya çıkmaktadır.

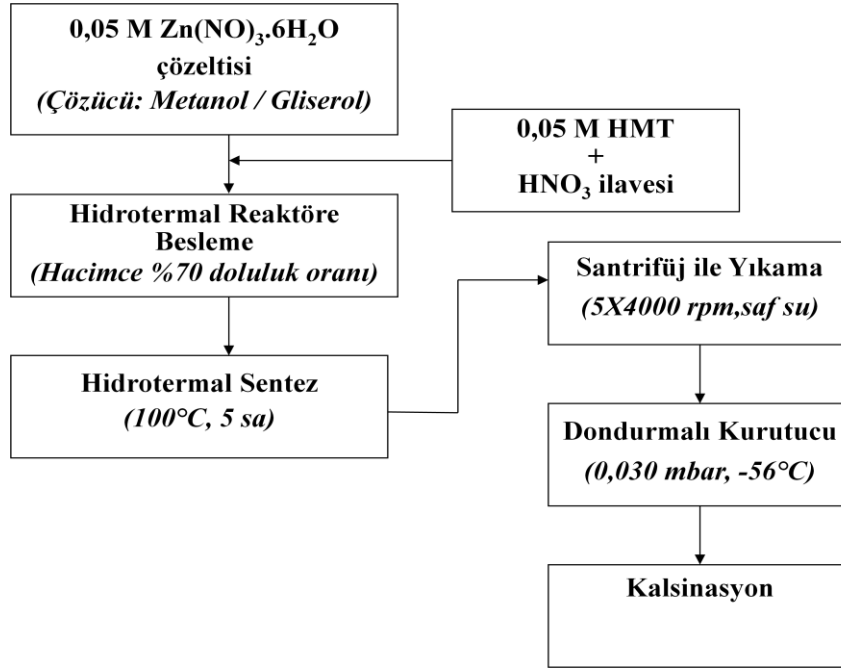
Bu problemlerin çözümü için daha önce grubumuzda, Doç. Dr. Ender SUVACI danışmanlığında M. Ozan Özer tarafından yapılan .“Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmesi” adlı tez çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, nano boyutlu ZnO taneleri kontrollü olarak 2-10 mikron boyutunda altıgen plakalar oluşturacak şekilde bir araya getirilmiştir. Böylece nano boyutlu tozların kullanımında karşılaşılan problemler herhangi bir yabancı kaplama olmadan ve nano tanelerin boyutundan taviz vermeden çözülmesi amaçlanmıştır.

6. AMAÇ

Literatür genel olarak değerlendirildiğinde beyazlık etkisinin gözlenmemesi ve üstün morötesi ve/veya zararlı bazı kimyasallara karşı koruma sağlayabilmesi için 50 nm ve altında ZnO tozların kullanılması gerektiği gözlenmektedir. Ancak bu boyutlarda ZnO tozlarının topaklanma eğilimi içinde olabilecekleri ve/veya deri altına nüfuz edebilecekleri öngörülmektedir. Bu nedenle bu potansiyel olumsuzlukları önlemek için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir ve bu yaklaşımlardan biri de daha önce grubumuzca geliştirilen kontrollü plaka şeklinde topaklanmış nanoboyutlu ZnO partiküllerin kullanımınıdır. Ancak daha önce yapılan çalışmada bu tozların üretimi gerçekleştirilmiş, süreç parametrelerinin toz özellikleri üzerindeki etkileri ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Bu çalışmanın amacı süreç parametrelerinin (hidrotermal sentez süresi, yıkama, kalsinasyon için optimum toz miktarının belirlenmesi gibi) oluşan ZnO topaklarının özellikleri üzerindeki etkilerini incelemek ve bu konuda bir anlayış geliştirmektir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

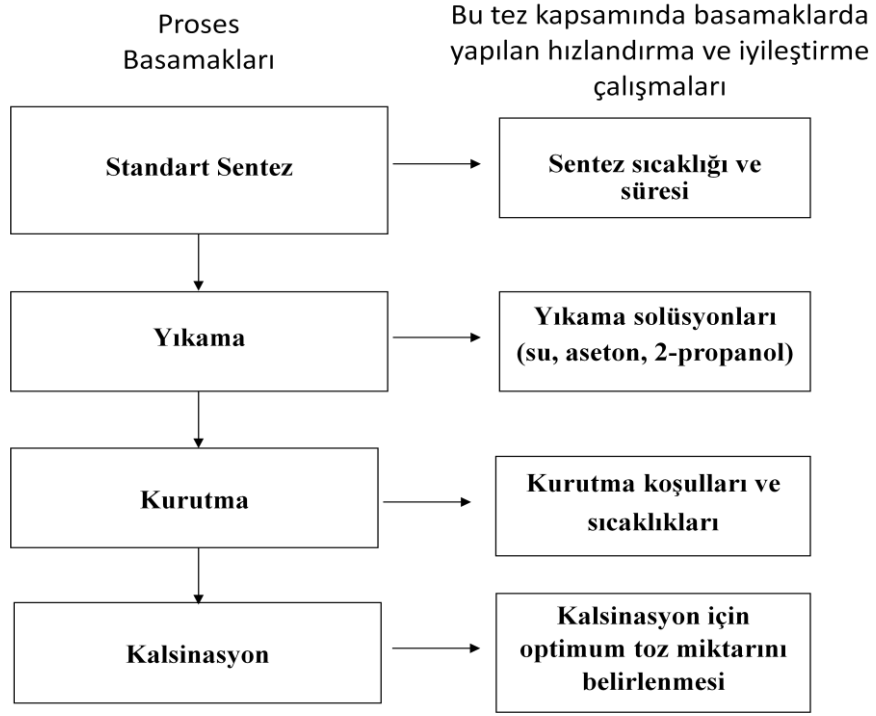
Bu çalışma daha önce grubumuzda, Doç. Dr. Ender SUVACI danışmanlığında M. Ozan Özer tarafından yapılan “Şekil ve Boyut Kontrollü Çinko Oksit Tozunun Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmesi” adlı tez çalışması temel alınarak geliştirilmiştir. Şekil 7.1’ de bu çalışmanın genel akım şeması verilmiştir.



Şekil 7.1. M. Ozan Özer ve Doç. Dr. Ender Suvacı’ nın çalışmasının akım şeması

Temel alınan çalışma ışığında üretilen tozların sentez koşulları değiştirilerek geliştirilen yeni yöntem sayesinde yukarıda SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi plakalar üretmek mümkün olmuştur.

Bu yeni yöntemde, hem çok daha kısa süreli üretim mümkün olmuştur hem de elde edilen tozun miktarı (verimliliği) bir önceki çalışmaya göre yaklaşık olarak 20 kat artmıştır. Dolayısıyla sentez sonrası devam eden aşamalarda da daha hızlı bir üretim için bütün basamaklar ele alınmıştır (Şekil 7.2). Sentez süresinin kısılmasından sonra tozun yıkayıp kalsinasyona hazırlanması aşaması, kalsinasyon aşaması, kurutma aşaması bu çalışmada tek tek ele alınmış ve optimize edilmeye çalışılmıştır. Yeni yöntemle sentez metodu olarak Taylor ve ark. yaptığı çalışma ele alınmış ve bu çalışma optimize edilmiştir [40].



Şekil 7.2. Proses basamakları ve bu basamakları hızlandırmak ve iyileştirmek için yapılan çalışmalar.

8. SONUÇLAR

Bu projede yapılan deneysel çalışmalar dört ana grupta incelenebilir.

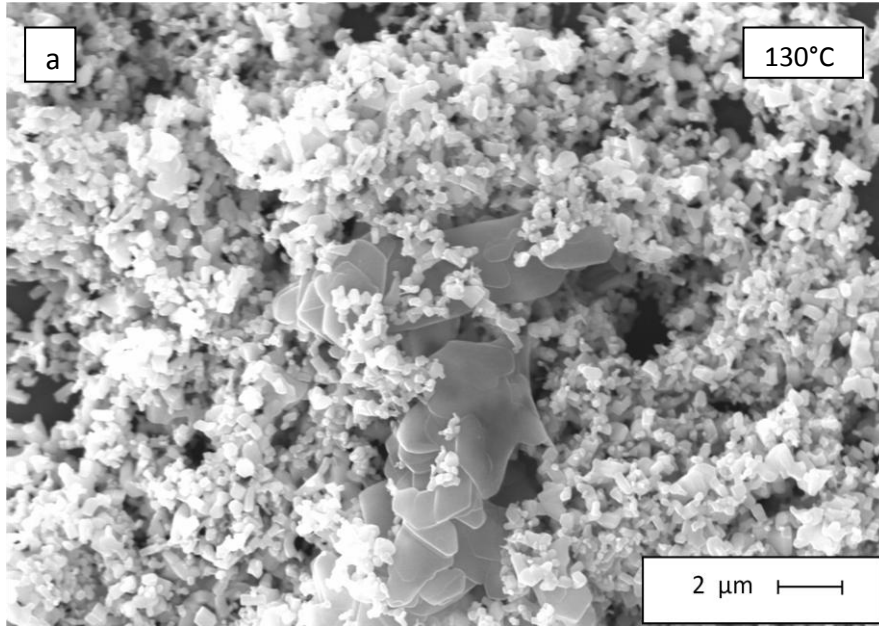
Bunlar:

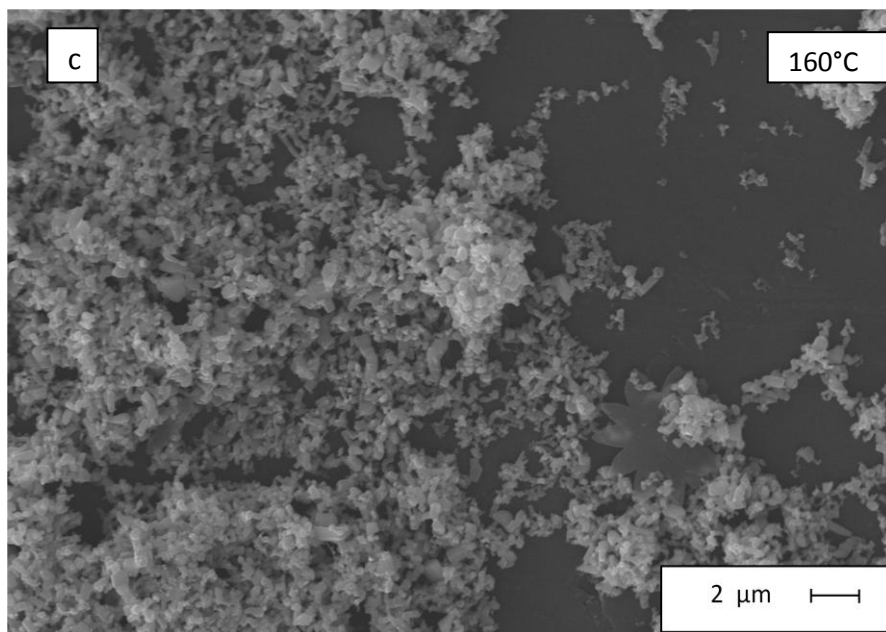
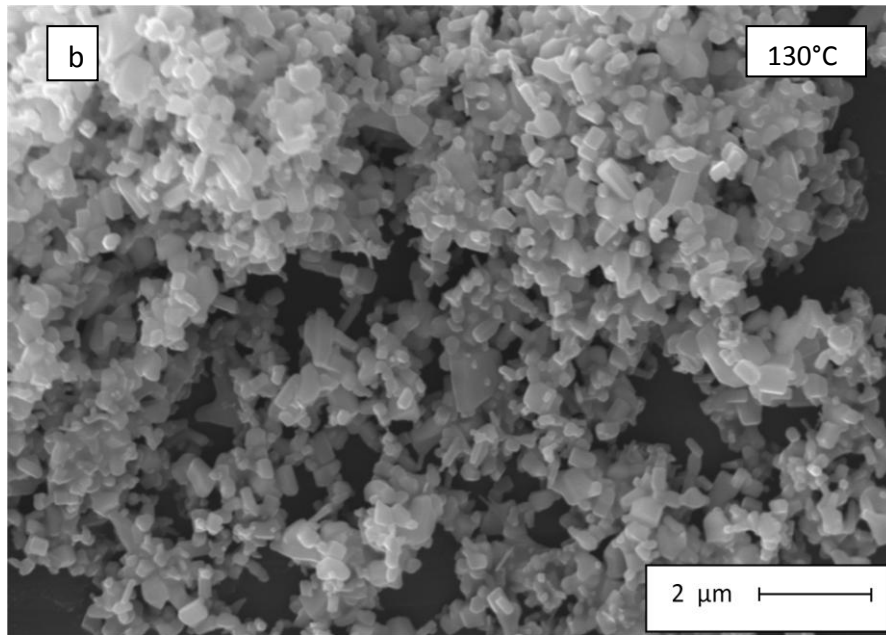
- Sentez sıcaklığının ve süresinin belirlenmesi
- Yıkama koşullarının belirlenmesi
- Kurutma koşullarının ve sıcaklıklarının belirlenmesi
- Kalsinasyon için optimum toz miktarının belirlenmesidir.

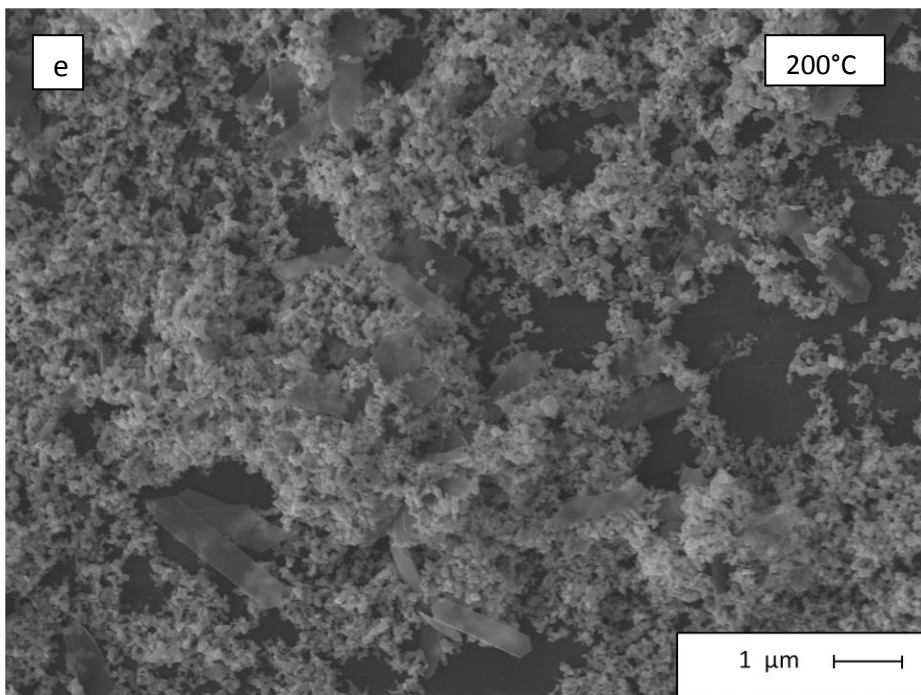
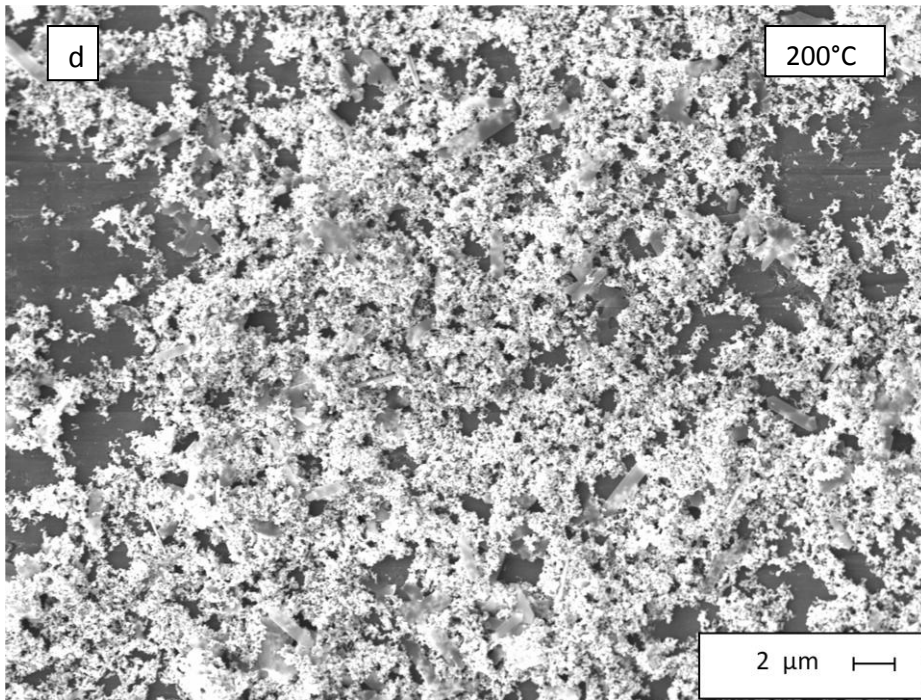
8.1 Sentez Sıcaklığının ve Süresinin Belirlenmesi

