

Elektroeyirme Yöntemi İle Nanokablo Üretimi

Proje No: 107M024

Güngör GÜNDÜZ

Üner ÇOLAK

Bora MAVİŞ

ARALIK 2009

ANKARA

ÖNSÖZ

Bu çalışmada anyonik yüzey aktif madde ile metal iyonlarının etkileşiminden oluşan kurtçuk misel yapıları ve elektroegirme yöntemi kullanılarak nanokablo yapılarının üretimi amaçlanmıştır. Proje 24 ay süresince Ortadoğu Teknik Üniversitesi'nde yürütülmüş ve TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLERİN DİZİNİ	v
ÇİZELGELERİN DİZİNİ	viii
ÖZ	ix
ABSTRACT	xi
KISALTMALAR.....	vi
GİRİŞ.....	1
GENEL BİLGİLER	3
Kurtçuk Misel Oluşumu ve Etkenler	7
Çözelti İçerisinde Ters Kurtçuk Misel Oluşumu.....	8
Metal İyonlarının İndirgenmesi	10
1. Hidrazin Hidrat Sistemi	10
2. Oleilamin/Oleik Asit Sistemi	10
Elektroelme Yöntemi	11
1. Tek Jetli Elektroelme Yöntemi	11
2. Eş Eksenli Elektroelme Yöntemi	12
GEREÇ VE YÖNTEM.....	13
BULGULAR VE TARTIŞMA	16
A. BAKIR – PVA SİSTEMİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR	16
A1. Ön Deneyler	16
A1.1. Çözelti Hazırlanması	16
A1.2. Bakır İyonlarının İndirgenmesi	17
A1.3. Elektroelme Koşullarının Belirlenmesi.....	21
A2. Yüzey Aktif Madde Ve Polimer Miktarının Kurtçuk Misel Boyutuna Etkisi	27

A3. Bakır İyonlarının Hidrazin Hidratla İndirgenmesi	27
A4. Statik Elektrik Alanının Ve Sıcaklığın Etkisi	32
B. GÜMÜŞ – PVA SİSTEMİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	39
B1. Çözelti Hazırlanması	39
B2. Hidrazin Hidrat Miktarı	39
B3. Hidrazin Hidratı Ortama Ekleme Hızı.....	41
B4. Gümüş Oksitlenmesinin Önlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar.....	41
B5. Elektroçirime Koşullarının Belirlenmesi	44
B6. Gümüş Derişiminin Morfolojiye Etkisi	45
B7. Yığılmaları Engelleme Çalışmaları	49
C. OLEİLAMİN/OLEİK ASİT SİSTEMİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	53
C1. Çözelti Hazırlanması	53
C2. Gümüş Taneciklerinin Analizi	54
C3. Karıştırma Etkisi	58
C4. Sıcaklığın Etkisi	59
C5. Süre Etkisi	60
C6. Hekzan Ve Oleilamin Miktarının Etkisi.....	62
C7. Gümüş Nitrat Miktarının Etkisi	64
C8. Oleik Asit Miktarının Etkisi	64
C9. Metal Taneciklerini Üretme Yönteminin Değerlendirilmesi	67
C10. Eş Eksen Elektroçirime (Nanokablo Üretimi)	69
SONUÇLAR.....	78
KAYNAKLAR	80
EKLER.....	83

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil 1. Farklı yapıdaki yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kurtçuk misel yapılar, (a) Tek kuyruklu, (b) İki kuyruklu, (c) Üç kuyruklu	7
Şekil 2. Çözelti içerisinde oluşan ters kurtçuk misel yapı.	8
Şekil 3. Su moleküllerinin metal iyonu ile etkileşimi	9
Şekil 4. (a) Suda çözünmüş metal iyonu çevresindeki su molekülleri, (b) Ters kurtçuk misel yapının oluşumu	9
Şekil 5. Elektrodeğirme deney düzeneği	11
Şekil 6. Eş eksenli elektrodeğirme deney düzeneği.	12
Şekil 7. AOT ve PVA' nın yapısı.....	13
Şekil 8. Tanecik boyut analizi deney düzeneği.....	15
Şekil 9. Elektrodeğirme deney düzeneğinin fotoğrafı	15
Şekil A1. Çöken örneğin SEM fotoğrafları, (a): (x1000), (b): (x5000)	17
Şekil A2. Elektrodeğirme koşullarının morfolojiye etkisi (x3000); (a) V:16000V, r:1.2ml/saat; (b) V:12000V, r:0.8ml/saat; (c) V:16000V, r:0.8 ml/saat	21
Şekil A3. Üretilen liflerin elementel analizi	22
Şekil A4. AOT Derişiminin kurtçuk misel yapıya etkisi	24
Şekil A5. PVA Derişiminin viskoziteye etkisi	24
Şekil A6. PVA Derişiminin kurtçuk misel yapıya etkisi	25
Şekil A7. PVA Derişiminin kurtçuk misel yapıya ve viskoziteye etkisi	26
Şekil A8. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi (x170), (a) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2}=5$, (b) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2}=10$	28
Şekil A9. Hidrazin hidratın PVA nın hidroksil grupları ile etkileşimi	28
Şekil A10. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi (x21600), $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 5$	29
Şekil A11. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi (x21000), (a) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 3.5$, (b) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 3$	30
Şekil A12. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi (x21600), $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 2.5$	31
Şekil A13. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi (x50000), $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 2$	32

Şekil A14. Çözeltiyeye statik elektrik alanı uygulaması	33
Şekil A15. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (t: 4 saat),.....	34
Şekil A16. Statik elektrik alanında (5000 Volt) dört saat tutulmuş çözeltilerden elde edilen nano lifler, (a): (×30000), (b): (×120000).....	35
Şekil A17. Statik elektrik alanında (7000 Volt) dört saat tutulmuş çözeltilerden elde edilen nano lifler, (a): (×30000), (b): (×60000).....	35
Şekil A18. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (t: 1 saat)	36
Şekil A19. Statik elektrik alanında (5000 Volt) bir saat tutulmuş çözeltilerden elde edilen nano lifler, (a): (×60000), (b): (×120000)	37
Şekil A20. Sıcaklık ve elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi	37
Şekil B1. Hidrazinin metal iyonları ile oluşturabileceği köprü yapılar	44
Şekil B2. Üretilen nanoliflerin SEM mikrografı (×20000).....	45
Şekil B3. Nanolifler (Başlangıç: 0.233 g AgNO ₃), (a): (×10000), (b): (×20000)	46
Şekil B4. Nanolifler (Başlangıç: 0.354 g AgNO ₃), (a):(×3000), (b):(×5000)	47
Şekil B5. Nanolifler (Başlangıç: 0.257 g AgNO ₃), (a):(×3000), (b):(×5000).....	47
Şekil B6. Nanolifler, (Başlangıç: 0.297 g AgNO ₃), (a): (×3000), (b): (×5000), (c): (×10000), (d): (×20000).....	48
Şekil B7. Nanolifler; n _{hidrazin} /n _{AgNO₃} = (a): 2.5, (b): 3.0, (c): 3.5 ve (d): 4.0; (a): (×10000), (b): (×10000), (c): (×35000), (d): (×20000)	49
Şekil B8. Nanolifler, n _{hidrazin} /n _{AgNO₃} = (a) 3.5, (b) 4.0; (a):(×40000), (b):(×40000)	50
Şekil B9. Hidrazin hidratı ekleme hızının etkisi (×20000); (a) 0.25 (b) 0.15, (c) 0.1 ve (d) 0.05ml/dak	52
Şekil C1. XRD grafiği; (a) fcc yapıdaki gümüşte olması beklenen saçılmalar, (b) OAm/OAs sistemi ile üretilen tanecikler (T: 115°C)	52
Şekil C2. Gümüş nano tanecikleri; ölçekleme çubuğu (a) 20nm, (b) 5nm.....	55
Şekil C3. Gümüş nano tanecikleri; (a) ultrasonla dağıtılmış, (b) 150°C'de tepkimeye girmiş	57
Şekil C4. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 115°C'de tep kimeye girmiş, (b) ultrasonla dağıtılmış, (c) 150°C'de tepkimeye girmiş	58
Şekil C5. Tanecik boyutu analiz sonuçları (T: 115°C); (a) hiç karıştırılmayan, (b) ultrason ve manyetik karıştırıcı uygulanmış, (c) yalnızca ultrason uygulanmış	59
Şekil C6. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a)115°C, (b)150 °C.....	62

Şekil C7. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 50dk, (b) 120dk, (c) 270dk.	62
Şekil C8. Tanecik boyutu analiz sonuçları (T:115°C); (a) 4, (b) 8, (c) 10, (d) 12ml OAm.	63
Şekil C9. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 1, (b) 6 mmol AgNO ₃	64
Şekil C10. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 2, (b) 4 mmol AgNO ₃	64
Şekil C11. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 6, (b) 12 mmol OAs	65
Şekil C12. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 9, (b) 6 mmol OAs	66
Şekil C13. Örnek çözeltinin tanecik boyut ve dağılım grafiği.....	67
Şekil C14. Kompleks oluşumu; (a) 50 dakikalık tepkime sonucu oluşan tanecikler, (b) karıştırma yapılmayan örnek.....	69
Şekil C15. SEM mikrograf; merkez: örnek çözelti, kılıf: %20 PVP-DMF	71
Şekil C16. SEM mikrograf; merkez: yoğunlaştırılmış örnek çözelti, kılıf: %20 PVP- DMF; (a) ve (b) aynı örnekteki farklı bölgelere aittir.	72
Şekil C17. SEM mikrograf; merkez: örnek çözelti, kılıf: %8 PCL-TFE;.....	74
Şekil C18. SEM mikrograf; merkez: örnek çözelti, kılıf: %8 PCL-TFE;.....	75
Şekil C19. SEM mikrograf; merkez: yoğunlaştırılmış örnek çözelti, kılıf: %8 PCL-TFE	76
Şekil C20. SEM mikrograf; merkez: yoğunlaştırılmış örnek çözelti ve ağırlıkça %5PVP-DMF çözeltisi karışımı, kılıf: %8 PCL-TFE;.....	77
Şekil E1. Tanecik boyutu dağılımı (4% PVA).	87
Şekil E2. Tanecik boyutu dağılımı (6% PVA).	87
Şekil E3. Tanecik boyutu dağılımı (8% PVA)	87
Şekil E4. Tanecik boyutu dağılımı (10% PVA)	88
Şekil E5. Tanecik boyutu dağılımı (12% PVA)..	88
Şekil E6. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (T=25°C, t=4 saat).....	88
Şekil E7. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (T=25°C, t=1 saat).....	89
Şekil E8. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (T=40°C, t=1 saat).....	89
Şekil E9. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (T=60°C, t=1 saat).....	89

ÇİZELGELERİN DİZİNİ

Çizelge 1. Bilimsel kaynaklarda yer alan bazı çalışmalar	4
Çizelge 2. Oleilamin/oleik asit sisteminin kullanıldığı bazı çalışmalar	6
Çizelge A1. Eklenen hidrazin hidrat miktarının çözeltiye etkisi	19
Çizelge A2. Deiyonize su ile hazırlanan çözeltilerin tepkime sonrası renkleri.....	19
Çizelge A3. NaHSO ₃ eklenerek hazırlanan çözeltilerin tepkime sonrası renkleri.....	20
Çizelge A4. PVA derişiminin AOT' nin çözünürlüğüne etkisi.....	23
Çizelge A5. Kullanılan hidrazin hidrat oranları	29
Çizelge B1. Etanol miktarının indirgeme tepkimesine etkisi.....	41
Çizelge B2. Hidrazin hidrat miktarının indirgeme tepkimesine etkisi	43
Çizelge B3. Çözeltinin elektroğirilmesinde kullanılan gümüş derişimleri.....	45
Çizelge C1. Tanecik boyutu sonuçları.....	57
Çizelge E1. Değişen PVA ve AOT derişiminin tanecik boyutuna etkisi	82
Çizelge E2. Isıtma ve elektrik alan uygulamasının ortalama tanecik boyutuna etkisi	84

ÖZ

Bu çalışmada nanokablo üretimi amaçlanmıştır. Öncelikle anyonik yüzey aktif madde ile bakır iyonlarının etkileşiminden oluşan kurtçuk misel yapıları kullanılarak nanokablo üretmek için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışma temel olarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Önce metal iyonu ve anyonik yüzey aktif madde arasında ters misel yapılarının oluşumu sağlanmıştır. Yüzey aktif madde metal iyonlarını kendisine çekerek, iyonların çözelti içerisinde denetimli olarak dağıtılmasına olanak sağlamaktadır. Çözelti içerisindeki yüzey aktif madde derişimi arttıkça, oluşan ters misel yapıları büyümekte ve ters kurtçuk misel yapıları oluşmaktadır. Ters kurtçuk misel yapılarının merkezinde metal iyonları bulunmaktadır. Çözeltiye eklenen polimerin hidroksil gruplarının yüzey aktif maddelerin kuyrukları ile oluşturduğu etkileşim sayesinde polimer zincirleri kurtçuk misel yapılarını çevrelemektedir. Kurtçuk misel oluşumunda uygun molar oranlarını bulmak için, farklı miktarlarda polimer ve yüzey aktif madde içeren çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerdeki misel yapılarının boyut analizi dinamik ışın saçılımı tekniği ile yapılmıştır. İkinci aşamada, ters kurtçuk misellerin merkezinde bulunan metal iyonları hidrazin hidrat ile indirgenerek metal nano tanecikleri elde edilmiştir. Son olarak çözeltinin elektroğirilmesi ile nanofiber yapıları üretilmiştir. Nanokablo yapılarının üretimi bu yöntem ile sağlanamamış, eş eksen elektroğirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem için gümüş nano metal tanecikleri oleilamin ve oleik asit kullanılarak ayrıca üretilmiş ve eş eksen elektroğirme yöntemi ile üzeri polimer ile kaplanarak nanokablo yapıları elde edilmiştir. Yeni sistemle üretilen metal tanecikleri X-ışını kırınım cihazı (XRD), dinamik ışın saçılımı ve geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) ile analiz edilmiştir. Ayrıca üretilen nanofiber ve nanokabloların morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskop (SEM) kullanılarak yapılmıştır.

Anahtar sözcükler: nanofiber, nanokablo, kurtçuk misel, elektroğirme, eş eksenli elektroğirme, metal-polimer nanokompozit, hidrazin hidrat, oleilamin

ABSTRACT

This study aims the synthesis of nanocable structures by micelle formation, reduction, and electrospinning route, and to analyze the morphological characteristics of composite nanofibers. The study was carried out in three steps. First, the reverse micelle structures were established between the anionic surfactant and the copper ion. The surfactant acts as an agent to surround metal ions and thus form micelles. As the surfactant concentration increases the size of reverse micelles grow and reverse wormlike micelle structures form. Wormlike micelles are elongated semi flexible aggregates which form spherocylindrical repeating units. Metal ions are in the core and surrounded by the surfactant molecules. The stability of wormlike micelles was achieved by polyvinyl alcohol solution. The optimum polymer and surfactant concentrations needed for reverse micelle formation were determined. The size analyses of the reverse micelle structures were done by dynamic light scattering technique. In the second step, metal ions in the micelles were reduced by using hydrazine hydrate to obtain metal cores in the center of wormlike micelles. Finally, electrospinning was carried out at room temperature to make nanofibers. Nanocable structures could not be obtained by single jet electrospinning, and therefore coaxial electrospinning technique was used to produce nanocables. In this method silver nano particles were produced first by using oleylamine and oleic acid, and then the silver nano particles were covered by polymer by coaxial electrospinning technique. Metal particles were analyzed by X-ray diffractometer (XRD), dynamic light scattering technique, and transmission electron microscopy (TEM). Besides, the characterization of nanofibers and nanocables were performed by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: nanofiber, nanocable, wormlike micelle, electrospinning, coaxial electrospinning, metal-polymer nano composite, hydrazine hydrate, oleylamine

KISALTMALAR

AgNO ₃	Gümüş nitrat
AOT	Dioktil sodyum sülfö süksinat
CuCl ₂	Bakır klorür
Denk.	Denklem
DLS	Dinamik ışın saçılımı
DMF	Dimetil formamit
NaHSO ₃	Sodyum bisülfıt
OAm	Oleilamin
OAs	Oleik asit
PCL	Polikaprolakton
PVA	Polivinil alkol
PVP	Polivinil pirolidon
R1	Reçete 1
R2	Reçete 2
R3	Reçete 3
R4	Reçete 4
SEM	Taramalı elektron mikroskop
TEM	Geçirmeli elektron mikroskopu
TFE	Trifloroetanol

XRD X-ışını kırınımı

GİRİŞ

Nanoteknoloji özellikle son yıllarda pek çok ülkede olduğu gibi ülkemizde de öncelikli araştırma alanı haline gelmiştir. İlerleyen teknoloji ile giderek küçülen boyut ve elektronik cihazların getireceği yüksek teknolojide pay sahibi olabilmek için nanoteknoloji alanında da pay sahibi olmak gereklidir. Nanoteknoloji araştırma konularından birisi de organometalik ara ürünler kullanılarak nano boyuttaki iletken yapıların sentezidir. Bu yapıların elektronik, fotonik ve sensör cihazların donanımında kullanılabilirmeleri olasıdır.

Bu proje kapsamında elektroğirme yöntemiyle üzeri polimer ile kaplanmış nanokablo üretilmiştir. Öncelikle organometallik birleşikler kullanılarak nanokablo üretimi amaçlanmıştır. Söz konusu araştırma temel olarak üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak polimer-metal iyon çözeltisi hazırlanmış ve deney değişkenlerinin misel oluşumu üzerine olan etkileri incelenmiştir. Misel oluşumu için en uygun koşullar, çözeltideki tanecik boyutunun takibi ile belirlenmiştir. Farklı metal, polimer ve yüzey aktif maddeleri kullanarak hazırlanan çözeltilerin misel yapıları tanecik boyut analizi ile incelenmiştir. İkinci aşamada ise ters kurtçuk misel yapılarının merkezinde yer alan metal iyonları hidrazin hidrat ile indirgenerek metal nano tanecikleri elde edilmiştir. Son olarak elektroğirme yöntemi ile nanofiberler üretilmiştir. Üretilen nanofiberlerde kablo yapısı elde edilemediğinden eş eksenli elektroğirme yöntemine geçilmiştir. Bu yöntem için öncelikle metal tanecikleri oleilamin/oleik asit sistemi ile üretilmiş, daha sonra bu tanecikler eş eksenli elektroğirme yöntemi kullanılarak polimer ile kılıflanmış ve nanokablo yapıları oluşturulmuştur. Taneciklerin özelliklerini belirlemek için X-ışını kırınım cihazı, tanecik boyutu ölçüm cihazı ve geçirmeli elektron mikroskopu kullanılmıştır. Ayrıca nanofiber ve nanokablo yapılarının yüzeyleri taramalı elektron mikroskopu ile incelenmiştir.

Projenin ilk yılında bakır/PVA sistemi kullanılarak nano fiber yapıları sentezlenmiştir. Bu yapının oluşturulması, ters kurtçuk misel oluşumu, metal iyonlarının indirgenmesi ve elektroçirime olarak üç temel aşamada gerçekleştirilmiştir. Bakır iyonları ile yüzey aktif madde olarak kullanılan AOT arasında oluşan ters kurtçuk misel yapının boyutunun bakır nano taneciklerinin PVA (polivinilalkol) lifleri içerisinde dağılımına etkisi incelenmiş, düzgün dağılım elde etmek için gereken bakır, AOT ve PVA miktarları belirlenmiştir. Bakır nano taneciklerinin PVA nano lifleri arasında düzgün olarak dağılabilmesi için gereken ortalama kurtçuk misel boyutunun 420-450 nm arasında olması gerektiği belirlenmiştir. Projenin ikinci yılında gümüş-PVA sistemine geçilmiş ve bakır-PVA sisteminden elde edilen bilgilerin ışığında inceleme yapılmıştır. Gümüş nano taneciklerin nano lifler içerisinde düzgün dağılımı sağlanabilmiş fakat nanokablo yapıları elde edilememiştir. Bunun üzerine eş eksenli elektron çirime yönteminin kullanımına geçilmiştir. Nano kablo yapılarının merkezinde yoğun bir metal dizilim elde edebilmek için kurtçuk misel sisteminden de vaz geçilerek onun yerine metal nano taneciklerinin önceden yapımı tercih edilmiştir. Metal taneciklerin üretimi sırasında önce hidrazinin indirgeyici ajan olarak kullanılması denenmiş fakat yüksek indirgeme gücünden ötürü büyük gümüş tanecikleri üretilmiştir. Taneciklerdaki büyüme hızını denetim altına alabilmek için indirgeme hızı görece daha zayıf olan oleilamin ve oleik asit kullanımı denenmiş ve başarılı olunmuştur. Daha sonra eş eksenli elektroçirime yöntemi ile nano tanecikler polimer ile kılıflanmıştır. Polimer kılıf olarak PVA'dan daha iyi elektroçirilme özelliğine sahip olan polivinil pirolidon (PVP) ve polikaprolakton (PCL) kullanılmıştır.

GENEL BİLGİLER

Metal-polimer yapıların yapımında kimyasal kaplama [1], katot püskürtmesi ve kimyasal aşındırma (cathode sputtering and etching process) [2], kimyasal çökeltme ve kopolimerleşme (chemical deposition and copolymerization) [2-4], lazer kaplama (laser cladding) [5] ve elektroğirme (electrospinning) [6-7] yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak değişik şekillerde metal-polimer yapıları oluşturulabilmektedir.

Bu yöntemler arasında elektroğirme tek aşamalı basit bir yöntem olup nanolifler bir elektrik alanının sağladığı gerilme sonucunda elde edilmektedir. Elektroğirme yöntemi ile oluşturulacak metal-polimer nanokompozit yapıların üretiminde genel olarak geçiş metalleri (bakır, gümüş, altın) kullanılmaktadır. Elektroğirme yönteminde metal-polimer yapının oluşturulabilmesi için metal nano taneciklerinin polimer zincirleri içinde düzgün olarak dağılması gerekmektedir. Bilimsel kaynaklarda yer alan metal-polimer yapımı çalışmalarında bu dağılımın sağlanması için metal iyonları ile kolayca etkileşimde bulunan amino grubu içeren polimerler tercih edilmiştir. Bu tür çalışmalarda metal iyonları polimer nanolifleri üzerine polimerin içerdiği veya sonradan tutturulan amino gruplar yoluyla tutunmakta ve indirgenme sonucunda da nanolifler üzerine metal kaplaması sağlanmaktadır. Oysa metalin elektroğirme işleminden önce nano tanecik haline getirilebilmesi ile metali nano lifin içine yerleştirmek mümkündür.

Elektroğirme yönteminde çözeltinin viskozitesi ve akışkanlığının denetlenmesi büyük önem taşımaktadır. Elektroğirme yönteminde düşük molekül ağırlığına sahip ve karşıt bağ yapma eğiliminde olmayan polimerler tercih edilmektedir [7-9]. Birçok çözücüde çözünebilen polimerler elektroğirme deneylerinde esneklik sağlamaktadır. Fakat karşıt bağ yapma eğilimine sahip olmayan polimerlerin metal iyonlarını

zincirleri arasında tutabilecek aktif grupları bulunmamaktadır. Bu sebeple, metal iyonlarının çözelti içerisinde dağılımını denetleyebilmek için yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır [10-12]. Diğer bir deyişle yüzey aktif maddeler kullanarak metal iyonlarını miseller haline getirip sonra indirgeyerek metal nano tanecikleri elde etmek mümkündür. Yüzey aktif madde kullanılmadan yapılacak deneylerde metal nano tanecikleri birbirleri ile yığınlar oluşturarak (agglomeration) nano boyuttan daha büyük boyutlara erişebilir. Bu olasılık yüzey aktif madde kullanıldığı zamanda dahi daha düşük düzeyde de olsa yine mevcuttur. Yığılmayı önlemek için metal nano taneciklerin hareketlerinin yavaşlatılması gerekmektedir [13-14]. Ortama eklenen polimer, çözeltinin kıvamını arttırarak metal nano taneciklerinin hareketlerini kısıtlamaktadır.

Bilimsel yayınlarda metal-polimer yapıların elektrodeğirme yöntemi ile oluşturulması hakkında verilen bazı bilgiler Çizelge 1 de özet olarak sunulmuştur.

Çizelge 1. Bilimsel kaynaklarda yer alan bazı çalışmalar.

Çalışma	Polimer	Metal	Yüzey Aktif Madde	Metal-Polimer Yapı
Hamlett [6]	Polietilenoksit	Au	-	Dağılım denetlenememiştir.
Yang [27]	Poliakrilonitril	Ag	-	Metaller yalnızca polimerin yüzeyinde yer almaktadır.
Li [14]	Polivinilalkol	Cu	Aerosol OT	Liflerin belli bölgelerinde düzgün dağılım sağlanmıştır.
Jin [20]	Polivinilpirolidon	Ag	Triton X	Düzgün ve sürekli dağılım sağlanamamıştır.
Kong [3]	Polivinilalkol ve Polimetil metakrilat	Ag	-	Düzgün dağılım yalnızca belli bölgelerde sağlanmıştır.

Yapılan bu çalışmalarda polimer ve yüzey aktif madde derişiminin oluşan misel yapısı üzerine etkisi incelenmemiştir. Oysa bu etkinin mekanizmasının anlaşılması önemli olduğu düşünöldüğünden yürüttüğümüz projede yüzey aktif maddenin oluşturulan kurtçuk misel yapıya etkisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Elektroeğirme yöntemi ile hidrofilik polimerlerden üretilen liflerde metal nanotanecikleri düzgün olarak dağıtabilmek için metallerin ters misel yapıları içerisinde yüzey aktif maddeler tarafından çevrenmesi gerekmektedir. Burada kullanılan “ters misel” deyimini amino gruplarının metal iyonuna yönelmesi sonucunda organik kuyruğun zorunlu olarak su fazına doğru yönelmesi anlamında kullanılmaktadır. Sülfür grubu içeren yüzey aktif maddeler de aynı davranışı gösterir. Ters misel oluşumu hidrofobik özelliğinden dolayı doğal olarak misellerin birleşerek faz ayrımına gitmesine yol açabilir. Bunu önlemek için hidrofilik polimer kullanarak ortam viskozitesinin artması sağlanmış ve misellerin birbirleri ile denetimsiz birleşmeleri önlenmiştir. Bu aşamadan sonra metal iyonları çözelti içerisinde indirgenerek metal nano tanecikleri üretilmiştir. En son aşamada da elektroeğirme yapılmıştır. Çözelti içerisindeki ters kurtçuk misel yapılarının boyutunun oluşan nanoliflerin morfolojileri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Nanokablo yapısı elde etmek için eş eksenli elektroeğirme yöntemine geçilmiştir. Bu yöntemde merkezi ve kılıfı oluşturmak üzere iki farklı çözelti kullanılmaktadır. Elektroeğirilme özelliği olmayan düşük akışkanlıktaki çözeltiler ya da kuvvetli şekilde yapışma özelliği olmayan çözeltiler merkeze yerleştirilerek yüksek eğirilme özellikli kılıfı oluşturan polimer tarafından taşınmakta ve elektroeğirilebilmektedir. Elektroeğirme sırasında nano metal tanecikleri merkezde akan çözeltinin içine konarak etrafı polimer ile kılıflanabilir. Sonuçta oluşan fiberler kablo yapısındadırlar. Metal tanecikleri üretebilmek için önce hidrazin kullanılmış, merkez çözeltideki metal tanecik yoğunluğunu arttırmak için polimer ve yüzey aktif madde gibi destekleyiciler kullanılmamıştır. Koruyucu tabakadan uzak gümüşler yığınlar oluşturmuş, nano boyutun çok üzerinde tanecikler oluşmuştur. Tanecik boyutunu denetleyebilmek için kuvvetli koruyucu ajan ve zayıf indergeyici özelliklerinden ötürü oleilamin ve oleik asit sistemine geçilmiştir. Yapılan bilimsel kaynak araştırmasında oleilamin ve oleik asit sisteminin metal iyonlarını indirgemek amacıyla son yıllardaki çalışmalarda

kullanılmaya başlandığı görülmüştür. Bu çalışmalardan yararlı bulunan bazıları Çizelge 2’de sunulmuştur.

Çizelge 2. Oleilamin/oleik asit sisteminin kullanıldığı bazı çalışmalar.

Çalışma	Madde	Sonuç
Xu [15]	Fe_3O_4	14-100nm arasında denetlenebilen boyutlarda FeO üretilmiştir.
Chiang [16]	$Au(O_2CCH_3)_3$	Demir oksit ile kaplanmış altın tanecikleri üretilmiştir.
Wang [17]	$HAuCl_4$	3-10nm arası çaplara sahip altın nano teller üretilmiştir.
Klockenburg [18]	$Fe(C_5H_7O_2)_3$	6.3nm çapında Fe_3O_4 tanecikleri üretilip yüzey özellikleri incelenmiştir.
de la Presa [19]	$Au(O_2CCH_3)_3$	6.7nm çapında oleilamin ve oleik asit kaplı altın tanecikleri üretilmiştir.

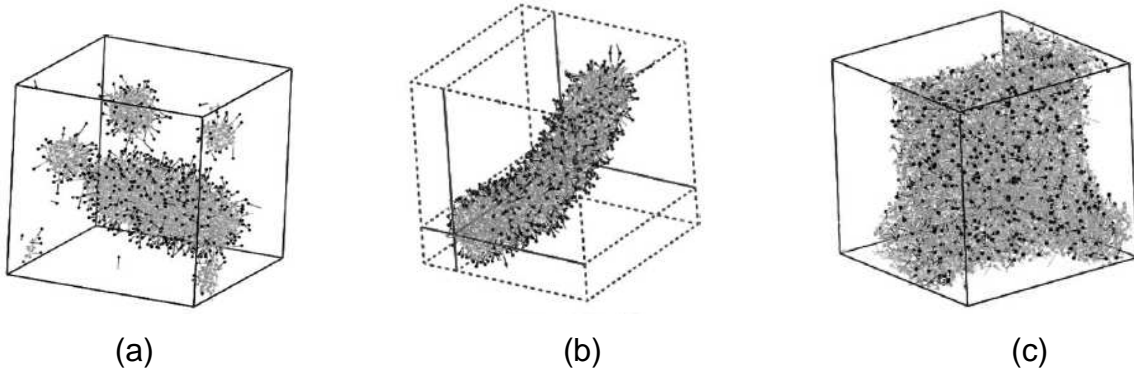
Oleilaminin amin grubu ve oleik asidin karboksil grubu gümüş iyonları ile etkileşmekte, onları çevrelemekte ve metalik gümüşe indigemektedir. Oleilamin ve oleik asidin uzun düz zincirli yapıları ise tanecikler arasındaki uzaklığı arttırdığı için yığılımları engellemektedir. Düz zincirlerin alifatik bir çözücüde ‘benzer benzeri çözer’ kuralına uygun olarak çözelti içerisinde iyi bir dağılım sağlaması beklendiği için sistemde çözücü olarak hekzan kullanılmıştır. Hekzanın çözücü olarak seçilmesindeki bir diğer neden ise sistem içerisindeki kimyasallar ile tepkime vermemesidir.

Oleilamin/oleik asit sisteminden elde edilen taneciklerin boyutunu denetleyebilmek için sistem ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Oleilamin, oleik asit, gümüş nitrat miktarları ve sıcaklık, zaman gibi sistem değişkenleri tek tek incelenerek tanecik boyut analizleri yapılmıştır. Aynı zamanda bilimsel kaynaklarda yer almayan indirgeme mekanizması incelenmiş ve açıklığa kavuşturulmuştur. Bu sistemle 10nm’nin altında denetlenebilir boyutlarda tanecikler üretilmiştir.

Kurtçuk Misel Oluşumu ve Etkenler

Çözelti içinde kurtçuk misel oluşumunda yüzey aktif madde, metal iyonu ve polimer miktarı belirgin rol oynamaktadır. Yalnızca yüzey aktif madde içeren bir çözeltide kurtçuk misel yapısının oluşumu incelendiğinde, anyonik gruplar dışarıda kalacak şekilde bir yapı oluşmaktadır.

Yüzey aktif maddenin derişimi arttıkça mevcut misel yapı kurtçuk misel yapıya doğru yönelirken küresel, silindirik ve düzlemsel şekilde büyüebilmektedir. Büyümenin hangi şekilde olacağını kullanılan yüzey aktif maddenin türü belirlemektedir. Tek kuyruklu, iki kuyruklu ve üç kuyruklu olan yüzey aktif maddeler yapılarına göre üç ana grupta incelenir. Tek kuyruklu yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kurtçuk yapı küresel şekilde büyürken, iki kuyruklu yüzey aktif maddelerde büyüme silindirik olarak gözlemlenmektedir ve üç kuyruklu yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kurtçuk yapı ise düzlemsel olarak büyümektedir [20-21]. Yüzey aktif maddelerin türlerine göre oluşturdukları kurtçuk yapılar Şekil 1' de gösterilmiştir.



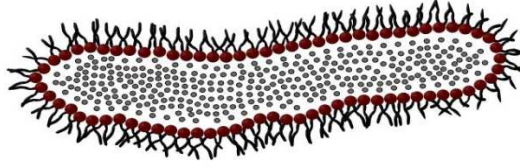
Şekil 1. Farklı yapıdaki yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kurtçuk misel yapılar

(a) Tek kuyruklu, (b) İki kuyruklu, (c) Üç kuyruklu [20].

