



**NANO-GÜMÜŞ DESTEKLİ HİDROTERMAL
KARBON NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİ
KONTROLLÜ SENTEZİ VE KATALİTİK
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Deniz YAYLA

**2021
YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ELTUĞRAL**

**NANO-GÜMÜŞ DESTEKLİ HİDROTERMAL KARBON
NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİ KONTROLLÜ SENTEZİ VE
KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Deniz YAYLA

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ELTUĞRAL**

**KARABÜK
Eylül 2021**

Deniz YAYLA tarafından hazırlanan “NANO-GÜMÜŞ DESTEKİ HİDROTHERMAL KARBON NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİ KONTROLLÜ SENTEZİ VE KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ELTUĞRAL
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 20.09.2021

| <u>Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)</u> | <u>İmzası</u> |
|--|---------------|
| Başkan : Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL (KBÜ) | |
| Üye : Prof. Dr. Yasin ARSLAN (MAKÜ) | |
| Üye : Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ELTUĞRAL (KBÜ) | |

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Deniz YAYLA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO-GÜMÜŞ DESTEKLİ HİDROTERMAL KARBON NANOKOMPOZİTLERİN MORFOLOJİ KONTROLLÜ SENTEZİ VE KATALİTİK ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Deniz YAYLA

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ELTUĞRAL

Eylül 2021, 78 sayfa

Nanoteknolojinin gösterdiği gelişim göz önüne alındığında, metal nanopartikül destekli hibrit hidrotermal karbon nanokompozitlerin sentezinin yeni birçok çalışmaya öncülük edeceği düşünülmektedir. Bu çalışmada gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesi, sentezlenen nanopartikülün farklı konsantrasyonlarda karbon kürelere takviyesi ile elde edilen nanokompozitlerin SEM ve TEM analizleri ile morfolojisinin incelenmesi ve katalitik etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışma temel olarak dört ana aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak oda sıcaklığında ıslak kimyasal yöntemle jelatin kaplı-gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. TEM analizinde gümüş nanopartiküllerin boyutlarının $5,6 \pm 2,0$ nm olduğu görülmüştür. İkinci olarak, glikoz sulu çözeltileri 12 saat 180°C 'de hidrotermal koşullarda bekletilerek karbon küreler elde edilmiştir. Elde edilen karbon kürelerin

Çapları 1,3–1,5 µm aralığında değişmektedir. Üçüncü aşamada, farklı gümüş konsantrasyonuna (42-150 µmol/L) sahip sulu glikoz çözeltileri hidrotermal karbonizasyon işlemine tabi tutularak nanopartiküllerin karbon kürelere yüklenmesi işlemi gerçekleştirilmiştir Dördüncü ve son aşamada ise hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile üretilen karbonlara gümüş nanopartiküllerin yüklenmesi işlemi reflüks yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Reflüks işlemi 80 °C’de 5 saat sürmüş ve farklı konsantrasyonlarda (43-150 µmol/L) gümüş içeren kolloidal nanopartikül süspansiyonu eklenmiştir. Sentez sonunda, SEM analizi ile küresel formda hidrotermal karbonların elde edildiğı görülmüştür. TEM analizi sonucunda ise, yaklaşık 1,5 mikron işaretim çapa sahip karbon kürelerin içinde gümüş nanopartiküllerin yaklaşık 700 nm çapında bir çekirdek oluşturduğu görülmüştür. Gümüş nanopartiküllerin farklı konsantrasyon ve işlemler sonrasında hidrokarbon küreler üzerinde farklı morfolojide hibrit nanokompozit yapılar kontrollü bir yaklaşımla elde edilmiş, elde edilen bulguların morfoloji üzerine etkisi tartışılmıştır. Ayrıca elde edilen yapıların katalizör etkisi bir kalkon bileşiğı olan (3-(2-methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one) NaBH₄ ile indirgenmesi reaksiyonu ile incelenmiştir. Yapıların reaksiyon süresini önemli ölçüde azalttığı görülmüş ve sonuçlar geniş bir çerçevede tartışılmıştır.

Anahtar Sözcükler : Metal nanopartiküller, nanokompozitler, hidrotermal karbonizasyon, katalitik.

Bilim Kodu : 91520

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

MORPHOLOGY CONTROLLED SYNTHESIS OF NANO-SILVER SUPPORTED HYBRID HYDROTHERMAL CARBON NANOCOMPOSITES AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES

Deniz YAYLA

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Nurettin ELTUĞRAL

September 2021, 78 pages

Considering the development of nanotechnology, it is thought that synthesis of metal nanoparticle supported hybrid hydrothermal carbon nanocomposites will lead to many new studies. In this study, it was aimed to synthesize silver nanoparticles and their hybrid composites by doping them on hydrothermal carbons by varying the nanoparticle content and to investigate catalytic effect of the obtained hybrid structures.