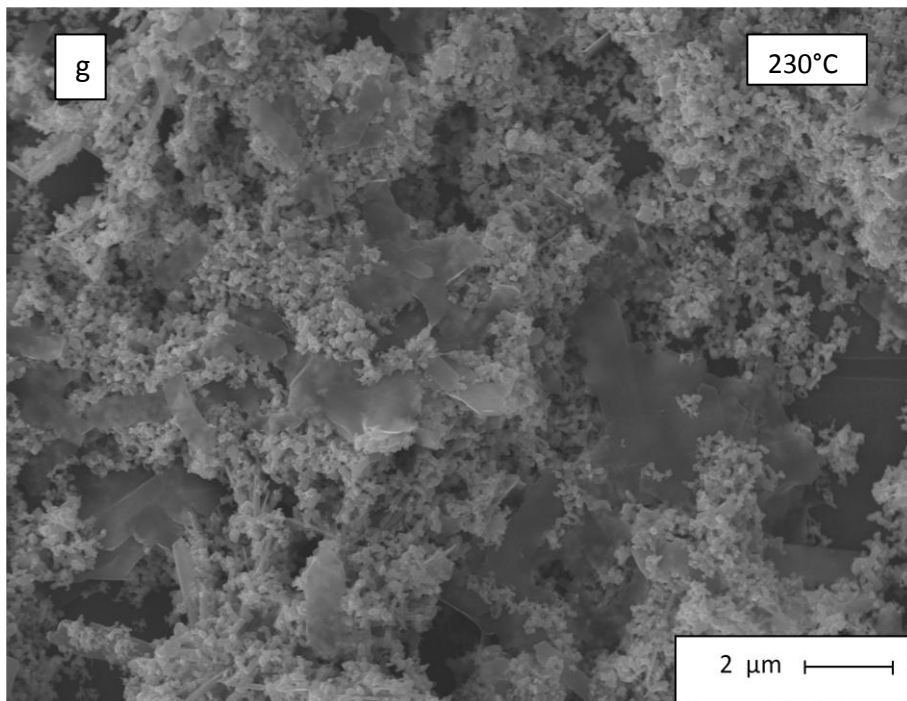
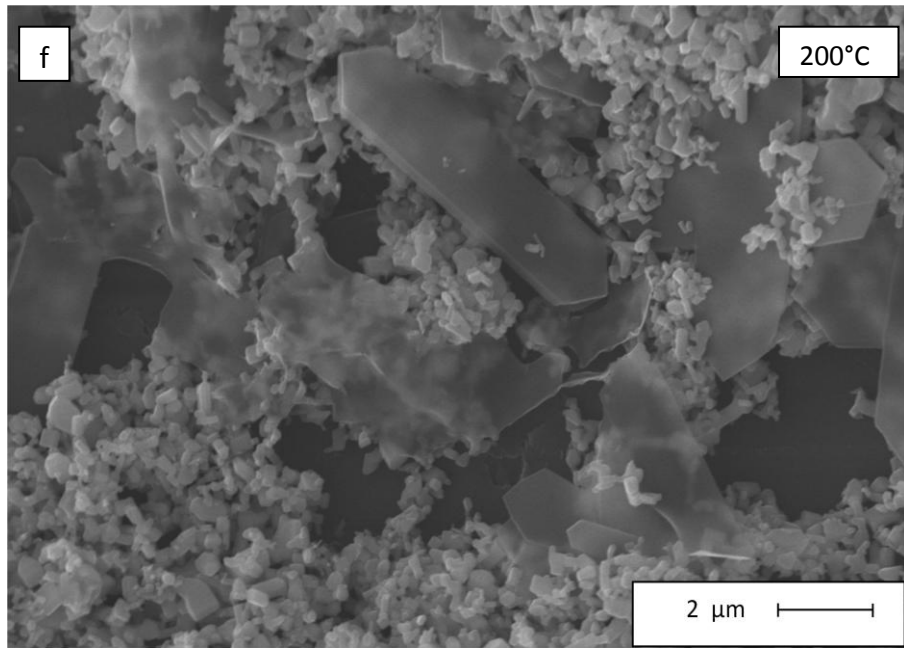
Yeni düzenlenmiş sentez yöntemiyle üretilen bu tozlar için optimum sentez sıcaklığının anlaşılabilmesi için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir.

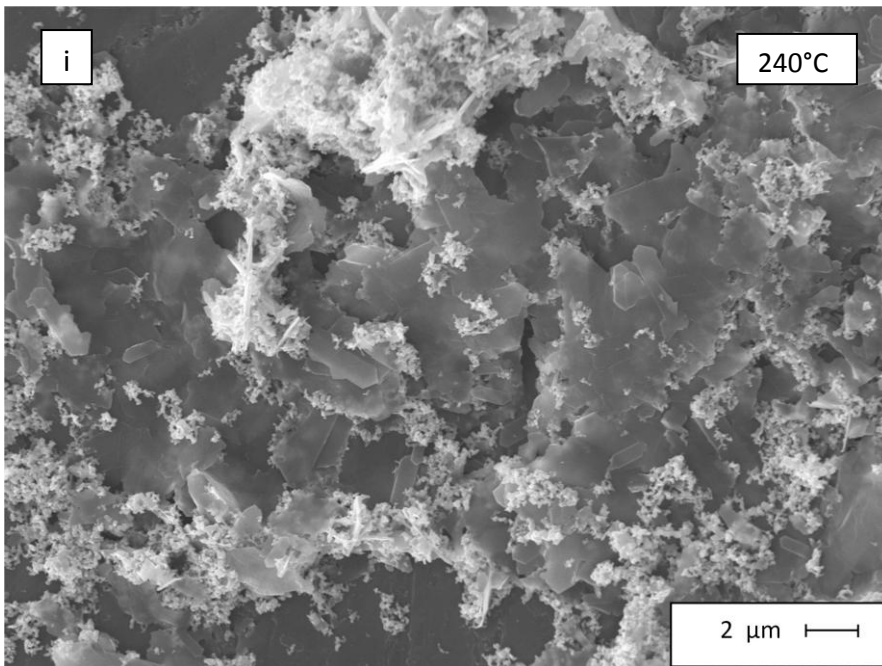
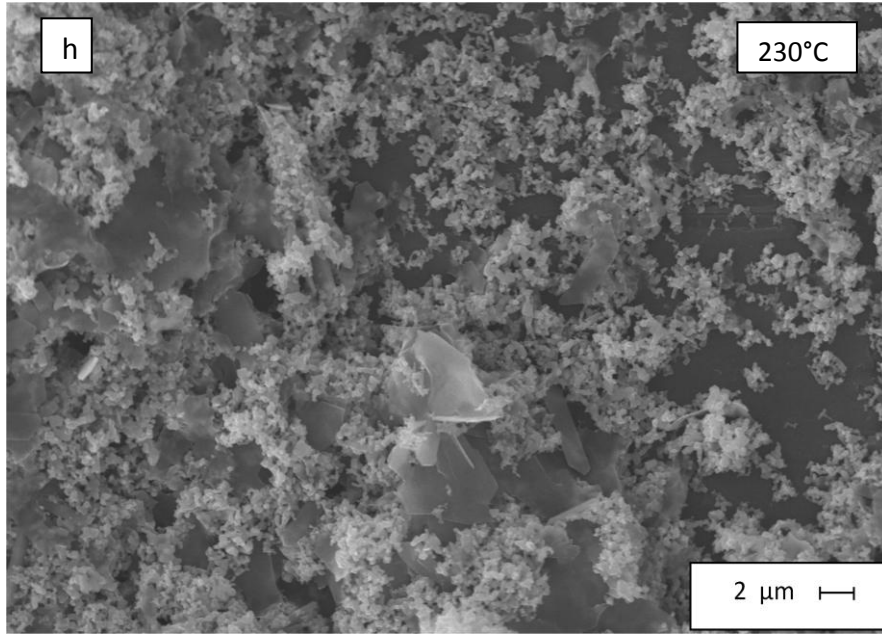
Sentez esnasında belirli süreler aralığında sentezden alınan numunelere bakılarak plakaların oluşum mekanizması ve sentez için yeterli sıcaklığın anlaşılması amaçlanmıştır. Aşağıda çeşitli sıcaklıklarda elde edilen görüntüler sunulmaktadır (Şekil 8.1). Resimlerin sağ üst köşesinde o numunenin sentezden hangi sıcaklıkta alındığını gösteren veriler bulunmaktadır.

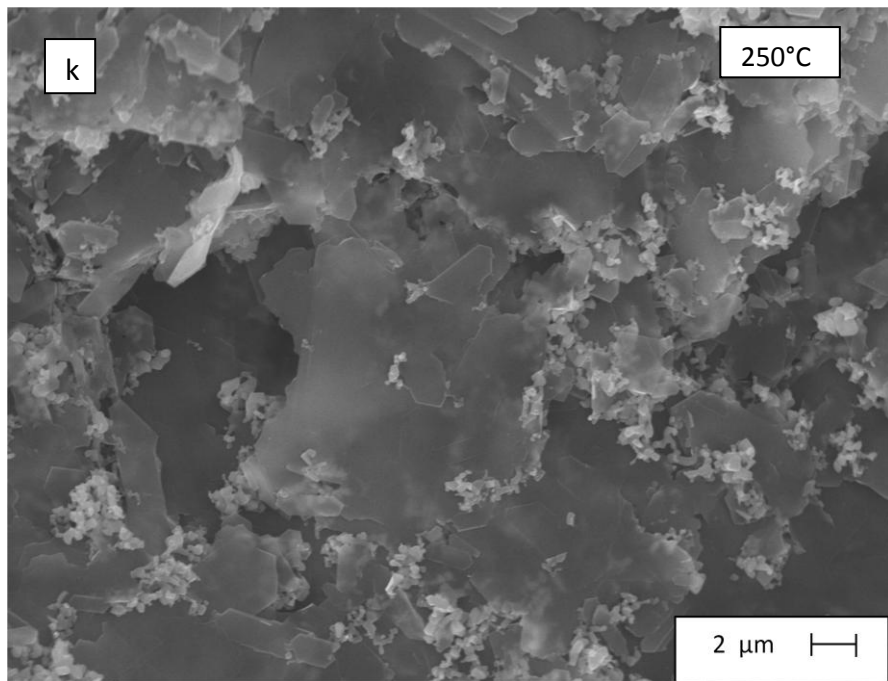
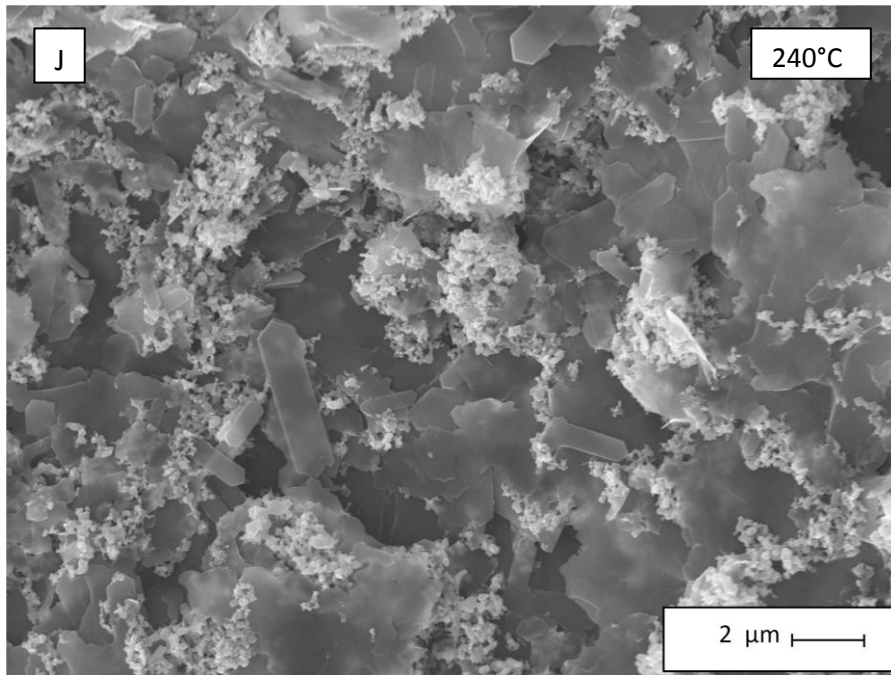


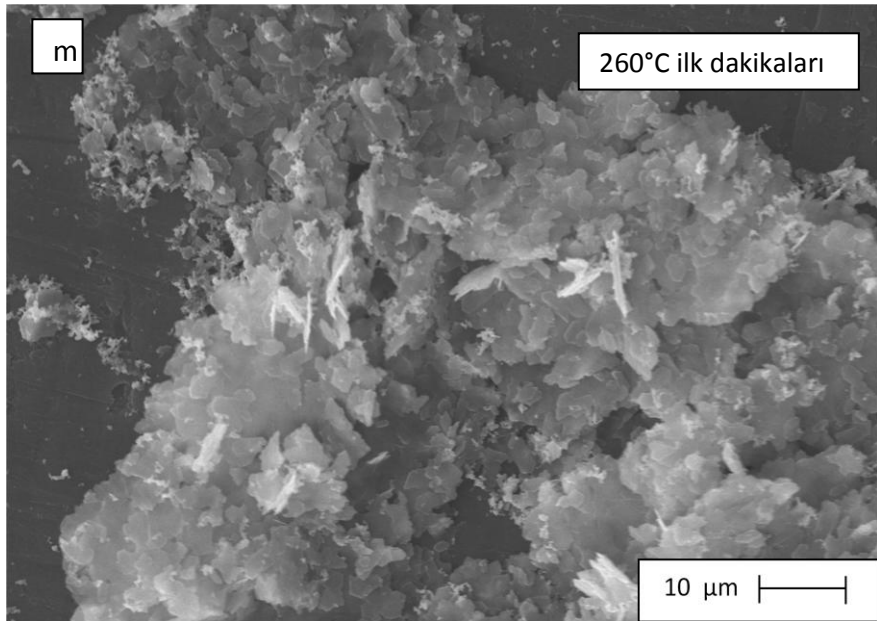
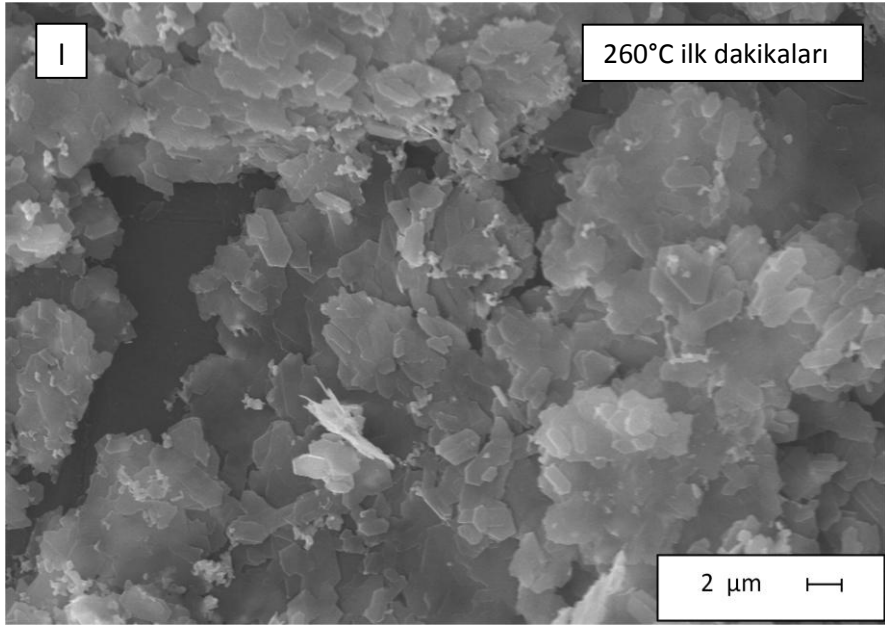


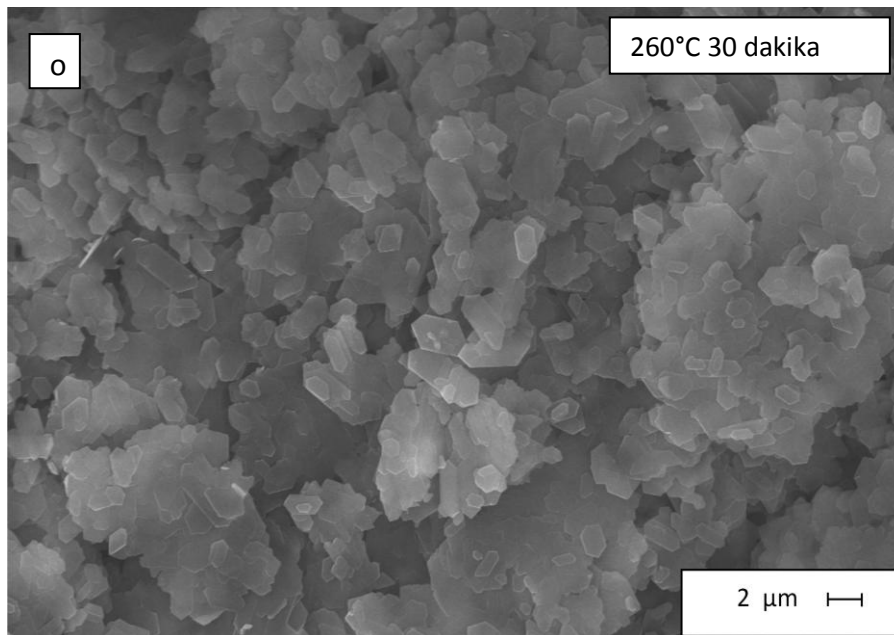
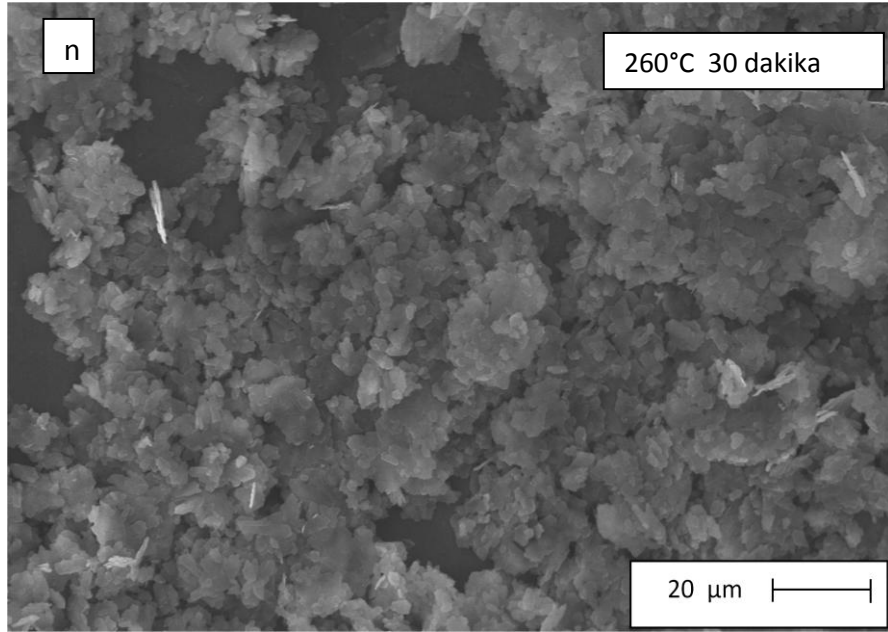