Bakır iyonlarının bulunduğu çözeltide, anyonik yüzey aktif maddenin eksi yüklü kısmı artı yüklü bakır iyonu ile etkileşimde olacağından oluşan miselin yapısında yüzey aktif maddeler su içerisindeki durumlarına göre ters durmaktadır (inverted structure).

Çözelti İçerisinde Ters Kurtçuk Misel Oluşumu

Çözelti içerisinde bulunan yüzey aktif moleküller kritik misel derişiminin üzerinde bir derişime eriştiginde birbirleri ile etkileşerek misel yapıları oluşturur. Derişimin daha da artması durumunda ise misel yapılar birbirleri ile birleşerek kurtçuk misel yapıları oluşturur. Çözelti içerisindeki ters kurtçuk misel yapı Şekil 2 de temsili olarak gösterilmiştir.

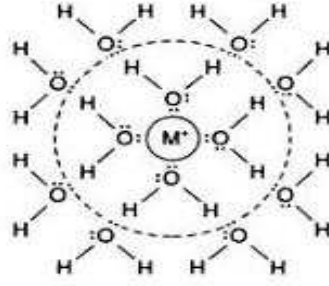


Şekil 2. Çözelti içerisinde oluşan ters kurtçuk misel yapı.

Yüzey aktif moleküllerin polar uçları ortadaki metal iyonlarına yönelirken hidrofobik kuyruklar dışa doğru yönelmektedir [11]. Hidrofobik kuyruk şu içinde durmaya zorlandığı için miseller kolayca birbirleriyle birleşerek faz ayrımına gidebilir. Misellerin kararlılığını sağlamak için ortamın viskositesini artırmak ve misellerin hareketini en düşük seviyede tutmak gerekir. Bunu sağlamak için suda çözünen ve viskositeyi artıran PVA veya benzer etkiyi gösteren polimerler kullanılabilir [22-23].

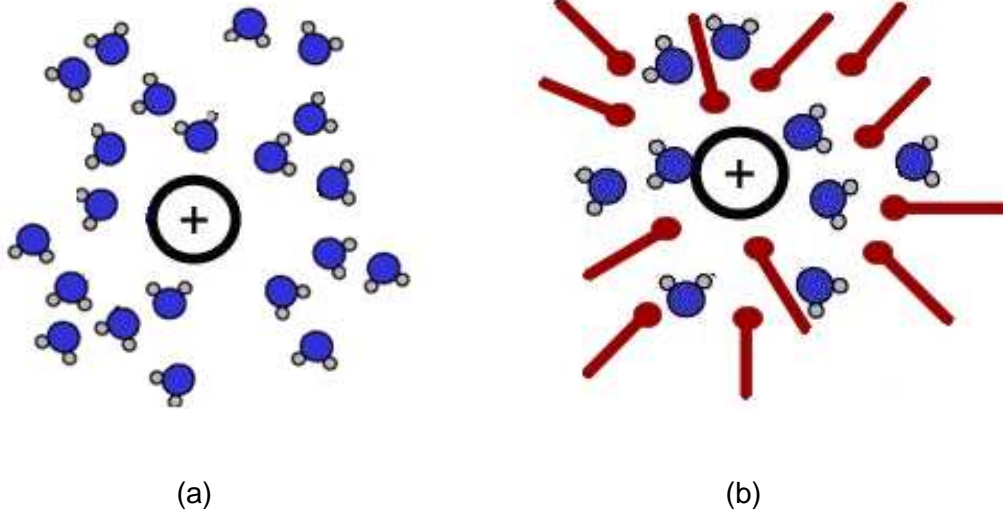
Kurtçuk misel oluşumunda yüzey aktif madde miktarı ve metal iyonu miktarı kritik rol oynamaktadır. Oluşacak yapının boyutu metal iyonlarının etkileşimde olabileceği yüzey aktif madde miktarına bağlıdır. Bu miktarın belirlenmesinde metalin hidrasyon yarıçapı ve yüzey aktif maddenin yapısı önemli birer etkidir.

Metal iyonları suda çözündüklerinde suyun oksijeni üzerinde bulunan negatif polarlık nedeniyle su molekülleri iyonun etrafında çevrelenir. Metal iyonu çevresinde su molekülleri tarafından oluşturulan bu katmanlı yapının yarıçapı hidrasyon yarıçapı olarak adlandırılmaktadır [21]. Su molekülleri ile çevrilmiş bir metal iyonunun temsili gösterimi Şekil 3 de sunulmuştur.



Şekil 3. Su moleküllerinin metal iyonu ile etkileşimi.

Metallerin hidrasyon yarıçapı metalin moleküler ağırlığına ve yüküne bağlıdır [24]. Eşit molekül ağırlıklı iyonlarda hidrasyon yarıçapı artan yük ile azalmaktadır. Eşit yüke sahip olan iyonlarda ise hidrasyon yarıçapı artan molekül ağırlığı ile artmaktadır. Molekül ağırlığına olan bağımlılık esasen artan kabuk sayısına (shell number) olan bağımlılıktır. Ters misellerin oluşumu sırasında, yüzey aktif madde molekülleri metalin hidrasyon yarıçapında bulunan su molekülleri ile yer değiştirir. Ters kurtçuk misel oluşumu Şekil 4 de gösterilmiştir.



Şekil 4. (a) Suda çözülmüş metal iyonu çevresindeki su molekülleri,
(b) Ters kurtçuk misel yapının oluşumu [24].

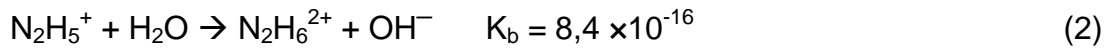
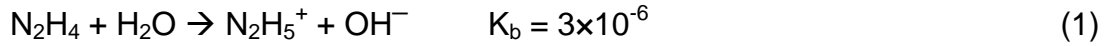
Ters dönmüş yüzey aktif maddelerin oluşturduğu kurtçuk misel yapıda yüzey aktif maddelerin hidrofilik kuyrukları birbirleri ile etkileşimde olacağından aralarındaki

etkileşimi azaltacak bir etken bulunmadığı takdirde daha önce de belirtildiği üzere birbirlerine yapışarak yığınlar halinde çökecektir. Çözelti içerisinde misel yapıların çökmeden kalabilmesi için hidrofilik kuyrukların birbirleri ile etkileşimlerini düşürecek bir ortam içerisinde bulunmaları gerekir. Çözeltiye eklenen polimerin hidrofilik grupları yüzey aktif maddenin hidrofilik uçları ile etkileşimde olacağından, polimer misel yapının üzerinde bir örtü gibi duracak ve kurtçuk misel yapıda bulunan yüzey aktif maddelerin diğer misellerdeki yüzey aktif maddeler ile etkileşime girerek çökmesi önlenecektir.

Metal İyonlarının İndirgenmesi

1. Hidrazin Hidrat Sistemi:

Hidrazin hidrat farklı çalışmalarda sıvı çözeltilerdeki metal iyonlarını indirgemek için kullanılmıştır. Hidrazinin su içindeki yapısı hidrazin hidrat diye adlandırılmakta olup hidrazinin sudaki çözünme tepkimeleri Denklem 1 ve 2' de gösterilmiştir [25].



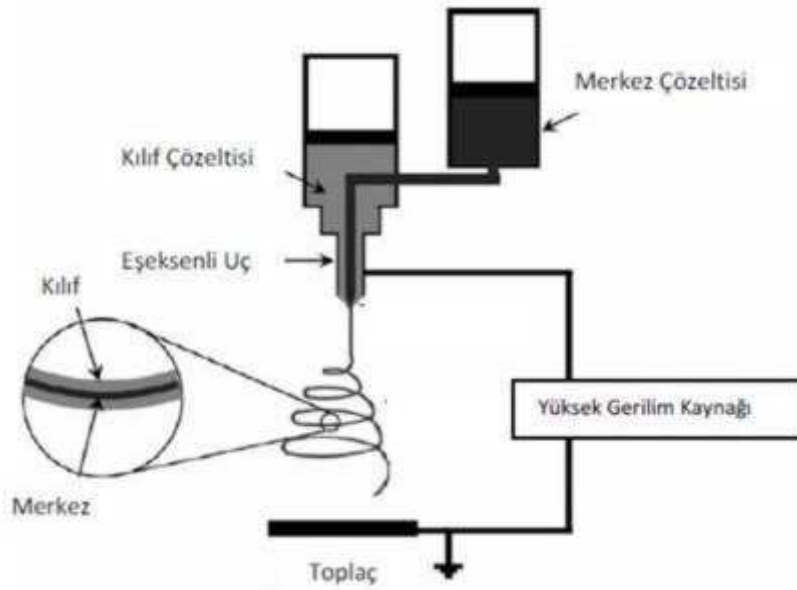
Bilimsel kaynaklarda yer alan çalışmalarda, sıvı çözeltilerde bulunan farklı metallerin hidrazin hidrat ile indirgenmesine yer verilmiştir. Bu çalışmalarda bir mol hidrazin hidratın iki mol iki değerlikli metal iyonunu indirgemek için kullanıldığı görülmüştür. Ayrıca hidrazin hidratın tepkimesinde ortamı safsızlaştıran bir yan ürün oluşmamaktadır.

2. Oleilamin/Oleik Asit Sistemi:

Bilimsel kaynaklarda oleilamin ve oleik asidin metal iyonlarını indirgeme mekanizması ayrıntılı olarak yer almasa da bu sistem kullanılarak küçük ve denetlenebilir boyutlarda metal taneciklerinin üretilebildiği bilinmektedir. Bunun sebebi olarak da oleilaminin bol miktarda ve küçük boyutlarda iyon çekirdeklerini sarmalamaları ve oleik asit ve oleilamin ikilisinin başarılı bir şekilde yığın oluşumunu

2. Eş Eksenli Elektroeğirme Yöntemi:

Nanokablo yapısı elde etmek için yaygın olarak kullanılan yöntem eş eksenli elektroeğirme yöntemidir. Bu yöntemde tek jetli elektroeğirme yönteminden farklı olarak eş eksenli iç içe geçmiş uç kullanılmaktadır. Bu uç iki çözeltinin birlikte akmasına olanak verip kablo yapının oluşmasını sağlamaktadır. Sistem düzeneği Şekil 6'da sunulmuştur.



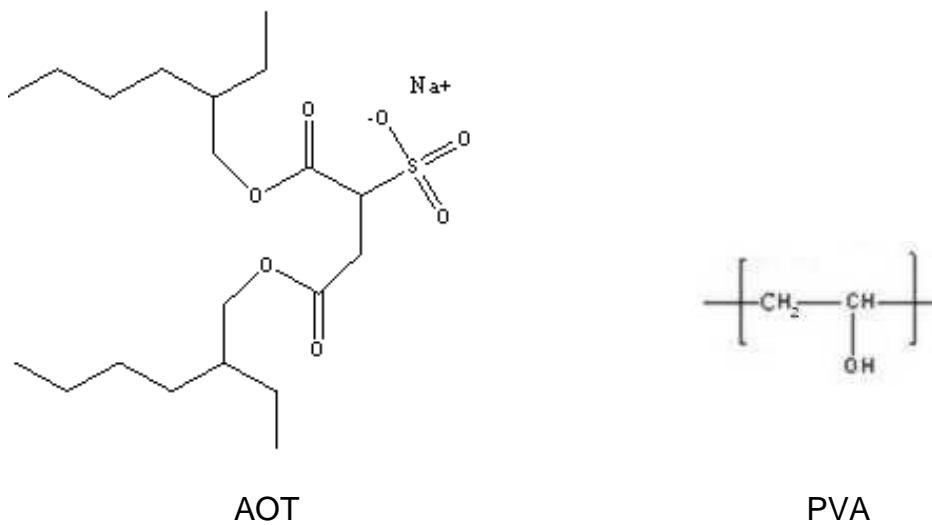
Şekil 6. Eş eksenli elektroeğirme deney düzeneği [5].

İki ayrı çözelti iki ayrı şırınga pompası ile çözeltilerin farklı hızlarda kapiller uca beslenmesi sağlanmaktadır. Yüksek gerilim sonucunda oluşan kapiler uçtaki yük birikmesi genel olarak kılıf polimer üzerinde toplanmakta ve elektroeğirilmeye bu polimer kılıftan başlamaktadır. Uç ve toplaç arasındaki karşıt yüklenme sonucu uç ve toplaç arasında gerilim oluşur. Gerilim arttıkça polimer toplaca doğru uzamaya başlar ve gerilim çözeltinin yüzey gerilimi aştığı noktada jet oluşur ve fiber yapısındaki polimerler toplaçta toplanmaya başlar. Nanokablo yapısı ise polimer kılıfın kayması sonucu iki çözeltinin birlikte hareketiyle merkez çözeltinin taşınmaya başlamasıyla oluşur.

GEREÇ VE YÖNTEM

Nano kablo üretimi için başlangıçta bakır kullanımı seçilmiş, daha sonra gümüş ile devam edilmiştir. Oluşum kinetiğine etki eden değişkenlerin açıklanması ve kullanılacak diğer metal-polimer sistemlerinde takip edilmesi gereken etkenlerin belirginleştirilmesi için metal-polimer sistemi olarak bakır-PVA ve gümüş-PVA sistemleri seçilmiştir.

Bakır iyonu sağlayıcısı olarak bakır(II) klorür, gümüş iyonu sağlayıcısı olarak gümüş nitrat kullanılmıştır. Metal iyonları artı yüklü olduğundan misel yapıyı oluşturmak için anyonik yüzey aktif madde kullanılmıştır. Bunun için dioktil sodyum sülfö süksinat (AOT) seçilmiştir. AOT çift kuruklu bir yüzey aktif madde olduğundan kurtçuk misel yapıyı oluşturmaya elverişlidir. Kullanılan kimyasallar deiyonize su (direnci: 18,2 MΩ) içinde çözülmüştür. Su içinde bulunan mineraller misel yapıyı etkileyebileceği için deiyonize su kullanılması önem arz etmektedir. AOT ve PVA'nın yapıları Şekil 6 da gösterilmiştir.



Şekil 7. AOT ve PVA'nın yapısı.

Artı yüklü bakır iyonları ile AOT nin eksi yükü etkileşimde bulunarak misel yapıyı oluşturur. Miseller PVA ile de zayıf şekilde etileşir. PVA nın sağladığı aşırı kıvamlı ortamda misellerin birbirleri ile birleşerek yığılması ve çökmesi önlenir.

Proje deneylerinin yürütülmesi amacıyla proje sözleşmesinde gösterilen deney donatısının alımı tamamlanmıştır. Ayrıntılı bilgi mali gelişim raporunda sunulmuştur.

Çözelti hazırlanabilmesi için gereken hassas terazi, manyetik karıştırıcı, ultrasonik karıştırıcı ve vakumlu tanecik süzme sistemi alınmıştır.

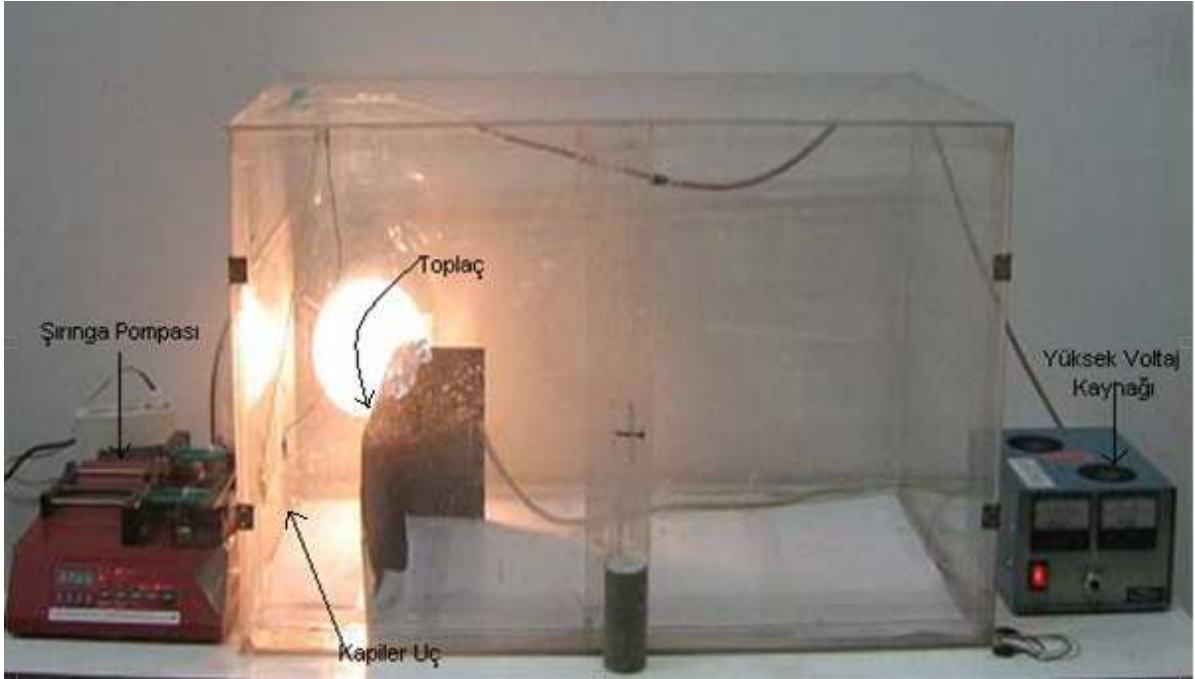
Çözeltide oluşan misel yapıların boyutlarının ölçülebilmesi için geniş açıyla ölçüm yapabilen Nano ZS tanecik boyut ve zeta potansiyeli ölçüm cihazı alınmıştır. 90° lik açıyla ölçüm yapan cihazlar lazer hücrenin ortasına kadar ilerlemekte ve 90° lik açıyla kırılan ışının akısı ölçülerek tanecik boyut analizi yapmaktadır. Yüksek derişimlerde çözelti içinde tanecikler arttığından kırılan ışın algılayıcı tarafından toplanmadan önce çözelti içindeki parçalara çarparak akı yitimine yol açmaktadır. Bu etki çoklu kırılma etkisi olarak bilinmektedir. Bu durumlarda parça boyutu olduğundan küçük okunmakta ve hatalı ölçüm ortaya çıkmaktadır. Geniş açı ile ölçüm yapan cihazlarda ise mercekle sabit olmadığından hücrenin içinde farklı noktalardan ölçüm alınabilmekte ve ışın hücre çeperine yakın mesafeden algılayıcıya yansıtılmaktadır. Böylelikle çoklu saçılma etkisi en aza indirilmektedir ve berrak olmayan, yüksek viskoziteli polimer çözeltilerinin ölçümleri daha rahat yapılabilmektedir. Bu nedenle 173° lik geniş açı ile ölçüm yapabilen cihaz satın alınmıştır.

Cihazın kurulumu ve eğitimi Ocak 2008 sonunda tamamlanmıştır. Bu cihaz ile deney değişkenlerinin çözelti içinde oluşan misel yapılarının boyutlarına etkisi incelenmiştir. İncelemelerin yapıldığı deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 8 de görülmektedir.



Şekil 8. Tanecik boyut analizi deney düzeneği.

İçinde kurtçuk miseller bulunan çözeltinin elektro eğirme ile nano lif haline getirilebilmesi için çok kanallı şırınga pompası satın alınmıştır. Elektroeğirme deneylerinin yapıldığı deney düzeneği, şırınga pompasının alımıyla tamamlanmıştır. Düzenek Şekil 9’da gösterilmiştir.



Şekil 9. Elektroeğirme deney düzeneğinin fotoğrafı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

A. BAKIR – PVA SİSTEMİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

A1. Ön Deneyler

A1.1 Çözelti Hazırlanması

Yapılan ön deneylerde öncelikle çözültideki misel yapının oluşumuna kimyasalların eklenme sırasının etkisini incelemek üzere farklı reçetelerde çözültüler hazırlanmıştır. Yapılan deneylerle çözültinin çökme olmadan hazırlanması için uyulması gereken yordam belirlenmiştir. Reçetelerde kullanılan başlangıç değerleri daha önce yapılan bir çalışmada [14] nanokablo oluşumu için gerektiği önerilen değerlerdir. Daha sonra değişen madde miktarının etkisini incelemek amacı ile değiştirilen değerler ayrıntılı olarak sunulmuştur.

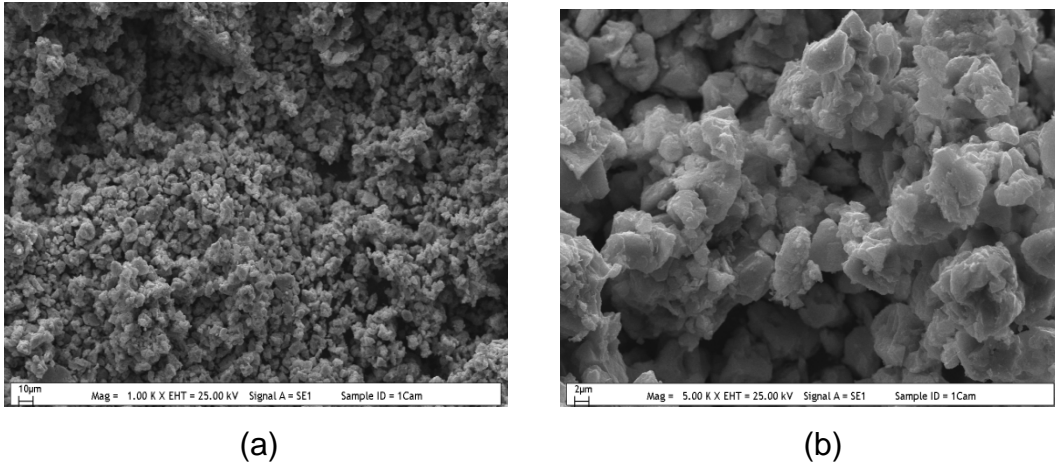
Reçete 1 (R1): 20 ml deiyonize su içinde 0.1831 g. CuCl_2 ve 0.02 g. AOT oda sıcaklığında 4 saat karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra çözültiye oda sıcaklığında 2.4 g. PVA katı olarak eklenmiştir. 1 gün karıştıktan sonra çözülti düzgün hale gelmiştir.

Reçete 2 (R2): 5 ml deiyonize su içinde 0.1831 g. CuCl_2 ve 0.02 g. AOT oda sıcaklığında 4 saat karıştırılarak çözülmüştür. 15 ml deiyonize su içinde 2.4 g. PVA oda sıcaklığında 6 saat karıştırılarak çözülmüştür. Bu deneyde 'PVA' ve ' CuCl_2 +AOT' ayrı ayrı çözültülerde düzgün hale getirilmiştir. Daha sonra iki çözülti oda sıcaklığında karıştırılmış 2 saat sonunda düzgün bir çözülti elde edilmiştir.

Reçete 3 (R3): 20 ml deiyonize su içinde 0.1831 g. CuCl_2 , 2.4 g. PVA ve 0.02 g. AOT oda sıcaklığında 1 gün karıştırılarak çözülmüştür. Bir gün sonunda düzgün bir çözelti elde edilmiştir. Bu deney R1 gibidir, fakat kimyasallar aynı anda eklenmiştir.

Reçete 4 (R4): 20 ml deiyonize su içinde 0.1831 g. CuCl_2 , 2.4 g. PVA ve 0.02 g. AOT 90°C 'ye ısıtılarak 4 saat karıştırılarak çözülmüştür. 4 saat sonunda düzgün bir çözelti elde edilmiştir. Bu deney R3 gibidir, fakat çözme işlemi 90°C de yapılmıştır.

R1 ve R2 ile hazırlanan çözeltilerde 4 saat sonra çökme gözlenmiştir. Çöken yapının analiz edilmesi için çöken madde saat camında 60°C 'de 24 saat kurutulmuş, kurutulan örnek SEM de analiz edilmiştir. Örneğin SEM fotoğrafları Şekil A1' de gösterilmiştir.



Şekil A1. Çöken örneğin SEM fotoğrafları, (a): ($\times 1000$), (b): ($\times 5000$).

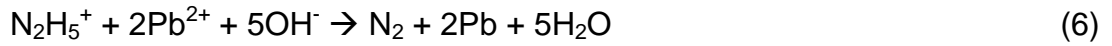
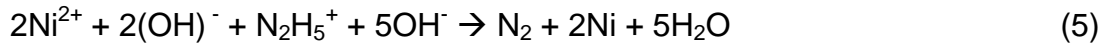
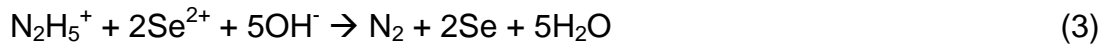
R3 ve R4 ile hazırlanan çözeltilerde 1 hafta süreyle çökme gözlenmemiştir. Çözelti daha kısa sürede hazırlandığı için bundan sonra kullanılacak çözeltiler R4 kullanılarak hazırlanmıştır.

A1.2. Bakır İyonlarının İndirgenmesi

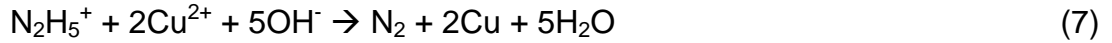
Çözelti hazırlama reçetesi belirginleştirildikten sonra, çözeltinin içinde bulunan bakır iyonlarının indirgenmesi için hidrazin hidrat eklenmesine geçilmiştir. Çözeltinin elektrodeğirilmesi önce kurtçuk misel yapıların merkezinde bulunan bakır

iyonlarının indirgenmesi gerekmektedir. Hidrazin hidrat farklı çalışmalarda sıvı çözeltilerdeki metal iyonlarını indirgemek için kullanılmıştır. Hidrazin hidratın sudaki çözünme tepkimeleri genel bilgiler bölümünde sunulmuştur.

Bilimsel kaynaklarda yer alan çalışmalarda, sıvı çözeltilerde bulunan farklı metallerin hidrazin hidrat ile indirgenmesine yer verilmiştir. Bu çalışmalarda bir mol hidrazin hidratın iki mol iki değerlikli metal iyonunu indirgemek için kullanıldığı görülmüştür. Çalışmalarda indirgeme tepkimeleri için önerilen denklemler şunlardır.



Bilimsel kaynaklarda yapılan araştırmalardan sonra çözelti içerisinde bulunan bakır iyonlarının hidrazin hidrat ile indirgenmesi için olması beklenen tepkime Denk.7'de sunulmuştur.



Çözelti içindeki indirgeme tepkimesinde verim %100'den küçük olacağından, tepkimenin tamamlanması için fazladan hidrazin eklenmiştir. Eklenen hidrazin hidrat miktarının çözeltideki oluşan tepkimeye etkisini incelemek için farklı bakır klorür/hidrazin hidrat oranlarında deneyler yapılmıştır. Reçete 4 ile hazırlanan çözeltinin deney sonuçları Çizelge A1' de sunulmuştur.

Çözeltiye eklenen hidrazin miktarı ile çözeltinin rengi koyulaşmaktadır. Çizelge 1 de gösterilen 2 ve 3 numaralı çözeltilerin rengi 6 saat içinde koyu kahverengi–siyah renge dönüşmüştür. Su içinde dağılmış bakır'ın rengi, metalik kahverengi olarak belirtilmektedir [12]. 1 numaralı çözeltinin renginin hidrazin hidrat ile bakırın tepkimesinin tamamlanmamasından dolayı bej olarak kaldığı düşünülmektedir. 2, 3, 4 ve 5 numaralı çözeltilerin rengi, bakır oksitin kaynaklarda verilen rengi ile uyuşmaktadır [12].

Çizelge A1. Eklenen hidrazin hidrat miktarının çözeltiye etkisi.

Çözelti	$n_{\text{CuCl}_2} / n_{\text{hidrazin hidrat}}$	Çözeltinin Rengi
1	1:1	bej
2	1:2	kahverengi
3	1:2.5	koyu kahverengi
4	1:5	siyah
5	1:10	siyah

Çözelti içinde bulunan indirgenmiş bakırın oksitlenmesinin önlenmesi için iki farklı yol denenmiştir. İlk olarak, deiyonize su kaynatılarak içinde çözünen oksijenin ayrılması amaçlanmıştır. Kaynaklarda suda çözülmüş oksijen ve azotun yaklaşık 70 °C'de buharlaşarak sudan ayrıldığı belirtilmiştir [12]. Reçete 4 kullanılarak kaynatılmış deiyonize su ile yapılan deney sonuçları Çizelge A2'de verilmiştir.

Çizelge A2. Deiyonize su ile hazırlanan çözeltilerin tepkime sonrası renkleri.

Çözelti	$n_{\text{CuCl}_2} / n_{\text{hidrazin hidrat}}$	Çözeltinin Rengi
6	1:1	bej
7	1:2	bej – kahverengi
8	1:5	kahverengi - siyah
9	1:10	siyah

Kaynatılmış deiyonize su ile yapılan deneylerde, bakırın oksitlenmesinin kısmi olarak önüne geçilmiştir. 6 ve 7 numaralı örneklerde kaynaklarda belirtilen bakıroksit rengi görülmemiştir. Yüksek miktarda hidrazin hidrat içeren 8 ve 9 numaralı çözeltilerde çözeltinin rengi bakır oksitin kaynaklarda belirtilen rengi ile uyuşmaktadır. Hidrazin hidratın ekleme hızının çözeltideki indirgeme tepkimesine etkisini incelemek için ayrı bir deneyde 8 ve 9 numaralı çözeltilere hidrazin hidrat 0.25 ml' lik bölümler halinde

eklenmiştir. Elde edilen çözeltilerde oksitlenmenin daha yavaş olduğu görülmüştür. 8 ve 9 numaralı çözeltilerde renk 15 dakika içerisinde Çizelge A2' de belirtildiği gibi olurken, hidrazin hidrat 0.25 ml' lik parçalar halinde eklendiğinde renk kahverengi olmuştur.

Suyun içinde çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için bilimsel kaynaklarda yapılan çalışmalarda sodyum bisüfitin (NaHSO_3) suda çözünmüş oksijeni ayırmada kullanıldığı belirtilmiştir [30]. Sülfid iyonu suda çözünen oksijeni kendisine bağlayarak sülfat iyonuna dönüşmektedir. Kaynaklarda verilen tepkime Denk.8 de sunulmuştur.



Bakırın oksitlenmesinin önüne geçmek için suda çözünen bakır klorüre sodyum bisüfit eklenmiş ve suda çözünen oksijenin uzaklaştırılması için 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltilere PVA ve AOT eklenmiştir. Sodyum bisüfit'in etkisini incelemek için R4 ile yapılan deney sonuçları Çizelge A3 de verilmiştir.

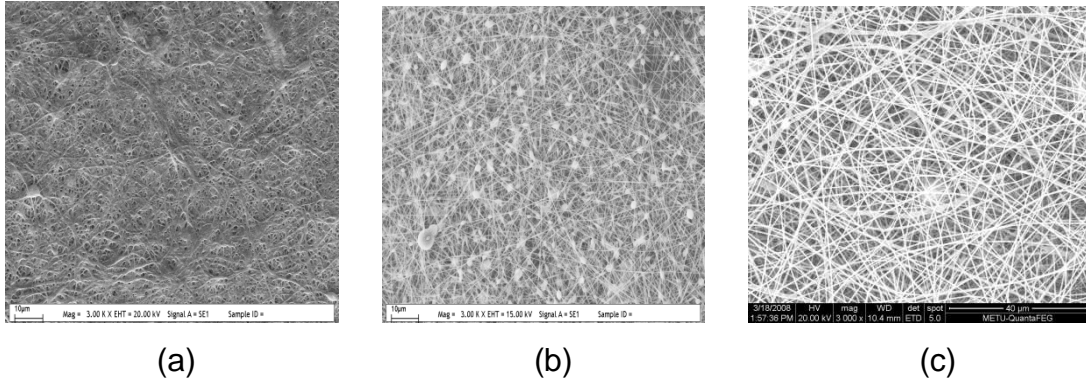
Çizelge A3. NaHSO_3 eklenerek hazırlanan çözeltilerin tepkime sonrası renkleri.

Çözelti	Eklenen NaHSO_3 (g)	$n_{\text{CuCl}_2} / n_{\text{hidrazin hidrat}}$	Çözeltinin Rengi
10	0.1	1:1	yeşil - bej
11	0.1	1:2.5	kahverengi kırmızı
12	0.1	1:5	kahverengi kırmızı
13	0.1	1:10	kırmızı - koyu kahverengi

Sodyum bisüfit eklenerek hazırlanan çözeltilerde renk koyulaşmasının sodyum bisüfidsiz çözeltilere göre daha az olduğu gözlenmiştir. CuCl_2 /Hidrazin hidrat oranının 1:1 olduğu çözeltilerde renk bakır klorürün kaynaklardaki rengi ile uyumaktadır. 11, 12 ve 13 numaralı örneklerin rengi ise bakırın kaynaklarda verilen rengi ile uyumaktadır. Bu oranların ayrıntılı incelenmesine ilişkin sonuçlara sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak yer verilmiştir.