This study was carried out in four main stages. First, gelatin coated silver nanoparticles were synthesized by wet chemical method at room temperature. In the TEM analysis, it was seen that the dimensions of the silver nanoparticles were 5.6 ± 2.0 nm. Secondly, carbon spheres were obtained by keeping glucose aqueous solutions in hydrothermal conditions at 180 °C for 12 hours. The diameters of the obtained carbon spheres vary

in the range of 1.3–1.5 μm . In the third stage, aqueous glucose solutions with different silver concentrations (42-150 $\mu\text{mol/L}$) were subjected to hydrothermal carbonization and loading of nanoparticles into carbon spheres was carried out. The reflux process lasted for 5 hours at 80 $^{\circ}\text{C}$ and a colloidal nanoparticle suspension containing silver at different concentrations (43-150 $\mu\text{mol/L}$) was added. At the end of the synthesis, it was seen that hydrothermal carbons were obtained in spherical form by SEM analysis. As a result of the TEM analysis, it was observed that the silver nanoparticles formed a core with a diameter of about 700 nm inside the carbon spheres with a diameter of about 1,5 μm . Hybrid nanocomposite structures with different morphologies on hydrocarbon spheres were obtained with a controlled approach by varying the nanoparticle content as well as the method applied and the overall effect on the morphology was investigated and catalytic runs were carried out to evaluate the catalytic performance of the hybrid composites.

Key Word : Metal nanoparticles, nanocomposites, hydrothermal carbonization, catalytic effect.

Science Code : 91520

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında bana öncülük eden, çalışmanın araştırılması ve uygulanmasında öneri ve rehberliği ile yol gösteren, engin tecrübe ve bilgileriyle bana her konuda yardımcı olan saygı değer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Nurettin ELTUĞRAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın deneysel kısmını gerçekleştirdiğim Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'ndeki görevli hocalarım, Dr. Öğr. Üyesi Hamza ŞİMŞİR'e, Dr. Öğr. Üyesi Yasin AKGÜL'e, Dr. Öğr. Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU'a ve diğer tüm çalışanlara teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca katalizör analizlerinin gerçekleştirilmesi aşamasındaki katkılarından dolayı saygı değer hocam Prof. Dr. E. Sultan GİRAY'a ve katalitik etkinin araştırılması deneylerini yürüten Dr. Mehmet ERŞATIR'a teşekkür ederim.

Bu çalışma, Karabük Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜ-BAP- FDT-2020-2186 proje numarası ile desteklenmiştir. Tez çalışmama desteklerden dolayı KBÜ BAP Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım.

Tez yazım aşamasında bilgi ve tecrübeleri ile bana destek olan Arş. Gör. Emre ELDEM'e ve tez çalışmamın her aşamasında bana yardımcı olan tüm bu süreçte destekleri ile her zaman yanımda olan Emircan KORAL'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni destekleyen, maddi ve manevi hiç bir desteğini esirgemeyen sevgili ve saygı değer ailem, Ahmet YAYLA, Oya YAYLA ve Arş. Gör. Duygu YAYLA'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| KABUL..... | ii |
| ÖZET..... | iv |
| ABSTRACT..... | vi |
| TEŞEKKÜR..... | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | xii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xiv |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | xv |
| | |
| BÖLÜM 1 | 1 |
| GİRİŞ | 1 |
| | |
| BÖLÜM 2 | 3 |
| NANOTEKNOLOJİ VE NANO MALZEMELER | 3 |
| 2.1. NANOTEKNOLOJİNİN TARİHSEL SÜRECİ..... | 6 |
| 2.2. NANOTEKNOLOJİNİN KULLANIM ALANLARI..... | 7 |
| 2.3. NANOMALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI..... | 8 |
| 2.4. İNORGANİK NANOPARTİKÜLLER | 9 |
| 2.5. METAL NANOPARTİKÜLLER | 11 |
| 2.6. METAL NANOPARTİKÜLLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ..... | 12 |
| 2.6.1. Metal Tuzların Kimyasal İndirgenmesi | 16 |
| 2.7. METAL NANOPARTİKÜLLERİN KARAKTERİZASYONU | 19 |
| 2.7.1. XRD (x-ışını difraksiyon) analizi | 20 |
| 2.7.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)..... | 20 |
| 2.7.3. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) | 21 |
| 2.7.4. Uv-Vis Spektroskopi | 22 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| BÖLÜM 3 | 25 |
| HİDROTERMAL KARBONİZASYON | 25 |
| 3.1. HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİNİN TARİHSEL SÜRECİ..... | 27 |
| 3.2. HİDROTERMAL KARBONİZASYON (HTC) YÖNTEMİ | 28 |
| 3.2.1. Yüksek Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi..... | 31 |
| 3.2.2. Düşük Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi..... | 32 |
| 3.3. KARBON ESASLI NANOKOMPOZİTLER VE UYGULAMA ALANLARI | 33 |
| | |
| BÖLÜM 4 | 38 |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 38 |
| 4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE EKİPMANLAR | 38 |
| 4.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler | 38 |
| 4.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar..... | 39 |
| 4.2. GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN (AgNP) SENTEZİ..... | 39 |
| 4.3. HİDROTERMAL KARBON KÜRELERİN SENTEZİ | 42 |
| 4.4. AgNP DESTEKLİ HİDROTERMAL KARBON NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ..... | 43 |
| 4.4.1. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile HTC@Ag Sentezi | 43 |
| 4.4.2. Refluks Yöntemi ile HTC@Ag Sentezi | 45 |
| 4.5. KATALİZÖR UYGULAMALARI | 47 |
| | |
| BÖLÜM 5 | 49 |
| DENEYSEL BULGULAR | 49 |
| 5.1. AgNP NANOPARTİKÜLLERİN KARAKTERİZASYONU..... | 49 |
| 5.1.1. UV-Vis Analizi..... | 49 |
| 5.1.2. AgNP'lerin Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi..... | 50 |
| 5.2. AgNP DESTEKLİ HTC NANOKOMPOZİTLERİ ANALİZLERİ | 52 |
| 5.2.1. HTC@Ag-M _R 'lerin Analizleri | 52 |
| 5.2.1.1. SEM – TEM Analizleri..... | 52 |