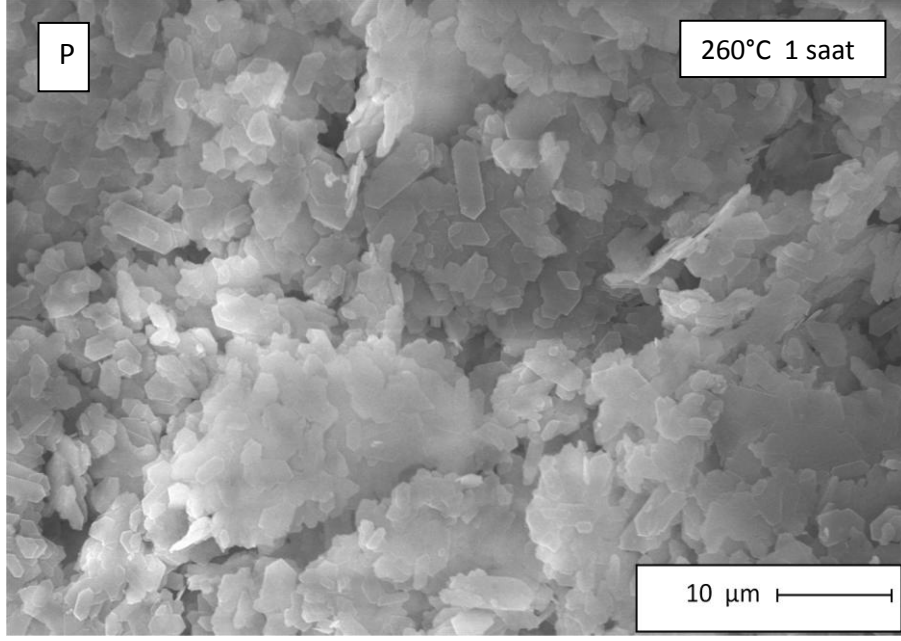












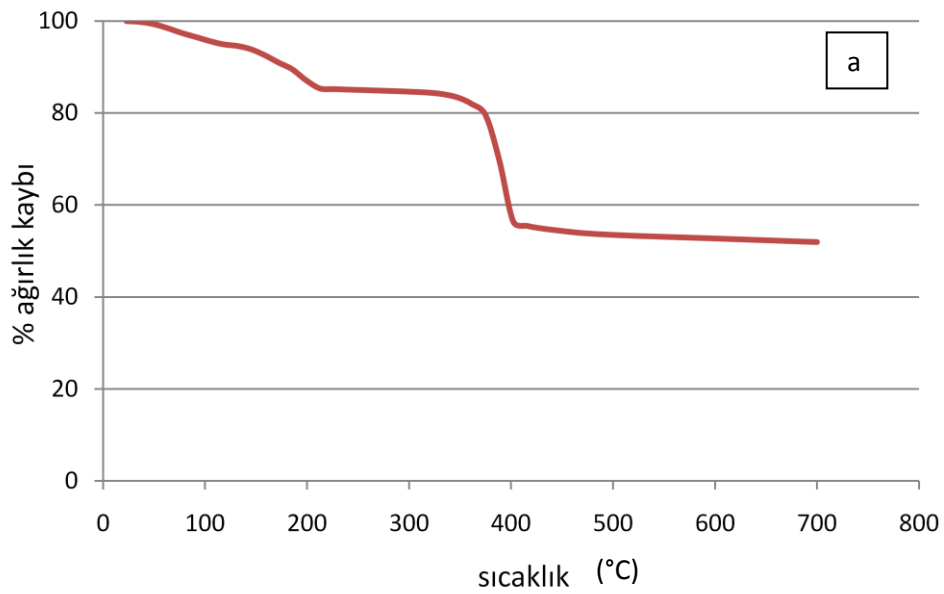
Şekil 8.1. (a-p) Kesikli sentez deneyinden elde edilen sonuçlar

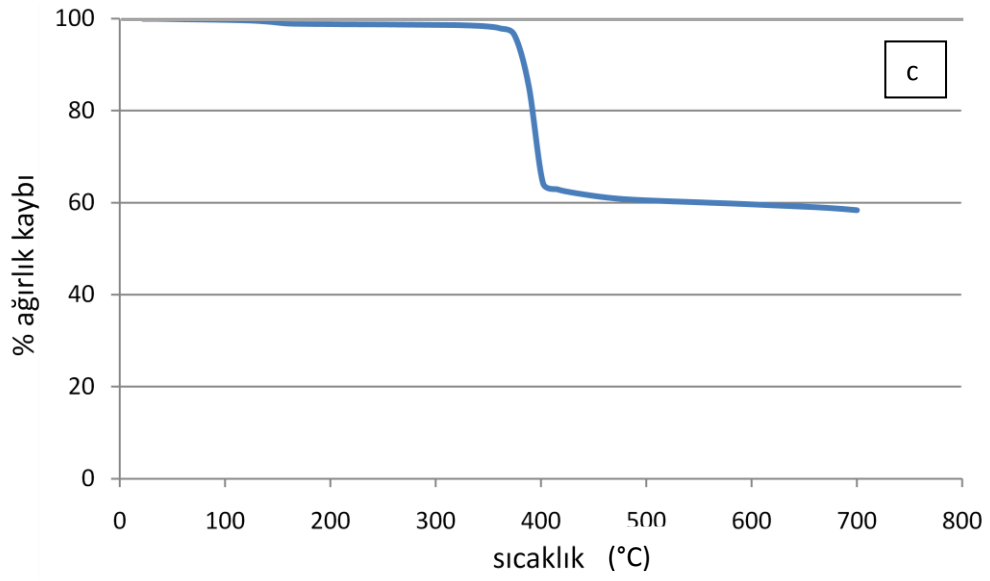
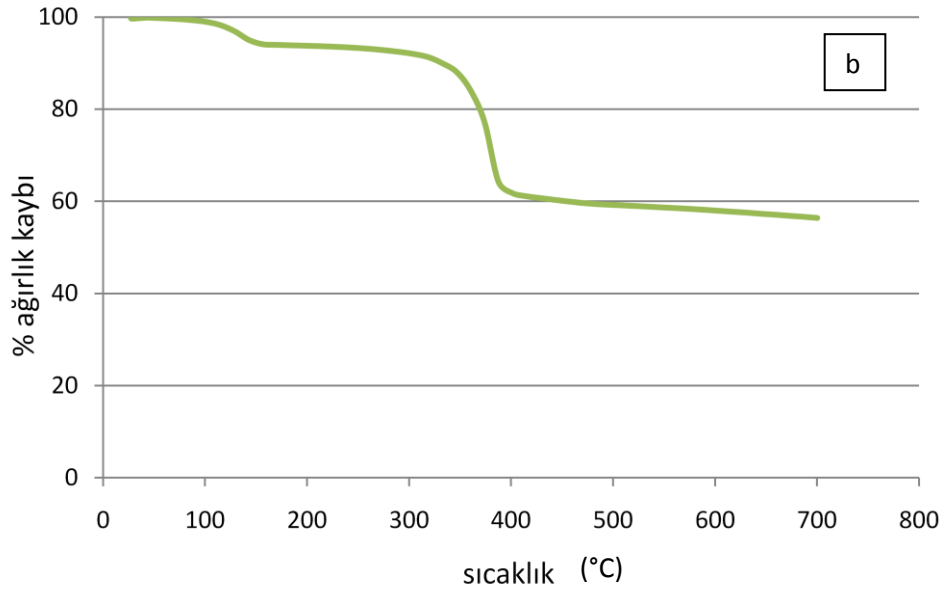
Bu çalışmada optimum sentez sıcaklığı ve süresi anlaşılmaya çalışıldı. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi sentez 240°C' ye ulaşana kadar sistemde reaksiyona girmemiş ZnO yapılarının baskın olduğu gözükmemektedir. Ancak bu sıcaklıktan sonra sentezde plakalar öne çıkmaya başlamıştır. Bu resimler ilginç sonuçları da doğurmaktadır. Bunlardan ilki sentez esnasında ZnO tozları çözücüye 120°C' de iken ilave edilmektedir. İlk numunenin alındığı 130°C, ZnO tozlarının ilave edilmesinin ardından geçen ikinci dakikada ulaşılmış sıcaklıktır. Yani ZnO tozları 2 dakika içerisinde gliserolle etkileşime girip plaka oluşumuna başlamıştır. Kesikli deneyden elde edilen başka bir sonuç ise plakaların oluşumu için 260°C' nin yeterli olduğunun anlaşılmasıdır.

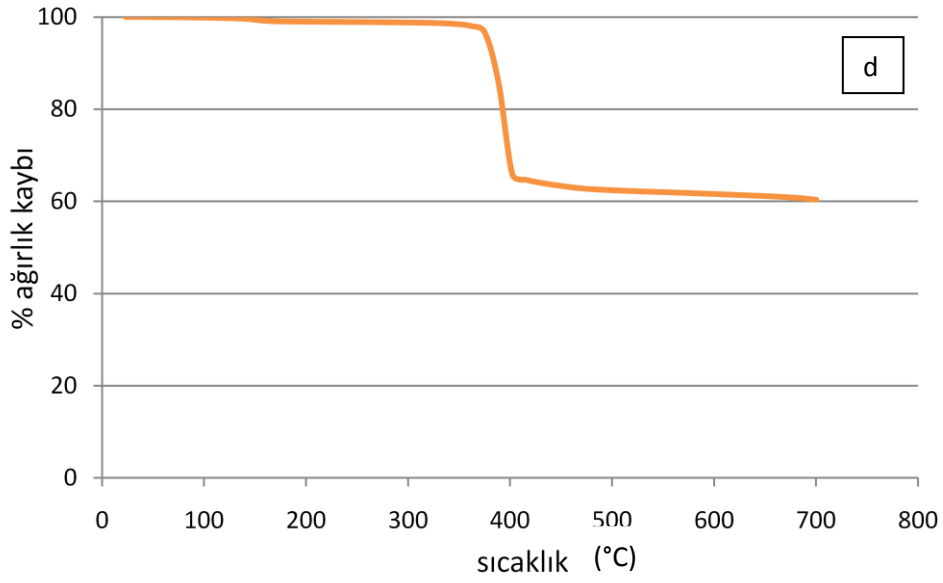
8.2. Yıkama Koşullarının Belirlenmesi

Sentez sonrasında elde edilen tozun yıkanma aşaması, kalsinasyon işlemi için çok önem taşımaktadır. Bunun nedeni sentez sonrasında yapıda kalan safsızlıklar, organik bileşikler vb. kalsinasyon esnasında yapıyı bozabilecek potansiyele sahip olmaktadır. Bu nedenle sentez sonrası yapı su, 2- propanol ve aseton ile yıkandıktan sonra TG-DTA analizlerine bakılarak en etkili yıkamanın hangi çözücüyle yapıldığına karar verilmiştir.

Sentez sonrası hiç yıkanmamış tozun, su ile 2-propanol ve asetonla yıkanmış tozların ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği Şekil 8.2' de verilmiştir. Şekil incelendiğinde hiç yıkanmamış tozda ve su ile yıkanmış tozda 2 kademede ağırlık kaybı gözlenmektedir. Ancak 2-propanol ve aseton la yıkanan tozlarda ağırlık kaybı tek basamakta olmaktadır. Bu da yıkanmamış tozdaki impurite ve bazı kimyasal organik yapılar su ile yıkanması sonrasında sistemden uzaklaşmamakta, 2- propanol ve asetonla yıkanan tozlarda ise uzaklaşmakta olduğunu göstermektedir.

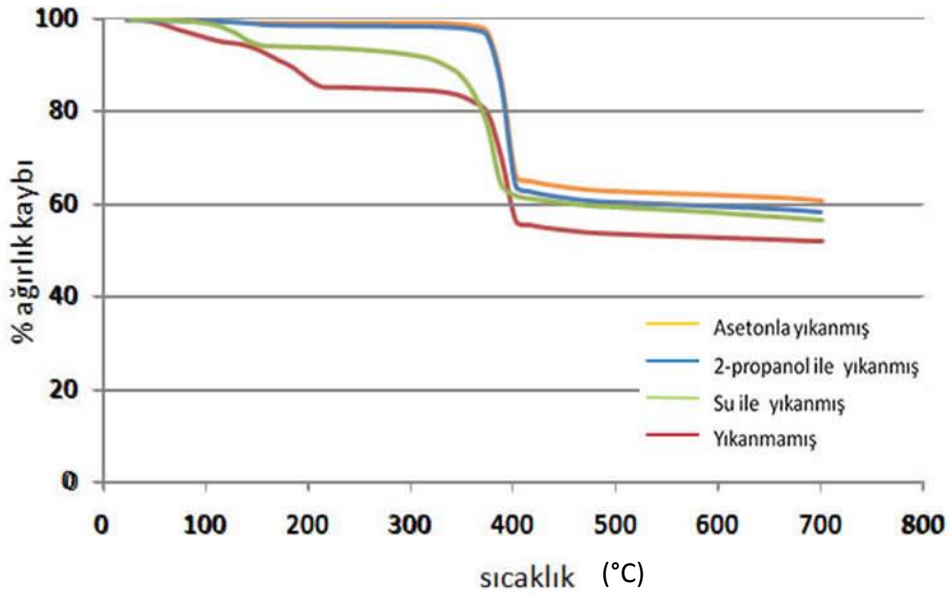






Şekil 8.2.(a-d) hiç yıkanmamış tozun (a), su ile (b), 2-propanol (c) ve asetonla (d) yıkanmış tozların ağırlık kaybı-sıcaklık grafiği

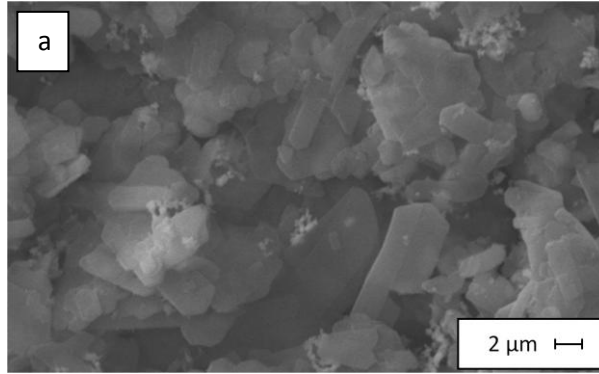
Tüm TG-DTA grafikleri bir grafikte toparlandığında en etkin yıkamanın aseton ve 2-propanolle yapıldığı gözlemlenmiş olunur. Ancak asetonun insan sağlığı için 2- propanolden daha zararlı olmasından dolayı, tozların yıkanmasında 2-propanolün yeterli olduğu düşünülmüştür (Şekil 8.3).



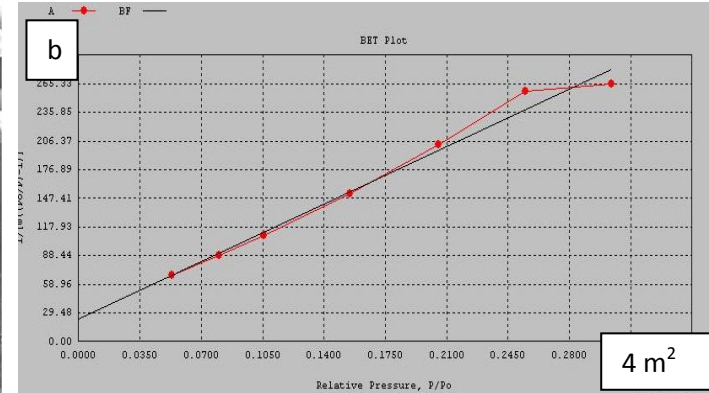
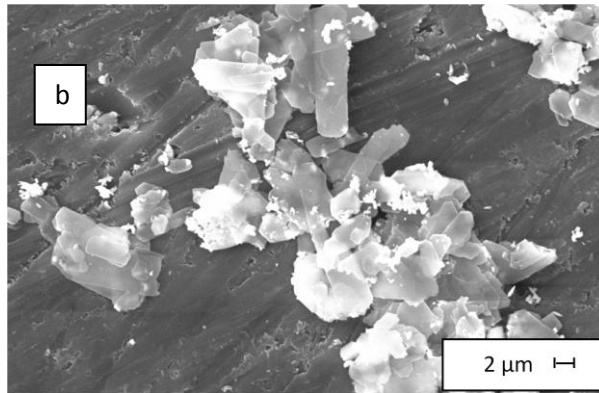
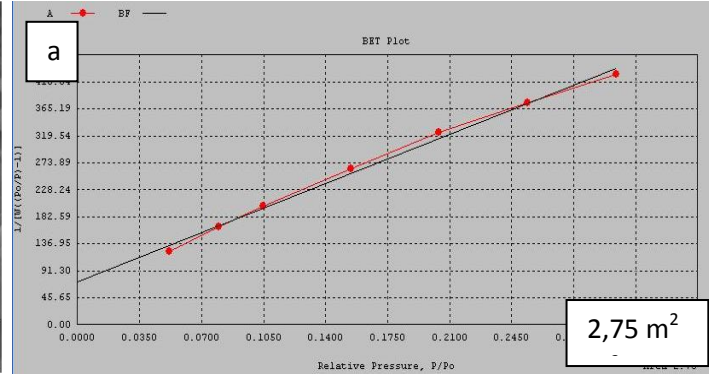
Şekil 8.3 Yıkanmamış tozun ve su, aseton ve 2-propanolle yıkanmış tozların TG-DTA grafikleri

Uygun yıkama koşulları elde edildikten sonra yıkama etkisi SEM ve BET cihazlarında incelenmiştir (Şekil 8.4). Yıkama sonrasında yapıların topaklarının biraz daha ayrı oldukları SEM görüntülerinde görülmüştür. BET sonuçlarında SEM görüntülerini desteklemektedir. Yıkanmamış tozun yüzey alanı $2,75 \text{ m}^2/\text{gr}$ çıkarken, yıkanmış tozun yüzey alanı $4 \text{ m}^2/\text{gr}$ dır.