A1.3 Elektroğirme Koşullarının Belirlenmesi

Yapılan ön deneylerde sabit şırınga–toplaç uzaklığı için uygun elektroğirme voltajı belirlenmiştir. PVA' nın elektroğirilmesi için bilimsel kaynaklarda en uygun değer olarak 15 cm verilmektedir [9, 13, 31-32]. Deneylerimizde de bu uzaklık alınmıştır. 0.8 ml/saat akış hızında uygulanan voltaj değeri 12000 voltun altında iken elektrik akımı sıvının yüzey gerilimini yenemediğinden lifler oluşmamaktadır. 12000V uygulandığında ise elde edilen lifler bezeler içermektedir ve düzgün bir lif yapısı oluşmamaktadır. Voltaj değeri 20000V olduğunda, elektrik alan çözeltinin yüzey geriliminin çok üzerinde kalmakta ve kıvılcım atlaması olmaktadır. 16000V ile yapılan deneylerde beze içermeyen düzgün lifler elde edilmiştir. Akış hızının nano liflerin oluşumu üzerindeki etkisi incelendiğinde, 0.8 ml/saat'in altındaki değerlerde elektrik alan çözeltinin yüzey geriliminin çok üzerinde kalmakta ve kıvılcım atlaması olmaktadır. Akış hızı, 1.2 ml/saat'e çıkarıldığında çözücünün tam olarak kuruyamadığı ve elde edilen liflerde yapıların bozuk olduğu gözlemlenmiştir. Değişen voltaj ve akış hızının morfoloji üzerindeki etkisi Şekil A2' de gösterilmiştir.

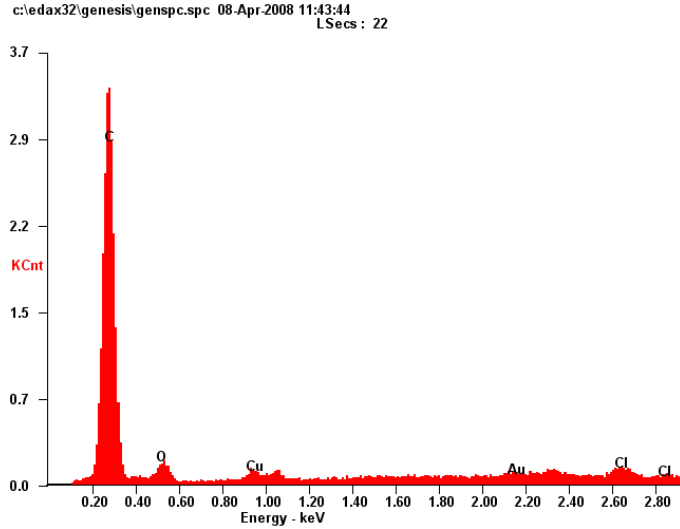


Şekil A2. Elektroğirme koşullarının morfolojiye etkisi ($\times 3000$);

(a) V:16000V, r:1.2ml/saat; (b) V:12000V, r:0.8ml/saat; (c) V:16000V, r:0.8 ml/saat.

SEM ile alınan sonuçlarda oluşan liflerin boyutlarının 100–300 nm arasında olduğu gözlemlenmiştir. Elektroğirme işlemi sonrasında çözelti hazırlanması sırasında bakır iyonu sağlayıcısı olarak kullanılan CuCl_2 'den gelen Cl^- iyonları ve fazlalık hidrazin hidratdan gelen NH_2 'lerin bir kısmı elektroğirme işlemi sırasında kalan kısmı da

örnekler vakum altında SEM çekimi için hazırlanırken uçmuştur. Yapılan EDX analizlerinde azota rastlanmamış, klor ise çok düşük çıkmıştır. Sonuçlar Şekil A3' de sunulmuştur.



Element	Wt %	At %
C	67.30	85.00
O	09.48	08.99
Cu	14.40	04.38
Au	06.09	00.47

Şekil A3. Üretilen liflerin elementel analizi.

A.2 Yüzey Aktif Madde Ve Polimer Miktarının Kurtçuk Misel Boyutuna Etkisi

Çözeltide kurtçuk misel yapının oluşturulması için ilk dönem raporunda belirtildiği üzere PVA(polivinil alkol) polimer olarak, CuCl_2 bakır iyonu sağlayıcısı olarak ve AOT yüzey aktif madde olarak kullanılmıştır. Çözeltide bulunan AOT miktarının kurtçuk yapı üzerine olan etkisinin incelenmesi için sabit polimer ve metal iyonu bulunduran çözeltilere değişen miktarlarda AOT eklenmiş ve hazırlanan çözeltilerin ortalama tanecik boyutu ölçülmüştür. Çözelti hazırlanması için yapılan deneylerde AOT ve Cu misel yapısının askıda kalması için ortamda PVA bulunması gerektiği kesinleşmiştir. PVA içermeyen çözeltilerde düzgün bir yapı sağlanamamış, çökme gözlenmiştir. Sabit miktarda Cu iyonları içeren çözeltide çözünebilen AOT miktarı çözeltideki PVA miktarına bağlıdır. Çözeltideki değişen PVA ve AOT derişiminin etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi için %4, %6, %8, %10 ve %12 PVA içeren çözeltilere farklı miktarlarda AOT eklenmiştir. Diğer kimyasalların oranı sabit tutulmuştur. Bütün çözeltiler 20ml olarak hazırlanmıştır ve çözeltilere 0.001, 0.005, 0.010, 0.020 ve 0.030 gram AOT eklenerek değişen AOT miktarının tanecik boyutu üzerindeki etkisi

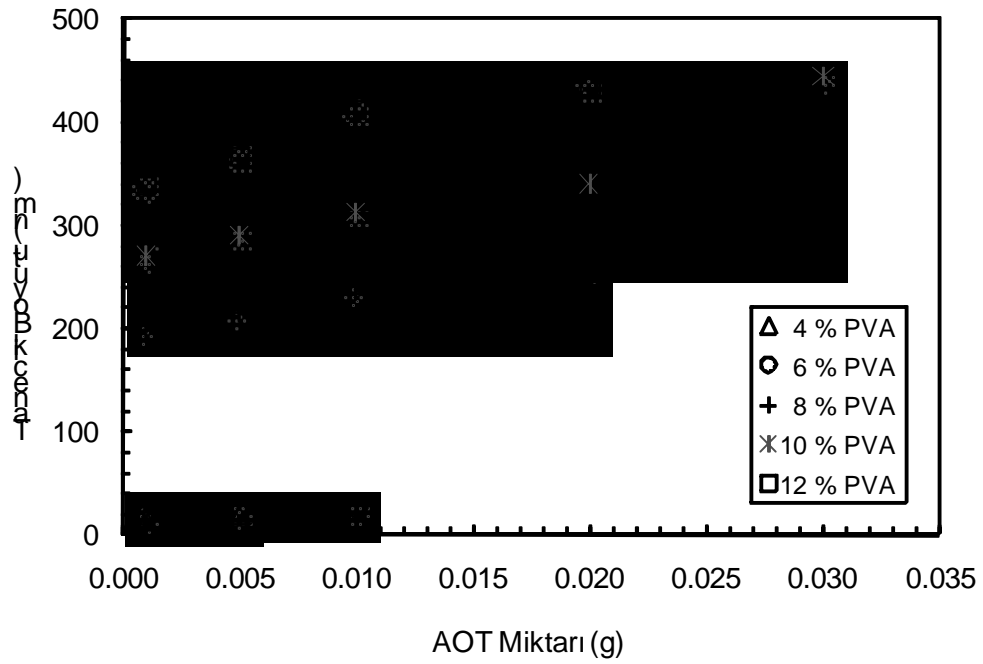
incelenmiştir. Farklı PVA derişimindeki çözeltilerde çözünebilen AOT miktarları Çizelge A4' de sunulmuştur.

Çizelge A4. PVA derişiminin AOT' nin çözünlüğüne etkisi.

H ₂ O (ml)	CuCl ₂ (g)	PVA (% w/v)	AOT (g)	Karıştırma Süresi (saat)
20	0.184	-	-	24
20	0.184	4	0.005	6
20	0.184	6	0.010	6
20	0.184	8	0.020	6
20	0.184	10	0.030	6
20	0.184	12	0.020	6

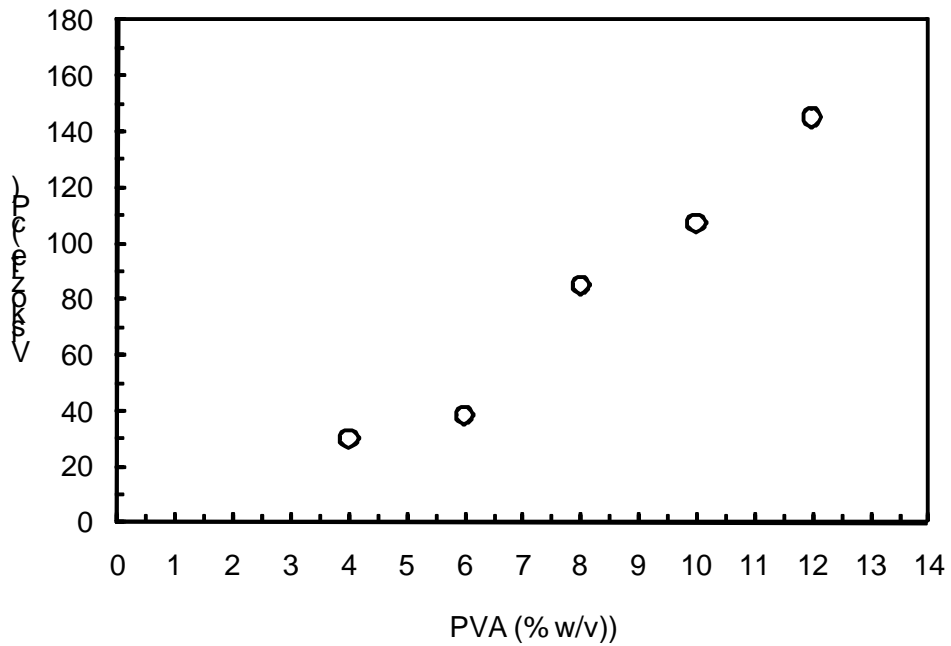
Çizelge A4' de sunulan sonuçlarda çözeltide çözünebilecek AOT miktarının, PVA derişimine bağı olduğu gözlenmiştir. Artan PVA derişimi ile çözünebilen en yüksek AOT miktarı da artmaktadır. %12 PVA içeren çözeltide, 0.020g/20ml den fazla AOT çözünebilse de, çözeltilinin viskozitesi çok fazla arttığından ve bulanıklık çok fazla olduğundan taneciklerin boyut analizi yapılamamıştır.

AOT derişiminin kurtçuk misel yapıya etkisinin anlaşılabilmesi için de tanecik boyutu analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil A4'de sunulmuştur. Şekil A4'de görüldüğü gibi AOT derişimi arttıkça tanecik boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. %4 ve %6 PVA içeren çözeltilerde çözünen AOT miktarı bilimsel kaynaklarda belirtilen (0.00064M) kritik misel derişiminin altındadır. Kritik misel derişiminin altında misel yapının oluşmasının nedeni artı yüklü bakır iyonları ile eksi yüklü yüzey aktif madde arasındaki etkileşimdir. Yüklerin oluşturduğu çekim nedeni ile kritik misel derişiminin altında bile misel yapılar oluşmaktadır. Fakat, farklı misel yapılarında bulunan yüzey aktif maddelerin birbirleri ile etkileşimi çok zayıf olduğundan kritik misel derişiminin altında kurtçuk misel yapı elde edilememiştir.



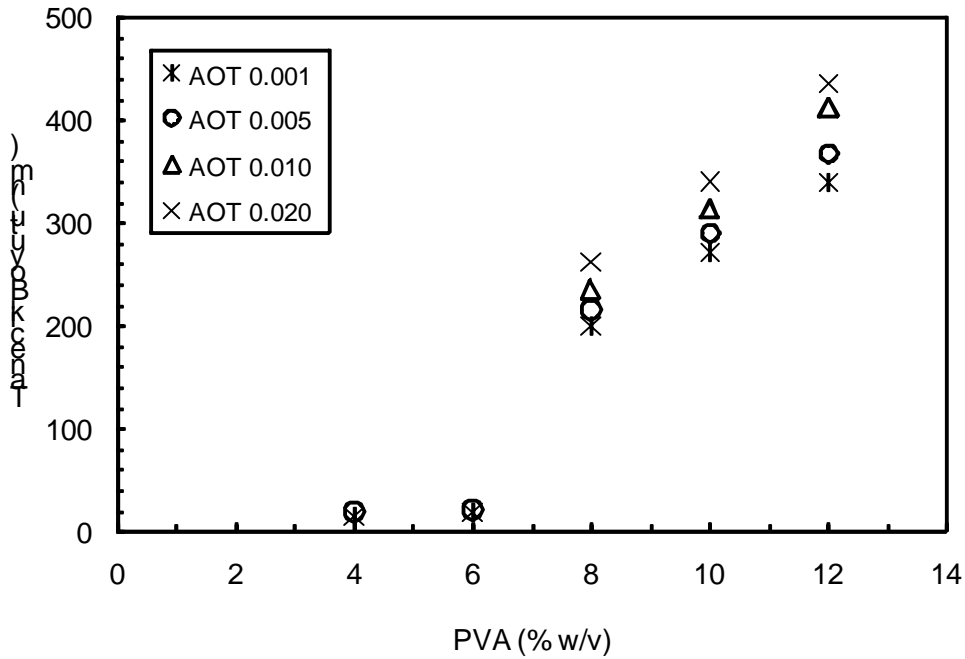
Şekil A4. AOT derişiminin kurtçuk misel yapıya etkisi.

Çözeltide PVA derişimi arttıkça çözeltinin viskozitesi de artmaktadır. Değişen PVA miktarının çözeltilerin viskozitesi üzerine etkisi 0.005 g. AOT içeren çözeltide PVA oranları değiştirilerek incelenmiş, alınan sonuçlar Şekil A5' de gösterilmiştir.



Şekil A5. PVA derişiminin viskoziteye etkisi.

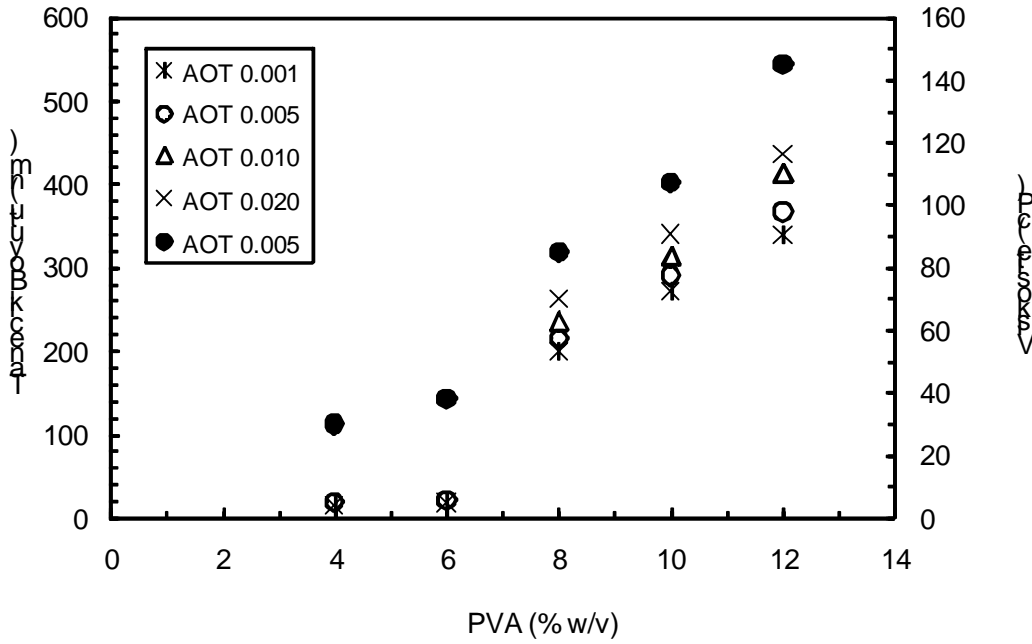
Çözeltilerin viskozitesindeki artış nedeniyle kurtçuk yapıların hareketleri kısıtlanmakta ve parçalanmaları önlenmektedir. Bu sonucunda da yüksek PVA derişimlerinde daha büyük tanecik boyutlarına erişebilmek mümkündür. PVA'nın ortalama tanecik boyutu üzerine olan etkisini gösterebilmek için hazırlanan çözeltilerde AOT, CuCl_2 ve NaHSO_3 miktarları sabit tutulmuştur. Alınan sonuçlar Şekil A6' da sunulmuştur. Artan PVA derişimi ile tanecik boyutunun da arttığı gözlenmiştir. Yüksek PVA derişimindeki çözeltilerde AOT derişimi düşük olsa bile çözeltilerin ortalama parçaçık boyutunun düşük PVA derişimindeki çözeltilere göre çok daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil A6. PVA derişiminin kurtçuk misel yapıya etkisi.

PVA'nın artan derişiminin misel yapı üzerindeki etkisi Şekil A6'da belirgin olarak gözlemlenmektedir. Şekil 5'te görülen viskozite artışı ile kurtçuk misel yapıların boyutlarının artışı arasındaki benzerlik misel yapıları çevreleyen PVA kılıfının önemini ortaya koymaktadır.

Artan PVA derişiminin tanecik boyutu ve viskozite üzerine etkisi Şekil A7' de beraber olarak incelenmiştir. Viskozite ölçümü için $\text{AOT}=0.005$ alınmıştır.



Şekil A7. PVA derişiminin kurtçuk misel yapıya ve viskoziteye etkisi (●: Viskosite değerler için).

Viskozite ve ortalama tanecik boyutunun artış davranışlarının benzerliği PVA kılıf içerisinde bulunan misellerde düşük AOT derişimlerinde dahi kurtçuk misel yapının oluşabildiğini ortaya koymaktadır. Çözeltideki yüzey aktif madde ve polimer oranları değiştirildiğinde ortalama tanecik boyutu 14.58 nm ile 435.3 nm arasında değişmektedir. Hazırlanan çözeltiler arasından en yüksek tanecik boyutuna ulaşılabilen çözelti elektroğirme deneylerinde kullanılmak üzere seçilmiştir. Çözeltinin elektroğirilebilmesi için gerekli koşullar da göz önüne alındığında, en uygun PVA ve AOT derişimleri sırasıyla %12 ve 0.020g/20ml olarak seçilmiştir. Ayrıca, elektroğirme deneylerinden önce çözelti içerisinde bulunan metal iyonları hidrazin hidrat ile indirgenecektir. İndirgeme sırasında hidrazin hidrat çözeltiye seyreltilerek eklenmektedir. Seyreltme işleminden sonra çözeltideki polimer miktarı %8'e düşmektedir. Seyreltme sonrasında çözeltinin elektroğirilebilmesi için çözeltinin yüzey geriliminin düşük olmaması gerekmektedir. Bu sebeple en fazla polimer miktarı içeren çözelti seçilmiştir. Çözeltide bulunan kurtçuk misel yapıların bazıları elektroğirme işlemi sırasında parçalanmakta bazıları da kırılmaktadır. Üretilen nanoliflerin içerisinde tutunan metal nano tanecik miktarını arttırmak için

içerisinde kurtçuk misel yapıları en büyük boyutta barındıran çözelti elektroeğirme deneyleri için seçilmiştir.

A.3 Bakır İyonlarının Hidrazin Hidratla İndirgenmesi

Çözelti içindeki indirgeme tepkimesinde verim 100%'den düşük olacağından tepkimenin tamamlanması için gerektiğinden fazla hidrazin eklenmiştir. Eklenen hidrazin hidrat miktarının çözültideki oluşan tepkimeye etkisini incelemek için farklı bakır klorür/hidrazin hidrat oranlarında deneyler ilk altı aylık dönemde başlatılmış, indirgeme sonrasında metal iyonlarının oksitlenmesinin önüne geçilmiştir. Hidrazin hidrat miktarı ve ekleme hızının çözültideki misel yapı üzerine etkisi incelenmiştir. Önce hidrazin hidrat çözültiye ani olarak eklenmiş ve farklı hidrazin hidrat oranlarının elektroeğirme ile üretilen liflerin morfolojileri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

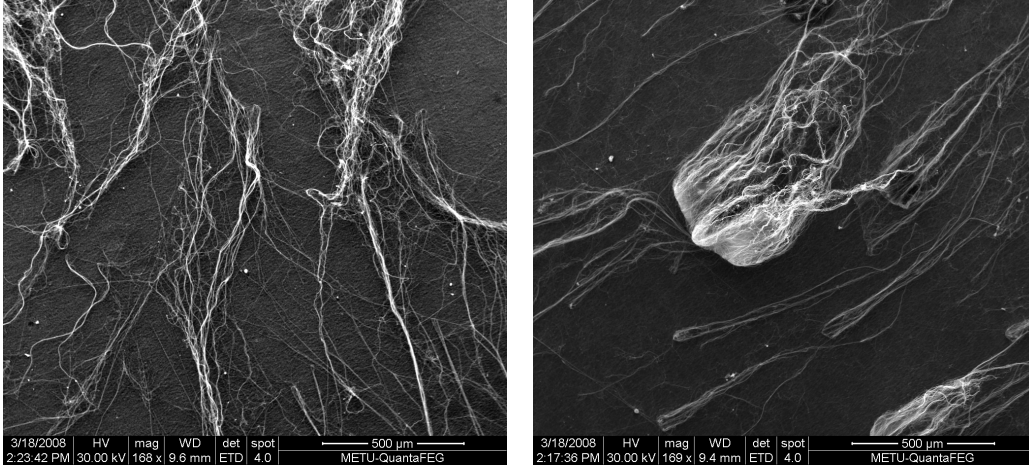
Hidrazin hidrat çözültiye eklenirken seyreltilerek eklenmiştir. Seyreltme yapılmadığı takdirde eklenen hidrazin hidrat çözültide ilk karşılaştığı misel yapılardaki bakırlara yapışmakta, çözültinin viskozitesinin yüksekliğinden dolayı çözültide düzgün olarak yayılma sağlanamamaktadır. Bu konuda yapılan deneyler sonunda edinilen bilgi uyarınca en uygun seyreltme çözülti hacminin yarısı kadar su kullanılarak yapılmıştır.

Çözültideki bakır klorürün hidrazin hidrat'a oranı 1/1, 1/2.5, 1/5 ve 1/10 olmak üzere 4 farklı molar oranda alınmıştır.

Hidrazin hidrat oranı 1/1 olduğunda, çözültideki bakır iyonlarının indirgenmesi tamamlanamamıştır ve elektroeğirme işlemi sırasında ucuna voltaj uygulanan şırıngalarda kıvılcım atlama görülmüştür. Oran 1/2.5 iken, beze içermeyen düzgün nanolifler üretilmiştir. Hidrazin hidrat oranı 1/5 ve 1/10 olduğunda liflerin yapılarının bozulmaya başladığı gözlemlenmiştir. Liflerin morfolojik yapıları Şekil A8' de sunulmuştur.

Hidrazin hidrat çözültiye hızlı bir şekilde eklendiğinde çözülti içindeki bakır iyonları ile düzgün olarak etkileşime geçememektedir. Hidrazin miktarı çözülti içerisindeki bazı

noktalarda çok yüksek olarak kalmaktadır. Yüksek olarak kaldığı noktalarda yapısındaki NH_2 bağları sayesinde hem metaller arası köprü görevi görmekte hem de PVA'nın hidroksil grupları ile hidrojen bağı kurmakta ve bu sebeple yapıların birbirlerine yapışmasına sebep olmaktadır. Hidrazin oluşturabileceği hidrojen bağları Şekil A9 da gösterilmiştir. Bu yüzden çözeltiye hızlı hidrazin hidrat eklenmesinde yapı bozulmaktadır.

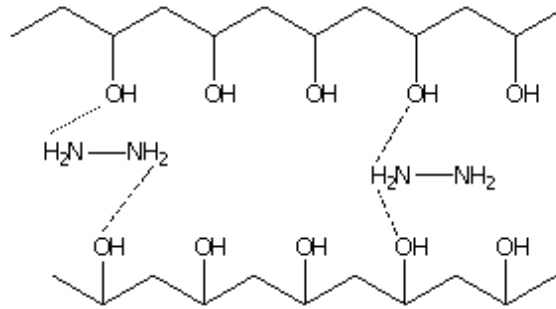


(a)

(b)

Şekil A8. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi ($\times 170$),

(a) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2}=5$, (b) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2}=10$.



Şekil A9. Hidrazin hidratın PVA'nın hidroksil grupları ile etkileşimi.

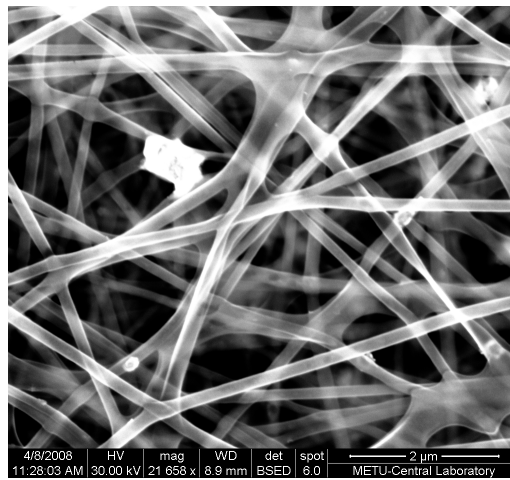
Hidrazin hidrat'ın bakır iyonlarına oranı 1/2.5 olduğunda düzgün morfolojide lifler elde edilmektedir, fakat liflerin içinde metal nano taneciklerine rastlanmamıştır.

Hidrazin hidrat' ın çözelti içerisinde düzgün olarak dağılabilmesi için hidrazini ekleme hızı 0.25ml/dk.'ya düşürülmüştür. Denenen hidrazin oranları Çizelge A5' de sunulmuştur.

Çizelge A5. Kullanılan hidrazin hidrat oranları.

Çözelti Reçetesi	$n_{\text{CuCl}_2} / n_{\text{hidrazin hidrat}}$		
H ₂ O : 20 ml			
CuCl ₂ : 0.184 g	1:1	1:2.5	1:5
NaHSO ₃ : 0.1 g	1:1.5	1:3	1:7.5
PVA : 2.4 g	1:2	1:3.5	1:10
AOT : 0.020 g			

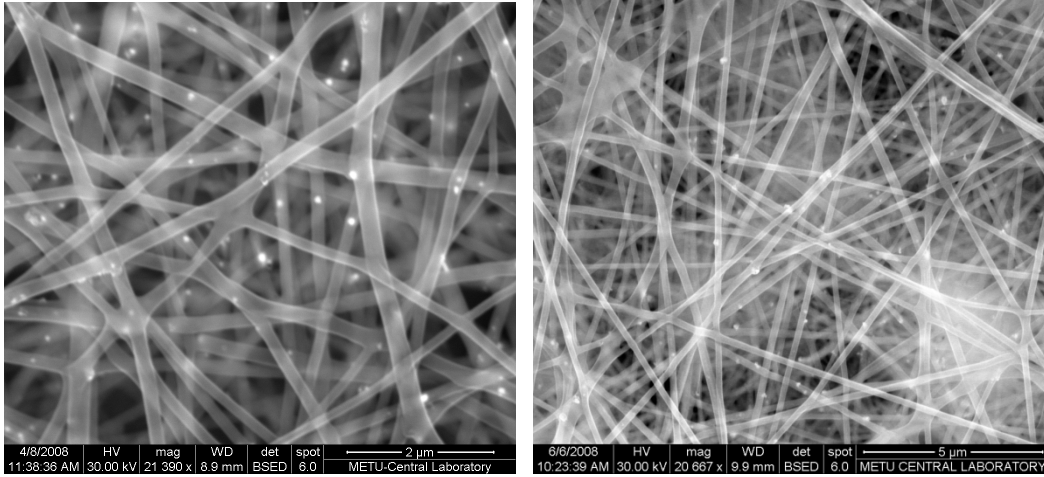
Hidrazin hidrat oranı 1/7.5 ve 1/10 olduğunda yapıda bozulmalar gözlenmiş, nano liflerin içerisinde metal nano tanecikleri gözlenmemiştir. Oran 1/5 olduğunda düzgün yapıda nano lifler elde edilmiş fakat metal nano tanecikleri polimerin içerisinde dağılmamıştır. Yüksek hidrazin hidrat miktarından dolayı birbirlerine yapışan metal nano tanecikler misel yapıyı terketmişlerdir. Bu durum Şekil A10'da görülmektedir; polimer liflerinde nano tanecikler görülmezken üst sol bölgede liflerin arasında büyük bir metal yığını gözlenmektedir.



Şekil A10. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi ($\times 21600$), $n_{\text{hidrazin}} / n_{\text{CuCl}_2} = 5$.

Diğer bölgelerin parlak bölümlerinde de küçük boyda bakır metalı görülmektedir. Bakır metalini polimerden iyi ayırt edebilmek için SEM görüntüleri geri yansıma (backscatter) tekniği kullanılarak alınmıştır. Bu yöntemde kimyasallar elektronları yansıma derecelerine göre sınıflandırılır. Molekül ağırlığı ve dolayısıyla dış yörüngelerindeki elektronları daha fazla olan elementler daha çok elektron yansıtacağından daha parlak görüntü verirler.

Metal nano taneciklerin birbirlerine yapışarak çökmesini önlemek için eklenen hidrazin hidratin bakır iyonuna oranı 3.5'a düşürülmüştür. Elde edilen yapılar Şekil A11'de sunulmuştur. Hidrazin oranı düşürüldüğünde metal nano taneciklerinin kurtçuk misel yapıyı terk etmediği ve daha düzgün bir biçimde polimer içerisinde dağılmaya başladığı görülmüştür (Şekil A11a). Hidrazin oranı 3'e düşürüldüğünde morfolojide çok farklılık görülmemiş, bakır nano taneciklerinin polimer içerisinde dağıldıkları görülmüştür (Şekil A11b). Fakat, düzgün bir yapı elde edilmemiştir.



(a)

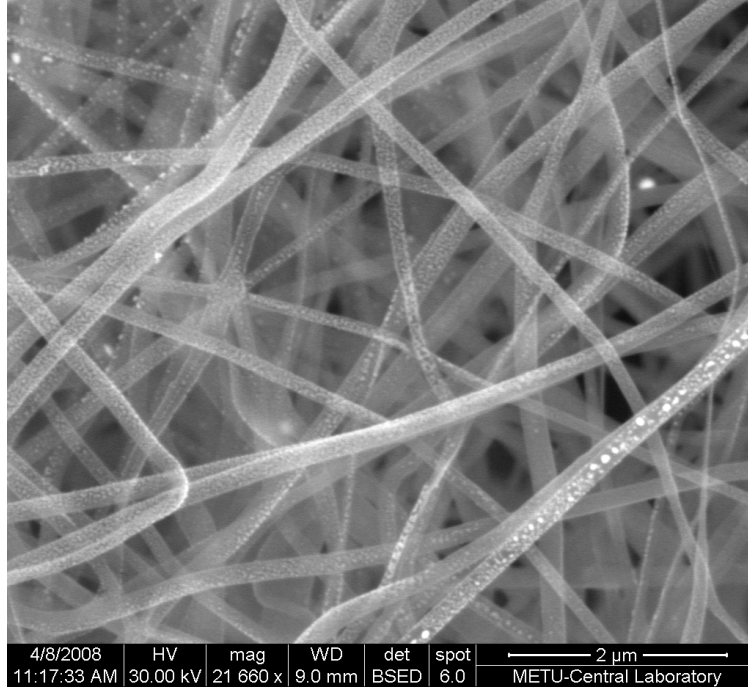
(b)

Şekil A11. Hidrazin hidratin liflerin yapısına etkisi ($\times 21000$),

(a) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 3.5$, (b) $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 3$.

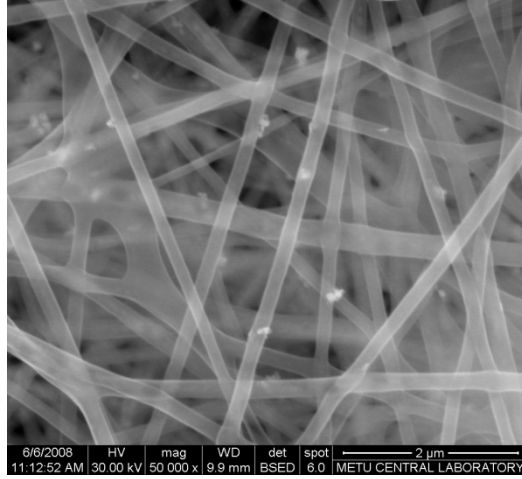
Kullanılan hidrazin oranı 2.5'a düşürüldüğünde çözelti içerisinde bulunan kurtçuk misel yapılar hidrazin hidrat ile düzgün olarak karşılaşılabilmektedir. Bu oranla yapılan indirgemelerde, bakır nano tanecikleri polimer kılıf içerisinde düzgün olarak dağıtılabilmektedir. Elde edilen yapı Şekil A12' de gösterilmiştir.

Şekil A12 de gösterilen yapının oluşmasını sağlayan değişkenler en uygun deneysel koşullar olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil A12. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi ($\times 21600$), $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 2.5$

Oran 2'ye düşürüldüğünde liflerin içerisine ancak 50 000 büyütme ile bakıldığında bakır nano tanecikleri görülebilmektedir. Nano liflerin SEM görüntüsü Şekil A13' de gösterilmiştir. Daha küçük büyütme oranlarında metal nano tanecikleri fark edilememektedir. Çözelti içerisinde yer alan indirgeme tepkimesinde hidrazin hidrat bütün bakır iyonları ile karşılaşmamış, indirgeme tepkimesi tamamlanamadığı için de gerekli metal nano tanecikler yeterince oluşmamıştır.