| | <u>Sayfa</u> |
|--|---------------------|
| 5.2.1.2. FTIR Analizi | 55 |
| 5.2.2. HTC@Ag-Mo‘ların Analizleri..... | 56 |
| 5.2.2.1. SEM – TEM Analizi | 56 |
| 5.2.3. HTC@Ag’lerin Katalizör Sonuçları..... | 59 |
| | |
| BÖLÜM 6 | 64 |
| SONUÇLAR | 64 |
| | |
| KAYNAKLAR | 67 |
| | |
| ÖZGEÇMİŞ | 78 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | | |
|-------------|--|----|
| Şekil 2.1. | Nanomalzemelerin boyut aralığının gösterimi..... | 3 |
| Şekil 2.2. | Nanomalzemelerin değişen boyut ve enerji ilişkisi..... | 4 |
| Şekil 2.3. | Yarı iletkenlerin değerlik ve iletim bandı arasındaki bant aralığı şematik gösterimi..... | 5 |
| Şekil 2.4. | a) Makrokristallerin iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki boşluğun gösterimi. b) Nanopartiküllerin boyutuna bağlı bant aralığı değişimi ile renk değişiminin gösterimi | 5 |
| Şekil 2.5. | Nanoteknolojinin en yaygın kullanım alanları. | 7 |
| Şekil 2.6. | Nano malzemelerin yapı türlerine göre sınıflandırılması..... | 9 |
| Şekil 2.7. | Metal nanopartiküllerin 2008-2017 yılları arası yayın sayısı dağılım grafiği. | 11 |
| Şekil 2.8. | “Yukarıdan aşağıya (top down)” ve “aşağıdan yukarıya (bottom up)” yaklaşımının şematik gösterimi..... | 13 |
| Şekil 2.9. | Nanopartikül üretim yöntemlerinin şematik gösterimi. | 14 |
| Şekil 2.10. | Reaksiyon hızının ve ligandların partikül boyutuna etkisi. | 17 |
| Şekil 2.11. | Van Der Walls etkileşimi..... | 18 |
| Şekil 2.12. | Elektrostatik çift tabaka | 19 |
| Şekil 2.13. | Numune yüzeyi ile gelen elektron ışınının etkileşiminin şematik gösterimi..... | 21 |
| Şekil 2.14. | Numune yüzeyi ile gelen elektron ışınının etkileşiminin şematik gösterimi..... | 22 |
| Şekil 2.15. | Lambert-Beer yasasının (Numuneye gelen (I_0) ve ayrılan (I) ışık şiddeti) gösterimi | 23 |
| Şekil 2.16. | Elektromanyetik dalgaların etkisiyle metal nanopartikülün yüzey salınımının oluşumunun gösterimi. | 24 |
| Şekil 3.1. | Van Krevelen diagramı. | 26 |
| Şekil 3.2. | Glikoz ve Selülozun HTC yöntemi ile karbona dönüşüm mekanizması | 29 |
| Şekil 3.3. | Hidrotermal karbonizasyon yönteminin sıcaklığına göre elde edilen ürünler | 30 |
| Şekil 3.4. | Kalkon bileşiğinin yapısal gösterimi | 37 |
| Şekil 4.1. | a) Damlatma işlemi öncesi ve b) damlatma işlemi sonrasında oluşan süspansiyon rengi. | 41 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.2. (a) Stok nanopartikül koloidal çözeltisi ($C_{\text{stok}} = 9,1 \times 10^{-4}$) ve (b) Seyreltik nanopartikül. ($C_{\text{sey}} = 1,5 \times 10^{-4}$)..... | 41 |
| Şekil 4.3. Süzme ve kurutma işlemi sonrası toz halinde elde edilen hidrotermal karbon..... | 42 |
| Şekil 4.4. (a) Otoklav ve (b) Isıl İşlem Fırını. | 44 |
| Şekil 5.1. AgNP'lerin UV – Vis Spektrumları a) $1,1 \times 10^{-4}$ mol/L b) $9,1 \times 10^{-5}$ mol/L c) $6,25 \times 10^{-5}$ mol/L. | 49 |
| Şekil 5.2. Farklı konsantrasyonlardaki AgNP koloidal çözeltilerinin a) UV spektrumları ve b) Kalibrasyon grafiği | 50 |
| Şekil 5.3. AgNP'lerin a) TEM görüntüsü ve b) boyut dağılım grafiği..... | 51 |
| Şekil 5.4. AgNP'lerin HR-TEM görüntüsü..... | 51 |
| Şekil 5.5. HTC@Ag-M _R -C ₁₅₀ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.. | 52 |
| Şekil 5.6. HTC@Ag-M _R -C ₈₃ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü... 53 | |
| Şekil 5.7. HTC@Ag-M _R -C ₄₃ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü... 54 | |
| Şekil 5. 8. a) HTC@Ag-M _R FTIR spektrumları b)HTC FTIR spektrumları..... | 55 |
| Şekil 5.9. HTC@Ag-M _O -C ₁₅₀ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü. 56 | |
| Şekil 5.10. HTC@Ag-M _O -C ₈₂ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü... 57 | |
| Şekil 5.11. HTC@Ag-M _O -C ₄₂ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü... 58 | |
| Şekil 5.12. Kalkon bileşiğinin NaBH ₄ ile indirgenmesi reaksiyonu sonucu oluşan ürünler. | 59 |
| Şekil 5.13. Katalizör olarak HTC kullanılan deneye ait GC-MS dataları..... | 61 |
| Şekil 5.14. Katalizör olarak HTC@Ag kullanılan deneye ait GC-MS dataları. | 61 |
| Şekil 5.15. Katalizör kullanmadan yapılan deneye ait GC-MS dataları. | 62 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar..... | 38 |
| Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar. | 39 |
| Çizelge 4.3. AgNP'nin deneysel parametreleri..... | 40 |
| Çizelge 4.4. 150, 82, 42 µmol/L konsantrasyonundaki HTC@Ag çözeltileri..... | 44 |
| Çizelge 4.5. HTC@Ag-Mo.C ₂₉₋₅₈₋₁₀₁ tozlarının görüntüleri ve deney parametreleri. 45 | 45 |
| Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlar da AgNP eklenerek hazırlanan çözeltilerin 5 saat süren reflüks işlemi sonrası görüntüsü ve deney parametreleri. | 46 |
| Çizelge 4.7. HTC@Ag-M _R nanokompozitlerin görüntüsü ve yapılan işlemler..... | 47 |
| Çizelge 5.1. Kalkon bileşiğinin NaBH ₄ ile indirgenmesi reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin göreceli bolluğu..... | 60 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