Kalsinasyon öncesi SEM görüntüleri



Kalsinasyon öncesi BET sonuçları

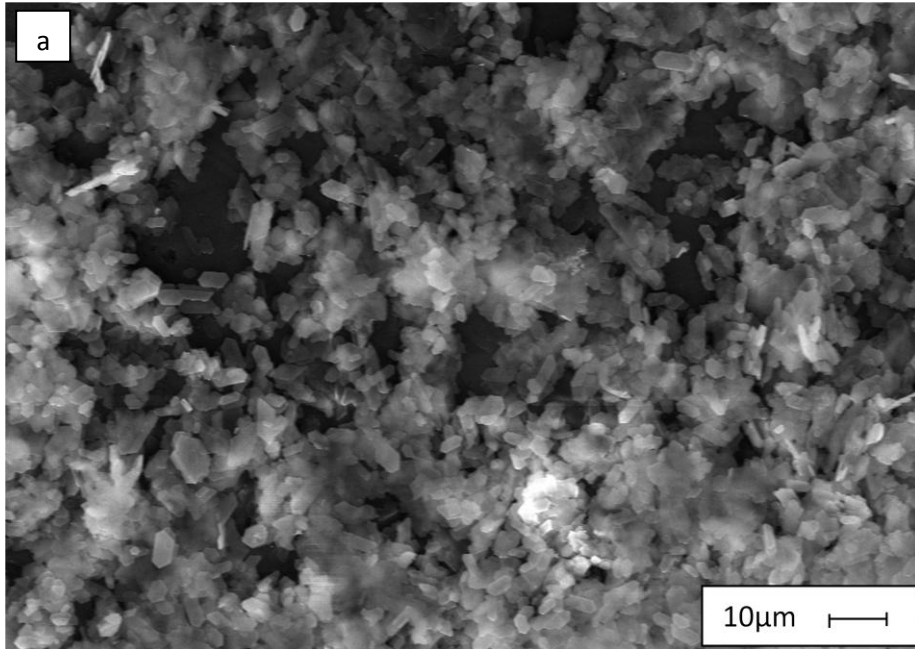


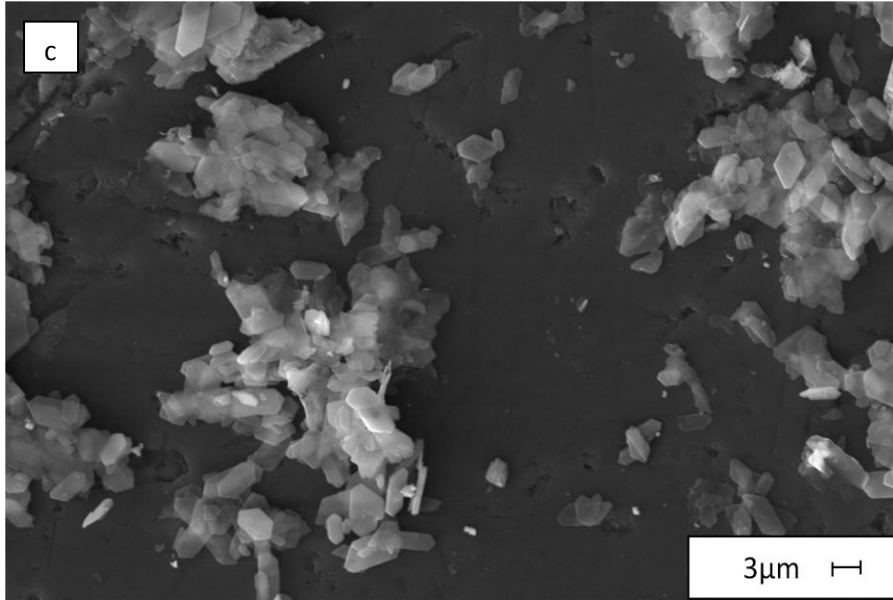
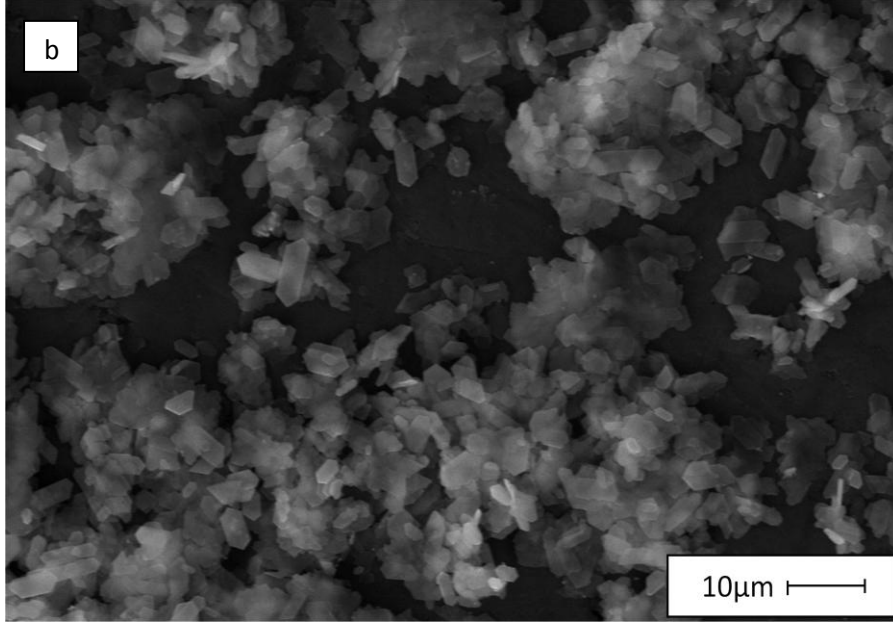
Şekil 8.4. Yıkamanın etkisi (a) yıkanmamış toz sonuçları ve (b) yıkanmış toz sonuçları

8.3. Kurutma Koşullarının ve Sıcaklığının Belirlenmesi

Bu çalışmanın ardından yıkanan tozun kalsinasyon işlemi için kurutulması aşamasına geçilmiştir. Kurutma işlemi 2 farklı ortamda yapılmıştır. Bunlardan biri etüv diğeri ise çeker ocaktır. Etüvde yapılan kurutma işleminde 2 farklı sıcaklık uygulanarak kurutmanın etkisi incelenmiştir.

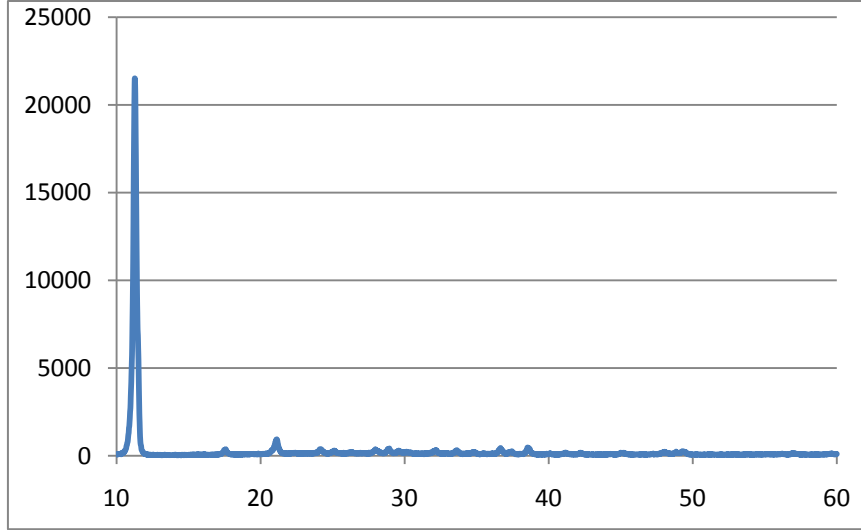
Kurutma işlemi tozun kalsinasyon işlemine hazır olması için bir ara basamaktır. Bu nedenle hızlı ve tozun yapısının bozulmadan gerçekleşmesi gerekmektedir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kurutma işleminin çok önemli bir proses olduğu anlaşılmaktadır. Üretilen ve 2-propanol ile yıkanan tozun SEM görüntüsü Şekil 8.5 (a-c) ve XRD sonuçları (Şekil 8.5) aşağıda verilmiştir.





Şekil 8.5 (a-c) Sentezlendikten sonra 2-propanolle yıkanan tozun SEM

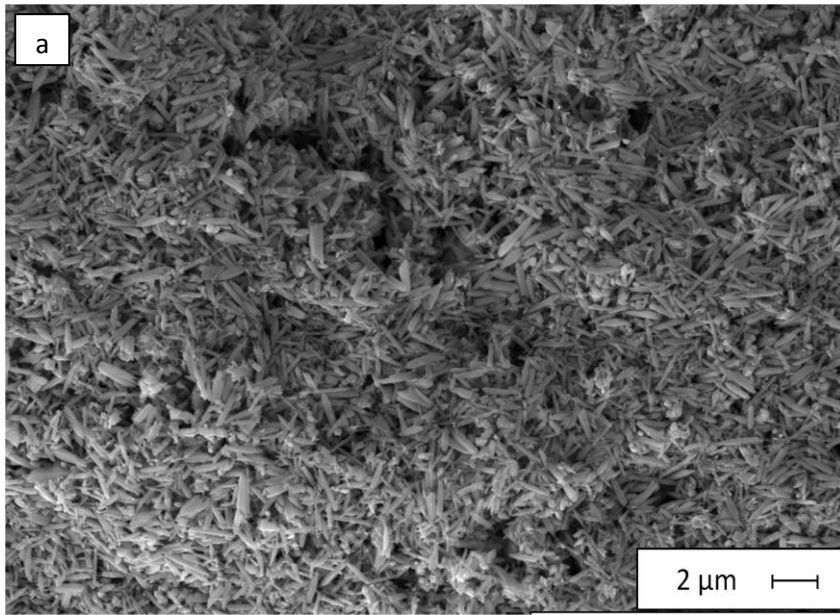
Bu tozların XRD sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 8.6).

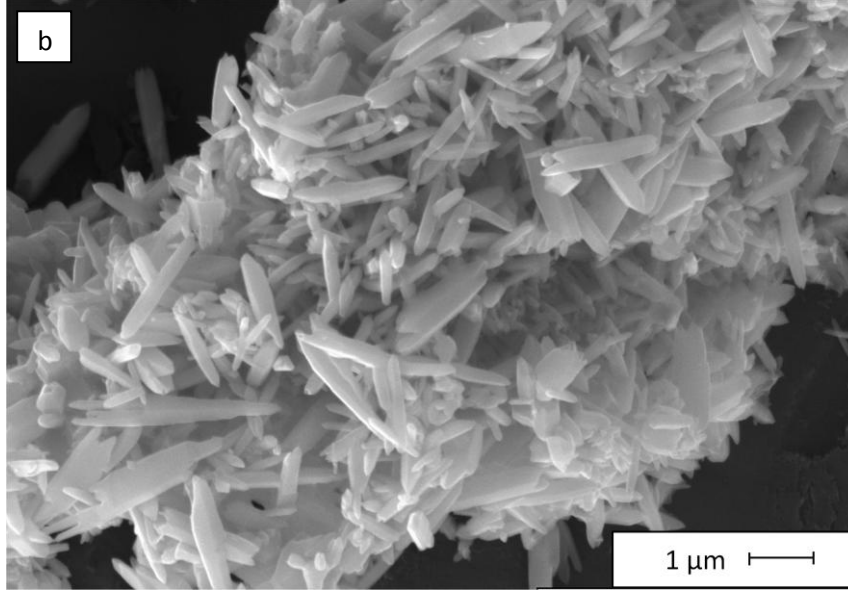


Şekil 8.6. Sentezlendikten sonra 2-propanolle yıkanan tozun XRD deseni

XRD sonuçları incelendiğinde yapının çinko gliserolate yapısı olduğu anlaşılmaktadır [41].

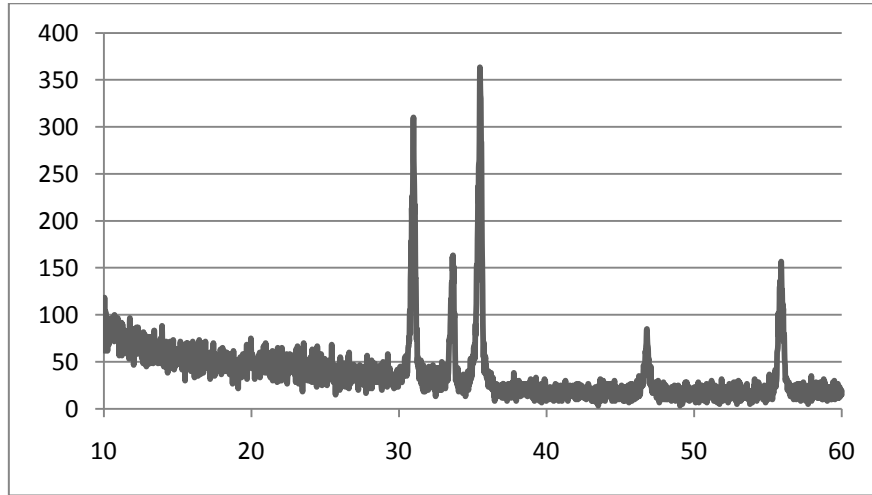
Yıkanan bu tozlar kurutulularak kalsinasyon işlemi için hazır hale getirilmeye çalışılmıştır. Kurutma işlemi öncelikle 100°C’ de etüv içerisinde kuruyana kadar gerçekleştirildi. Kurutma sonrası tozların SEM görüntüleri aşağıda verilmiştir (Şekil 8.7(a-b)).





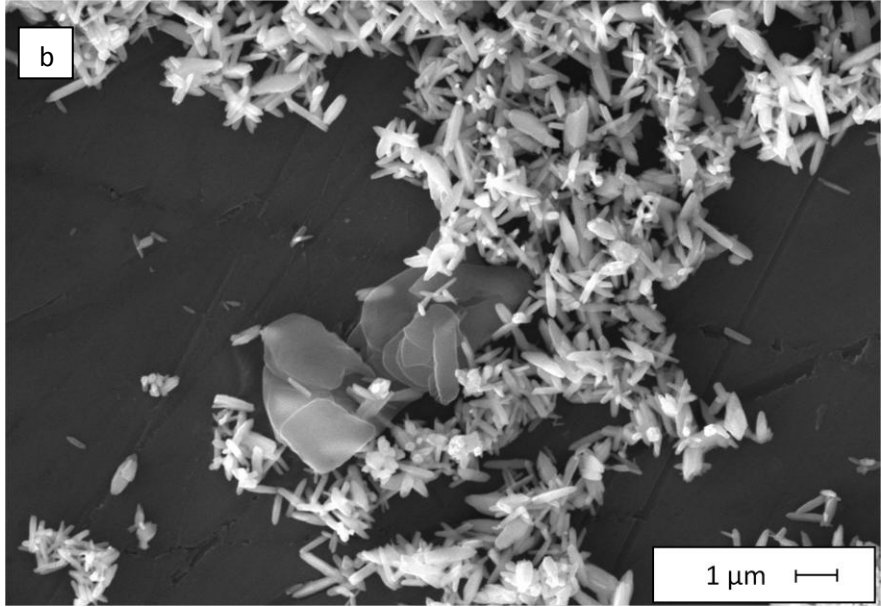
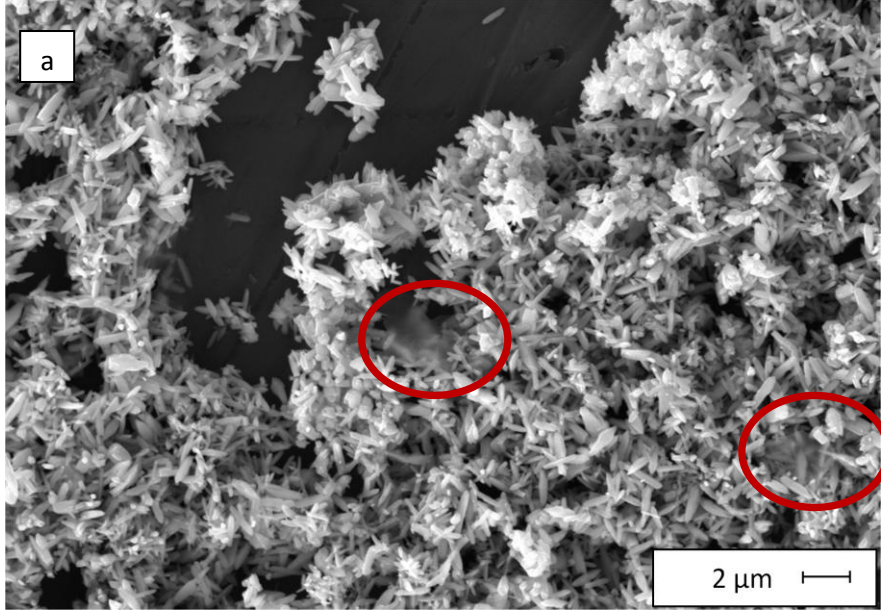
Şekil 8.7. (a-b) Etüvde 100°C’ de kurutulan tozun SEM görüntüsü

Bu tozların XRD sonuçları Şekil 8.8’ de verilmiştir.