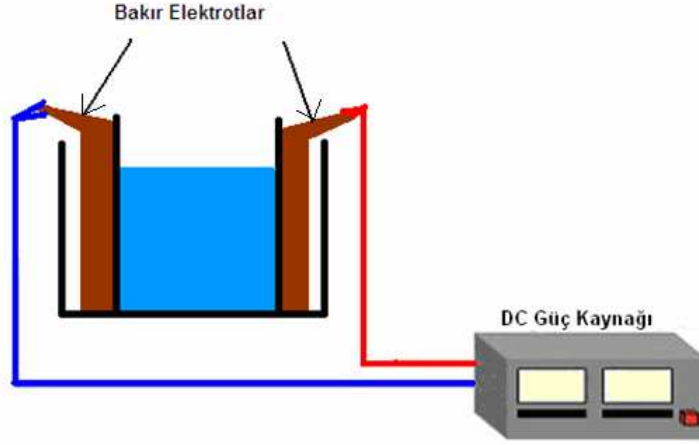


Şekil A13. Hidrazin hidratın liflerin yapısına etkisi ($\times 50000$), $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{CuCl}_2} = 2$

Çözeltideki hidrazin hidratın bakır iyonlarına oranı 1/1 ve 1/1.5 olduğunda indirgeme tepkimesi tamamlanamadığından çözeltilerde bakır nano tanecikleri görülmemektedir. Yapılan deneyler sonucu, bakır nano taneciklerinin polimer kılıf içerisindeki dağılımının çözeltilere eklenen hidrazin hidrat oranı ile denetlenebildiği görülmüştür. Çözelti içerisinde bulunan küçük misel yapıların merkezindeki metal iyonlarını indirgemek için kullanılacak hidrazin hidratın bakır iyonlarına oranı bundan sonraki deneyler için 2.5 olarak seçilmiştir.

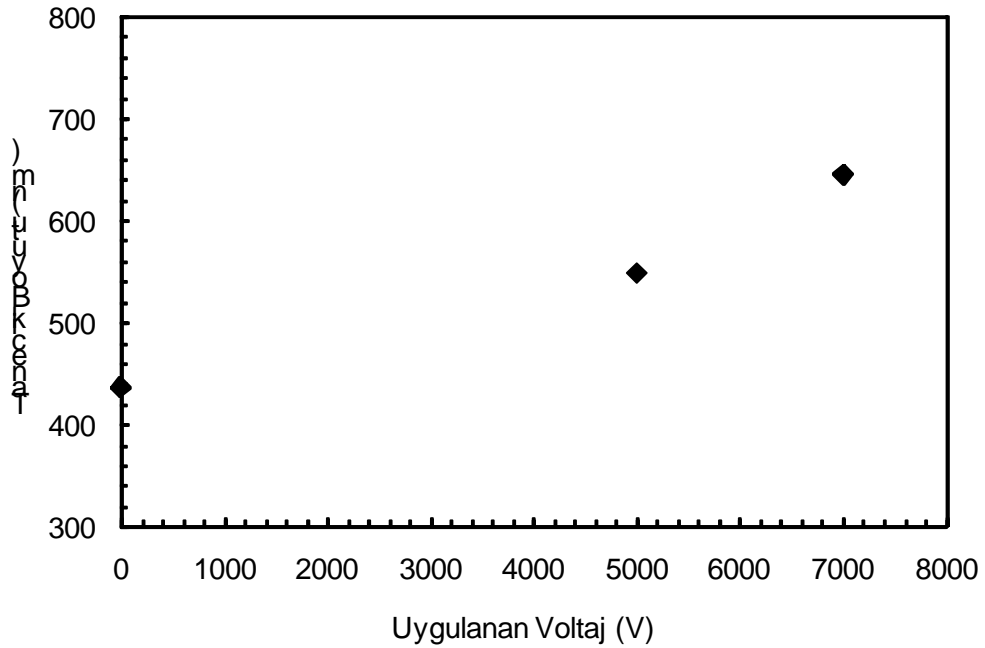
A4. Statik Elektrik Alanının ve Sıcaklığın Etkisi

Çözelti içerisinde bulunan misel yapıların merkezinde artı yüklü bakır iyonları bulunmaktadır. Çözelti üzerine uygulanacak statik elektrik alanının bakır iyonlarının yerleşmesinin üzerine olan etkisini incelemek için bir dizi deneyler yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil A14'de gösterilmiştir. Burada çözelti poli metil metakrilattan yapılmış kübik bir hücre içinde tutulmakta, iki yan duvardan da bakır elektrotlar aracılığıyla statik elektrik uygulanmaktadır. Malzemenin dielektrik sabiti kullanılarak hesaplama yapılmış ve kıvılcım atlama olmaması için uygulanabilecek en yüksek voltaj değerinin 17000 V olabileceği bulunmuştur. Bir süre statik elektrik alanında tutulan çözelti daha sonra hidrazin hidrat ile indirgenmiş ve elektroçürme ile çözeltilerden nano lifler elde edilmiştir.



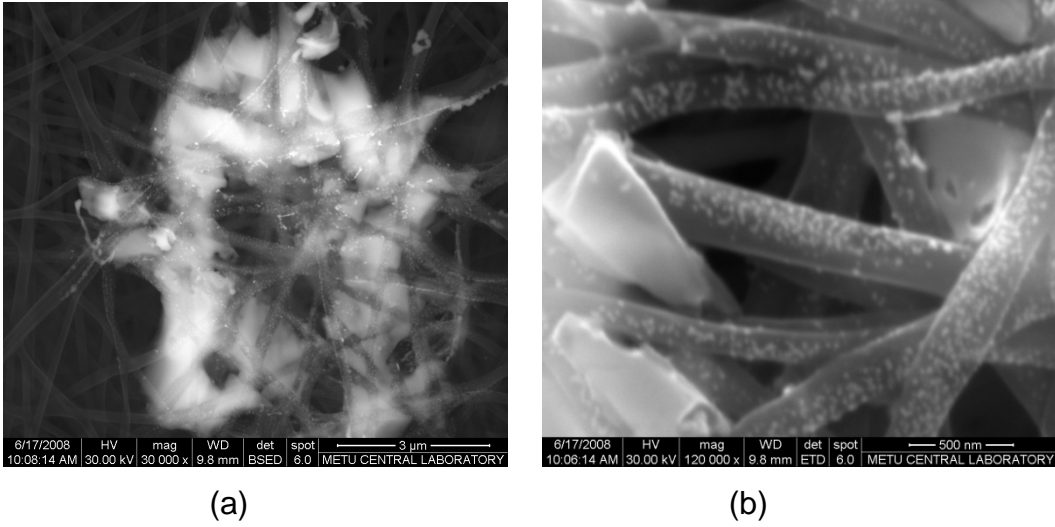
Şekil A14. Çözeltiye statik elektrik alanı uygulaması.

Çözeltiye uygulanan elektrik alanı şiddeti ve uygulama süresinin ortalama tanecik boyutu üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde 20ml 18.2 MΩ deiyonize su içerisinde 0.184g CuCl₂, 0.1g NaHSO₃, 2.4g PVA ve 0.020g AOT çözülmüştür. Uygulama ilk deneylerde 4 saat süreyle 25°C de yapılmıştır. Uygulanan voltaj ise 0, 5000 ve 7000 Volt olarak değiştirilmiştir. Tanecik boyutunun uygulanan voltaj ile değişimi Şekil A15 te sunulmuştur.



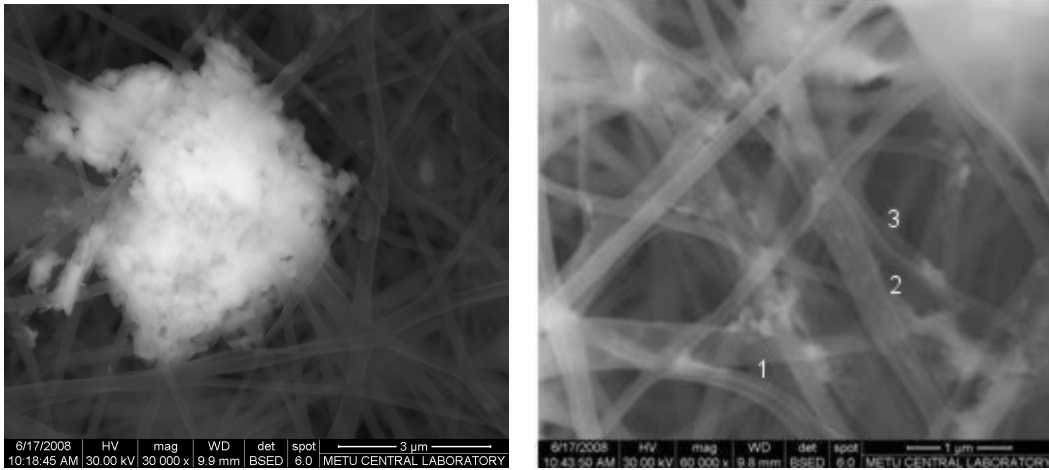
Şekil A15. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (t: 4 saat)

Uygulanan voltaj arttıkça elektrik alan şiddeti de orantılı olarak arttığı için bakır iyonlar etkilenmekte ve misellerin birbirleriyle olan etkileşimleri değişmektedir. Bu etkileşim sonunda misellerin birbirleriyle kaynaşmaları artmakta ve voltaj arttıkça Şekil A15'ten görüldüğü üzere tanecik boyutu artmaktadır. Kurtçuk misellerin boyutlarının artışının bakır nanotaniciklerin polimer içerisindeki dağılımına olan etkisini incelemek için yapılan elektroçirime deneyleri sonucunda elde edilen SEM görüntüleri Şekil A16 ve A17'de sunulmuştur. Şekil A16a ve A17a'da görüldüğü üzere elektrik alan uygulandığında bakır tanecikleri yığışarak belli bölgelerde toplanmaktadır. Bu toplanmanın sonucu olarak da polimer içerisinde bulunması beklenen bakır nano taneciklerinin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil A16. Statik elektrik alanında (5000 Volt) dört saat tutulmuş çözeltilerden elde edilen nano lifler, (a): ($\times 30000$), (b): ($\times 120000$).

Genel olarak liflerin yapısına bakıldığında Şekil A16b'de liflerin içerisinde dağılmış metal nano taneciklerin yanında polimer yapısına girememiş ve liflerin yüzeyinde toplanmış nano tanecikler de görülmektedir.



(a)

(b)

Şekil A17. Statik elektrik alanında (7000 Volt) dört saat tutulmuş çözeltilerden elde edilen nano lifler, (a): ($\times 30000$), (b): ($\times 60000$)

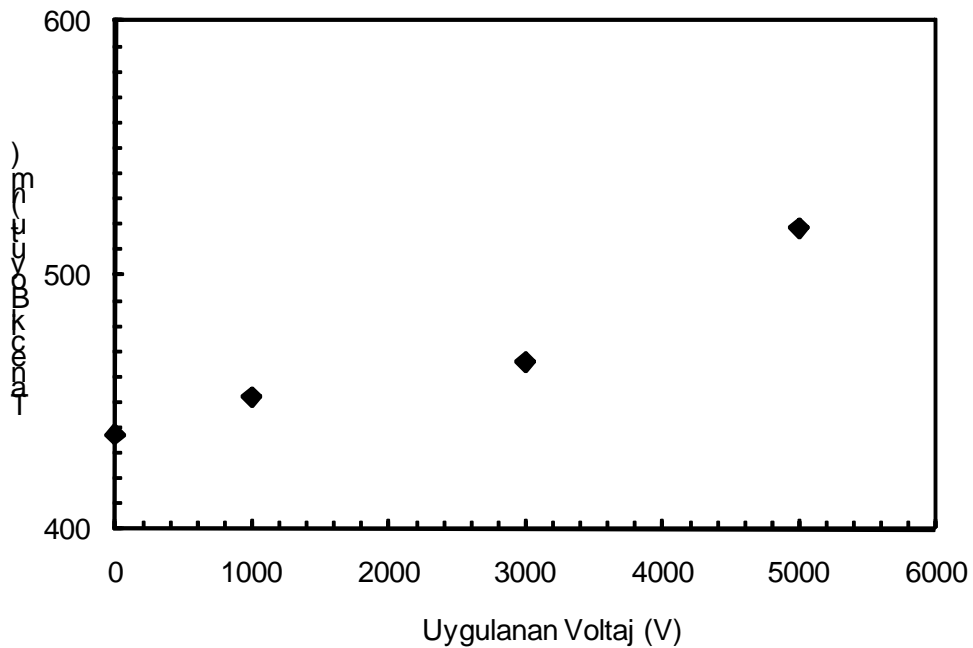
Şekil A17b'de ise yüzeyde Şekil A16b'dekine benzer tanecik oluşumları görülmemektedir, sanki hiç metal yokmuş gibi bir görünüm arz etmektedir. Fakat dikkatlice bakıldığında bazı liflerin ortasında Örneğin 1 ve 3 nolu liflerde çizgiler görülmektedir; 2 nolu lifde ise çizgiler kesiklidir. Bu çizgiler liflerin ortasında bakır atomlarının tel şeklinde dizildiğini göstermektedir. Bunun yanında pek çok lifin ortasında bir şey görülmemektedir. Büyük bir olasılıkla 7000 Volt gibi yüksek bir voltaj altında miseller birbirleri ile kuvvetli bir şekilde kaynaşmakta ve elektroerime sonunda topaklaşmalara yol açmaktadır. Topaklaşmayan çok küçük misellerden ortaya çıkan bakır atomları ise polimer lifinin içinde düzgün bir tel oluşturabilmektedir. Oluşan tel polimer kılıfının içinde bulunduğu için nanokablo oluşumu gerçekleşmiştir. 5000 volt altında ise kaynaşma sonunda yine Şekil A16a'dan görüldüğü gibi topaklanma ortaya çıkmaktadır. 7000 volttan daha düşük voltaj altında misel kaynaşmaları daha düşük seviyede olacağı için ortamda daha iri miseller kalabilmektedir. Bu misellerden oluşan bakır atomları da daha iri tanecikler oluşturacaklardır. Nitekim Şekil 16b'de liflerin yüzeyinde görünen bakır tanecikleri tel oluşturamamış iri taneciklerdir.

Topaklanmayı yok etmek için voltajın düşürülmesi gerekmektedir, fakat bu durumda da polimer lifinin ortasına yerleşecek yeterince küçük taneciklerin derişimi

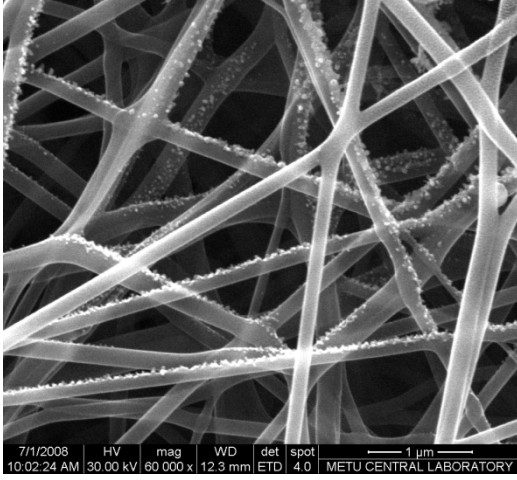
etkilenecektir. Yeni deneylerde voltaj 1000 ve 3000 Volt değerine düşürülmüş ve uygulama süresi de bir saata indirilmiştir. Böylece iri topraklar yerine daha uzun kurtçukların yapımı amaçlanmıştır. Sıcaklık yine 25°C'de olarak tutulmuştur. Bu değişimin tanecik boyutu üzerine olan etkisi Şekil A18'de sunulmuştur.

Şekil A18'de gösterilen ölçüm değerlerinde voltaj miktarı ve uygulama süresi düşürüldüğünden kurtçuk misellerin boyutundaki artışın Şekil A15'te verilen değerlere göre daha az olduğu görülmüştür. Bu değişimin liflerin morfolojisi üzerindeki etkisi Şekil A19' da gösterilmiştir.

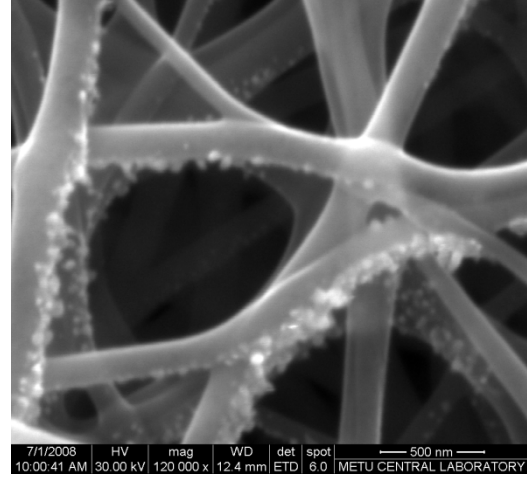
Şekil A19-a' daki SEM fotoğrafında, en önce duran lifler boş görülmektedir. Çünkü o liflere odak yapılmamıştır. SEM ile polimer örneklerinden 10–15 kV da görüntü alınmaktadır. Daha yüksek voltajlarda çarpan elektronların polimere zarar verme olasılığı yüksektir. Alınan ölçümler bakır nano tanecikleri ile polimer arasındaki kontrastı arttırmak için 30kV' da çekilmiştir. Bu voltajda yüksek büyültmelerde en üst tabakaya odak yapıldığında polimer erimektedir. Bu yüzden odak merkezi aşağıya kaydırılarak polimere zarar vermeden ölçüm alınmıştır ve üst tabakada bulunan liflerin yüzey morfolojisi görülememektedir.



Şekil A18. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi (t: 1 saat)



(a)

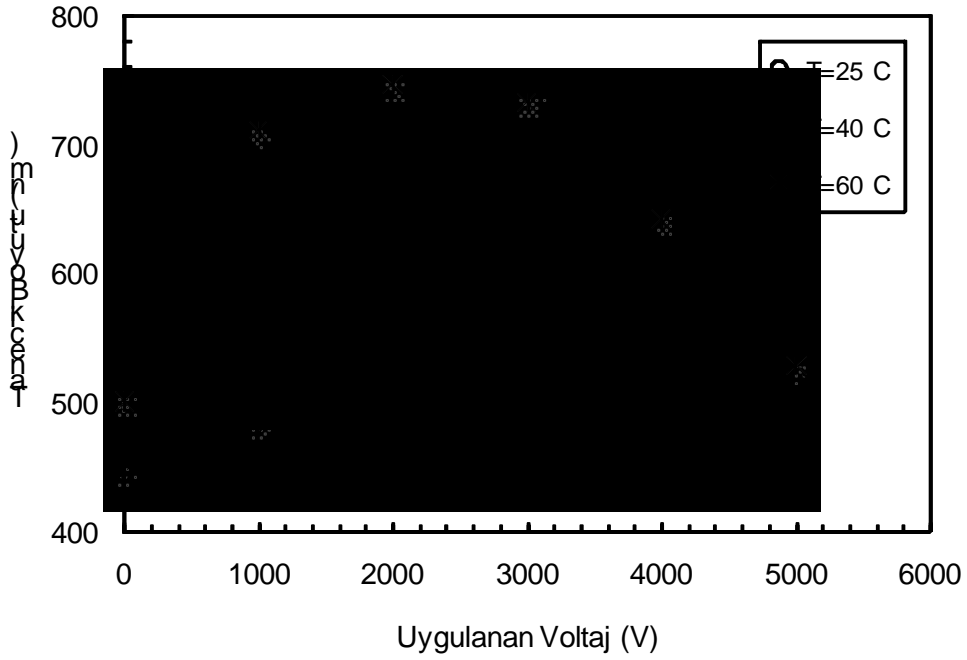


(b)

Şekil A19. Statik elektrik alanında (5000 Volt) bir saat tutulmuş çözeltilerden elde edilen nano lifler, (a): ($\times 60000$), (b): ($\times 120000$).

Çözeltiyi elektrik alanında tutma süresi dört saattan bir saata düşürüldüğünde iri topaklanmalar kaybolmuş, fakat Şekil A19'dan görüldüğü gibi nano tanecikler polimer liflerinin üzerinde dizilmeye başlamışlardır. Taneciklerin polimer lif içinde dizilebilmeleri için Şekil A17b'den anlaşıldığı üzere misel boyutlarının çok küçük olmaları gerekmektedir. Statik elektrik alanı orta büyüklükteki miselleri kaynaştırarak iri topaklanmalara yol açarken ortamda çok küçük miseller üzerine fazla etki yapmayarak onların sayılarının bağıl olarak artmasına yol açmaktadır. Hiç voltaj uygulanmadığı durumda ise taneciklerin ortalama çapları daha küçük olabilmektedir. Bu nedenle statik elektrik uygulamaktan beklenen yarar görülememiştir.

Misel boyutuna etki yapabilecek başka bir değişken de çözeltinin sıcaklığıdır. Çözeltiler hazırlanırken düzgün karışım elde edildikten sonra farklı sıcaklıklara ısıtılarak, sıcaklığın kurtçuk misellerin ortalama tanecik boyutuna olan etkisi incelenmiştir. Hazırlanan çözeltiler düzgün hale getirildikten sonra 40°C, 60°C ve 80°C'ye ısıtılmış, iki saat boyunca bu sıcaklıkta bekletilmiş ve tekrar oda sıcaklığına soğutulularak kurtçuk misel yapılarının boyutları ölçülmüştür. Çözeltilere elektrik alan da uygulanmış, ısıtılmış çözeltilerde oluşan elektrik alanının etkisi incelenmiştir. Alınan sonuçlar Şekil A20' de sunulmuştur.



Şekil A20. Sıcaklık ve elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi.

Isıtılan çözeltilerde ortalama tanecik boyutu artmaktadır. 40°C'ye ısıtılmış çözeltide tanecik boyutunun uygulanan elektrik alan ile arttığı gözlemlenirken, 60°C'ye ısıtılmış çözeltide tanecik boyutunun 2000 voltun üzerindeki voltajlarda düştüğü görülmüştür. Isıtılmış çözeltilere uygulanan elektrik alan şiddeti arttırıldıkça bakır iyonlarının yönelmeleri ve belli noktalarda yığılmaları artmış ve çözeltide çökme başlamıştır. Büyüyen tanecikler çözeltide askıda kalamayarak çökmeye başladıkça küçük olan taneciklerin boyutları ölçüldüğünden 60°C'ye ısıtılmış örnekte ortalama tanecik boyutunun 2000V'dan sonra düşmeye başladığı görülmüştür. 80°C'ye ısıtılmış çözeltilerin tanecik boyut ölçümü alınamamıştır. Çözeltinin çökmeye başladığı gözlenmiş ve çözeltide askıda kalan tanecikler boyut analiz cihazının ölçüm aralığının dışında kaldığı için cihaz ile ölçüm alınamamıştır.

Özet olarak söylenebilir ki değişik çap aralıklarında elde edilen kurtçuk misel yapıları içeren çözeltilerin elektro eğrilmesi ile nanolifler üretilmiş ve bu liflerin morfolojik analizleri ile metal nano taneciklerin polimer kılıf içerisinde dağılmasının sağlandığı en uygun kurtçuk misel boyutu ve kurtçuk miselleri hazırlamak için gereken çözeltinin özellikleri belirlenmiştir. %12 PVA ve %0.1 AOT içeren çözeltide ortalama kurtçuk

misel boyutu yaklaşık 435 nanometredir. Ortalama kurtçuk boyutu çözelti üzerinde elektrik alan yaratılarak ya da çözelti ısıtılarak artırılabilir. Fakat, çözeltideki kurtçuk misel yapıların boyutu yaklaşık 500 nanometreyi geçtiğinde elektroçirime işlemi sırasında yapıda bozulmalar görülmüştür ve metal nano tanecikleri polimer kılıf içerisinde düzgün olarak dağıtılamamıştır. Kurtçuk misellerin boyutu ile elde edilen nano liflerin morfolojisi arasındaki ilişki incelendiğinde, 420–450 nanometre ortalama kurtçuk boyutuna sahip olan çözeltilerden elde edilen nano liflerde metal nano tanecikler polimer kılıf içerisinde düzgün olarak dağılmıştır.

Daha güvenilir ve düzgün yapıları elde etmek için voltaj uygulayarak veya sıcaklık artırarak tanecik boyutu değişimleri sağlamak, zor da olsa tanecikleri birbirinden ayırmak, yeni yüzey aktif maddeler denemek mümkündür. Fakat misel yapının boyutunu en fazla etkileyen değişkenlerin başında metal iyonunun yükü gelmektedir. Bu nedenle deneylere gümüş ile devam edilmesine karar verilmiştir.

B. GÜMÜŞ – PVA SİSTEMİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

B1. Çözelti Hazırlanması

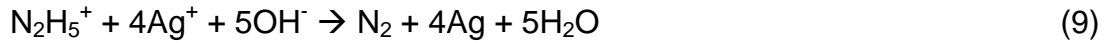
Bakır-PVA sisteminde yapılan ön deneylerde öncelikle çözeltideki misel yapının oluşumuna kimyasalların eklenme sırasının etkisini incelemek üzere farklı reçetelerle çözeltiler hazırlanmış, düzgün bir çözelti elde etmek için gereken yol belirlenmiş idi. Bu bilgilerin ışığında, gümüş-PVA sistemi için de başlangıç deneylerinde kullanılan PVA ve AOT miktarları bakır-PVA sisteminde düzgün dağılımın elde edilebileceği değerler olarak alınmıştır.

Başlangıç için bir önceki sistemde kullanılan metal molaritesi sabit tutulmuştur. Buna göre 20 ml deiyonize su içinde 0.233 g. AgNO_3 , 2.4 g PVA ve 0.02 g AOT 50 °C ye ısıtılıp 4 saat karıştırılarak çözülmüştür. 4 saat sonunda düzgün bir çözelti elde edilmiştir. İndirgeme deneylerinden önce çözelti oda sıcaklığına soğutulmuştur. Hazırlanan bu çözelti reçetesi gümüş iyonlarının hidrazin hidrat ile gireceği indirgeme tepkimesinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Bakır-PVA sisteminde düzgün dağılımın sağlandığı bakır/AOT molar oranı 20.18 olarak bulunmuştur. Gümüş-PVA sistemi için seçilecek oranlar bakır ve gümüşün hidrasyon yarıçapları dikkate alınarak seçilmiştir. Bilimsel kaynaklarda Cu^{2+} iyonunun hidrasyon yarıçapının Ag^+ iyonunun hidrasyon yarıçapına oranı 1/1.25 olarak belirtilmektedir [25, 31]. Proje deneylerinde de bu oran etrafında çalışılmıştır. Çözeltideki gümüş iyonlarının indirgeme tepkimesinin incelendiği deneylerde ise gümüş/AOT molar oranı yine bakır deneylerinde olduğu gibi 20.18 olarak alınmış ve 0.233 g. gümüş nitrat (AgNO_3) kullanılmıştır.

B2. Hidrazin Hidrat Miktarı

Bilimsel kaynaklarda belirtildiğine göre gümüşün hidrazin hidrat ile indirgenmesi bir denge tepkimesi yoluyla olmaktadır. İndirgeme işleminin tamamlanabilmesi için ortama hidrazin hidratın gümüşten daha fazla konulması gerekmektedir. Hidrazin hidrat ile gümüş iyonları arasındaki indirgeme tepkimesi Denk.9 da sunulmuştur.



Bakır-PVA sisteminde, bakır ile hidrazin hidratın tepkimesinde 1 mol hidrazin hidratın 2 mol Cu^{2+} iyonu indirgediği bilimsel kaynaklarda ifade edilmiş ve bu bilgi raporun önceki bölümlerinde belirtilmişti. Fakat bakırın indirgenmesi normal çözelti ortamında stokiyometrik oranlarda mümkün olabilmesine karşılık PVA'nın viskoziteyi yükselttiği ortamda hidrazin moleküllerinin her iki ucundan PVA moleküllerinin hidroksil grupları ile oluşturdukları kuvvetli hidrojen bağının etkisi sonucu difüzyonun azalması nedeniyle stokiyometrik dengenin gerektirdiğinden daha fazla hidrazinin ortama konulması gerektiği bulunmuştu.

Hidrazin hidrat/ Cu^{2+} oranı yapılan deneyler sonucunda 2.5 olarak bulunmuştur. Bu nedenle gümüş iyonlarının indirgeme deneylerinde başlangıç olarak seçilen hidrazin hidrat/ Ag^+ oranı da bakır için gereken değer yarısı olarak (1.25) alınmıştır.

B3. Hidrazin Hidratı Ortama Ekleme Hızı

Bakır-PVA sisteminde hidrazin hidrat çözeltiye seyreltilmeden eklendiğinde, üretilen nanoliflerin yapılarında bozulmalar gözlenmiştir. Hidrazin hidratın $-NH_2$ gruplarının, PVA'nın hidroksil grupları ya da metal nanotanecekleri ile olan etkileşimi yığılmaya ve yapının bozulmasına sebep olabilmektedir. Gümüş iyonlarının indirgeme deneylerinde de hidrazin hidratın PVA ve gümüş üzerinde yığılmaya yol açmaması için, 10 ml suda seyreltilerek çözeltiye eklenmiştir.

Bakır-PVA sisteminde yapılan ilk deneylerde hidrazin çözeltiye ani olarak eklenmiş ve bunun sonucunda yüzeye yakın bulunan misel yapıların aşırı hidrazin ile karşılaşmasından dolayı bozulduğu gözlenmişti. Bu olumsuz etkiyi önlemek amacıyla yapılan deneylerde hidrazin hidrat çözeltisinin ortama 0.25 ml/dak'lık bir hızla eklenmesinin uygun olduğu bulunmuştu. Gümüş-PVA sisteminde de aynı ekleme hızı kullanılmıştır.

B4. Gümüş Oksitlenmesinin Önlenmesi İçin Yapılan Çalışmalar

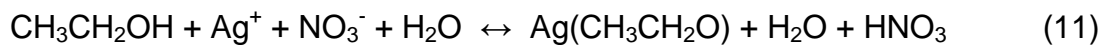
Yapılan indirgeme deneyinde gümüş oksitlenmesinin olduğu gözlenmiştir. İndirgeme deneyi sonrasında çözeltinin rengi siyah olmuştur. Bilimsel kaynaklarda gümüş oksitin rengi siyah olarak belirtilmektedir [12]. Bakır-PVA sisteminde suda çözünmüş oksijeni uzaklaştırarak oksitlenmenin önüne geçmek için sodyum bisülfid ($NaHSO_3$) kullanılmış idi. Gümüş-PVA sisteminde de gümüşün oksitlenmesini önlemek için ilk olarak çözeltiye $NaHSO_3$ eklenmiştir. Fakat $AgNO_3$ içeren çözeltiye $NaHSO_3$ eklendiğinde çökme olmuştur.

Bilimsel kaynaklarda yapılan çalışmalarda gümüş iyonlarının hidrazin hidrat ile olan tepkimesinde oksitlenmeyi önlemek ve tepkime hızını düşürmek için çözeltiye etanol eklendiği belirtilmiştir [33]. İndirgeme tepkimesinde oksitlenmeyi önlemek için yapılan deneylerde çözücü olarak dört farklı etanol-su karışımı kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin bileşimleri Çizelge B1 de verilmiştir.

Çizelge B1. Etanol miktarının indirgeme tepkimesine etkisi.

H ₂ O (ml)	Etanol (ml)	AgNO ₃ (g)	PVA (g)	AOT (g)	n _{Ag} /n _{HYD}
5	15	0.233	2.4	0.02	1:1.25
10	10	0.233	2.4	0.02	1:1.25
13	7	0.233	2.4	0.02	1:1.25
15	5	0.233	2.4	0.02	1:1.25

Etanol/su oranını her zaman sabit kılabilmek için hidrazin hidratın seyreltilmesinde de uygun etanol/su oranları kullanılmıştır. Yapılan indirgeme deneylerinde, çözeltiliye eklenen hidrazin hidrat çözeltideki etanol su oranının sabit tutulduğu bir çözelti ile seyreltilmiştir. Çözelti içerisinde etanol miktarı 10 ml ve daha üzerine çıkarıldığında, çözeltide PVA'nın çözünmesi zorlaşmaktadır. Etanol sudan çok daha kolay uçabilen bir maddedir. Çözeltinin elektrodeğirilmesi sırasında çözücü beklenenden daha hızlı uçtuğundan PVA kısmi olarak şırınga iğnesinin ucunda birikmekte ve elektrodeğirme işleminde soruna yol açmaktadır. Etanol miktarı 5 ml olduğunda çözeltinin rengi siyah olmasa da koyu kahverengidir. Çözelti içerisindeki etanol miktarının yetersiz gelme olasılığını ortadan kaldırmak için eklenen etanol miktarı 7 ml ye çıkartılmıştır. Etanol miktarı 7 ml olduğunda çözeltide renk koyulaşması gözlemlenmemiştir. Çözeltiye etanol eklenmesi ile oluşan tepkimeler Denk.10 ve 11 de verilmiştir.



Etanol miktarı artırıldığında etanolün ortamda daha fazla sayıda etoksi iyonu oluşacağı için daha fazla sayıda gümüş iyonunun gümüş etoksi oluşturması olasıdır. Bu da gümüşün oksitlenmesini azaltacaktır. Ayrıca Denk.11 e göre ortamda meydana gelen HNO₃ meydana gelebilecek gümüş oksitle tepkimeye girerek onu tekrar gümüş nitrata dönüştürür.

Hidrazin hidrat ile olan indirgeme tepkimesi gümüş/hidrazin oranının 1:1.25 olarak alındığı değerde tamamlanamamıştır. Bilimsel kaynaklarda belirtilen gümüş rengi olan parlak gri çözeltilerde görülmemiştir. Hidrazin ile gümüş iyonunun tepkimesi incelendiğinde, indirgeme tepkimesi denge tepkimesi olarak gerçekleşmektedir. Denk.9 ve 11'e göre tepkimenin sağ yöne iteklenebilmesi için fazladan hidrazin hidrat eklenmelidir.

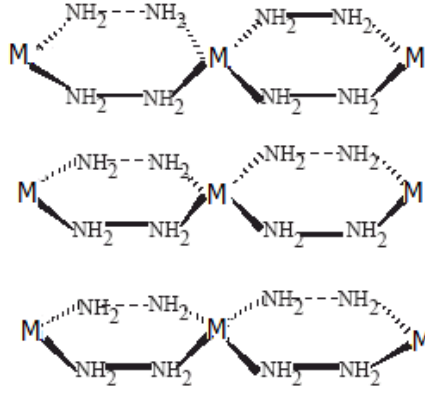
Uygun hidrazin hidrat miktarının bulunması için yapılan deneylerde kullanılan gümüş/hidrazin hidrat oranları Çizelge B2 de sunulmuştur. Hidrazin hidrat 3 ml etanol ile 7 ml su karışımında seyreltilmiştir.

Hidrazin hidratın gümüş iyonlarına molar oranı 1.25 ve 1.5 olduğunda çözeltilerde düzgün bir renk ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememektedir. Bu da indirgeme tepkimesinin tamamlanamadığını göstermektedir. Oran 2.0 olduğunda ise çözeltinin rengi bilimsel kaynaklarda [12] gümüş rengi olarak adlandırılan parlak gri olmakta ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmektedir. Yapılan deneylerde molar oran 2.0 olduğunda tepkimenin tamamlandığı görülmüştür. Hidrazin hidratın gümüş iyonlarına oranı 2.5 olduğunda ise çözeltilerde çökme gözlenmiştir.

Çizelge B2. Hidrazin hidrat miktarının indirgeme tepkimesine etkisi.

H ₂ O (ml)	Etanol (ml)	AgNO ₃ (g)	PVA (g)	AOT (g)	n _{Ag} /n _{hyd}
13	7	0.233	2.4	0.02	1:1.25
13	7	0.233	2.4	0.02	1:1.5
13	7	0.233	2.4	0.02	1:2.0
13	7	0.233	2.4	0.02	1:2.5

Hidrazinin amino grupları indirgeme tepkimesine yol açmadan metal iyonları ile kompleksleşme tepkimesine de yol açabilir. Amino grupları her iki uçta da bulunduğu için köprüler kurularak karmaşık ve ilginç yapılar ortaya çıkabilir. Bu durum Şekil B1 de gösterilmiştir.



Şekil B1. Hidrazinin metal iyonları ile oluşturabileceği köprü yapılar.

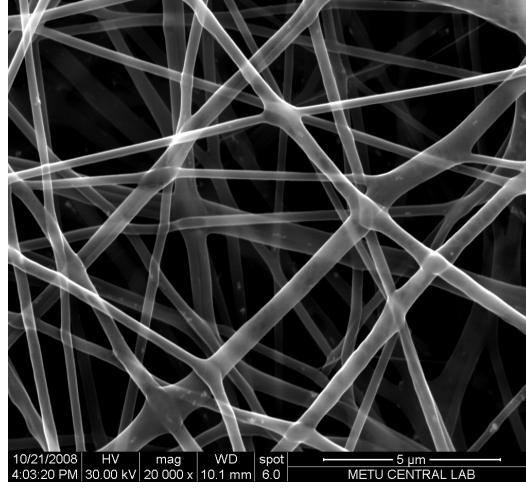
Bu tür oluşumlar bir tür ağ yapıya (network) yol açar. Fakat bu tür yapılar yükü birden büyük metal iyonları ile olasıdır. Örneğin bakır iyonları ile böyle bir yapı oluşturulabilir. Gümüş iyonunun yalnızca +1 değeri bulunduğu için ağ yapı oluşturmak olası değildir. Ağ yapılar metal iyonlarını belirli uzaklıklarda oldukça hareketsiz tutabildikleri için indirgenme sonunda ortaya çıkan nötr metal iyonlarının birbirleriyle buluştuktan sonra nano tanecikleri oluşturmaları daha kolay ve daha denetimli olabilir, iri tanecik oluşumu önlenabilir [10]. Oysa bu tür bir denetim gümüşde söz konusu olmadığı için gümüşün nano taneciklere dönüşümü daha zor olacaktır. Nitekim yapılan deneyler gümüş nano taneciklerinin denetimsiz yığınlar halinde topaklaştığını ve çökmelere neden olduğunu göstermiştir.

Gümüşün nano tanecik oluşturmasındaki deneysel değişkenler incelenirken çökmelerin önlenmesi için n_{Ag}/n_{hyd} oranı 1:2.0 olarak alınmıştır.

B5. Elektroğirme Koşullarının Belirlenmesi

PVA'nın elektro eğirme deneylerinde bilimsel kaynaklarda en uygun değer olarak kullanılan 15 cm uzaklık ile elektro eğirme deneylerine başlanmıştır. Projenin ilk yılında bakır-PVA sistemi için yapılan çalışmalarda çözelti için en uygun elektroğirme koşulları belirlenmiş idi. 0.8 ml/saat akış hızında uygulanan voltaj değeri 16000 V olarak ayarlanmış ve toplaç ile iğne ucu arasındaki uzaklık 15 cm. olarak belirlenmiştir. Çözeltiler oda koşullarında ve atmosferik basınç altında 2 saat elektroğirilmiştir. Gümüş-PVA sisteminin elektroğirme deneyleri aynı değişkenler

kullanılarak yapılmıştır. Beze içermeyen düzgün ve sürekli lifler oluşturulmuştur. Oluşan nanoliflerin SEM mikrografi Şekil B2 de gösterilmiştir.



Şekil B2. Üretilen nanoliflerin SEM mikrografi (×20000).

B6. Gümüş Derişiminin Morfolojiye Etkisi

Gümüş iyonları ile hidrazinin tepkimesi için en uygun değerler belirlendikten sonra çözeltideki gümüş miktarının oluşacak nanoliflerin morfolojisi üzerindeki etkisini incelemek amacı ile değişik gümüş derişimlerine sahip çözeltiler elektroğirilmiştir. Kullanılan gümüş derişimleri Çizelge B3 de verilmiştir.

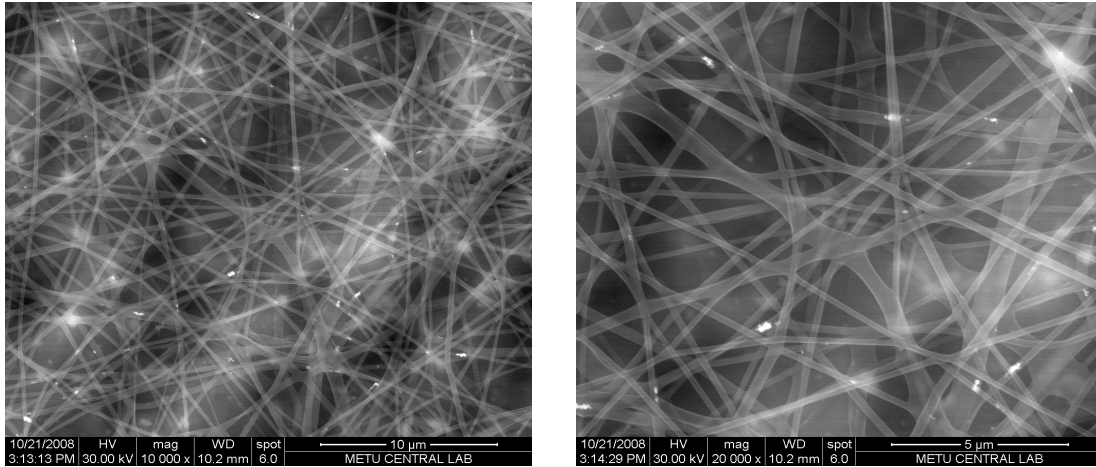
Çizelge B3. Çözeltinin elektroğirilmesinde kullanılan gümüş derişimleri.

H ₂ O (ml)	Etanol (ml)	AgNO ₃ (g)	PVA (g)	AOT (g)	n _{Ag} /n _{HYD}
13	7	0.233	2.4	0.02	1:2
13	7	0.257	2.4	0.02	1:2
13	7	0.297	2.4	0.02	1:2
13	7	0.318	2.4	0.02	1:2
13	7	0.354	2.4	0.02	1:2
13	7	0.372	2.4	0.02	1:2

Çözelti içerisindeki gümüş nitrat miktarı Çizelge B3 de en yüksek değer olan 0.372 g olarak alındığında indirgeme sonrasında çözeltide çökme meydana gelmiştir. Çözeltideki gümüş iyonu miktarı AOT miktarına göre çok fazla olup, bazı gümüş iyonları ters kurtçuk misel yapısında büyük olasılıkla etkin bir şekilde yer alamamıştır. Ters kurtçuk misel yapılarında tutunamayan fazla gümüş iyonları indirgeme sonrasında askıda kalamamış ve çökmüştür. Bu yüzden kullanılan gümüş miktarı daha çok arttırılmamıştır. Çözelti içerisinde askıda kalabilen en yüksek gümüş nitrat miktarı 0.354 g olarak bulunmuştur.

Bakır-PVA sistemindeki molar oran esas alınarak hazırlanan çözelti 0.233 g gümüş nitrat içermektedir. Bu çözeltiden oluşturulan nano tanecikleri kullanarak elektroçirilen PVA nanolifleri Şekil B3 de gösterilmiştir.

SEM mikrograflarında görüldüğü gibi, çözeltideki gümüş miktarı çok az olduğundan yalnızca belli noktalarda gümüş nano taneciklerin rastlanmaktadır. Çözelti içerisinde düzgün bir dağılım elde edilmemiştir.



(a)

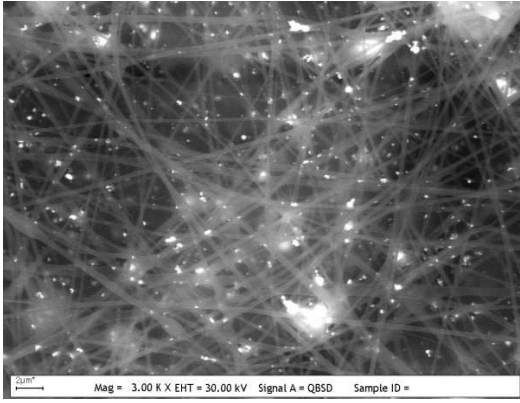
(b)

Şekil B3. Nanolifler (Başlangıç: 0.233 g AgNO₃), (a): (×10000), (b): (×20000).

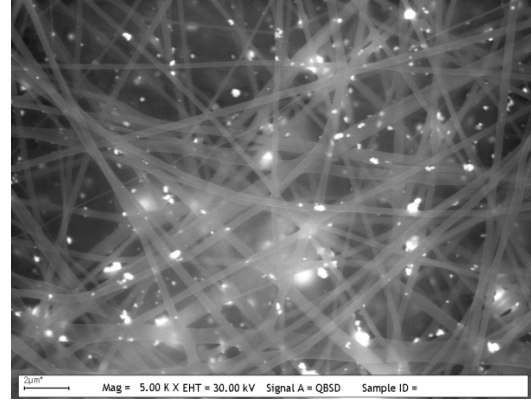
PVA nanoliflerinde daha fazla gümüş miktarının tutunabilmesini sağlamak için çözeltideki gümüş nitrat miktarı arttırılmıştır. Çözelti içerisinde askıda kalabilen en yüksek gümüş nitrat miktarı olan 0.354 g kullanılarak elde edilen gümüş nano tanecikleri ile deneyler tekrar edilmiştir. Bu durumda çözeltide çökme olmamış,

indirgeme tepkimesi tamamlanmıştır. Elde edilen çözelti rengi bilimsel kaynaklarda belirtilen gümüş rengi ile uyuşmaktadır. Çözeltinin elektrodeğirilmeye sinden elde edilen nanolif yapıların SEM mikrografları Şekil B4 de gösterilmiştir.

Şekil B4 de görüldüğü gibi, gümüş nanotanecikleri polimer lifleri arasında düzgün olarak dağılmamıştır. Çözeltideki gümüş miktarı yüksek olduğu için, gümüş nano taneciklerinden ters kurtçuk misel yapısında tutunamayanlar indirgeme işlemi sırasında bir araya gelerek yığınlar oluşturmaktadır. SEM mikrograflarındaki iri tanecikler bu yığınların görüntüsüdür. Bu yığınların önlenmesi için çözelti içerisindeki gümüş miktarı düşürülmüştür.



(a)

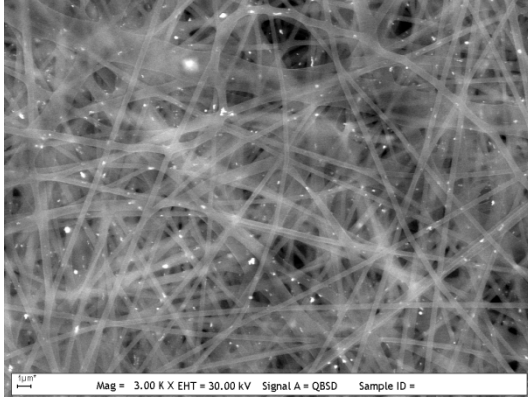


(b)

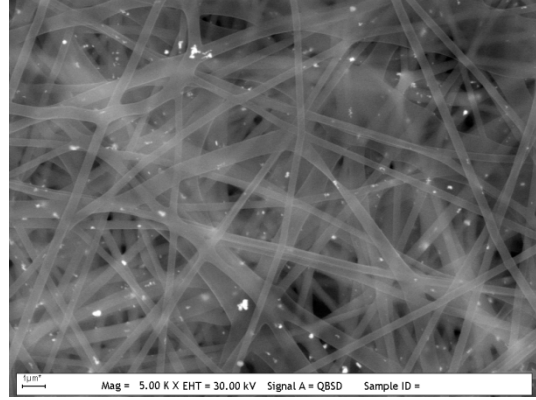
Şekil B4. Nanolifler (Başlangıç: 0.354 g AgNO₃), (a):(x3000), (b):(x5000).

Yukarıda sonuçları sunulan iki deneyde çözeltide kullanılabilecek en az ve en çok gümüş miktarları kullanılmıştır. Yapının düzgün hale getirilmesi için bu miktarlar arasındaki değerlerle deneylere devam edilmiştir.

Şekil B5 de 0.257 g AgNO₃ ile yapılan deney sonucu sunulmaktadır. Şekil B5'in Şekil B3 ile karşılaştırılmasından görülmektedir ki elektrodeğirme sonrası elde edilen nanoliflerin 0.233 g AgNO₃ içeren çözültiye göre daha fazla gümüş tuttuğu görülmektedir. Fakat, elde edilen yapılarda düzgün ve sürekli bir gümüş dağılımı sağlanamamıştır.



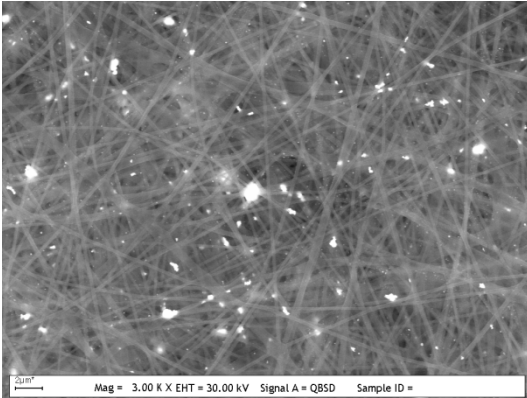
(a)



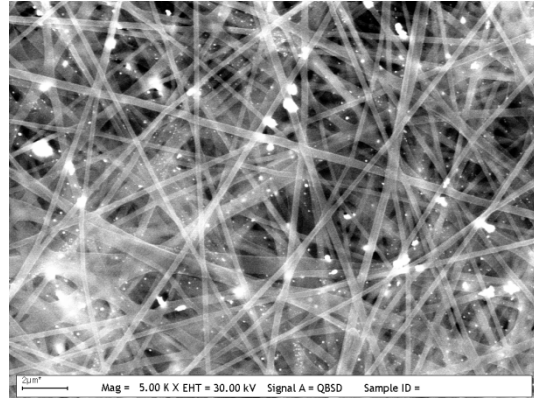
(b)

Şekil B5. Nanolifler (Başlangıç: 0.257 g AgNO₃), (a):(×3000), (b):(×5000).

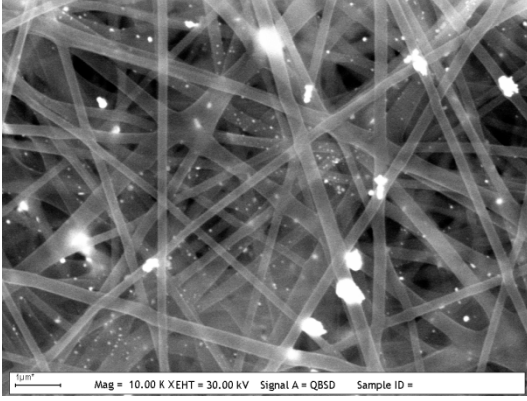
Bunun üzerine gümüş nano taneciklerin miktarını daha da arttırmak için çözeltideki gümüş nitrat miktarı 0.297 grama çıkarılmıştır. Nanoliflerin SEM mikrografları Şekil B6 da sunulmuştur. Elde edilen nanoliflerin SEM mikrografları incelendiğinde 0.257 g gümüş nitrat içeren çözeltiliye göre daha düzgün bir yapı sağlanmış fakat gümüş nano tanecikleri PVA nanoliflerinde düzgün olarak dağıtılamamıştır. Bazı noktalarda gümüş nanotaneceklerinin yığıldığı görülmektedir.



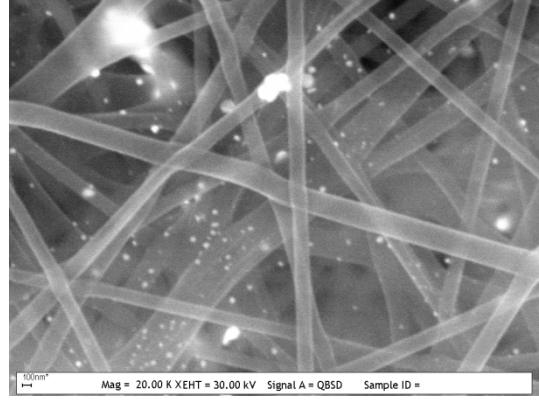
(a)



(b)



(c)



(d)

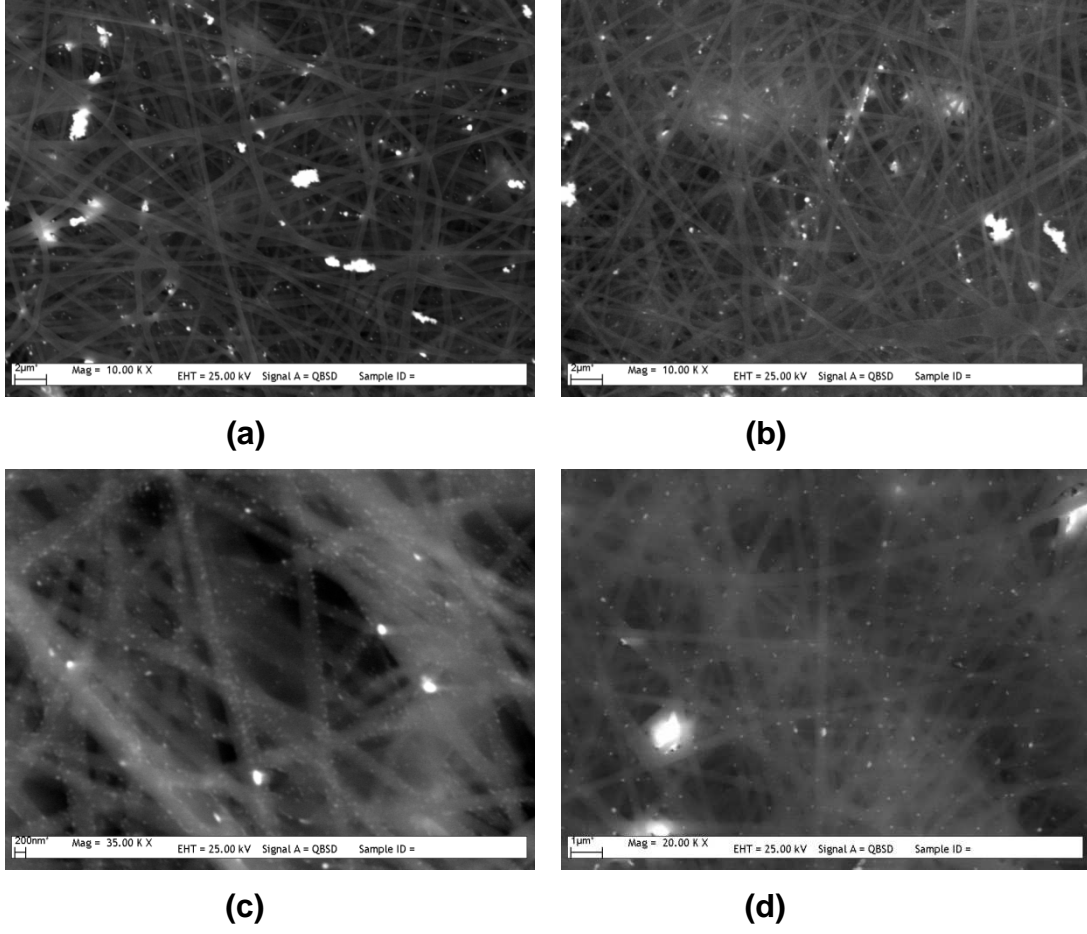
Şekil B6. Nanolifler, (Başlangıç: 0.297 g AgNO₃),

(a): (×3000), (b): (×5000), (c): (×10000), (d): (×20000).

Daha büyük büyütme oranında çekilen Şekil B6c ve B6d'de sunulan nanoliflerin yüzeyleri incelendiğinde, belirli noktalarda yığınlar olmasına karşın bazı noktalarda da düzgün gümüş nano tanecikler görülmektedir.

B7. Yığılmaları Engelleme Çalışmaları

Gümüş nano taneciklerin yığınlar oluşturmasının sebebi fazla gümüş miktarı olabileceği gibi gümüş miktarının değiştirilmesiyle sistemdeki diğer değişkenler ve gümüş miktarı arasındaki dengenin bozulması da olabilir. Gümüş ve hidrazin hidrat miktarları birbiri ile yakından ilgili oldukları için ilk olarak bu oran üzerinde çalışılmıştır. Artan gümüş miktarı ile indirgenme tepkimesi için gerekli hidrazin hidrat miktarının da artması gereceğinden 2.5 ve üzerindeki oranların etkisi incelenmiştir. Uygun hidrazin hidrat miktarının bulunması için yapılan deneylerde kullanılan gümüş/hidrazin hidrat oranları 1:2.5, 1:3.0, 1:3.5 ve 1:4.0 olarak alınmıştır. Şekil B7 de dört farklı orana özgü örneklerden alınan görüntüler sunulmuştur.

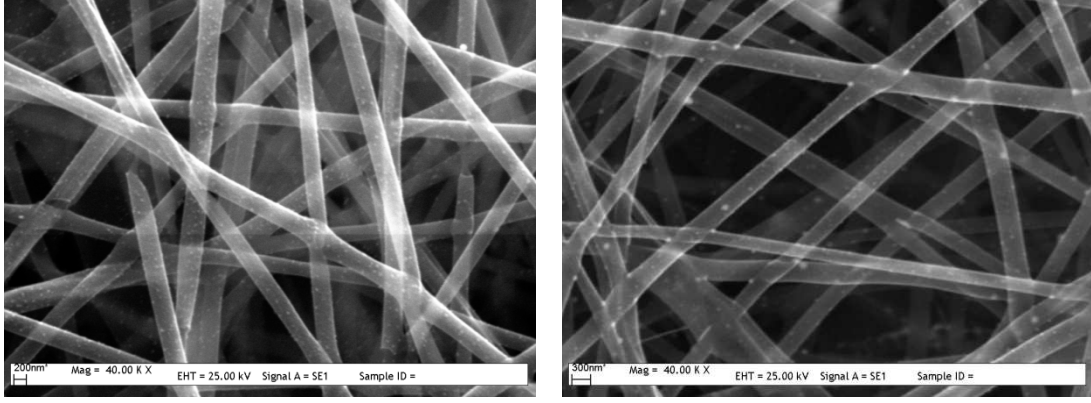


Şekil B7. Nanolifler; $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{AgNO}_3}$ = (a): 2.5, (b): 3.0, (c): 3.5 ve (d): 4.0

(a): ($\times 10000$), (b): ($\times 10000$), (c): ($\times 35000$), (d): ($\times 20000$)

Artan hidrazin miktarının gümüşlerin topaklanmasını önlediği ve gümüş taneciklerinin dağılımının iyileştiği görülmektedir. Bu oran 3.5 ve 4.0 iken topaklanma önemli şekilde azalmış ve bu iki örnek için daha büyük büyütme fotoğrafları sunulmuştur.

Gümüş taneciklerinin dağılımının daha yakından incelenebilmesi için bu iki örnek için büyütme oranı daha da artırılmış ve SEM görüntüleri Şekil B8'de sunulmuştur.



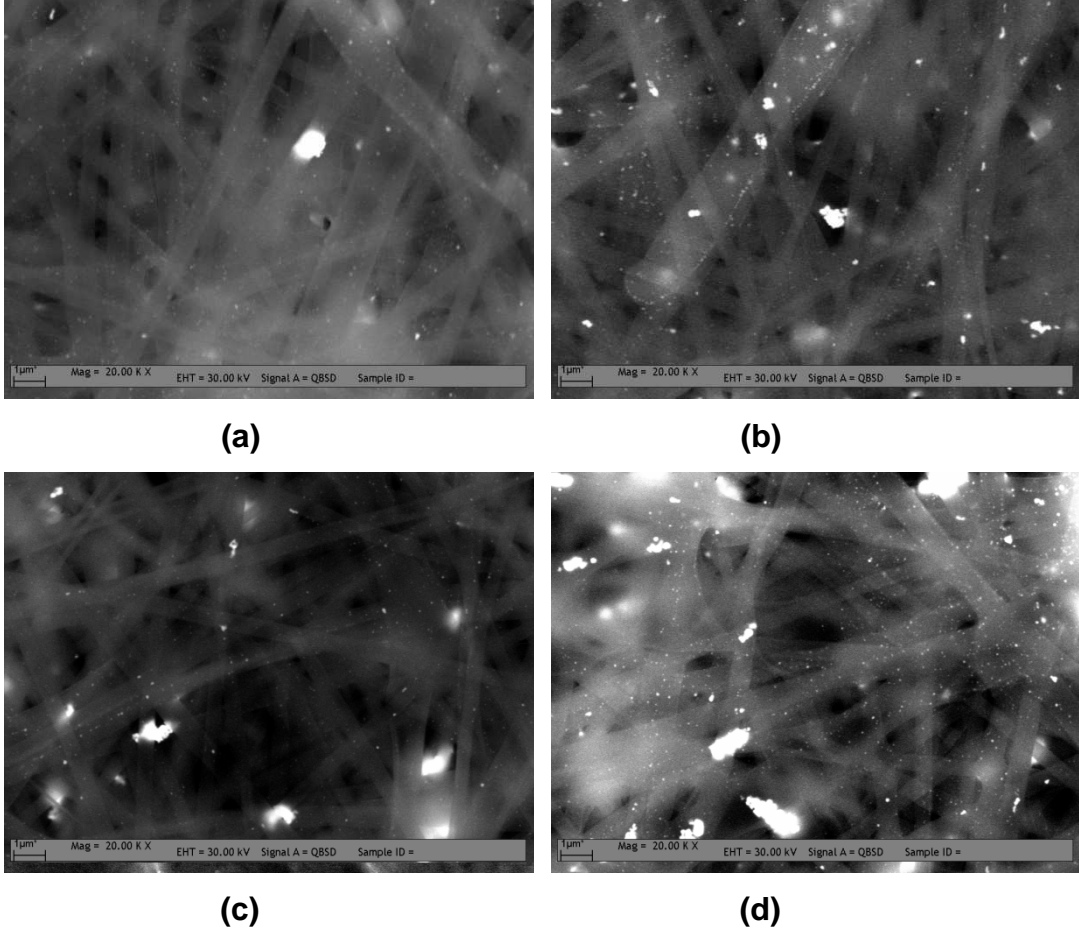
(a)

(b)

Şekil B8. Nanolifler, $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{AgNO}_3} =$ (a) 3.5, (b) 4.0; (a): ($\times 40000$), (b): ($\times 40000$).

Şekil B8'den görüldüğü gibi gümüş tanecikleri fiberler üzerinde tutunabilmiş ve bölgesel olarak düzgün dağılım sağlanabilmiştir. Fakat $n_{\text{hidrazin}}/n_{\text{AgNO}_3}$ oranının 4'e çıkarıldığı durumda tanecik yoğunluğunda bir seyrelme görülmektedir. Bir olasılıkla hidrazin derişiminin artması indirgeme tepkimesini daha denetimsiz hale getirmekte ve yığılmalar tekrar artmaktadır. Nitekim Şekil B7c ve B7d'den bu tür bir izlenim edilebilmektedir.

Oluşan yığımları daha fazla yok edebilmek amacıyla indirgeme tepkimesini daha denetimli yürütmek amaçlanmış ve hidrazin hidrat çözeltisinin eklenme hızı daha da düşürülerek denemeler yapılmıştır. Ekleme hızı 0.25, 0.15, 0.10 ve 0.05ml/dak. olarak değiştirilmiştir. İlgili SEM görüntüleri Şekil B9'da sunulmuştur.



Şekil B9. Hidrazin hidratı ekleme hızının etkisi ($\times 20000$);

(a) 0.25, (b) 0.15, (c) 0.10, (d) 0.05ml/dak.

Şekil B9'dan görüldüğü gibi hidrazin hidrat çözeltisinin ekleme hızı düşürüldüğünde küçük gümüş taneciklerinin miktarı arttığı gibi bu küçük taneciklerin fiberler üzerinde tutunması da sağlanmış fakat yığın oluşumu engellenememiştir. Ekleme hızının düşürülmesi ile birlikte bazı dizilimler oluşmaya başlamıştır (Şekil B9b ve c). Fakat bu oluşumlar tüm lifler üzerinde görülmemekte ve rastgele dağılım göstermektedirler. Ekleme hızı 0.03ml/h gibi çok düşük bir hıza indirildiğinde ise yığınların boyutları tekrar artmaya başlamıştır. Hidrazinin ekleme hızının düşürülmesi ile indirgenme tepkimesi yavaşlatılmaya çalışılmıştır, ama bu değişiklik de sistemdeki sorunlara tam bir çözüm olamamıştır.

C. OLEİLAMİN/OLEİK ASİT SİSTEMİ İLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Gümüşün indirgenmesindeki ana sorunun indirgeme hızında olduğu açıklık kazanmıştır. Çünkü indirgeyici miktarının ve indirgeme hızının değiştirilmesi ile tanecik boyutunda ve dizilimlerinde önemli değişiklikler görülmüştür. Bunun üzerine iyileştirme bu basamakta yapılmak istenmiş ve hidrazin hidrat sistemi daha yavaş indirgeme özelliği olan oleilamin ve oleik asit sistemi ile değiştirilmiştir. Bu yeni sistem yalnızca indirgenme hızını azaltmamış, sistemi de daha basit hale getirmiştir. Çünkü oleilamin ve oleik asit gümüş iyonları için hem indirgeyici, hem çözücü, hem de yığılımı önlemek amacıyla kullanılan askıda tutucu (hidrazin hidrat sisteminde yüzey aktif maddelere benzer şekilde) olarak görev yapmaktadır. Çözücü olarak ayrıca hekzan kullanılmıştır.

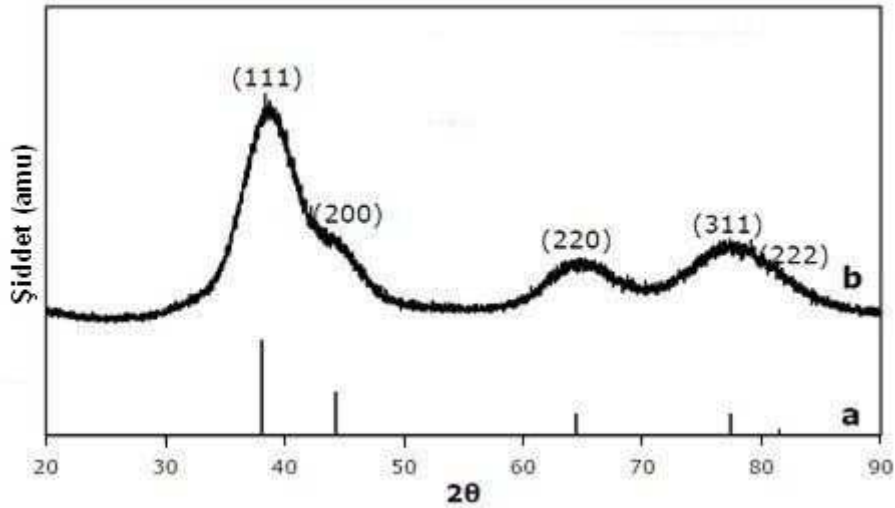
C1. Çözelti Hazırlanması

Oleilamin öncelikle hekzan ile karıştırılmıştır. Daha sonra çözeltiliye gümüş nitrat eklenmiş ve çoğu kez ultrasonik karıştırıcı kullanarak gümüş nitrat parçalanıp çok ince taneciklere dağıtılmıştır. Gümüş nitratın hekzandaki çözünürlüğü çok düşüktür. Çözeltiye oleilamin eklendiğinde çözünürlüğün arttığı görülmüştür. Oleik asit eklendikten sonra sıcaklık artırılarak çözelti manyetik karıştırıcıda tepkime süresi boyunca karıştırılmıştır. Başlangıçta bulanık açık sarı olan çözelti yüksek sıcaklıkta zaman geçtikçe önce kahverengiye, sonra koyu kahverengiye, daha sonra da kahve-siyah renge dönüşmüştür. Bu renk değişiminin bilimsel çalışmalarda gümüş nano taneciklerinin oluşumunu gösterdiği belirtilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan çözelti hekzan ile seyreltilmiş ve çözelti içerisindeki taneciklerin boyutları dinamik ışın saçılımı (DLS) tekniği ile ölçülmüştür. Oleilamin ve oleik asidin sistemdeki işlevini anlamak ve üretilen taneciklerin boyutlarını denetleyebilmek için tepkime süresi, tepkime sıcaklığı, çözelti karıştırma koşulları ve hekzan, gümüş nitrat, oleilamin (OAm), oleik asit (OAs) derişimleri çalışılmış ve değişkenlerin tanecik boyutuna etkisi araştırılmıştır.