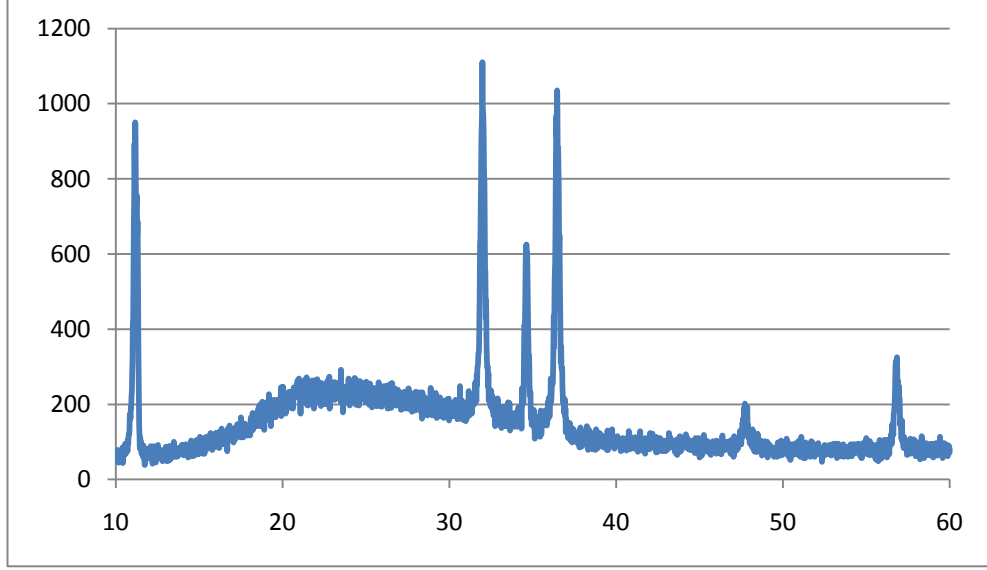
Şekil 8.8. Etüvde kurutulan tozun XRD görüntüsü

Daha sonra mekanizmanın anlaşılması açısından etüvde kurutma işlemi yarıda kesilerek tozların SEM ve XRD sonuçları incelendi. SEM görüntüleri incelendiğinde bazı plaka yapılarının dönüşmeden kaldığı gözlenmiştir (Şekil 8.9).



Şekil 8.9. Etüvde 100°C’ de tam kurumasına izin verilmeden kurutma işlemi yarıda bırakılan tozun SEM görüntüsü

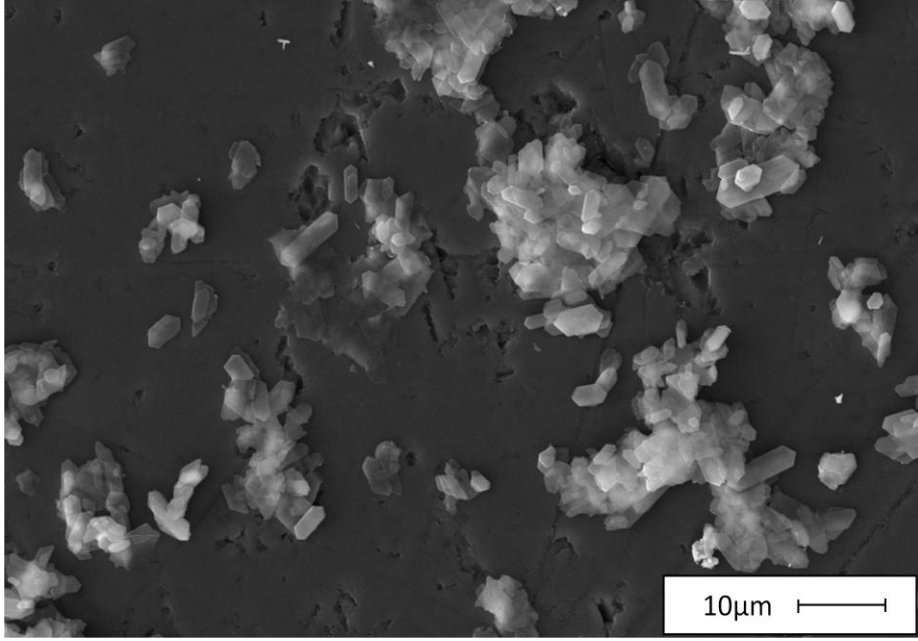
XRD deseni de SEM görüntüleri ile tutarlı sonuçlar vermektedir (Şekil 8.10).



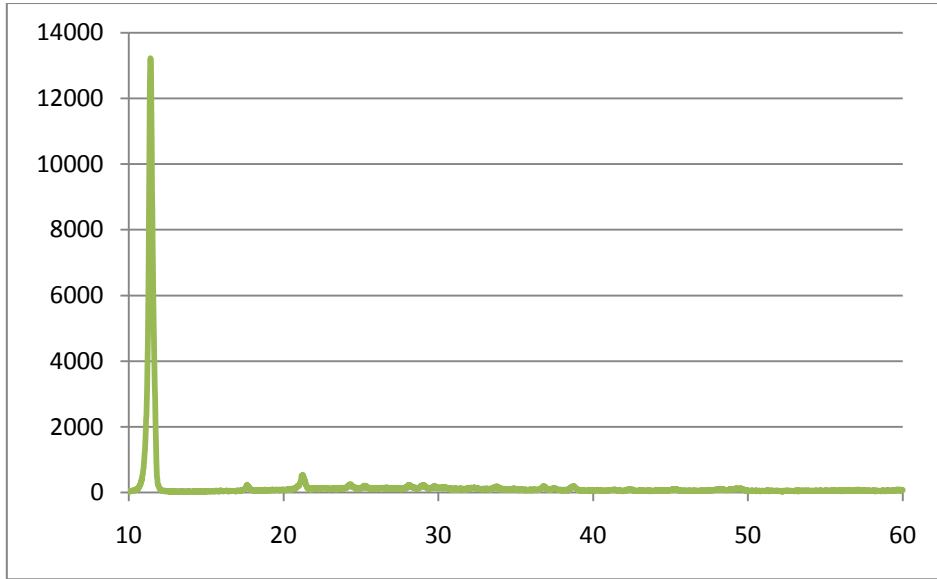
Şekil 8.10. Etüvde 100°C’ de tam kurumasına izin verilmeden kurutma işlemi yarıda bırakılan tozun SEM görüntüsü

XRD sonuç grafiği incelendiğinde hem çinko gliserolate pikleri hemde ZnO pikleri gözlemlenmektedir. Bu da kurutma işleminin tam gerçekleşmeden alınması sonucunda, kurutmada karşılaşılan plaka yapılarının çubukçu ZnO yapısına dönüşümü de yarıda kalmış olmaktadır.

Daha sonra kurutma işlemi 60°C’ de etüvde gerçekleştirilmiştir. SEM ve XRD sonuçları sırasıyla Şekil 8.11 ve Şekil 8.12’ de gösterilmektedir. Bu sonuçlara göre 60°C kurutma işlemi plakalar üzerinde herhangi bir deformasyona sebep olmamaktadır. Dolayısıyla bu sıcaklık kurutma işlemi için optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.11. Etüvde 60°C’ de kurutulan tozun SEM görüntüsü



Şekil 8.12. Etüvde 60°C’ de kurutulan tozun XRD deseni.

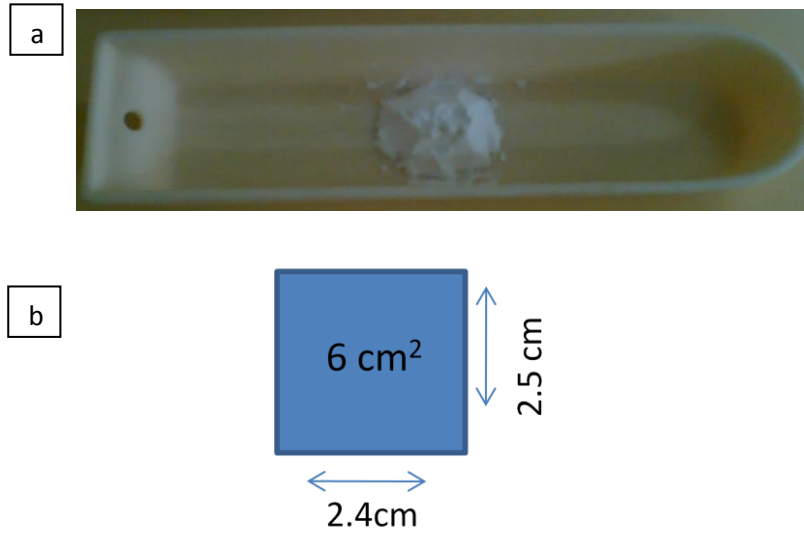
SEM ve XRD sonuçları incelendiğinde 60°C de kurutma işlemi tozlara herhangi bir deformasyona uğratmamaktadır. Ancak 100°C de karşılaşılan, morfolojideki ve kimyasal yapıdaki değişim problemi, yıkama sonrasında tozla birlikte kalan su ve 2-propanolden kaynaklandığı düşünülmektedir. Su ve 2-propanol sıcaklık etkisi ile, tozun yapısını değişime uğratacak için uygun koşulları sağlamaktadır. Bu nedenle su ve 2-propanolün miktarının artması veya azalması durumunda sıcaklığa bağlı olarak toz üzerindeki etkileri incelenmediği için, 60°C’

de kurutma işlemi sırasında tozun içerisindeki su veya 2-propanol her işlem sırasında aynı oranlarda kalmadığı düşünüldüğünden, yıkama sonrası kurutma işlemleri çeker ocakta gerçekleştirilmiştir.

8.4. Kalsinasyon İşlemi İçin Optimum Toz Miktarının Belirlenmesi

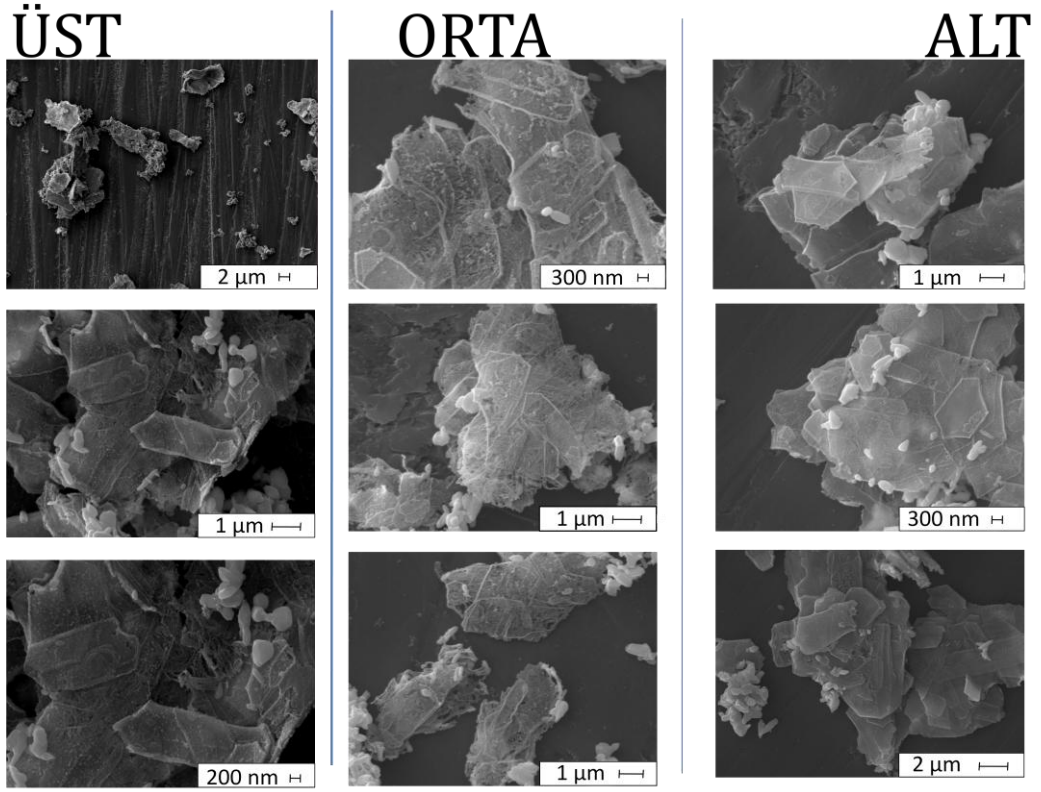
Kurutma işleminden sonra kalsinasyon işlemi için miktar tayini yapılmıştır. Belirlenen rejimde alumina botlar içerisine 3 farklı miktarda toz konularak kalsinasyon sonrası bu tozların SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Böylece kalsinasyon için optimum toz miktarı belirlenmiştir.

İlk kalsinasyon denemesi şekil de görüldüğü gibi alumina bot içerisine 6 cm^2 alan içerisine 0,6942 gr toz konularak gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.13).



Şekil 8.13. (a) Fazla miktarda toz kullanılarak yapılan kalsinasyonun toz miktarı görüntüsü, (b) tozun konulduğu alanın ebatları

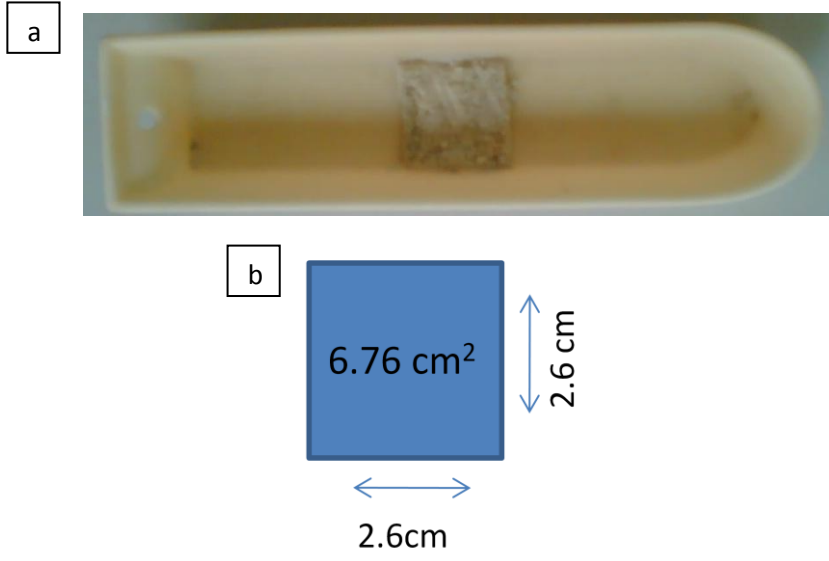
Kalsinasyon sonrasında tozun 3 katmanından alınan örnekler taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Şekil 8.14'te resimler karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.14. Fazla miktarda toz kullanılarak kalsinasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra bu toz yığınının (a) üst, (b) orta, (c) alt bölgelerinden alınan tozların SEM görüntüleri

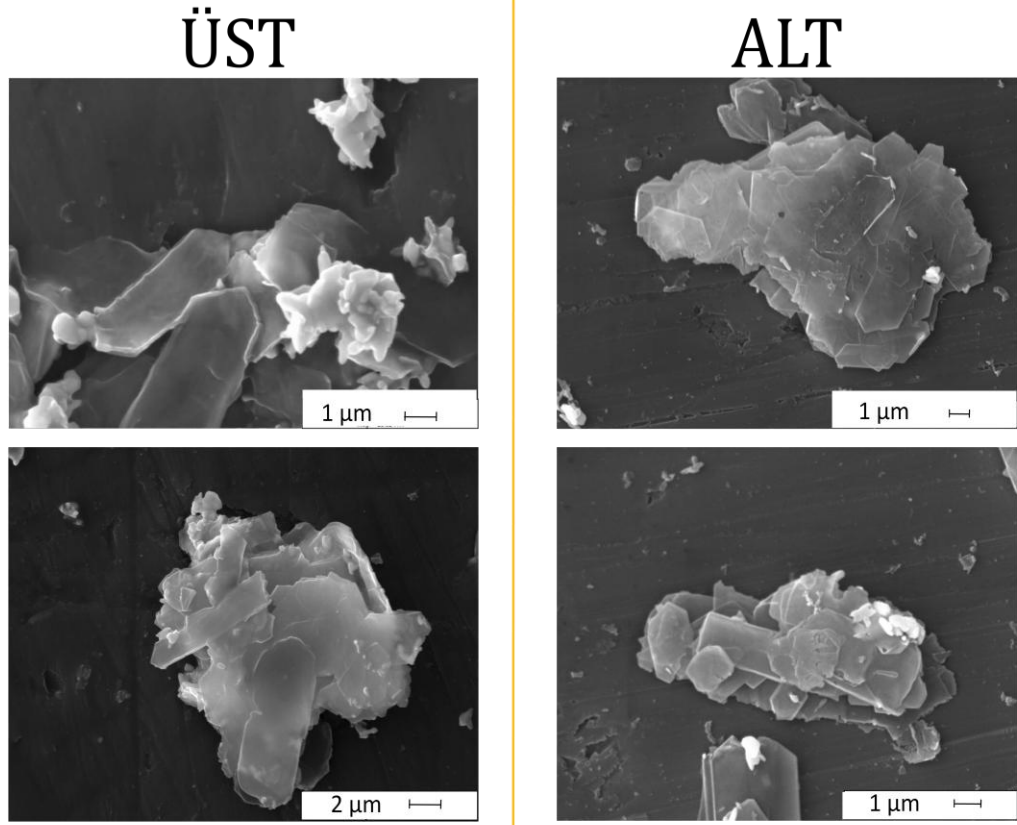
SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi 3 farklı bölgeden alınan tozların görüntüleri birbirlerinden farklılık göstermektedir. Kalsinasyon esnasında lokal olarak artan sıcaklığın etkisi SEM görüntülerinde gözlenmiştir.

Bu nedenle yaklaşık aynı alanda biraz daha az miktarda toz kullanılarak yapılan ikinci kalsinasyon denemesi yapılmıştır. İkinci deneme $6,76 \text{ cm}^2$ alana $0,255 \text{ gr}$ toz konularak yapılmıştır (Şekil 8.15).