Deneyleerde 2mmol AgNO₃, 6mmol OAs, 10ml OAm, 10ml hekzan kullanılmıştır ve indirgeme işlemi 115°C de 2 saat srm ştr. Bazı deneyleerde ultrason yalnız başına, bazılarında manyetik karıştırıcı ile birlikte kullanılmıştır. Bazılarında ise hiç karıştırma yapılmamıştır. Sıcaklık da yine bazı deneyleerde 150°C ye çıkarmıştır.

C2. Gümüş Taneciklerinin Analizi

Yukarıda anlatılan üretim işlemi sonunda tanecikler etanol ile yıkanarak yüksek hızlı santrifüjde çöktürülerek alınmıştır. Sistem değişkenlerinin tek tek incelenmesinden önce gümüş taneciklerinin oluştuğundan emin olabilmek için X-ışını kırınım (XRD) analizi yapılarak, taneciklerin yapısı incelenmiştir. şekil C1 taneciklerin XRD analizi sonucunu göstermektedir.

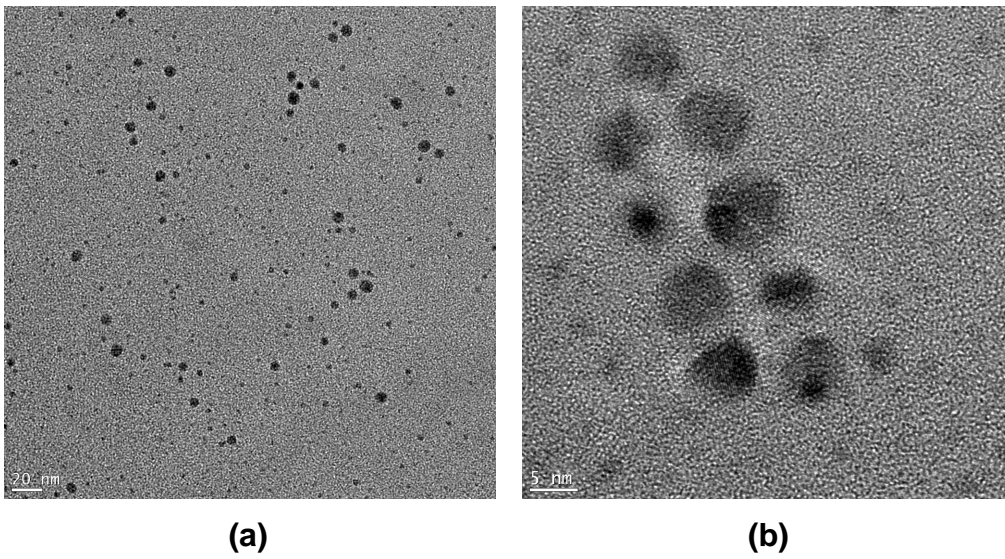


şekil C1. XRD grafiği; (a) fcc yapıdaki gümüşte olması beklenen saçılmalar, (b) OAm/OAs sistemi ile üretilen tanecikler (T: 115°C).

şekil C1'de görüldüğü gibi, OAm/OAs sistemi ile gümüş metal tanecikleri üretilmiştir. Gümüş tepecikleri dışında herhangi bir yansıma görülmemesi sistemde yalnızca saf gümüş metal tanecikleri olduğunun göstergesidir. Ayrıca tepeciklerdeki genleşmeler üretilen taneciklerin 10nm'nin altında olduklarının işaretidir. Çünkü bu derece küçük boyutlardaki metallerde tabakalar kristal yapılarını kaybetmekte ve kusurlar oluşmaya başlamaktadır. Dolayısıyla da yansıyan ışınlar tek bir açıdan değil kaymalardan ötürü

olan açı ve çevresindeki bir dilim açıdan saçılmaya başlamaktadır. Bu durum 10nm'nin altında belirgin hale gelmektedir. Ayrıca tepecik şiddetlerinin beklenen ile orantılı olması taneciklerin küresel olduklarını göstermektedir.

Bu tanecikleri daha ayrıntılı inceleyebilmek, varsa yığılımları görmek için geçirmeli elektron mikroskopu (TEM) kullanılmıştır. Bu analiz için hekzan içerisindeki tanecikler hekzanda seyreltilerek karbon kaplı bakır grid (3mm×3mm) üzerine damlatılmış ve kurutulmuştur. Elde edilen TEM görüntüleri Şekil C2'deki mikrograflarda sunulmuştur.



Şekil C2. Gümüş nano tanecikleri; ölçekleme çubuğu (a) 20nm, (b) 5nm.

Şekil C2'den görüldüğü gibi gümüş nano taneciklerinin düzgün dağılımı sağlanmış, yığın oluşumu engellenmiştir. Mikrograftaki taneciklerin ortalama boyu 2.8 ± 1.9 nm'dir. Şekil C2b deki taneciklere daha yakından bakıldığında tanecikler üzerinde iki faz görülmektedir. Açık renkte olan ikinci faz gümüş tanecikleri çevresindeki destekleyici tabaka olan oleilamin ve oleik asit karışımıdır. Çünkü örnekler hazırlanırken bu tabaka uzaklaştırılmaya çalışılmamış, oldukları gibi sistemde bırakılmışlardır. Bu da üretilen taneciklerin boyutlarının ölçüm cihazında okunanlardan daha küçük olduğunu göstermektedir. Dinamik ışın kırınım cihazında ölçümü yapılacak örnekler TEM örneklerine benzer şekilde hazırlanmış yalnızca kurutma yapılmamıştır. Bu durumda tanecik boyutu cihazından okunan değerlerin oleilamin ve oleik asit kaplı taneciklerin boyutu olacağından, gerçek taneciklerin bu değerden küçük olduğu bilinmektedir.

Bilimsel kaynaklarda oleilamin grubu moleküllerin boylarının 1nm civarında olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca XRD grafiklerindeki tepelerin genişmeleri kullanılarak Scherrer formülü ile Denk.12'den kristalit boyutu ölçülebilmektedir.

$$\langle L \rangle_{\text{hac}} = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \theta_B} \quad (12)$$

Bu denklemde $\langle L \rangle_{\text{hac}}$ hacim ağırlıklı ortalama kristalit boyutunu, θ_B Bragg açısını, λ ışınların dalga boyunu gösterir, K ise birim hücredeki geometriye bağlı bir sabittir. Bu sabit bilimsel kaynaklarda fcc yapısındaki gümüş için 0.89 olarak alınmıştır.

Yukarıda sonuçları verilen örnek için yapılan hesaplamada kristalit boyu ortalama 1.5nm'dir. Bu da TEM mikrograflarından okunan deneysel kristalit boyutudur.

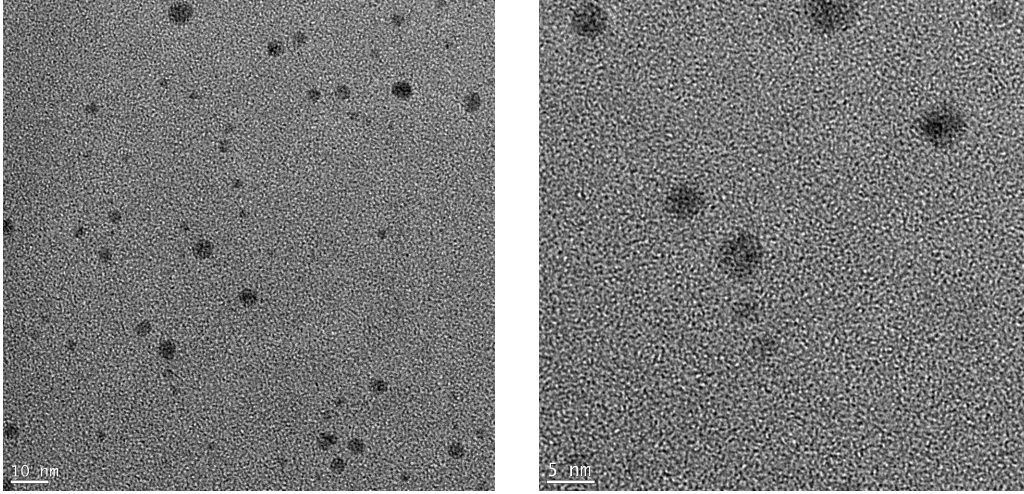
$B_{1/2}$ tepeciğın yarı maksimumundaki tam genişlik değerini vermektedir. Bu değerin kullanılması için öncelikte tepecikteki cihaz ve ölçümden kaynaklanan genişleme çıkartılmadır. Tepecikteki bu düzeltmeyi yapabilmek için Denk.13 kullanılmıştır.

$$B_{1/2}^2 = B_{\text{gen}}^2 - B_m^2 \quad (13)$$

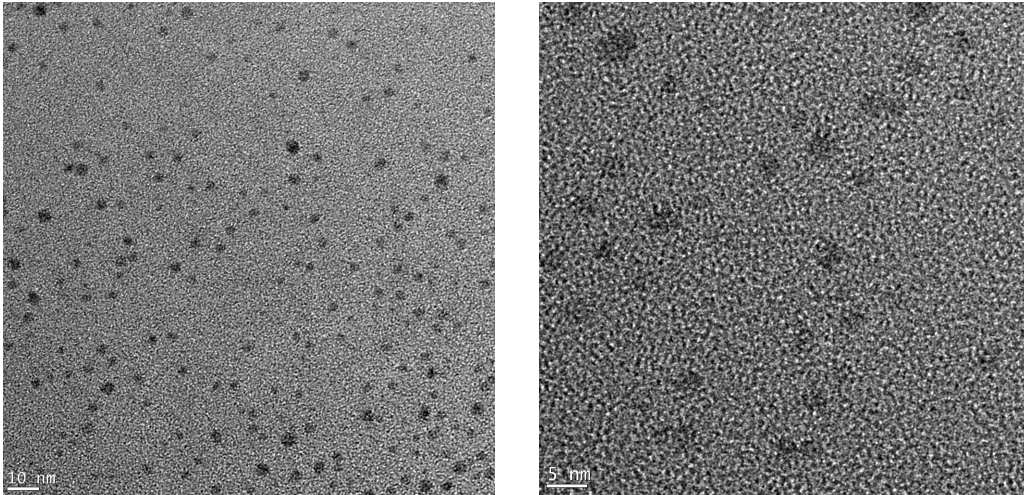
Bu denklemde B_{gen} tepecikten ölçülen genişleme değeridir. B_m ise cihazdan ve ölçümden kaynaklanan hataları içerir. Bu değer mükemele yakın kristal yapısı olduğu bilinen bir toz ile aynı cihazda aynı koşullarda ölçüm yapıldığında tepeciklerde oluşan genişleme miktarı olarak alınmıştır. Çünkü mükemmel bir kristal yapının XRD tepeciklerinde genişleme beklenmez. Tepeciklerdeki genişmeleri ölçmek için Peak Fit programı kullanılmıştır.

Sonuçların tekrarlanabilirliğini görmek ve yapılan açıklamanın doğruluğundan emin olmak için iki farklı örnekte daha benzer çalışma yapılmıştır. Şekil C3 bu örneğe ek olarak hazırlanmış iki farklı örneğın TEM mikrografını göstermektedir.

Şekil C3a daki görüntüler taneciklerin ultrasonik ile dağıtıldığı fakat tepkime sırasında manyetik karıştırıcının kullanılmadığı örneklere aittir. Şekil C3b deki görüntüler ise 150°C'de tepkimeye sokulmuş örneklere aittir.



(a) (ölçekleme çubuğu birincisi 10nm, ikincisi 5nm)



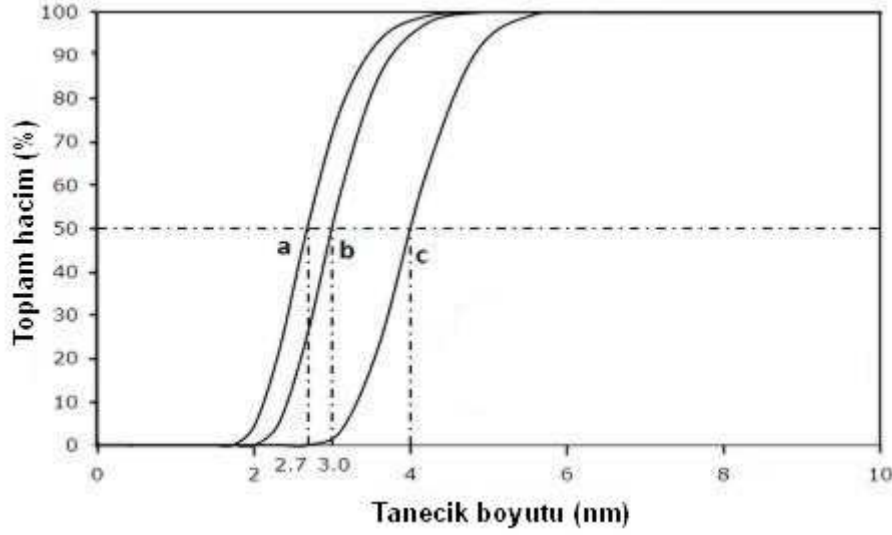
(b) (ölçekleme çubuğu birincisi 10nm, ikincisi 5nm)

Şekil C3. Gümüş nano tanecikleri;

(a) ultrasonla dağıtılmış, (b) 150°C'de tepkimeye girmi ş.

Şekil C3'de her iki örnekte de yığılmanın olmadığı ve taneciklerin çözelti içerisinde iyi bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Mikrograflara göre ortalama tanecik boyutu Şekil C3a'da 2.8 ve C3b'de ise 3.8nm'dir.

Şekil C4 hazırlanmış olan üç örneğin DLS cihazı kullanılarak bulunmuş tanecik boyutu dağılımı sonuçlarını göstermektedir.



Şekil C4. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 115°C'de tepkimeye girmiş, (b) ultrasonikle dağıtılmış, (c) 150°C'de tepkimeye girmiş.

Şekil C4'de tanecik boyutunun kümülatif artışı verilmiştir. Örneğin C4a örneğinin hacimce %50si 2.7nm'lik taneciklerden oluşmaktadır. Çözelti içerisindeki tüm tanecikler ise 1.7 ile 4.8nm aralığındadır. Şekil C4b'de hacimsel ortalama tanecik boyutu 3.0, C4c'de ise 4.0nm'dir. Daha iyi karşılaştırma yapabilmek için sonuçlar Çizelge C1'te özetlenmiştir.

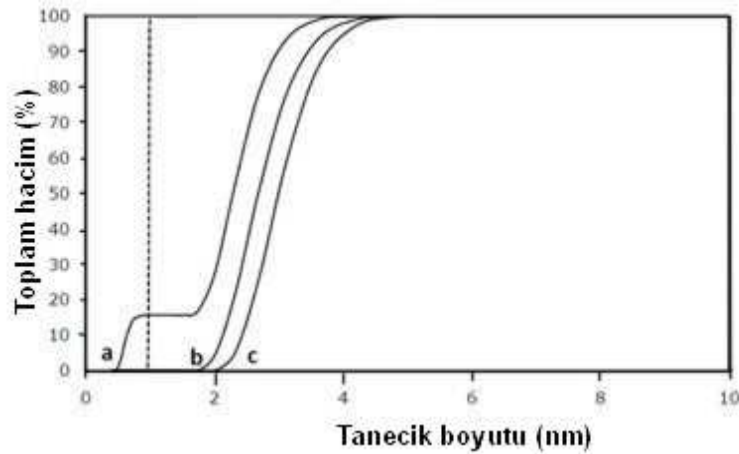
Çizelge C1. Tanecik boyutu sonuçları.

Örnek	TEM (nm)	DLS (nm) (hacimsel ortalama)	XRD (nm) (Scherrer denklemi)
115°C	2.8±1.9	2.7	1.5
150°C	3.8±1.3	4.0	1.7
Sonikatör kullanılmış fakat karıştırıcı kullanılmamış örnek	2.8±1.3	3.0	2.0

ÇizelgeC1 de görüldüğü gibi yöntemler arasında çok iyi bir tutarlılık vardır. TEM ve DLS yöntemleri oleilamin ve oleik asit kaplı örneklerin tanecik boyutlarını ölçerken, XRD sonuçlarında yalnızca metal kristalitlerin boyutu ölçülmektedir. Bu nedenle kristalit boyu daha küçüktür. Sonuçlara göre oleilamin-oleic asit kılıfının boyutu ortalama 1-1.5nm'dir.

C3. Karıştırma Etkisi

Gümüş nano tanecikleri elde edilip özellikleri belirlendikten sonra deneysel değişkenlerin etkisinin incelenmesine geçilmiştir. İlk değişken olarak karıştırma koşulları seçilmiştir. Bu değişken için üç deneme yapılmıştır. İlkinde hiçbir karıştırma yapılmamış, ikincisinde yalnızca sonikatör kullanılmış, üçüncüsünde ise her iki karıştırma yöntemi de kullanılmıştır. İlgili örneklerin tanecik boyutu analiz sonuçları Şekil C5'de sunulmuştur.



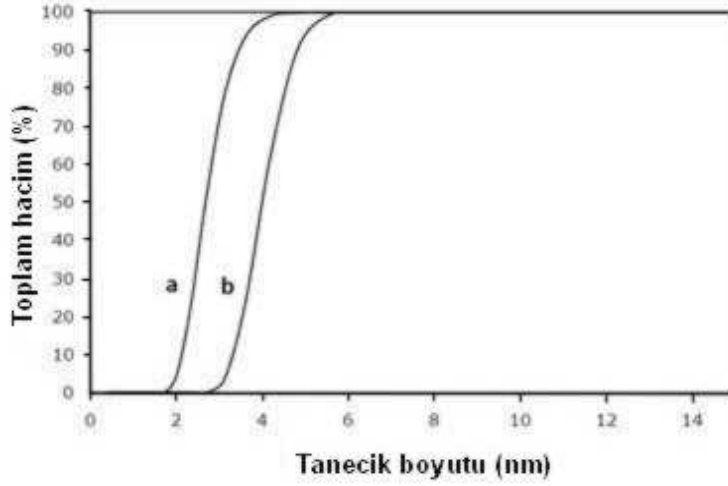
Şekil C5. Tanecik boyutu analiz sonuçları (T: 115°C); (a) hiç karıştırılmayan, (b) ultrason ve manyetik karıştırıcı uygulanmış, (c) yalnızca ultrason uygulanmış.

Hiç karıştırılmayan örnekte (Şekil C5a) iki ayrı tanecik boyutu görülmektedir. Bir kısmı 1nm'nin altındaki diğer kısım ise 1.5-2nm'nin üzerindeki tanecikleri kapsamaktadır. DLS ölçüm cihazı 1nm' nin üzerindeki tanecikler için hassas ölçüm yapabilmektedir.

Şekil C5'te kesikli dik çizginin solunda kalan bölüm ölçümün hassas olmadığı bölgeyi göstermektedir. Bu nedenle de ilk grup tanecik boyutları için net bir şey söylemek yanlıştır. Fakat oleilamin ve oleik asit boyutlarının 1nm'nin üzerinde olduğu bilindiği ve gümüş taneciklerinin yalnızca oleilamin ve oleik asit ile çevrelediklerinde indirgenemediği bilindiğinden bu kısımdaki tanecikler gümüş ve nitrat iyon kümeleri ya da gümüş nitrat kümeleridir. Bu da tepkimenin tam olarak tamamlanmadığını göstermektedirler. Bu durumda hiç karıştırma yapılmayan örnekte gümüş iyonlarının tam dağılımları sağlanmadığı için indirgenme tepkimesi istenilen düzeyde tamamlanmamış ve oleilamin/oleik asit ile buluşmuş örneklerde tepkime gerçekleşmiştir. Manyetik karıştırıcının kullanıldığı (Şekil C5b) ve kullanılmadığı (Şekil C5c) çok fazla değişiklik olmamış yalnızca tanecik boyutlarında az bir değişim gözlenmiştir. Bu da gösteriyor ki ultrasonik etkisinin taneciklerin dağılımında ve dolayısıyla indirgenme tepkimesinin tamamlanmasında etkisi büyüktür. Manyetik karıştırıcının ise az da olsa olumlu etkisi bulunmaktadır.

C4. Sıcaklığın Etkisi

İkinci değişken olarak tepkime sıcaklığı seçilmiştir. Tepkimenin başlaması ve gümüş taneciklerinin oluşumu daha önce de belirtildiği gibi tepkime süresince çözelti rengindeki değişimden gözlemlenebilmektedir. Başlangıçta açık sarı olan çözelti gümüş tanecikleri oluşmaya başladıkça koyulaşarak önce kahverengi en sonunda da siyah-kahverengi olmaktadır. Tepkime önce oda sıcaklığında başlatılmış fakat zamanla herhangi bir renk değişimi gözlemlenmemiştir. 80°C'ye kadar yavaş yavaş sıcaklık yükseltilmiş fakat renk değişimi görülmemiştir. 80°C civarında sarı renkte bir koyulaşma gözlemlenmiş fakat kahverengiye dönüşüm olmamıştır. Sıcaklık 115°C ye çıkartıldığında tepkimenin gerçekleştiği görülmüştür. İlk bir saat içerisinde koyu sarıya dönen renk bir saat sonrasında kahverengi ve daha sonra siyah-kahve renge dönüşmüştür. Tepkime süresi başka bir değişken olarak daha sonra tartışılacaktır. Artan sıcaklığında etkisini görebilmek için sıcaklık 150°C ye çıkartılmış ve her iki sıcaklık için tanecik boyutu analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil C6'da sunulmuştur.



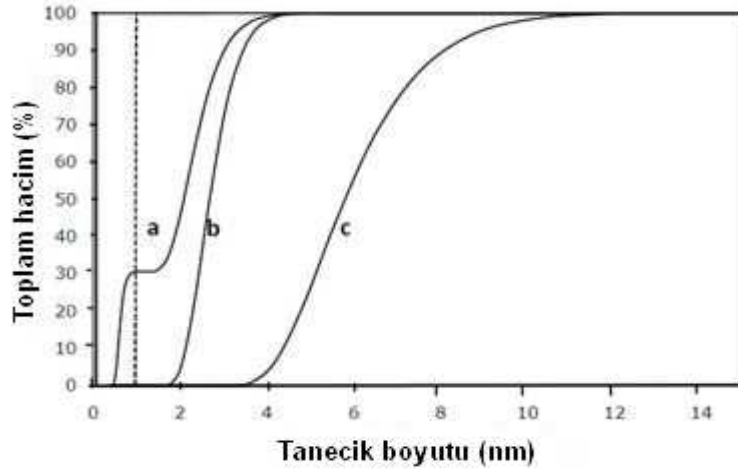
Şekil C6. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a)115°C, (b)150° C.

Sıcaklık arttıkça taneciklerin kinetik enerjileri arttığı için sistem içerisindeki hareketleri de artmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda küçüklerin kaynaşmaları sonucu daha büyük taneciklerin oluşması beklenen bir durumdur ve Şekil C6'dan da görüldüğü gibi oleilamin/oleik asit sisteminde de bu davranış gözlemlenmektedir.

C5. Süre Etkisi

Tanecik boyut ve dağılımını denetlemek ve tepkimenin ne kadar sürede tamamlandığını gözlemlemek amacıyla tepkime süresi ayrı bir değişken olarak incelenmiştir. Gümüş taneciklerinin oluştuğunun göstergesi olan çözelti rengi bir saat sonra değişmeye başlamakta 1.5 saat sonunda da siyah-kahverengi olmaktadır. Bu gözlemi desteklemek amacıyla aynı derişimlerdeki 3 karışım 3 ayrı süre boyunca 115°C'de manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve tanecik boyut analizleri yapılmıştır. Şekil C7 bu analizin sonuçlarını göstermektedir.

Grafikte görüldüğü gibi 50 dakika tepkimenin tamamlanması için yeterli olmamıştır. Daha önce açıklandığı gibi 1nm'nin altında tanecikler tepkimeye girmemiş tanecikleri göstermektedir. Süre 120 dakikaya çıkartıldığında ise tepkime tamamlanmış ve taneciklerin çözelti içerisinde tek boyutlu dağılımları sağlanmıştır.



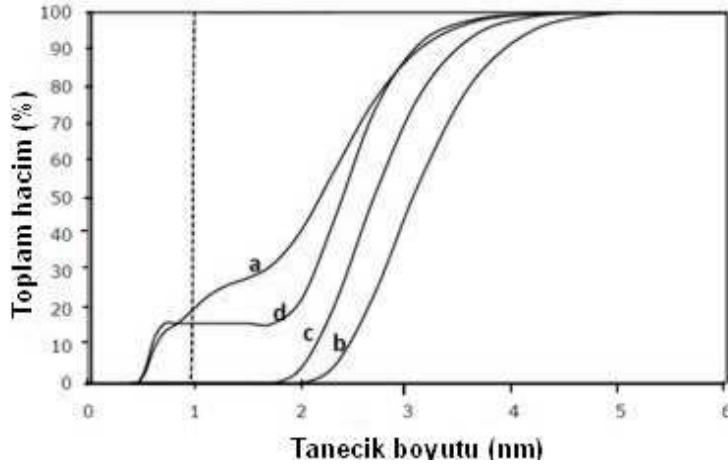
Şekil C7. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 50dk, (b) 120dk, (c) 270dk.

Fakat tepkime 270 dakika gibi görece çok uzun bir süre devam ettiğinde tanecikler sıcaklığın da etkisi ile daha çok çarpışmaya ve miseller (oleilamin ve oleik asit kaplı tanecikler bir tür misel yapısındadırlar) kaynaşmaya başlamıştır. Bu da tanecik boyutlarının büyümesine ve tanecik boyutlarının geniş bir aralıkta dağılımına sebep olmuştur. Bu sonuçlar ışığında 120 dakika civarındaki tepkime süresi daha dar aralıklı tanecik boyutu dağılımı olan metal tanecikleri elde etmek için uygun görülmüştür.

C6. Hekzan ve Oleilamin Miktarının Etkisi

Tepkime koşulları ile ilgili değişkenler çalışıldıktan sonra sistemdeki kimyasalların derişimlerinin tepkimeye etkileri tek tek araştırılmıştır. İlk olarak 2mmol gümüş nitratin 10ml hekzan ve 10ml oleilamin içerisinde ultrasonik etki ile dağıtıldığı belirtilmişti. Sistemden hekzan uzaklaştırıldığında oleilaminlerin ultrasonik etki olmasına karşın gümüş nitrati çözemediği görülmüştür. Aynı durum oleilamin yokluğunda da gözlemlenmiştir. Gümüş nitratin organik çözücülerde çözünürlükleri çok kısıtlıdır. 10ml hekzan çözeltisi ancak 1mmol gümüş nitrati çözebilmektedir, oleilamin ise tek başına gümüş nitrati çözmemektedir. Fakat sistemde hekzan ve oleilamin birlikte bulunduğunda hekzan içerisinde çözünen gümüş nitrat oleilaminin amin grupları ile etkileşip çevresi sarılmaktadır. Oleilaminin ve hekzanın alifatik yapıda olmaları birbiri içerisinde çözünebilmelerini sağlamaktadır. Birbirine yaklaşan amin grupları belli

değişimin üzerinde misel yapıları oluşturabilirler. Diğer bir deyişle oleilamin hekzan içinde kendi başına bir tür misel oluşturmaya yatkındır. Ortama gümüş nitrat eklendiğinde bu iyonlar amin gruplarına yaklaşacak ve oleilamin ile sarılacaktır. Bu şekilde bir tür kapsüllenen çözünmüş gümüş nitratlar karışımındaki gümüş nitrat miktarını azaltıp çözünmemiş olanların çözünürlükleri arttıracaklardır. Bu durumda sistemde gümüş nitratları sarabilecek kadar oleilamin ve onu dağıtabilecek kadar hekzan bulunması gerekmektedir. Bu gerekçe ile gümüş nitrat, oleik asit ve hekzan miktarları sırasıyla 2mmol, 6mmol ve 10ml'de sabit tutulup oleilamin miktarındaki değişimin tanecik boyutuna etkisi çalışılmıştır. Analiz sonuçları Şekil C8'de sunulmuştur.



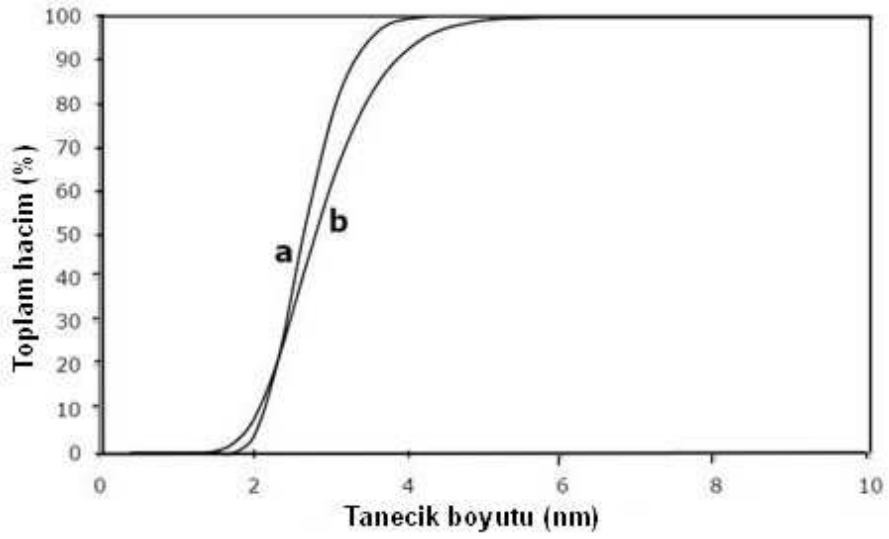
Şekil C8. Tanecik boyutu analiz sonuçları (T:115°C);

(a) 4, (b) 8, (c) 10, (d) 12ml OAm.

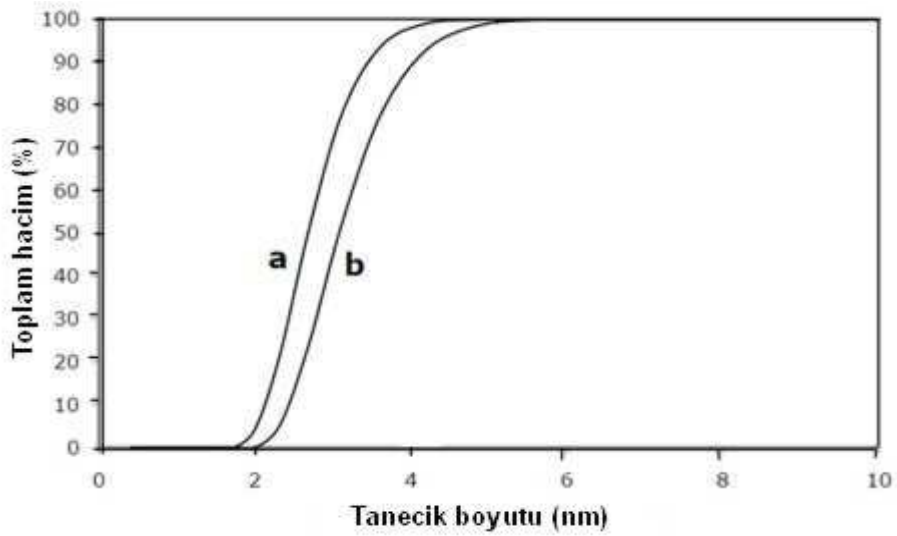
Şekil C8'e göre, 4ml oleilamin gümüş nitratları sarmaya yetmemiştir ve tanecik boyut dağılımı çok geniş bir aralığa yayılmıştır. Oleilamin miktarının artırılması ile (C8b ve C8c) taneciklerin çok iyi dağılması sağlanmıştır. Fakat miktar çok fazla arttırıldığında (C8d) gümüş nitratın parçalanması çok üst düzeyde gerçekleşmiş ve oluşan misel tanecikler o kadar küçük kalmışlardır ki büyüme fırsatı bulamamışlardır. Bu nedenle en iyi dağılımın Şekil C8c de görülen 10ml oleilamin kullanımı ile sağlandığı sonucuna varılmıştır. Şekil C8c deki dağılımın ortalama çapı C8b dekinden daha küçüktür.

C7. Gümüş Nitrat Miktarının Etkisi

Diğer bir değişken olarak AgNO_3 miktarı seçilmiş ve iki farklı sistemde AgNO_3 miktarının tanecik boyutuna etkisi incelenmiştir. Birinci sistemde çözelti bileşimi 18mmol OAs, 10ml OAm ve 10ml hekzan olarak alınmış tepkime 115°C 'de 2saat sürdürülmüştür. İkinci sistemde ise OAs miktarı 6mmol olarak alınmıştır. Tanecik boyutu değişimi Şekil C9 ve C10'da sunulmuştur.