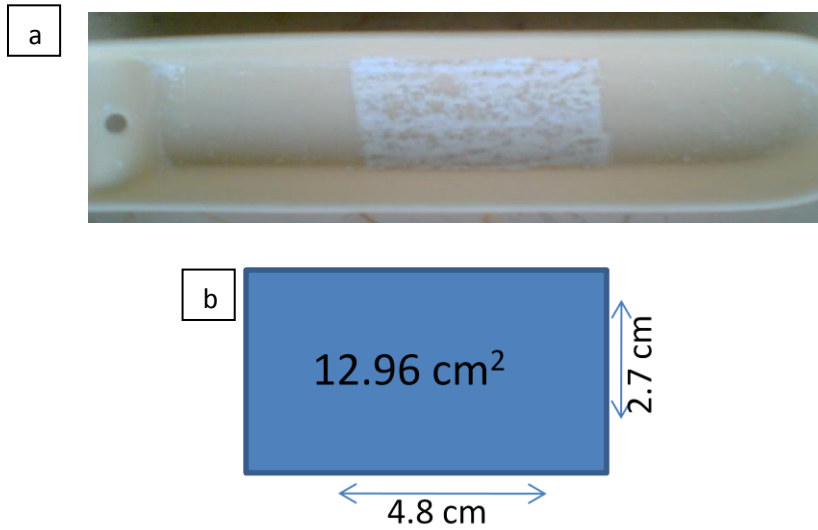
Şekil 8.15. (a) Bir önceki kalsinasyona göre biraz daha az miktarda toz kullanılarak yapılan kalsinasyonun toz miktarı görüntüsü, **(b)** tozun konulduğu alanın ebatları

Bu denemede de aynı şekilde plaka yapısının bozulmaya başladığı gözükmemektedir (Şekil 8.16). Bu da toz miktarının birim alanda fazla olmasından dolayı kalsinasyon esnasında lokal sıcaklığın artmasından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.



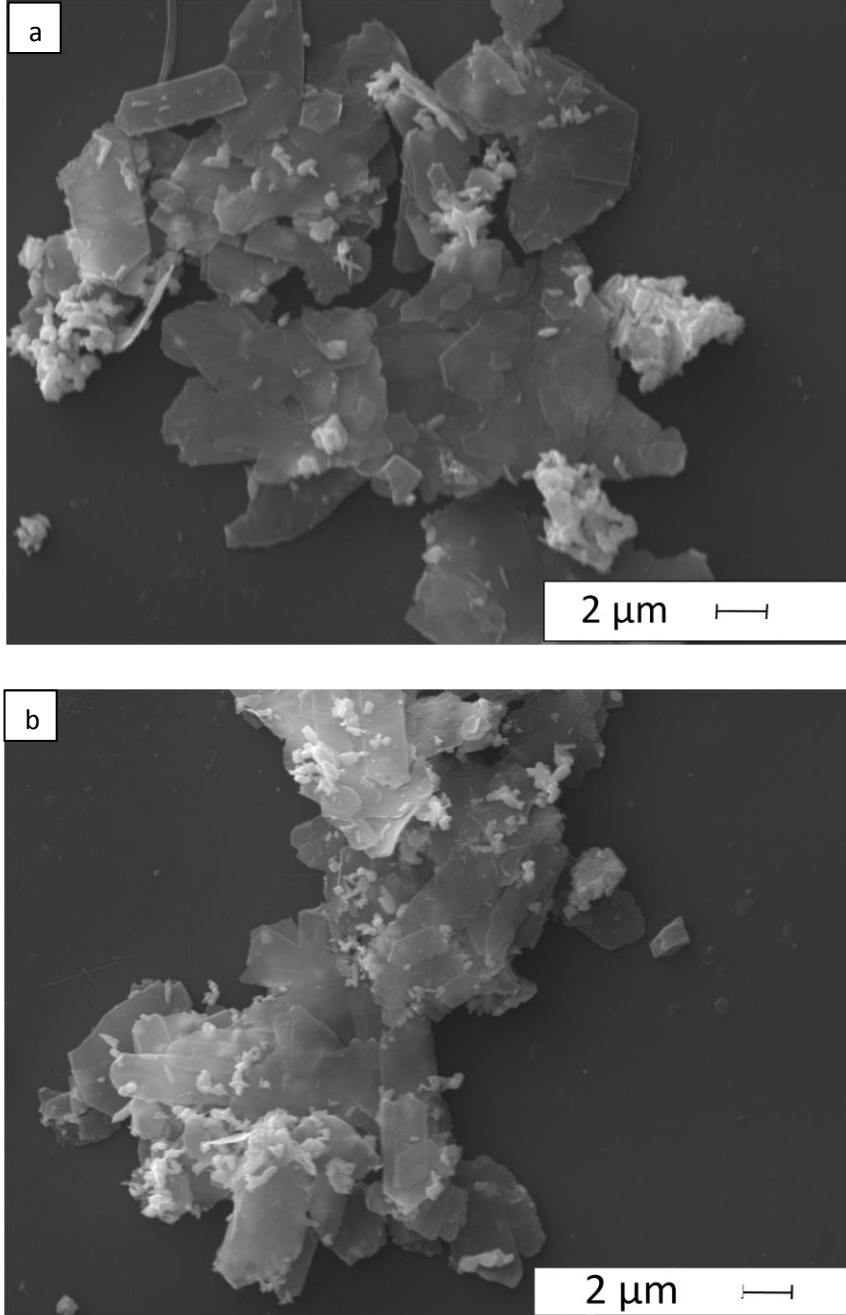
Şekil 8.16. İkinci kalsinasyon denemesinde kalsine edilen tozun üst kısmından ve alt kısmından alınan tozların SEM görüntüleri

Son denemede ise toz miktarı alana göre epey azaltılarak yapılmıştır. Yaklaşım 13 cm^2 alana $0,1325 \text{ gr}$ toz ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.17).



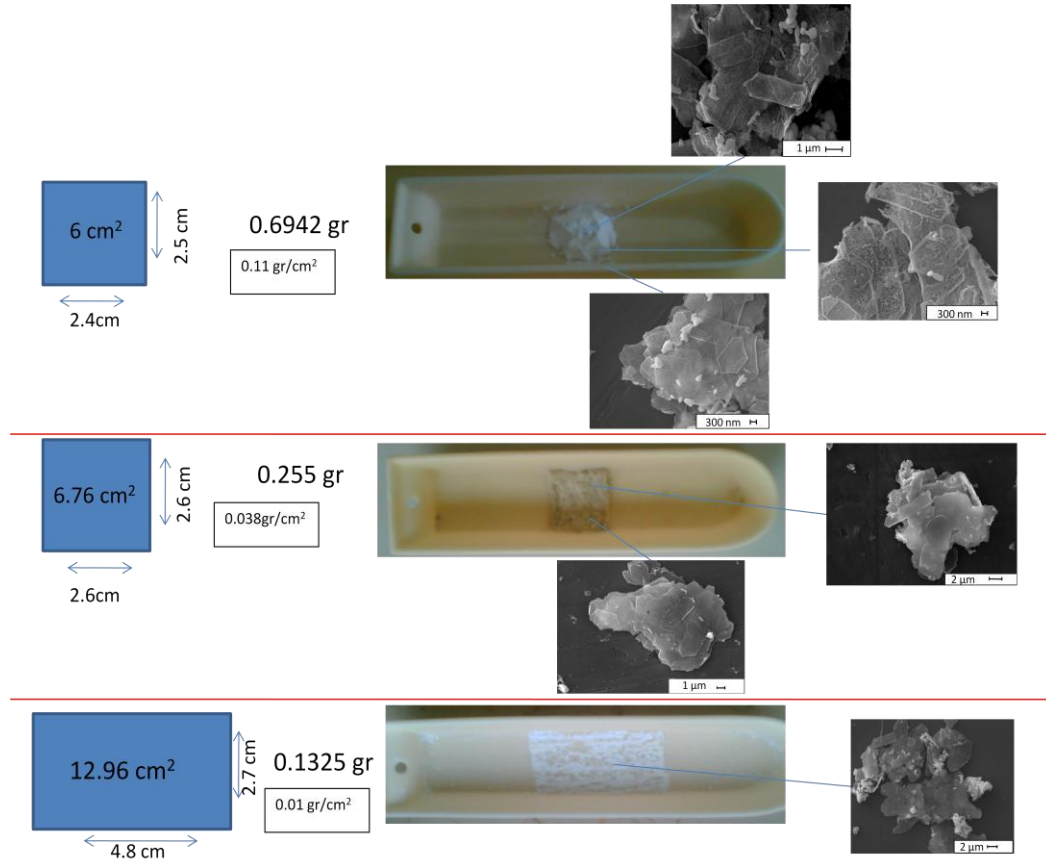
Şekil 8.17. (a) kalsinasyon için uygun toz miktarı bulma çalışmalarında son denemede kullanılan toz miktarı görüntüsü, (b) tozların yayıldığı yüzeyin alanı

SEM görüntüleri incelendiğinde kalsinasyon sonucunda plaka yapısının zarar görmeden kaldığı gözlenmiştir (Şekil 8.18).



Şekil 8.18. (a-b) kalsinasyon çalışması sonucunda elde edilen ürünlerin SEM görüntüleri

Kalsinasyon işlemi için optimum toz miktarının belirlenmesi çalışması sonucunda birim alana bol miktarda toz konması durumunda, tozların kalsinasyon işlemi sonrası bozunuma uğradığı gözlenmiştir. Şematik olarak özetlemek gerekirse Şekil 8.19' da sonuçları karşılaştırmak mümkündür.



Şekil 8.19. Kalsinasyon işlemi için optimum toz miktarının belirlenmesi çalışmasının genel görünümü.

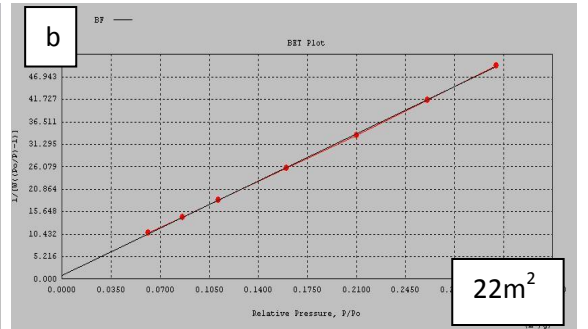
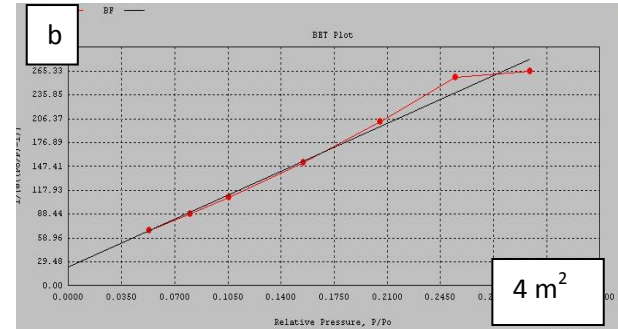
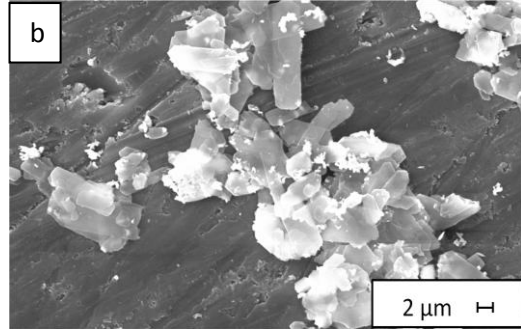
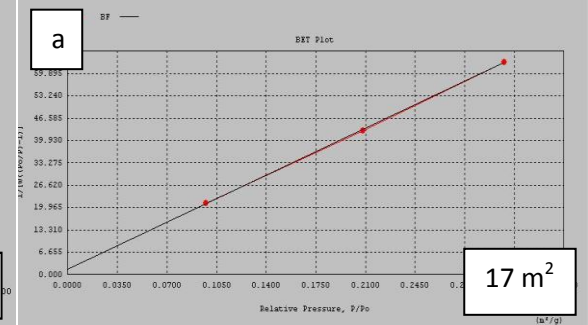
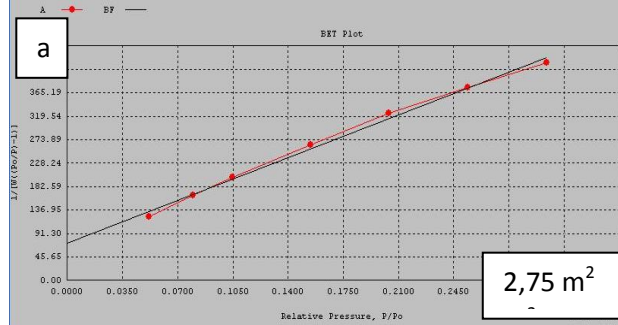
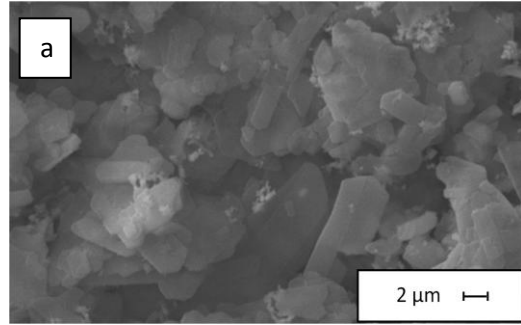
Uygun yıkama rejimi ve kalsinasyon işlemi için uygun toz miktarı belirlendikten sonra yapılan kalsinasyon denemeleri sonucunda, SEM ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu kalsinasyon işlemleri seri üretime uygun olacak bir şekilde olması için rulolu fırında gerçekleştirilmiştir. Bu fırına bir tabla üzerine yukarıda uygun miktar/alan oranına göre belirlenen miktarda konulan toz ile kalsinasyon işlemi yapılmıştır.

Optimum toz miktarının belirlenmesinin ardından iyi yıkanmış toz ve yıkanmamış toz ile yapılan kalsinasyon işleminin SEM ve BET sonuçları aşağıda verilmektedir (Şekil 8.20).

Kalsinasyon öncesi SEM görüntüleri

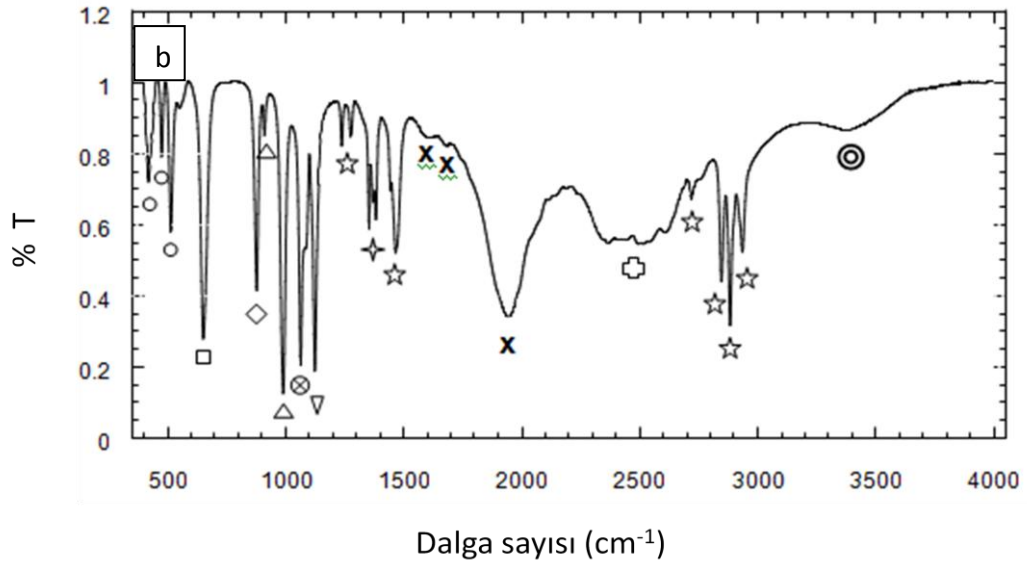
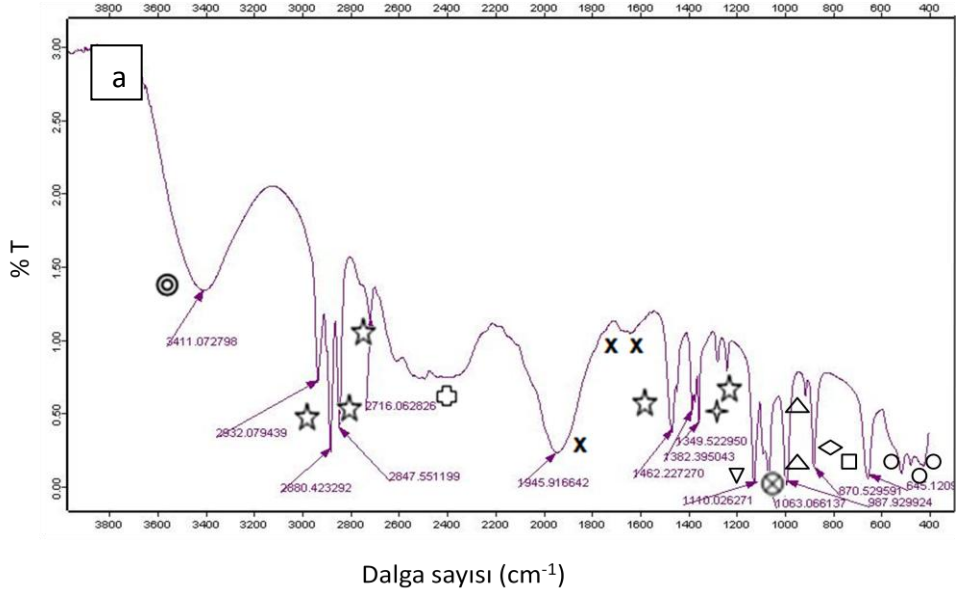
Kalsinasyon öncesi BET sonuçları

Kalsinasyon sonrası sonuçlar



Şekil 8.20. Yıkamanın etkisi (a) yıkanmamış toz sonuçları , (b) yıkanmış toz sonuçlar

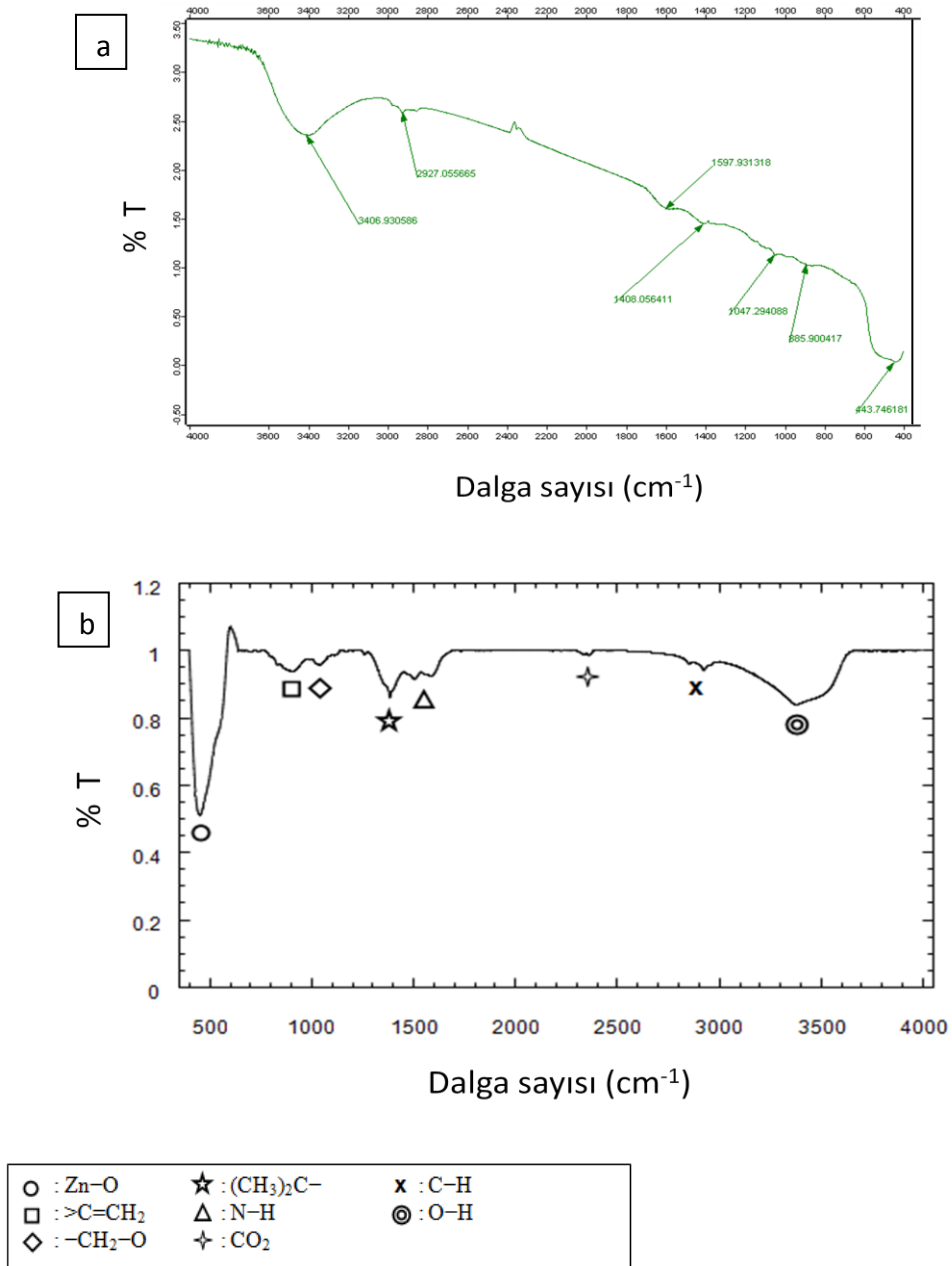
İyi yıkanmış tozun kalsinasyon işlemi öncesinde FTIR analizi yapılarak içindeki bağlar saptanmış ve kalsinasyon sonrası elde edilen toza da FTIR yapılarak karşılaştırma sonucunda kalsinasyonun etkisi FTIR üzerinde de anlaşılmıştır. Şekil 8.21 (a)' da üretilen tozun kalsinasyon öncesi FTIR analiz sonucunu, Şekil 8.21 (b)' de ise daha Ozan Özer ve Doç. Dr. Ender Suvacı' nın çalışmasında elde edilen tozun FTIR sonucu gösterilmiştir.



○ : Zn-O	⊗ : C-N	× : C=O
□ : C-O-H	∇ : C-O-C	⊕ : N-H
◇ : >C=CH ₂	☆ : C-H	⊙ : O-H
△ : -HC=CH ₂	⊕ : (CH ₃) ₂ C-	

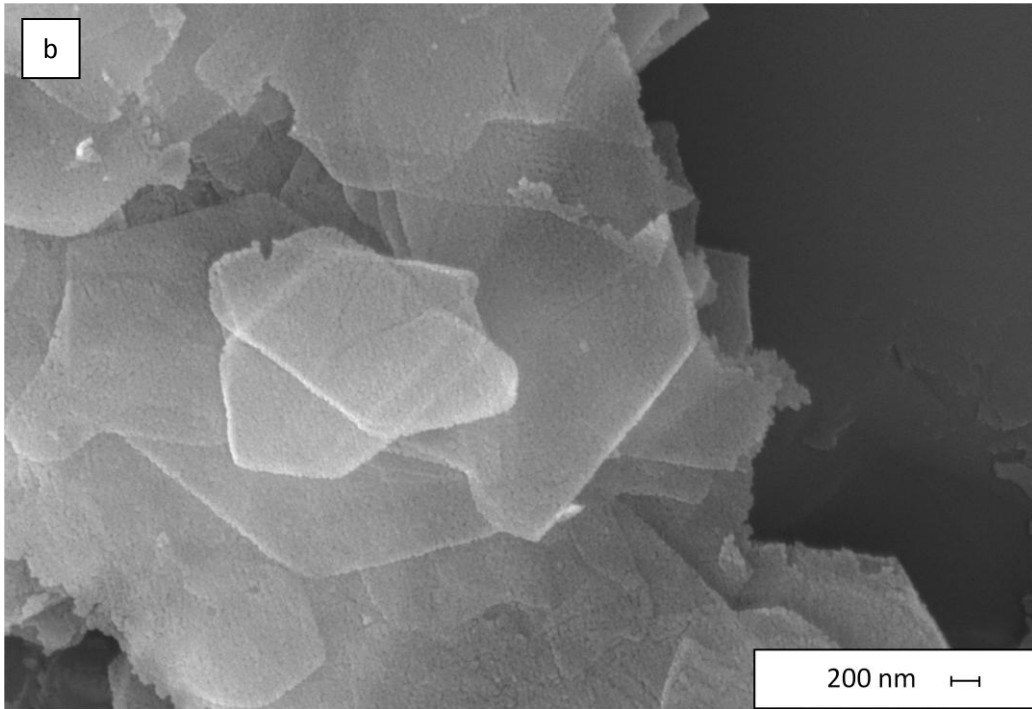
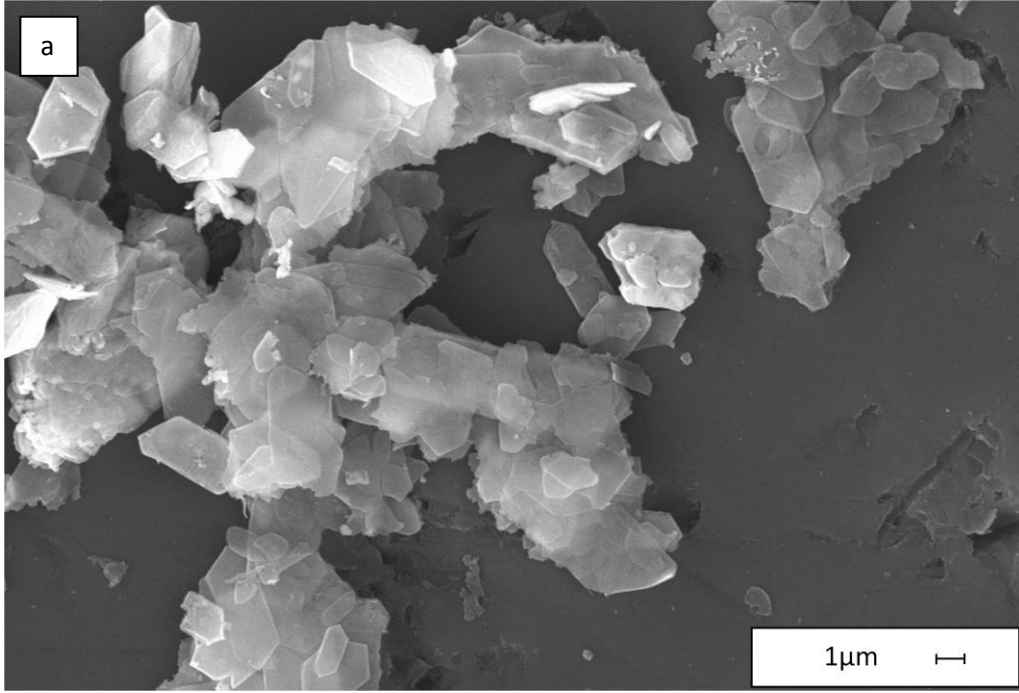
Şekil 8.21. (a) bu çalışmada üretilen tozun kalsinasyon öncesi FTIR sonucu. (b) daha önce grubumuz tarafından üretilen çinko gliserolate tozunun kalsinasyon öncesi FTIR analiz sonucu.

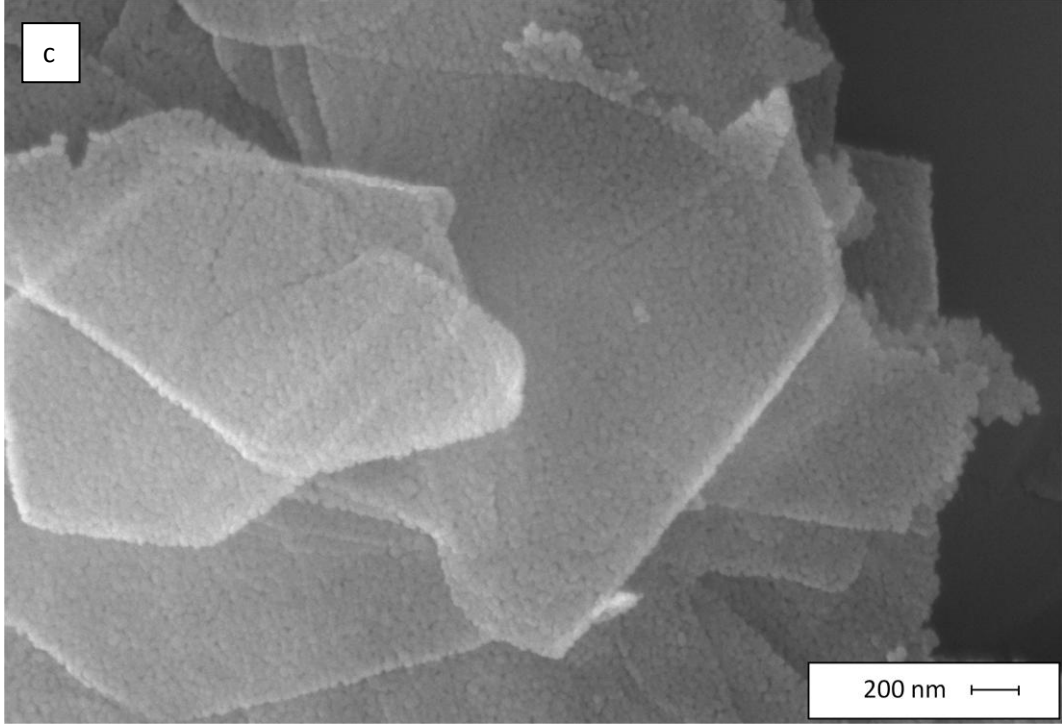
Üretilen tozun kalsinasyon sonucu FTIR analizi yapıldığında ise alınan sonuç, daha önceden üretilen ve kalsine edilen tozun sonucu ile karşılaştırılmıştır (Şekil 8.22).



Şekil 8.22.(a) Çalışmada üretilen tozun kalsinasyon sonrası FTIR analiz sonucu. **(b)** Daha önce grubumuzda üretilen çinko gliserolate tozunun kalsinasyon sonucu FTIR analiz sonucu.

Tüm çalışılan parametrelerin iyileştirilmesinin sonrasında hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen nano boyutlu ZnO tanelerinin kontrollü bir araya gelmesiyle oluşan mikron boyutlu plakaların taramalı elektron mikroskobu görüntüleri gösterilmiştir (Şekil 8.23).

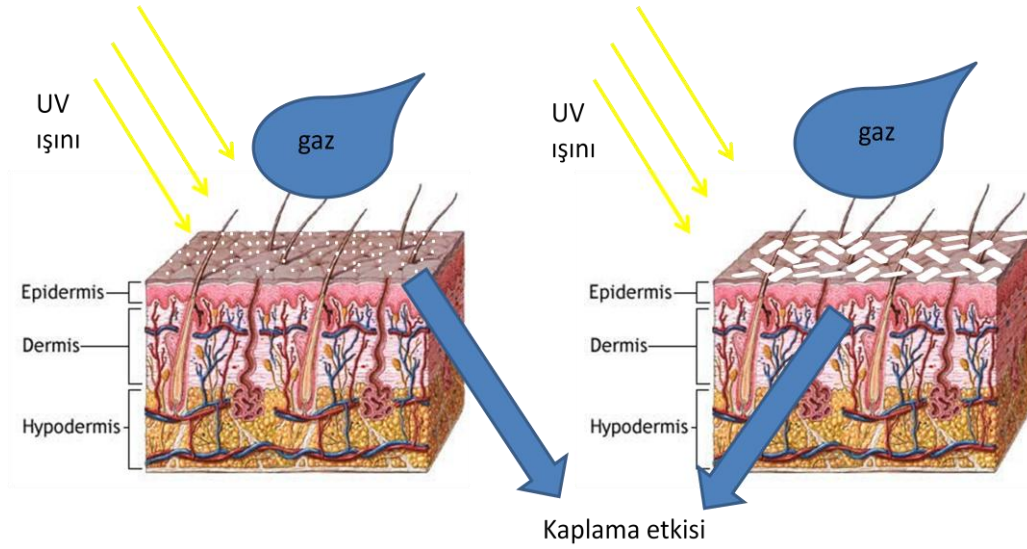




Şekil 8.23. (a-c). Üretilen nano boyutlu ZnO tanelerinin kontrollü biraraya gelmesiyle oluşan mikron boyutlu plakaların ve bu plakaları oluşturan birincil nano boyutlu tanelerin genel görüntüsü

SEM görüntüleri incelendiğinde nano boyutlu ZnO tanelerinin bir araya gelerek 2-10 mikron boyutunda plakalar oluşturduğu görülmektedir. Bu sayede nano boyutlu yapıların kontrolsüz bir şekilde bir araya gelmeleri engellenmiştir ve herhangi bir kaplama yapılmadan birbirlerine bağlanarak deriden geçemeyecek nano boyutlu toz kümesi oluşturulmuştur.

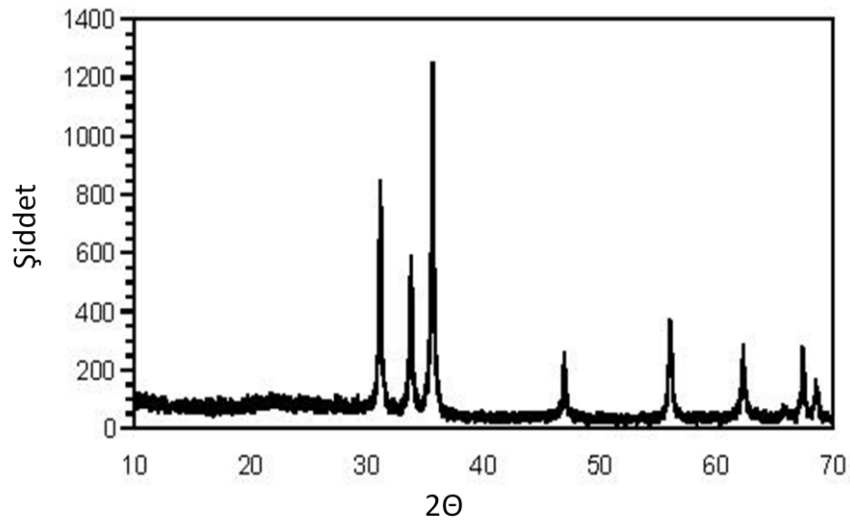
Ayrıca şekil 8.24' de görüldüğü gibi nano boyutlu yapıların deriyi ya da uygulanan elektronik yüzeyi kaplama yeteneği, plakalı sisteme göre epey düşüktür.



Şekil 8.24. Plaka yapısının, uygulanan yüzeyi kaplama özelliği şematik olarak gösterimiştir

Bu nedenle üretilen plaka şeklini oluşturan nano yapıların elektronik endüstrisi ve kozmetik endüstrisi için kaplama özelliği bakımından önemli olduğunu düşünmekteyiz.

Bu plakalı yapının kimyasal analizi yapıldığında yapıların ZnO oldukları görülmektedir (Şekil 8.25).



Şekil 8.25. üretilen kontrollü aglomere ZnO plakaların XRD deseni

8.5. Üretilen Tozlara ait Diğer Fiziksel Özellikler

8.5.1 Yoğunluk tayini

Üretilen tozun yoğunluk değeri tayini için Quantochrome Helyum piknometresi kullanılmıştır.