Şekil C9. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 1, (b) 6 mmol AgNO_3 .

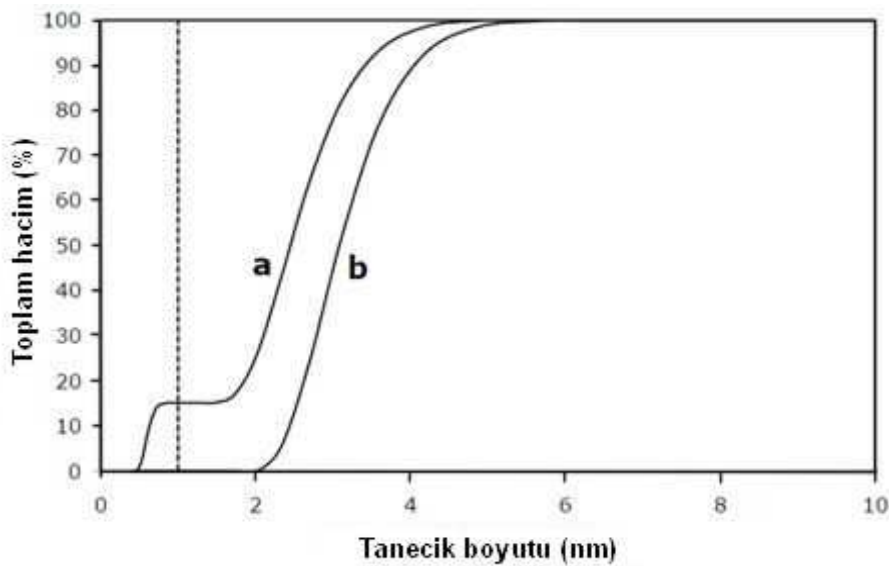


Şekil C10. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 2, (b) 4 mmol AgNO_3 .

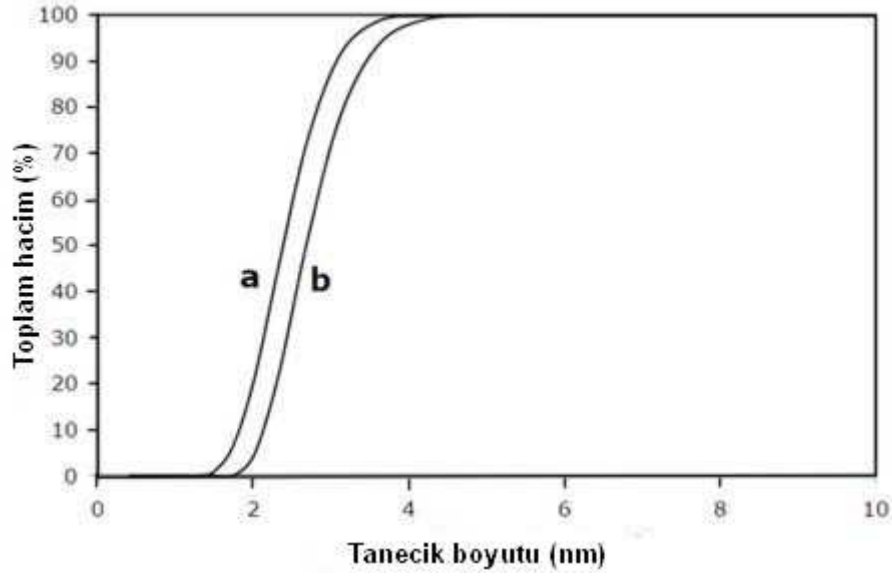
Şekil C9 ve C10 gösteriyorki gümüş $AgNO_3$ arttıkça tanecik boyutu büyümüştür. Bu beklenen bir şeydir. Çünkü gümüş nitrat miktarı arttıkça birim gümüş iyonu başına düşen oleilamin miktarı azalmakta bu da aynı miktar oleilamin ile daha çok parçacığın çevrelenmesine yani taneciklerin daha büyük oluşmasına yol açmaktadır. Oleilaminin gümüş taneciklerini çevrelemesi daha az gümüş olduğu durumdaki kadar etkili olamayacağı için boyut dağılımı daha geniş bir aralıkta olacaktır. Bu durum hem Şekil C9'da hem de Şekil C10'da açık olarak görülmektedir. Yine her iki şeklin karşılaştırılmasından görülmektedir ki OAs miktarının 1/3 oranına düşürülmesi tanecik boyutunu fazla etkilememiştir. Bu da misel boyutunun oluşumuna ve dolayısıyla tanecik boyutuna OAs nin etkisinin fazla olmadığı izlenimini doğurmaktadır. Bu durumu daha ayrıntılı bir şekilde anlayabilmek için OAs miktarının etkisi daha ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır.

C8. Oleik Asit Miktarının Etkisi

OAs miktarının tanecik boyutuna ve boyut dağılımına etkisini araştırmak için iki farklı $AgNO_3$ miktarı içeren çözelti hazırlanmıştır. Birincisinde 4mmol $AgNO_3$, 10ml OAm ve 10ml hekzan, diğerinde ise 2mmol $AgNO_3$, 10ml OAm ve 10ml hekzan kullanılmıştır. Her ikisinde de tepkime $115^\circ C$ 'de 2saat sürdürülmüştür. Sonuçlar Şekil C11 ve C12'de sunulmuştur.



Şekil C11. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 6, (b) 12 mmol OAs.



Şekil C12. Tanecik boyutu analiz sonuçları; (a) 9, (b) 6 mmol OAs.

Birinci sistemde 6 mmol oleik asit 4mmol gümüş nitrattaki gümüş iyonlarının indirgenmesi için yeterli olmamıştır (Şekil C11a). Oleik asit miktarı 12 mmol'e çıkartıldığında ise tepkime tamamlanmış ve taneciklerin düzgün dağılımı sağlanabilmiştir (Şekil C11b). Diğer taraftan ikinci sistemde 6 ve 9mmol oleik asit 2 mmol gümüş nitratin indirgenmesi için yeterli olmuş ve oleik asit derişimindeki değişlik boyut dağılımda çok belirgin bir etki yaratmamıştır (Şekil C12). Yine de daha az oleik asit daha büyük tanecikler üretilmesine sebep olmuştur. Bunun sebebi oleik asit miktarındaki azalmanın tanecik boyutunu etkilediğidir.

Şekil C11'de OAs miktarı artarken tanecik boyutu da artmakta, Şekil C12'de ise OAs miktarı arttığında tanecik boyutu küçülmektedir. Oleik asidin karboksil grupları ile gümüş iyonları arasındaki etkileşim gümüş nitratin iyonlarına ayrışmasını daha da hızlandırmaktadır. Böylelikle gümüş iyonları oleilaminin amin grupları ile daha kolay etkileşip indirgenmektedirler. Oleik asit miktarı azaldığında gümüş nitrat iyonları ile karboksil grupları arasındaki etkileşim doğal olarak azalmaktadır. Şekil C11'de bu durum ortaya çıkmaktadır ve C11a'da yeterince OAs miktarı bulunmamaktadır. C11b'de ise yeterli OAs'e erişince düzgün tanecikler oluşmuştur. İkinci çözeltide daha az $AgNO_3$ kullanıldığından OAs'in miktarının artması ile $AgNO_3$ tanecikleri daha fazla parçalandıklarından oluşan miseller daha küçük boyda meydana gelmekte ve

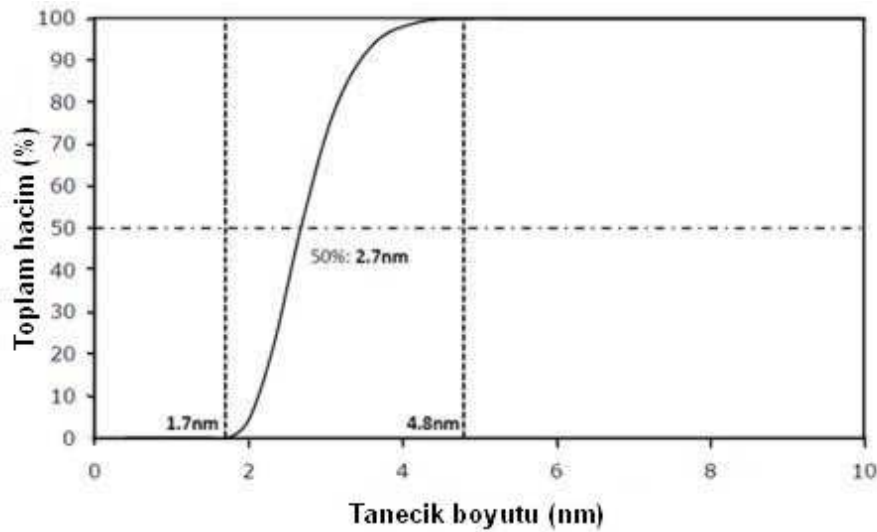
dolaysıyla daha küçük gümüş tanecikleri oluşmaktadır. Diğer bir deyişle Şekil C12'den görüldüğü üzere OAs'in artması tanecik boyutunu düşürmektedir.

C9. Metal Taneciklerini Üretme Yönteminin Değerlendirilmesi

Yukarıdaki çalışmaların sonucunda gümüş metal nano tanecikleri üretim yöntemi aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Hekzan ile oleilamin karıştırılır.
- Çözeltiye eklenen gümüş nitrat ultrasonik karıştırıcı yardımı ile çözelti içerisinde dağıtılır.
- Oluşturulan çözeltiye oleik asit eklenir.
- Sıcaklık 115°C'ye yükseltilir.
- Karışım 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılır.
- Oluşan çözelti oda sıcaklığına getirilir.

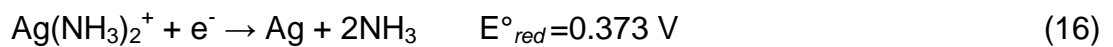
Bundan sonraki aşamada eş eksen elektroçizme ile nanokablo üretimine geçileceği için incelemesi yapılmış çözeltilerden biri örnek çözelti olarak alınmış ve tüm deneylerde bu örnek kullanılmıştır. Bu örnekte 2mmol gümüş nitrat, 10ml hekzan, 10ml oleilamin ve 6mmol oleik asit kullanılmıştır. Bu çözelti içerisindeki oleilamin ve oleik asit kaplı gümüş taneciklerinin hacimsel boyut dağılımı Şekil C13'de sunulmuştur.



Şekil C13. Örnek çözeltinin tanecik boyut ve dağılım grafiği.

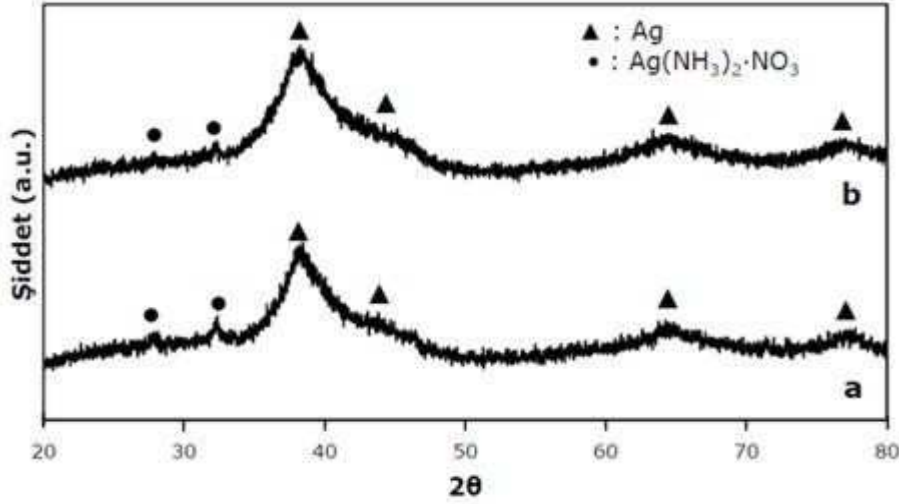
Tanecik boyutu 1.7-4.8 nm arasında değişmektedir ve taneciklerin ortalama boyutu 2.7nm dir. Bu yalnızca örnek olarak alınmış bir çözeltilidir. İstenilen tanecik boyut ve dağılımının sistem değişkenleri ayarlanarak elde edilebileceği yukarıdaki örneklerde açık bir şekilde görölmektedir.

Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde gümüş iyonlarının oleilamin ve oleik asidin ortak etkisi ile indirgenediği görölmektedir. İlk olarak oleilaminin amin grupları gümüş nitratlara etki ederek onları kapsül içerisine almaktalar ve karışım içerisinde çözünen gümüş nitrat miktarını arttırmaktadır. Daha sonrasında eklenen oleik asitlerin karboksil grupları gümüş iyonları ile etkileşime geçmek isteyeceklerinden nitrat iyonları ile gümüş iyonları arasındaki etkileşimin azalmasına sebep olurlar (Denklem 14). Bu sayede oleilaminlerin amin grupları görcece zayıf etki altındaki gümüş iyonlarına kolaylıkla bağlanabilir ve onlarla kompleks oluşturur. Bu kompleks sayesinde indirgenme tepkimesi kolaylaşır çünkü serbest gümüş iyonlarının indirgenmesi için gerekli potansiyel kompleks iyonları için gerekenden daha az olacaktır.



Gümüş amin nitrat kompleksindeki gümüş iyonları ile serbest gümüş iyonlarının indirgenme tepkimeleri ve tepkimeler için gerekli potansiyeller denklem 15 ve 16'da verilmektedir. Oleilamin ve oleik asit sisteminde oluşturulan kompleks aynı potansiyel ile indirgenecek olmasa da gerekli değerin bu civarlarda olduğu, en azından serbest gümüş iyonu için gerekenden çok daha az olduğu bilinmektedir. Ayrıca oluşan bu kompleksler tepkimeyi yavaşlatmakta ve tanecik dağılımını denetlenebilir yapmaktadır.

Kompleks oluşum tepkimelerini analiz edebilmek için indirgenme tepkimesinin tamamlanmadığından emin olunan iki örneğin XRD analizleri yapılmıştır. Bunun için 50 dakikalık tepkime sonucu üretilen tanecikler ve hiç karıştırılma yapılmayan örnekten elde edilen tanecikler incelenmiştir. Sonuçlar Şekil C14'de sunulmuştur.



Şekil C14. Kompleks oluşumu; (a) 50 dakikalık tepkime sonucu oluşan tanecikler, (b) karıştırma yapılmayan örnek.

Şekilde semboller ile gösterilen fazlar safsızlıktır ve gümüş amin nitrat komplekslerinin en şiddetli tepcilerine denk gelmektedir. Bu tepcilerin yalnızca tepkimenin tamamlanmadığı örneklerde görülmesi, gümüş amin nitratın tepkime sırasında ara ürün olduğunun bir göstergesidir. 50 dakika tepkime süresi olan çözeltinin rengi karıştırma yapılmayan örnekten daha açıktır. Bu da tepkimenin daha az tamamlandığı anlamına gelmektedir. XRD sonuçlarında (Şekil C14a) bu örnekteki tepcilerin özellikle küçük olanların diğer örneğe göre biraz daha şiddetli olduğu görülmektedir.

Sonuç olarak sistemde hekzanın yalnızca çözücü görevi yaptığı, oleilaminin çözünürlüğü arttırdığı, oleik asidin iyonlaşmayı desteklediği ve oleilamin ve oleik asidin birlikte kompleks oluşturarak ve indirgenme için gerekli potansiyeli düşürerek iyonları metal taneciklerine dönüştürdükleri anlaşılmıştır. Ayrıca indirgenme tepkimesinin yalnızca yüksek sıcaklıkta olabildiği gözlemlenmiştir. Bu da indirgeyici ajanların (oleilamin ve oleik asit) etkilerinin zayıf olduğunun göstergesidir. Ayrıca,

yapılan deneylerle tepkime parametreleri değiştirilerek istenilen boyut ve dağılımda tanecikler elde edilebileceği görüldüğü gibi bu çalışmada denenmiş çözelti örneklerinin çoğaltılabileceği de açıktır.

C10. Eş Eksen Elektroeğirme (Nanokablo Üretimi)

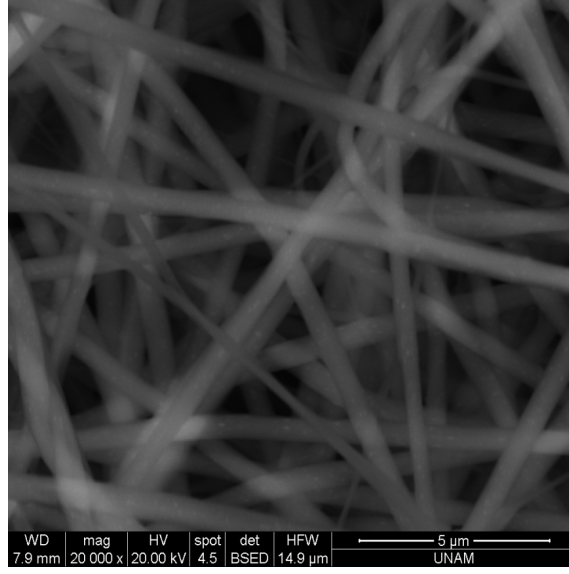
Bu çalışmada kablo yapısı öncelikle ters kurtçuk misel yapılarının elektroeğirilmesi ile elde edilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemde beklenen sonuçlar alınamayınca nanokablo üretiminde yaygın olarak kullanılan eş eksenli eğirme yöntemine geçilmiştir.

Bu sistemde iki farklı çözelti ile kullanılmaktadır. Merkez çözeltisinde oleilamin/oleik asit sisteminden elde edilen örnek kullanılmıştır. Merkez çözeltinin içinde gümüş nanotanecikleri bulunmaktadır. Kılıf çözeltisi olarak ise dimetil formamit (DMF) içerisinde çözünmüş PVP ve trifloroetanolda (TFE) çözünmüş PCL çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltiler seçilirken yüksek elektroeğirme özellikleri göz önüne alınmıştır. Gerek formamid gerek trifloroetanol sahip oldukları polar yapıları nedeniyle elektrospinleme için elverişli dielektrik sabitine sahiptirler.

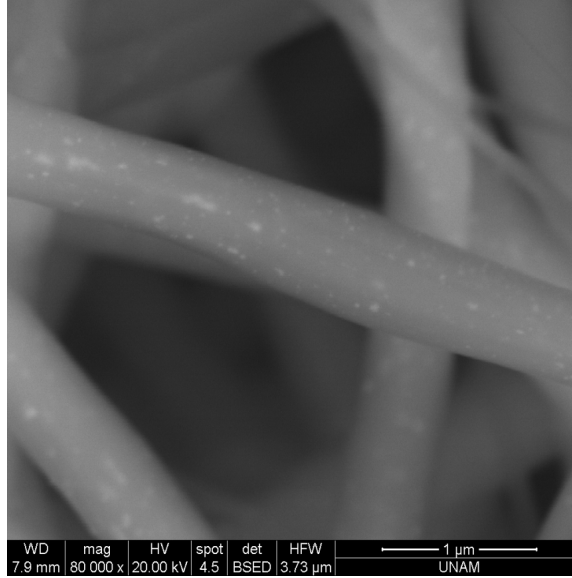
Eş eksen elektroeğirme yönteminin deneysel değişkenleri kapiler uçtaki Taylor konisi (Taylor cone) oluşumu incelenerek belirlenmiştir. Bu koninin oluşturulabildiği parametreler sistem parametreleri olarak kullanılmıştır. Dolayısıyla bu parametreler genel olarak her örnek için farklıdır.

İlk deneme olarak örnek çözelti merkez çözelti olarak kullanılmış, DMF içinde ağırlıkça %20 olarak bulunan PVP çözeltisi kılıf çözeltisi olarak kullanılmıştır. Üretilen liflerin SEM mikrografları Şekil C15'de sunulmuştur.

Bu şekilde nanokablo yapısı elde edilememiş, gümüş taneciklerinin lifler üzerinde düzensiz dağıldığı gözlemlenmiştir. Gümüş taneciklerinin oluşturduğu belli bir dizilim görülmemiştir.



(×20000)



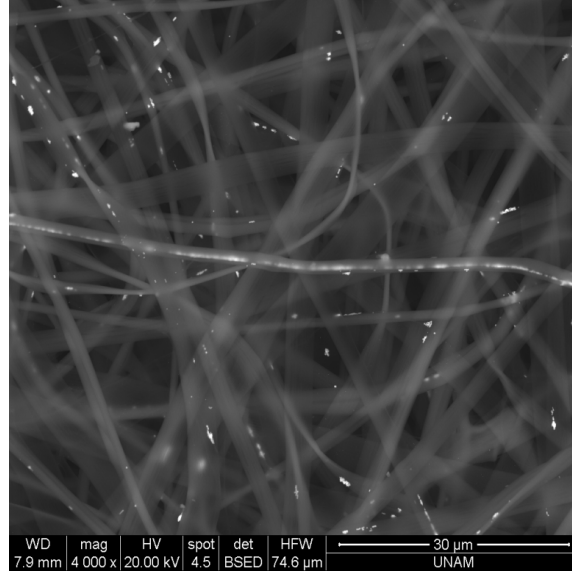
(×80000)

Şekil C15. SEM mikrograf; (merkez: örnek çözelti, kılıf: %20 PVP-DMF).

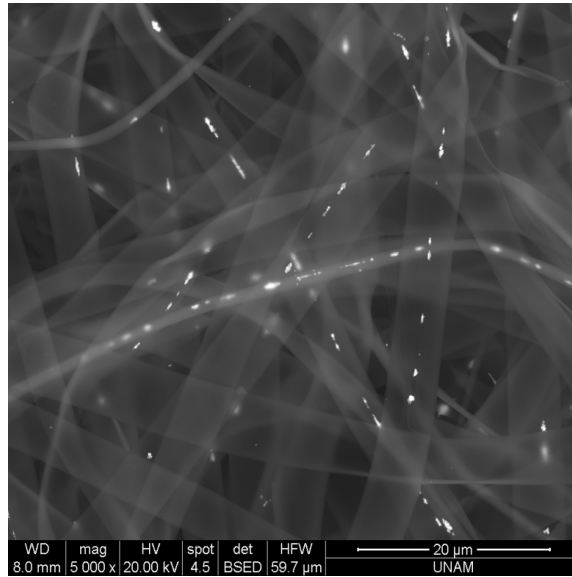
(Elektroegirme koşulları: besleme hızı; merkez çöz.: 0.1ml/s, kılıf çöz.: 0.4ml/s, uç-toplaç uzaklığı: 14cm; voltaj: 15kV).

Bir sonraki denemede gümüş tanecikleri arasındaki etkileşimi arttırmak için örnek çözelti içerisindeki hekzan buharlaştırılmıştır. Bu yoğunlaştırılmış çözelti merkez çözeltisi olarak kullanılmış, kılıf çözeltisi değiştirilmemiştir. Şekil C16'da SEM mikrografları verilen liflerde nanokablo yapısı gözlemlenmeye başlamıştır. Gümüş tanecikleri fiberlerin merkezinde tutulabilmiş ve aralarında bir dizilme oluşmaya

başlamıştır. Fakat bu örnekte de gümüş tanecikleri arasındaki uzaklık yer yer çok artmaktadır. Bu da istenilen nanokablo yapısından uzaktır. Ayrıca dizimlerin her lifde olmadığı yalnızca bir kısmında bulunduğu gözlemlenmiştir.



(a)



(b)

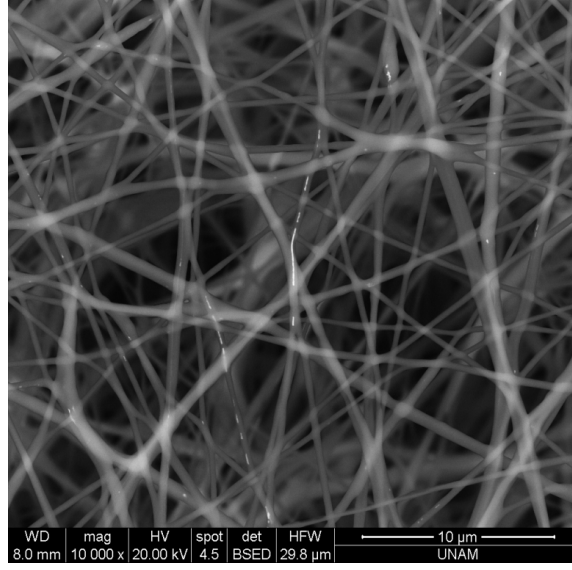
Şekil C16. SEM mikrograf; (merkez: yoğunlaştırılmış örnek çözelti, kılıf: %20 PVP-DMF); (Elektroeğirme koşulları: besleme hızı; merkez çöz.: 0.4ml/s, kılıf çöz.: 2.0ml/s, uç-toplaç uzaklığı: 14cm; voltaj: 17kV).

Şekil C16a ve C16b aynı örneğin farklı bölgelerine özgüdür.

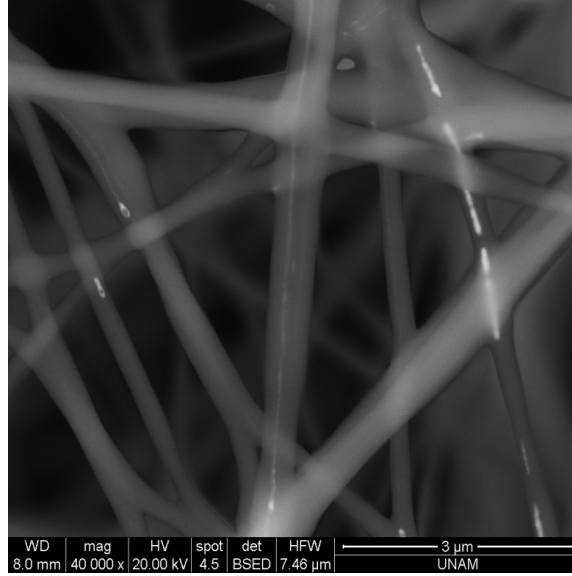
PVP-DMF çözeltisi elektroegirme yöntemi için iyi bir polimer çözeltisi olsa da eş eksenli eğirme için bazı unsurların da yerine getirilmesi gerekmektedir. Kılıf çözeltinin merkez çözeltiyi kendisiyle birlikte sürüklemesi, çapı daha kalın olan uçtan ikili çözeltinin ayrılabilmesi ve görece daha kalın jetin havada geçirdiği süre içerisinde kuruyabilmesi gerekmektedir. Bu amaçla öncelikle DMF çözücüsü içerisindeki PVP miktarı artırılmış, ağırlıkça %30'luk çözelti kılıf çözeltisi olarak kullanılmak istenmiştir. Fakat hazırlanan çözeltinin akışkanlığı elektroegirilemeyecek kadar yüksek olmuştur. İkinci bir çözüm olarak daha çabuk buharlaşabildiği için su kullanılmış, ağırlıkça %20'lik PVP-deiyonize su çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti elektroegirildiğinde jetler havada kuruyamamış ve elyaf yapılar oluşturulamamıştır. Son çözüm olarak ise daha iyi bir çözelti olduğu bilinen PCL-TFE çözeltisi kılıf polimeri olarak kullanılmaya başlanmıştır. Şekil C17 ve C18 yeni kılıf çözeltisi kullanılarak üretilen liflere özgüdür.

Şekil C17'de besleme hızı merkez çözelti için 0.1ml/s iken kılıf çözeltisi için 0.4ml/s. dir. Şekil C18'de ise bu değerler 0.3ml/s ve 1.0ml/s olarak alınmıştır; voltaj 24 kV'a ayrıca uç-toplaç uzaklığı da 20 cm ye çıkarılmıştır.

Her iki örnekte de nano kablo benzeri yapıları $\times 10000$ büyütme resimlerinde saptamak zordur. Fakat lifler daha büyük büyütme resimlerinde incelendiğinde kablo yapıları daha belirgin hale gelmektedir. PVP-DMF sistemi ile karşılaştırıldığında tanecik yönelim ve dizilimlerinin arttığı görülmektedir. Örneklerdeki iyileşmeler yerinde olmakla birlikte kablo yapıları tüm liflerde görülememiştir ve görülen bölgelerde ise taneciklerin birbirleriyle birleşmelerinin yer yer azaldığı gözlenmiştir. Gümüş taneciklerinin birbirleri arasındaki etkileşimi arttırmak amacıyla çözeltideki hekzan buharlaştırılarak yoğun bir çözelti elde edilmiş ve deney tekrarlanmıştır. Elektrospinleme sırasında uç-toplaç uzaklığı 18 cm ve voltaj 18 kV olarak alınmıştır. Bu durumda oluşan liflerin görüntüsü Şekil C20'de sunulmuştur.

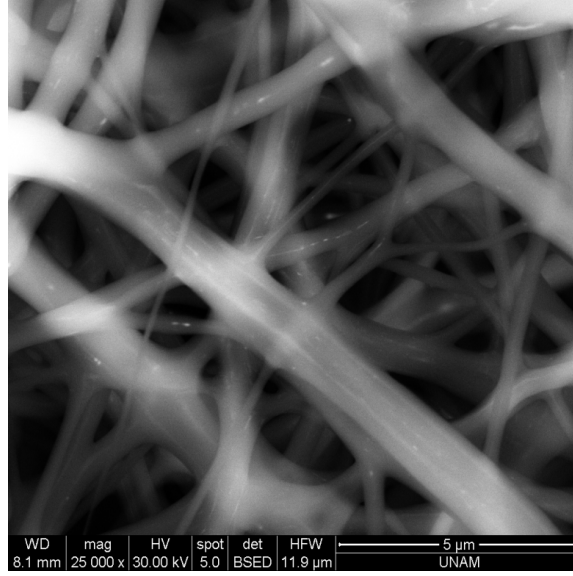


(×10000)

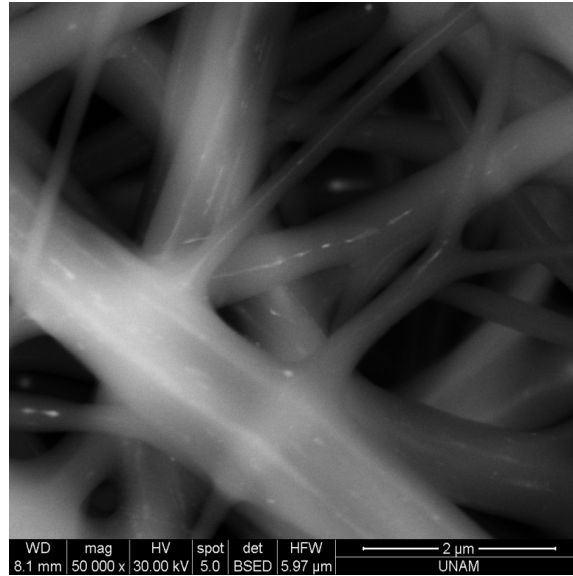


(×40000)

Şekil C17. SEM mikrograf; merkez: örnek çözelti, kılıf: %8 PCL-TFE;
(Elektroeğirme koşulları: besleme hızı; merkez çöz.: 0.1ml/s, kılıf çöz.: 0.4ml/s,
uç-toplaç uzaklığı: 14cm; voltaj: 15kV).



(×10000)



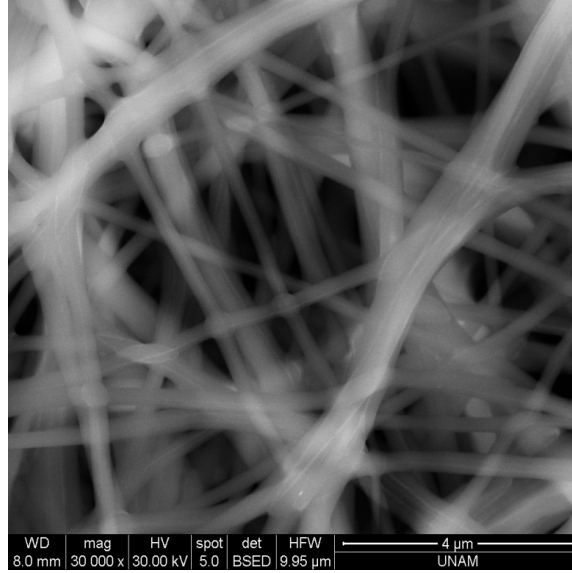
(×40000)

Şekil C18. SEM mikrograf; merkez: örnek çözelti, kılıf: %8 PCL-TFE.

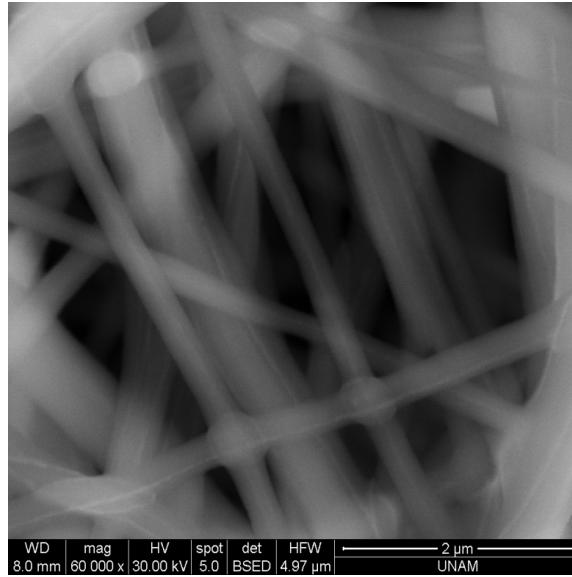
(Elektroeğirme koşulları: besleme hızı; merkez çöz.: 0.3ml/s, kılıf çöz.: 1.0ml/s, uçtoplaç uzaklığı: 20cm; voltaj: 24kV).

Son yapılan iyileştirmelerle nanokablo yapıları başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Gümüş merkezli lifler tüm örnek içerisinde görülmektedir. Gümüş tanecikler düzgün bir dizilim oluşturmuştur. Liflerin aksenal merkezi dışında gümüş tanecikleri

gözlemlenmediğinden sisteme beslenen gümüş içeren çözelti tamamı ile liflerin aksenel merkezi boyunca tutulabilmiştir.



(×30000)



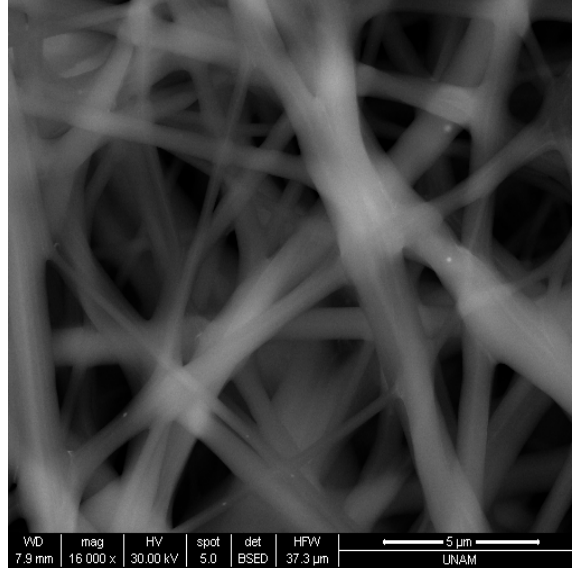
(×60000)

Şekil C19. SEM mikrograf; merkez: yoğunlaştırılmış örnek çözelti, kılıf: %8 PCL-TFE.

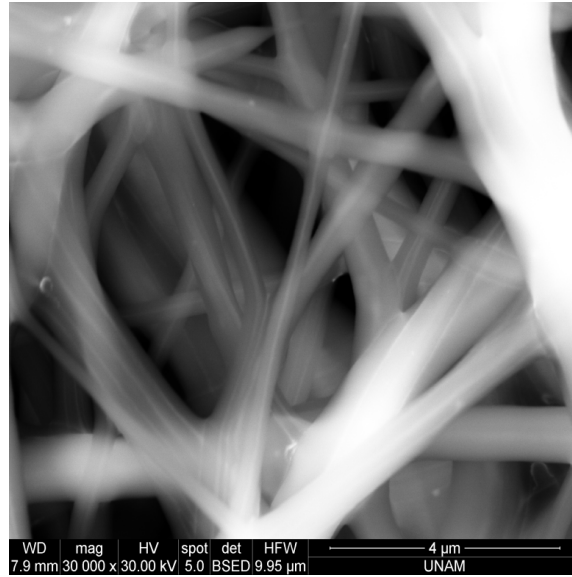
(Elektroeğirme koşulları: besleme hızı; merkez çöz.: 0.4ml/s, kılıf çöz.: 1.0ml/s,

uç-toplaç uzaklığı: 18cm; voltaj: 16kV).

Nanokablo yapılarının oluşmuş olmalarına karşın sistemde son bir iyileştirme daha yapılmıştır. Merkez çözeltinin elektroğirilme özelliğini arttırmak için içine çok az miktarda (ağırlıkça %5) PVP-DMF çözeltisi eklenmiştir.



(×16000)



(×30000)

Şekil C20. SEM mikrograf; merkez: yoğunlaştırılmış örnek çözelti ve ağırlıkça %5PVP-DMF çözeltisi karışımı, kılıf: %8 PCL-TFE; (Elektroğirime koşulları: besleme hızı; merkez çöz.: 0.1ml/s, kılıf çöz.: 1.5ml/s, uç-toplaç uzaklığı: 16cm; voltaj: 17kV).

Hekzan ile DMF birbiri içerisinde çözünemedikleri için sistemde faz ayrımı oluşmuştur. Çözelti 50°C'ye ısıtılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve içerisindeki hekzan buharlaştırılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulan bu çözelti merkez çözelti olarak kullanılmış ve deney tekrarlanmıştır. Üretilen lif örnekleri Şekil C20'de sunulmuştur.

Şekil C20'de görüldüğü yeni deneme ile de başarı sağlanmış nano kablo yapıları üretilmiştir. Düzgün dizilimli gümüşler liflerin merkezlerine başarı ile yerleştirilmişlerdir. Gümüş nano tanecikleri süreklilik gösteren bir tel şeklinde polimer kılıfın içinde durmaktadır.

SEM mikrografları sunulan bu liflerin TEM ile daha iyi bir şekilde görülmeleri mümkündür. Fakat polimerlerin TEM görüntülerine bakılabilmesi için düşük elektron enerjilerinde çalışılması gerekmektedir. Aksi takdirde uygulanan vakum yeterli olmamakta elektron demetine maruz kalmış polimerin sıcaklığı çok artarak polimerin bozunmasına sebep olmaktadır. Bu durumu engellemek için düşük voltajlarda görüntü alınmaya çalışılmadığıdır. Fakat bilindiği gibi elektron demetleri çok yüksek enerji içermektedir. Bizim ulaşabildiğimiz cihazlarda 20-30kV'un altına inilemezken bilimsel kaynaklarda polimer TEM'leri 8-15kV arasında çekilebilmektedirler.

SONUÇLAR

Bakır iyonları ile AOT arasında oluşan ters kurtçuk misel yapının boyutunun bakır nano taneciklerinin PVA (polivinilalkol) lifleri içerisinde dağılımına etkisi incelenmiş, düzgün dağılım elde etmek için gereken bakır, AOT ve PVA miktarları belirlenmiştir.

Artan yüzey aktif madde ve polimer miktarı ile kurtçuk misellerin boyutunun arttırdığı gözlemlenmiştir.

Çözeltiyi ısıtmanın ve uygulanan elektrik alanının misel yapılarının büyümesinde etkili olduğu gözlemlenmiş fakat büyüyen misel yapıları PVA zincirleri arasına tutunamamıştır.

Çözeltideki bakır iyonlarının indirgenmesi için gereken uygun hidrazin hidrat miktarı ve ekleme hızı belirlenmiş, artan ekleme hızının yapının bozulmasına yol açtığı gözlemlenmiştir.

Çözeltiden elektrodeğirilmesi için gereken uygun koşullar belirlenmiştir. 0,8 ml/saat akış hızıyla beslenen çözeltiliye 16000 V voltaj uygulanmış, şırınga ucu ile toplaç uzaklık da 15 cm olarak ayarlanmıştır.

Bakır nano taneciklerinin PVA nanolifleri arasında düzgün olarak dağılabilmesi için gereken ortalama kurtçuk misel boyutunun 420-450 nm arasında olması gerektiği belirlenmiştir.

Hidrazin hidrat gümüş iyonlarını indirgemek için çok güçlü bir indirgeyicidir. Bu nedenle indirgeme tepkimesi sırasında taneciklerin denetimsiz büyümesine sebep

olmaktadır. Hidrazin hidrat miktarı ve ekleme hızında yapılan değişiklikler yığılmaların önlenmesine yeterli olmamıştır.

Denetimli bir şekilde metal taneciklerinin üretilebilmesi için yavaş indirgeyici etki kullanmak şarttır.

Hidrazin hidratın güçlü indirgeme etkisine karşı oleilamin/oleik asit sistemi yavaş indirgeme etkisi ve iyonları güçlü çevreleme etkisi ile tanecik boyut ve dağılımının denetlenebilmesini sağlamıştır.

Oleilamin ve oleik asit sistemi ile 10nm'nin altında boyları birbirine çok yakın metal tanecikleri üretmek mümkündür.

Oleilamin ve oleik asit gümüş nitratin hekzan içerisinde çözünme ve dağılmasını sağlamış, gümüş ve nitrat iyonları ile oluşturdukları kompleks yapılar ile indirgenme tepkimesi için gerekli potansiyeli düşürmüş ve yüksek sıcaklıktaki denetimli indirgenmeyi mümkün kılmıştır.

Eş eksen eğirme yöntemi nano kablo yapıları elde etmek için başarılı bir yöntemdir. Elektroeğirme özelliği olmayan çözeltilerin elektroeğirilmesini sağlamaktadır.

Gümüş nanotaneciklerinin merkezde dizelendiği nanokablo yapılar başarıyla elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] M. M. Demir, G. Uğur, M. A. Gülgün, Y. Z. Menceloğlu, *Macromolecular Chemistry and Physics* 209 (2008) 508-515.
- [2] D. Ghosh, S. Dasgupta, *Mettallurgical and Materials Transactions B* 39 B (2008) 35-45.
- [3] H. Kong, J. Jang, *Chemical communications* 1 (2006) 3010-3012.
- [4] M. A. S. Sadjadi, B. Sadeghi, M. Meskinfam, K. Zare, J. Azizian, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 40 (2008) 3183-3186.
- [5] W. Chen, C. M. Li, P. Chen, C. Q. Sun, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2845-2849.
- [6] C. A. E. Hamlett, S. N. Jayasinghe, J. A. Preece, *Tetrahedron* 64 (2008) 8476-8483.
- [7] E.R. Kenawy, F. I. Abdel-Hay, M. H. El-Newehy, G. E. Wnek, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 296-302.
- [8] Z.M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* 63 (2003) 2223-2253.
- [9] F. Yang, R. Murugan, S. Wang, S. Ramakrishna, *Biomaterials* 26 (2005) 2603-2610.
- [10] A. Frenot, I. S. Chronakis, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 8 (2003) 64-75.
- [11] J. M. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Incorporated, 2004.
- [12] L. F. Xi, Y. M. Lam, *Journal of Colloid and Interface Science* 316 (2007) 771-778.
- [13] I. D. Charlton, A. P. Doherty, *Electrochemistry Communications* 1 (1999) 176-179.
- [14] Z. Li, H. Huang, C. Wang, *Macromolecular Rapid Communications* 27 (2006) 152-155.
- [15] Z. Xu, C. Shen, Y. Hou, H. Gao, S. Sun, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 1778-1780.
- [16] I.C. Chiang, D.-H. Chen, *Nanotechnology* 20 (2009) 015602.
- [17] C. Wang, Y. Hu, C. M. Lieber, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 8902-8903.
- [18] M. Klokkenburg, J. Hilhorst, B. H. Ern e, *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 243-248.

- [19] P. de la Presa, M. Multigner, J. de la Venta, M. A. Garcia, M. L. Ruiz-Gonzalez, *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 123915-123916.
- [20] W.J. Jin, H. K. Lee, E. Hwan, J. Won, H. Park, J. H. Youk, *Macromolecular Rapid Communications* 26 (2005) 1903-1907.
- [21] H. Wu, J. Xu, X. He, Y. Zhao, H. Wen, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 290 (2006) 239-246.
- [22] D. Cringus, A. Bakulin, J. Lindner, P. Vohringer, M. S. Pshenichnikov, D. A. Wiersma, *The Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007) 14193-14207.
- [23] G. Wulfsberg, *Inorganic Chemistry*, University Science Books, 2000.
- [24] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp, *Science* 294 (2001) 1684-1688.
- [25] B. Tansel, J. Sager, T. Rector, J. Garland, R. F. Strayer, L. Levine, M. Roberts, M. Hummerick, J. Bauer, *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 40-47.
- [26] W. Songping, M. Shuyuan, *Materials Letters* 60 (2006) 2438-2442.
- [27] Q. B. Yang, D. M. Li, Y. L. Hong, Z. Y. Li, C. Wang, S. L. Qiu, Y. Wei, *Synthetic Metals* 137 (2003) 973-974.
- [28] S. C. Wang D., Fu X., Hu Z., *Journal of Dispersion Science and Technology* 28 (2007) 1197-1200.
- [29] L. H. L. Asano T., Tsuchihashi R., and Tchobanoglous G., *Water Reuse: Issues, Technologies and Applications*, Mc Graw Hill Professional, 2007.
- [30] D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Journal Of Chemical Education* 76 (1999) 1570-1573.
- [31] P. K. Khanna, N. Singh, S. Charan, V. V. V. S. Subbarao, R. Gokhale, U. P. Mulik, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 117-121.
- [32] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Company, Ohio, 1972-1973.

EKLER

Dinamik ışın saçılımı tekniği ile yapılan tanecik boyut ölçümlerinin ham verileri aşağıda sunulmuştur.

Çizelge E1. Değişen PVA ve AOT derişiminin tanecik boyutuna etkisi.

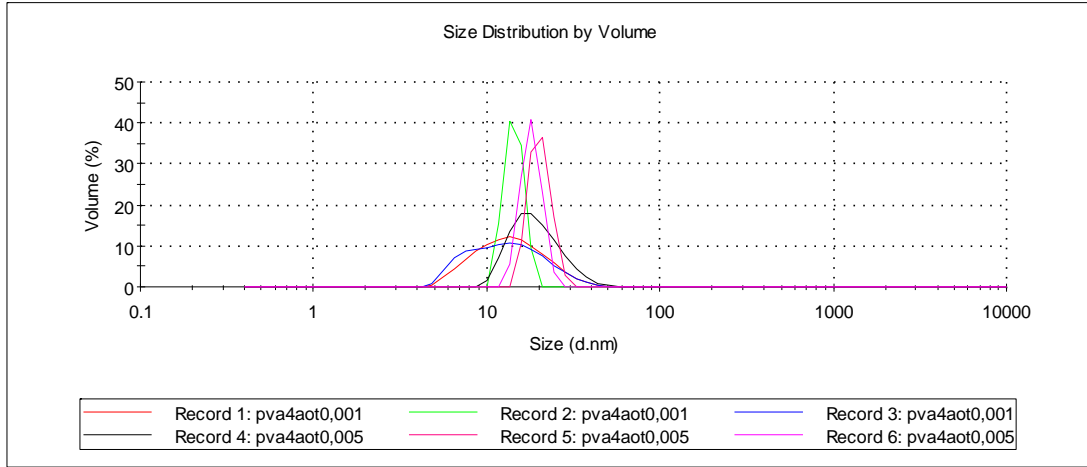
AOT (g)	Ortalama Tanecik Boyutu (nm)	Eğri Genişliği (nm)
4% PVA		
0.001	14.99	7.137
0.001	14.45	1.831
0.001	14.3	7.307
0.005	19.85	6.868
0.005	20.3	2.92
0.005	18.1	2.477
6% PVA		
0.001	16.01	8.727
0.001	18.6	9.897
0.001	19.23	2.419
0.005	21.13	2.751
0.005	20.32	2.581
0.005	21.44	2.729
0.01	23.57	3.155
0.01	26.81	3.637
0.01	22.7	2.89
8% PVA		
0.001	197.7	74.99
0.001	207.1	72.58
0.001	192.6	69.37
0.005	222.6	83.31
0.005	210.7	63.36
0.005	212.9	69.66

0.01	238.6	86.72
0.01	233.1	81.13
0.01	233.1	81.13
0.02	256.6	73.24
0.02	269.5	89.66
0.02	260.8	100.9
10% PVA		
0.001	274.8	120.9
0.001	267.5	78.99
0.001	269.8	78.54
0.005	289.2	112
0.005	298.1	132.9
0.005	283.8	106.5
0.01	310.6	123.6
0.01	316.6	119.4
0.01	310.9	98.83
0.02	344.1	119.7
0.02	341.6	96
0.02	334	95.3
0.03	451.9	151.3
0.03	432.7	135.2
0.03	450.4	127
12% PVA		
0.001	340.4	134.7
0.001	346.5	144.7
0.001	329.2	95.78
0.005	375.6	131.2
0.005	352.5	132.6
0.005	373.4	135.9
0.01	405.3	112.1
0.01	420.4	112.4
0.01	410.9	130.2
0.02	428.1	143.7
0.02	428.6	151.6
0.02	448.4	156.1

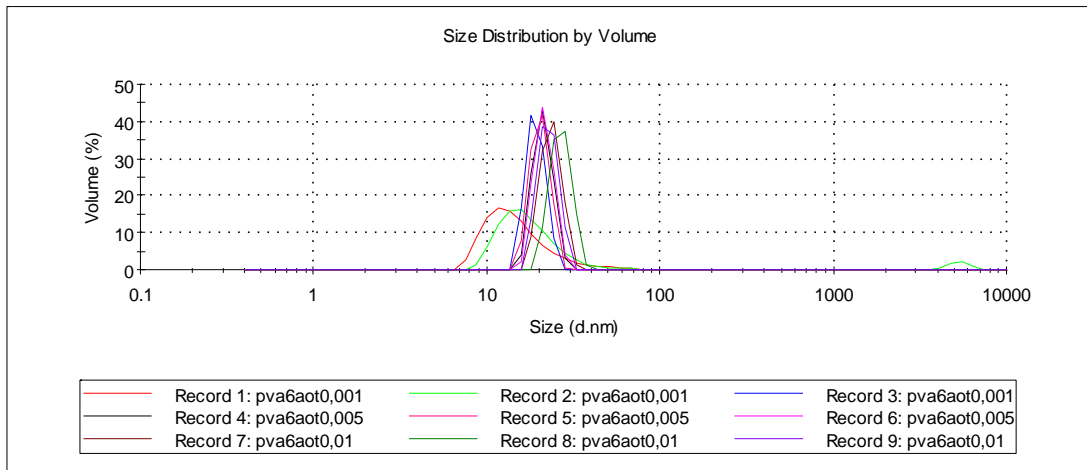
Çizelge E2. Isıtma ve elektrik alan uygulamasının ortalama tanecik boyutuna etkisi.

Uygulanan Voltaj	Ortalama Çap	Tepeciğin Genişliği
t:4h, T:25⁰C		
0	430.4	125.6
0	453.3	132.5
0	424.9	130.7
5000	538.7	122.8
5000	578.8	131.9
5000	527.2	126.3
7000	648.9	162.7
7000	650	159.8
7000	634.7	157.3
t: 1h. T:25⁰C		
0	435.5	123.8
0	438	121.9
0	437	121.2
1000	455.3	124.1
1000	448.4	120.9
1000	451.9	118
3000	462.5	126.1
3000	465.6	112.9
3000	468.7	124.3
5000	531.5	143.5
5000	489.9	123.3
5000	533.6	187.5
t:1h. T:40⁰C		
0	454.3	126.4
0	452.9	151.7
0	426.7	139.1
1000	478.1	156.7
1000	480.9	142.8
1000	488.2	144
3000	520.2	150.7
3000	491.6	132
3000	518	146.3
5000	552.9	152.5
5000	585.8	170.1
5000	551.7	147.2

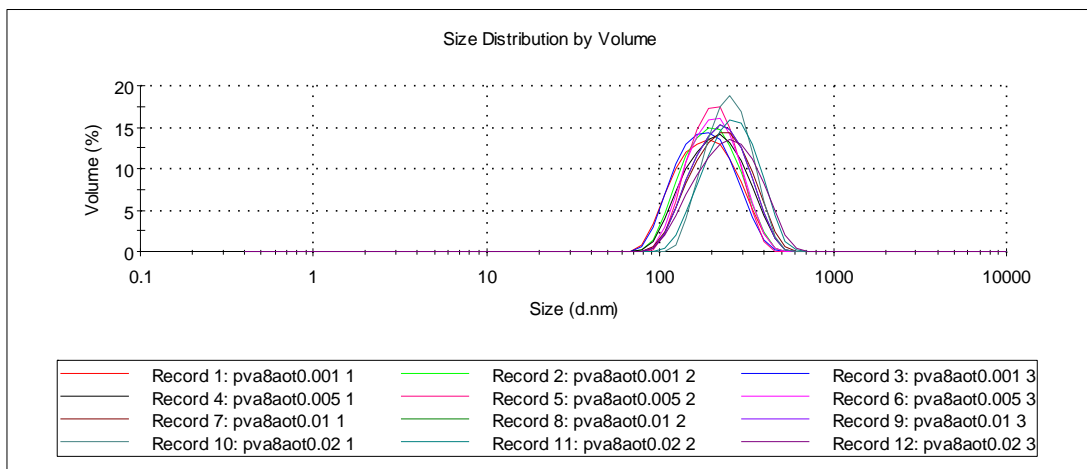
t:1h. T:60°C		
0	481.5	96.28
0	533.8	116.4
0	486.5	121.5
1000	675.5	133.2
1000	833	154.8
1000	626	132.4
2000	721.2	139.2
2000	746.9	145.7
2000	772.8	125.5
3000	700.7	150.4
3000	724	112.5
3000	755.8	141
4000	570.1	105.5
4000	770.6	141.9
4000	586.4	134.3
5000	531.7	97.29
5000	534.1	115.5
5000	520.7	101.7



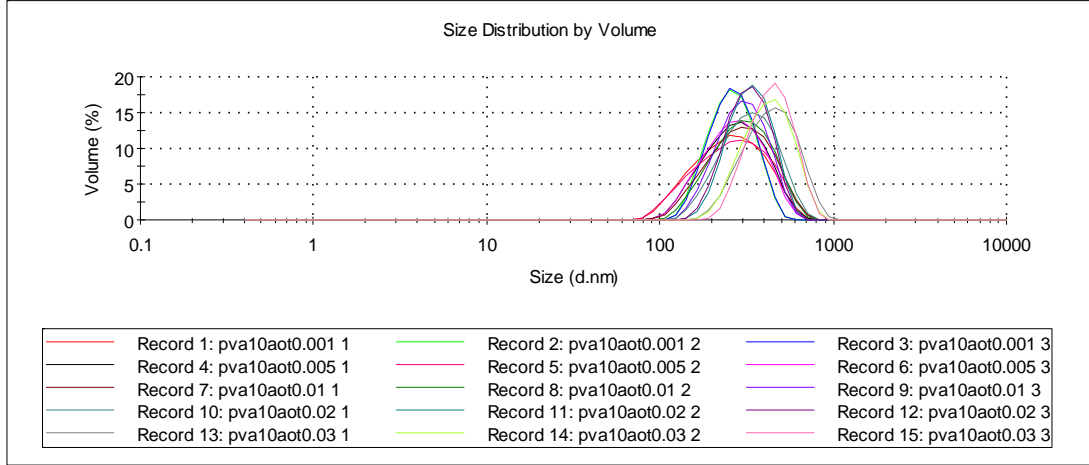
Şekil E1. Tanecik boyutu dağılımı (4% PVA).



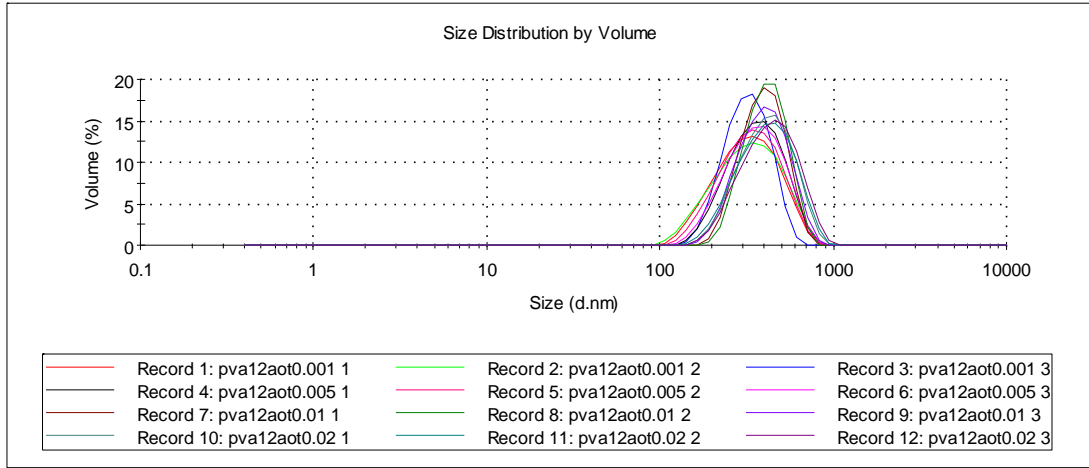
Şekil E2. Tanecik boyutu dağılımı (6% PVA).



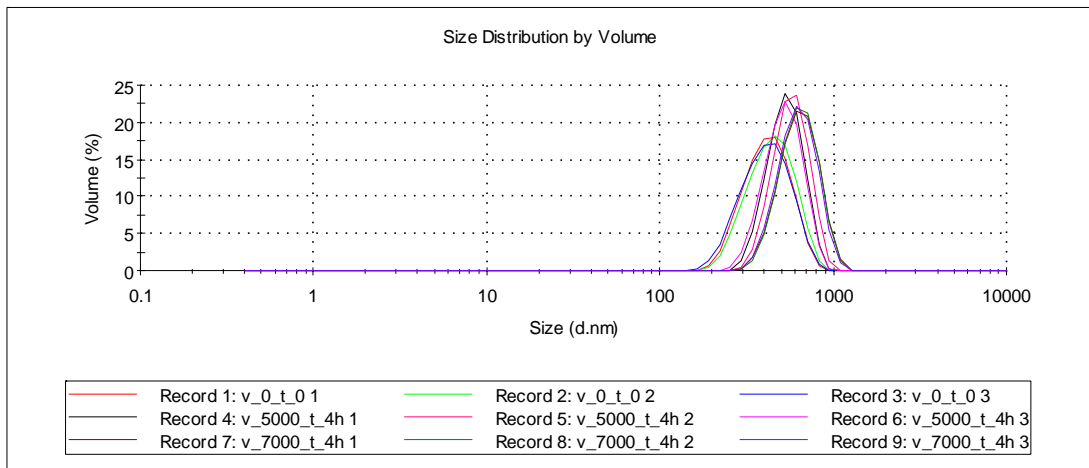
Şekil E3. Tanecik boyutu dağılımı (8% PVA).



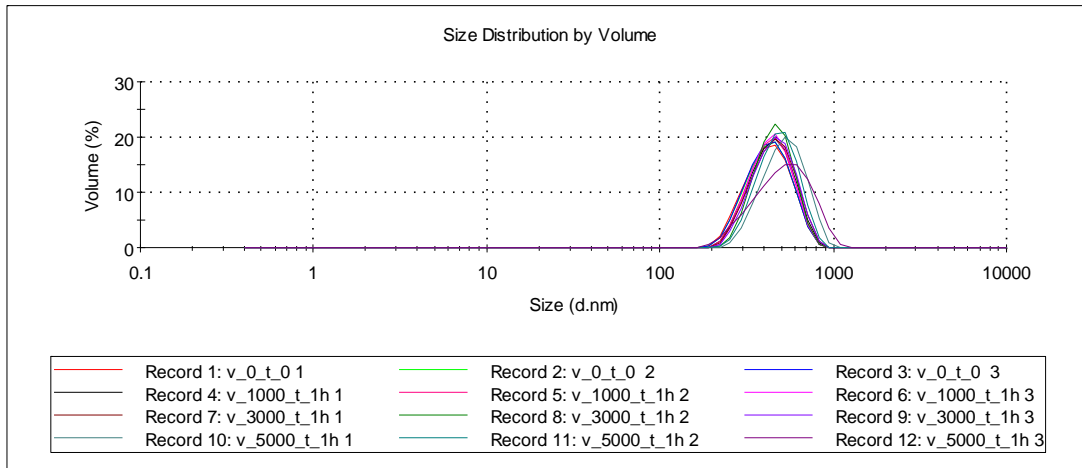
Şekil E4. Tanecik boyutu dağılımı (10% PVA).



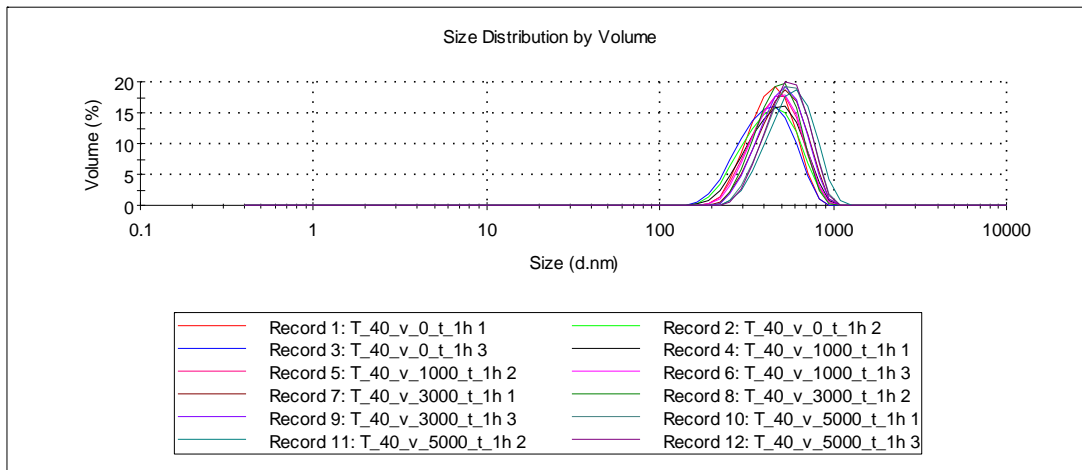
Şekil E5. Tanecik boyutu dağılımı (12% PVA).



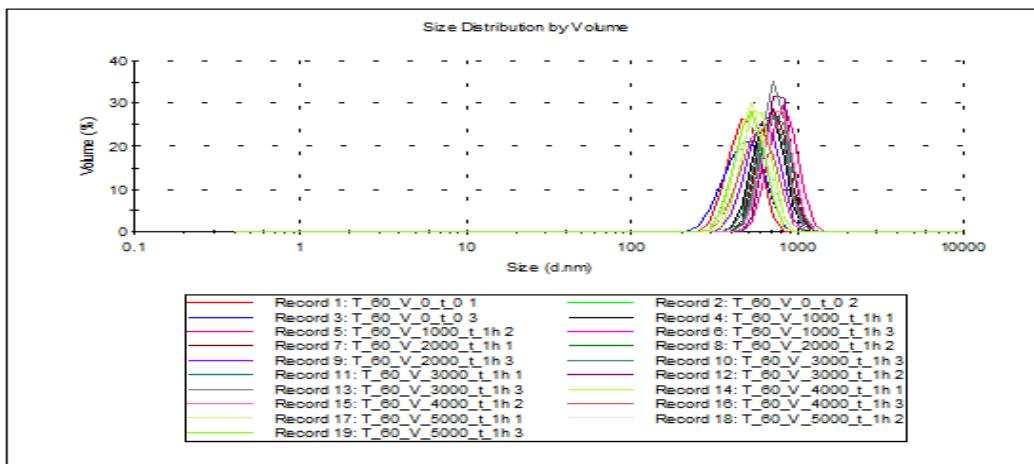
Şekil E6. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=4$ saat).



Şekil E7. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi ($T=25^{\circ}\text{C}$, $t=1$ saat).



Şekil E8. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi ($T=40^{\circ}\text{C}$, $t=1$ saat).



Şekil E9. Elektrik alanının tanecik boyutuna etkisi ($T=60^{\circ}\text{C}$, $t=1$ saat).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 107M024
Proje Başlığı: Elektroçirime Yöntemi İle Nanokablo Üretimi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Güngör Gündüz Prof. Dr., Üner Çolak Prof. Dr., Bora Maviş Yrd. Doç. Dr.
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06531 ANKARA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK, Tunus Caddesi No:80 Kavaklıdere, Ankara 06100
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/09/2007 - 31/09/2009
Öz (en çok 70 sözcük) Bu çalışmada nanokablo üretimi amaçlanmıştır. Anyonik yüzey aktif madde ile bakır ve gümüş metal iyonlarının etkileşiminden oluşan kurtçuk misel yapılar oluşturulmuş, metal iyonları hidrazin hidrat ile indirgenerek elde edilen yeni yapı daha sonra elektro çirime ile nano kabloya döndürülmeye çalışılmıştır. Burada nano kablolar gözlenmiş fakat daha iyi yapıları oluşturmak için önce gümüş nano metal tanecikleri oleilamin ve oleik asit kullanılarak ayrıca üretilmiş ve eş eksen elektroçirime yöntemi ile üzeri polimer ile kaplanarak nanokablo yapılar elde edilmiştir. XRD, SEM ve TEM ile analizler yapılmış ve nanokablo üretildiği görülmüştür.
Anahtar Sözcükler: nanofiber, nanokablo, kurtçuk misel, elektroçirime, eş eksenli elektroçirime, metal-polimer nanokompozit, hidrazin hidrat, oleilamin
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: Gündüz G., Karakoç N., Çolak Ü., Maviş B., Gündüz G., Synthesis and Characterization of Nanocable Structures from Organometallic Media by Electrospinning Technique, 5th International Symposium on High-Tech Materials, Synthesis, Characterization and Applications (HTPM-V), Oct., 27-29, 2008, Fragrant Hill, Beijing, China, pp.111-112 Karakoç N., Gündüz G., Çolak Ü., Maviş B., Synthesis and Characterization of Nanocable Structures from Organometallic Media by Electrospinning Technique, 4. Ulusal Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTr4), 09-13 Haziran 2008, İstanbul Karakoç N., Gündüz G., Çolak Ü., Maviş B., Elektroçirime ile nanokablo üretimi, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK-2008, 26-29 Ağustos 2008, Malatya, Bildiri Özetleri, s.572-573. Çınar S., Karakoç N., Gündüz G., Çolak Ü., Maviş B., Silver Nano Cable Structures Obtained by Electrospinning Technique, 5. Ulusal Nanobilim Ve Nanoteknoloji Konferansı (NanoTr5), 08-12 Haziran, Eskişehir, A30, 36, (2009) (Ayrıca yurt dışı dergide yayımlamak için makale hazırlanmaktadır).