Helyum piknometresi, toz veya yığınsal numunelerin hacim ve gerçek yoğunluk değerlerinin tayininde kullanılmaktadır. Ölçüm, Arşimet'in akışkan hareketi prensibi ve Boyle Kanunu üzerine kuruludur. Hücreye yerleştirilen test numunesinin yüzeyi, sistemden kuru bir gazın geçirilmesi ile temizlenir. Daha sonra referans hücre ~ 17 psi basınca kadar gaz ile doldurulur. Bir valf yardımıyla gazın, ölçüm haznesine genişmesi sağlanır. Ölçümde, küçük porların doldurulabilmesi için ~ 2Å çapa sahip He gazı kullanılır. Helyum piknometresi ölçümleri sonucunda üretilen tozun yoğunluğu yaklaşık olarak 5,47 m²/gr olarak tayin edilmiştir.

Ayrıca üretilen tozların paketleme yoğunlukları da incelenmiştir. Tozlar herhangi bir sıkıştırma işlemine maruz kalmadan dereceli behere konarak yoğunluk tayini yapılmıştır. Bu ölçüm sonrasında üretilen plaka şekilli tozların paketleme yoğunluğu 0,150 gr/cm³ olarak belirlenmiştir (Şekil 8.26).



Şekil 8.26. Aynı ağırlığa sahip 2 tozun paketleme yoğunluğu ölçümü görüntüsü (a) sentezlenen plaka şekilli tozlar (b) ticari ZnO (merck)

8.5.2 Tane Boyut Analizi

Nano boyutlu tozların kontrollü aglomerasyonu sonucunda oluşan plakaların tane boyutları sırasıyla XRD, BET, SEM, mastersizer ve sedigraph cihazlarıyla ölçülmüştür.

XRD den elde edilen FWHM (yarı yükseklikteki tam genişlik) değerleri kullanılarak Scherer Denklemi yardımı ile yapının tane boyutu hesaplanmıştır.

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Scherer denkliđi})$$

t: kalınlık

B: FWHM

$\lambda = 0,154 \text{ nm}$

Bu analiz yapılırken cihazdan kaynaklanan yarı yükseklikte tam genişlik değeri elimine edilerek hesaplama yapılmıştır.

Yapılan hesaplamada tane boyutunun yaklaşık olarak ortalama 28,8 nm olarak belirlenmiştir.

Quantochrome Autosorb-1 C BET cihazı, toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo veya makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeniyle atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Cihaz ile hesaplanan yüzey alanı aşağıdaki denklik kullanılarak tane boyutu ölçmek için kullanılmaktadır.

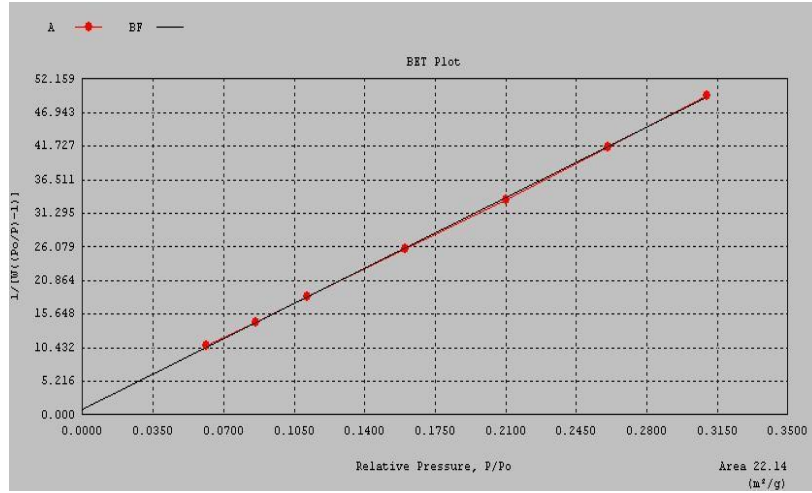
$$d = \frac{6000}{S \cdot \rho} \quad (\text{Eşitlik 8.1})$$

d: ortalama partikül boyutu(m)

S: spesifik yüzey alanı (m^2/g)

P: ölçülen yapının yoğunluğu (gr/cm^3) [42]

Uygun sentez koşulları elde edildikten sonra üretilen plakaların yüzey alanları BET cihazıyla ölçülmüştür (Şekil 8.27).



Şekil 8.27. Üretilen tozun BET analizi sonucunda elde edilen yüzey alanı isotermi

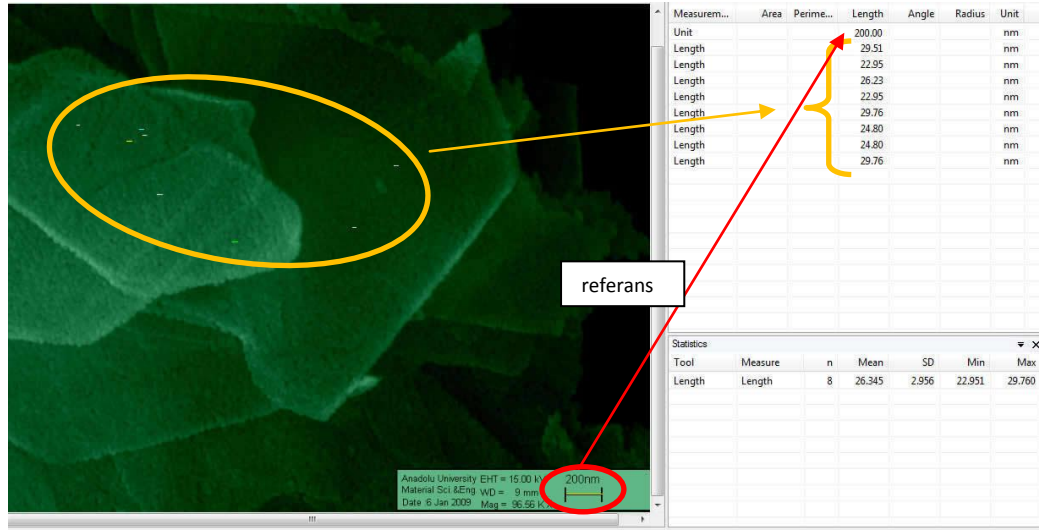
Bu ölçümde elde edilen değer eşitlikte kullanılarak yapının yaklaşık tane boyutunun 48 nm olduğu saptanmıştır.

Üretilen tozun tane boyutunu ölçmek için Micromeritics SediGraph 5120 kullanılmıştır. Doğruluğu ispatlanmış bir analitik teknik olarak x-ışını absorpsiyonu ve Stokes kanununa [43] bağlı partikül sedimentasyonu olgusundan yola çıkarak partikül boyut dağılımı bilgisi sunan otomatik bir cihazdır. Yazılım kontrollü olarak uygulanan bu teknik, bir çok malzeme hakkında partikül boyutu bilgisine ulaşmanın basit ancak çok etkin bir yoldur. Bu yöntemde plaka sistemini bir bütün olarak ölçüm yaptığı için nano yapıların tane boyutlarını değil, plakaların tane boyutları hesaplanmaktadır. Sonuçlar Şekil 8.28’ de tablolanmıştır.

Low Diameter (µm)	Cumulative Mass Finer (Percent)
30.73	90.0
0.684	50.0
0.307	10.0

Şekil 8.28. Sedigraph ölçümü sonuçları

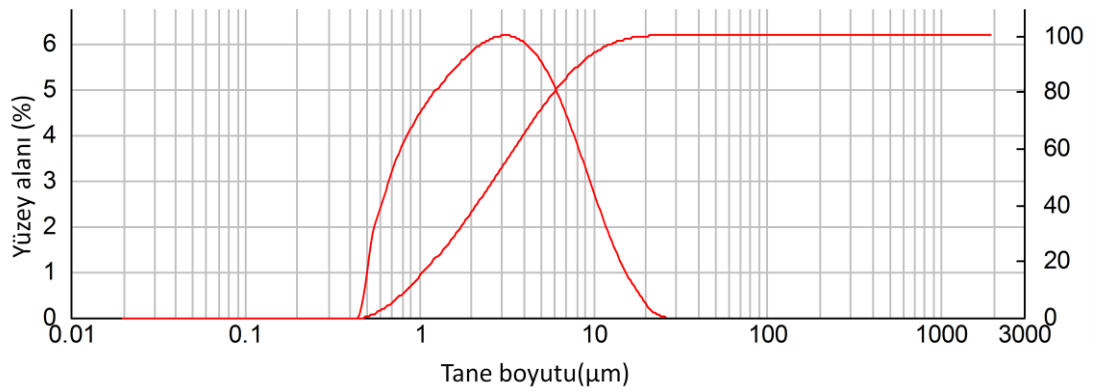
SEM görüntülerinden tane boyut analizi için Digimizer adlı bilgisayar programı kullanılmıştır (Şekil 8.29).



Şekil 8.29. Digimizer programı ile ölçülen tane boyut görüntüsü

Şekilde görüldüğü gibi program içerisinde sekiz tane primer tane boyutu ölçtüğümüzde bunların ortalamaları 26,3 nm olarak belirlenmiş olmaktadır.

Mastersizer 2000 cihazı ile yapılan tane boyut ölçümü sonuçları aşağıda grafikte verilmiştir (Şekil 8.30).



d90	8,495 µm
d50	2,748 µm
d10	0,866 µm

Şekil 8.30. Mastersizer tane boyutu ölçüm sonuçları

Mastersizer ölçümündeki bu sonuçlar, ölçüm esnasında cihazın ultrasonik olarak tozları dağıtması sonucunda sedigraph ölçümleri ile farklılık gösterdiği düşünülmektedir.

Yapılan ölçümler aşağıdaki çizelge 8.1' de özetlendirilmiştir.

Çizelge 8.1. Çeşitli karakterizasyon teknikleriyle hesaplanan tane boyutlarının tablosu

	BET	XRD	SEM	Sedigraph	Mastersizer
Tane boyutu	48nm	28,8 nm	26,3 nm	d ₉₀ : 30,73 µm d ₅₀ : 0,684 µm d ₁₀ : 0,307 µm	d ₉₀ : 8,495 µm d ₅₀ : 2,748 µm d ₁₀ : 0,866 µm

Yukarıdaki verilerden de anlaşıldığı gibi üretilen bu yapılar fiziksel olarak mikron boyutunda plaka olup kristalin bazda 20- 30 nm' lik primer tanelerin bir araya gelmesinden oluşmaktadır.

9. GENEL DEĞERLENDİRME

Nano boyutlu ZnO primer tanelerin kontrollü olarak bir araya gelmesiyle oluşan plaka şekilli mikron boyutlu taneler sentezlenmiştir. Sentez esnasında ve sonrasındaki basamaklarda çeşitli parametreler incelenmiş ve optimize edilmeye çalışılmıştır. Bu yolla,

- i) Sentez sıcaklığının 260°C olarak,
- ii) Sentez süresi 1 saat olarak,
- iii) Yıkamanın yapılacağı kimyasal 2-propanol olarak,
- iv) Kalsinasyon için optimum toz miktarının yaklaşık olarak 0,01 gr/cm² olması gerektiği,

belirlenmiştir.

Tüm bu parametrelerin belirlenmesinin ardından üretilen kontrollü aglomerasyon sonucu oluşan plakaların çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri karakterize edilmiştir.

Kısaca özetlenecek olursa, yapılan çalışmaların önemi şu şekildedir;

- Nano boyutlu ZnO primer tanelerin kontrollü olarak bir araya gelmesiyle oluşan plaka şekilli mikron boyutlu taneler sentezlenmiştir.
- Sentez ve sentez sonrası basamakların parametrelerinin nihai ürüne etkileri belirlenmiştir.
- Bu prosesle üretilen tozların miktarı, daha önce grubumuz tarafından yapılan ve bu çalışma için referans alınan çalışmadan elde edilen tozların miktarının yaklaşık 20 katıdır.
- Referans alınan çalışmanın süresi yaklaşık 7 saatten, yaklaşık 2 saate indirilmiştir.
- Referans alınan çalışmadaki bazı ekstra kimyasallardan arındırılmış, daha basit, daha ucuz ve daha sağlıklı bir süreç geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] R. E. Smalley "C₆₀: Buckminsterfullerene". *Nature* **318** 162–163 (1985)
- [2] Iijima, S., "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, **354**, 56-58, 1991
- [3] H. Y. Zhu, Novel Composites of TiO₂ (Anatase) and Silicate Nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2002, **14** (12), 5037-5044)
- [4] N. Taniguchi, "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," *Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II, British Society of Precision Engineering*, 1974
- [5] <http://www.nanoparticles.org/pdf/Feynman.pdf>
- [6] Moriarty, "Nanostructured materials" *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 297, 2001
- [7] Schmid et al. 1999
- [8] Mayo 1993
- [9] Mayo 1996
- [10] B. Innes ve ark. *Nanotechnology and the cosmetic chemist*, 2002
- [11] Morales A.M. ve Lieber C.M., "A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires", *Science*, **279**, 208-211, 1998.
- [12] Mondelaers D. ve Vanhoyland G., "Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method", *Mater. Res. Bull.*, **37**, 901–914, 2002
- [13] Kasuga M. ve Mochizuki M., "Orientation relationships of zinc oxide on sapphire in heteroepitaxial chemical vapor deposition", *Journal of Crystal Growth*, **54**, 185-194, 1981
- [14] Kong Y.C., Yu D.P. ve Zhang B., "Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach", *Applied Physics Letters*, **78**, 407-409, 2001
- [15] Laudise R.A. ve Ballman A.A., "Hydrothermal Synthesis Of Zinc Oxide and Zinc Sulfide", *The Journal Of Physical Chemistry*, **64**, 688-691, 1960.
- [16] Balshaw ve ark., *National Nanotechnology Girişimi; Royal Society Report*, UK, 2004
- [17] The Scientific committee on cosmetic products and non-food products intended for consumers, ZnO, 2004.

- [18] Steiner T., “Nanostructures for Optoelectronic Applications”, Artech House Inc., London, 2004.
- [19] Özgür U., Alivov Y., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S. J., Morkoç, H., 2005, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal Of Applied Physcs*, **98**, 041301.
- [20] Wood A., Giersig M. ve Hilgendorff M., “Size Effects in ZnO: The Cluster to Quantum Dot Transition”, *Aust. J. Chem.*, **56**, 1051-1057, 2003.
- [21] Fan Z. ve Lu J.G., “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 1561-1573, 2005.
- [22] Steele B.C.H., *Electronic Ceramics*, Elsevier Science Publishing Co., London, 1991.
- [23] Wang Z.L., “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16**, 829-858, 2004.
- [24] *Zinc Oxide Rediscovered*, The New Jersey Zinc Company, New York, NY, 1957
- [25] Fan Z. ve Lu J.G., “Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 1561-1573, 2005.
- [26] Osterwalder, Mongiat, ve Herzog, “In VITRO and in VIVO assessment of UVA protection of sunscreens with traditional actives ZnO and avobenzone and new UV absorbers MBBT and BEMT”, *Journal of the American Academy of Dermatology*, **50**, 135, 2004.
- [27] McKinlay AF & Diffey BL “A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin.” *CIE J* 6: 17–22, 1987
- [28] Gueymard CA, Myers D & Emery K” Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing. *Solar Energy*” **73**, 443–467, 2002
- [29] Stokes Rp, Diffey BL “How well are sunscreen users protected”, *Photodemotal Photoimmunol Photomed*, 1997,**13**, 186-188
- [30] www.nanobyk.com
- [31] Ramaseshan ve ark. “Zinc Titanate Nanofibers for the Detoxification of Chemical Warfare Simulants” *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, **90**, 1836–1842
- [32] T.H. Mahato ve ark. “Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin” *Journal of Hazardous Materials*, 2008
- [33] Corrie L. Carnes ve ark. “Decontaminating systems containing reactive nanoparticle and biocides”, 2004

- [34] H. Mahato, G.K. Prasad, "Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin", 2008
- [35] Prasad. ve Mahato "Detoxification reactions of sulphur mustard on the surface of zinc oxide nanosized rod", 2007
- [36] Annika Vogt, Behazine Combadiere, "40 nm, but not 750 or 1,500 nm, Nanoparticles Enter Epidermal CD1a+ Cells after Transcutaneous Application on Human Skin", *Journal of Investigative Dermatology* (2006), Volume 126
- [37] Gupta A.K., Gupta M. "Cytotoxicity suppression and cellular uptake enhancement of surface modified magnetic nanoparticles." *Biomaterials* 2005, 26, 1565–1573
- [38] Jackson S., Elias P., "Skin as an organ of protection." In Fitzpatrick, T., Eisen, A., Wolff, K., Freedberg, I., Austen, K., eds. *Dermatol. Gen. Med.* 1993, 1, 241–243.
- [39] Tan, Commens, Burnett, Snitch, "A pilot study on the percutaneous absorption of microfine titanium dioxide from sunscreens." *Austral. J. Dermatol.* 1996, **37**, 185– 187.
- [40] Taylor ve ark, US Patent 4544761, 1985
- [41] Rodoula Moleski, Epameinondas Leontidis ve Frank Krumeich "Controlled production of ZnO nanoparticles from zinc glycerolate in a sol–gel silica matrix", 2006
- [42] Sheree E. Crossa Brian Innes b Michael S. Roberts a Takuya TsuzukibTerry A. Robertsonc Paul McCormickb "Human Skin Penetration of Sunscreen Nanoparticles: In-vitro Assessment of a Novel Micronized Zinc Oxide Formulation"
- [43] Mehmet Orhan, Mustafa Özer, Nihat Sinan Işık "Investigation Of Laser Diffraction and Sedimentation Methods Which Are Used For The Determination Of Grain Size Distribution Of Fine Grained Soils" Gazi Üniv. Teknik Eğitim Fakültesi, Yapı Eğitimi Bölümü, 06500 Teknikokullar, Ankara