| | |
|-------|--|
| s | : Saat |
| g | : Gram |
| °C | : Santigrat Derece |
| °K | : Kelvin Derece |
| L | : Litre |
| cm | : Santimetre |
| nm | : Nanometre |
| µm | : Mikrometre |
| MPa | : Mega Paskal |
| atm | : Atmosfer Basıncı Birimi |
| AgNP | : Gümüş Nanopartikülleri |
| HTC | : Hidrotermal Karbonizasyon |
| HMF | : Hidroksi Metil Furfural |
| FF | : Furfural |
| MK | : Mezo Gözenekli Karbon |
| CVD | : Kimyasal Buhar Biriktirme |
| UV | : Ultraviole Visible (Ultraviyole Görünür) |
| XRD | : X-Işını Kırınımı |
| STM | : Taramalı Tünelleme Mikroskobu |
| AFM | : Atomik Kuvvet Mikroskobu |
| FTIR | : Fourier Dönüşümlü İnfrared |
| TEM | : Geçirimli Elektron Mikroskobu |
| SEM | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| EDX | : Enerji Dağılımlı X-Işını |
| GC-MS | : Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi |

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Nanoteknoloji ve nano bilim, maddelerin atomik ölçekte modellenmesi ve üstün özelliklere sahip yeni nano yapıların oluşturulmasına olanak sağlamaktadır [1]. Nano ölçekte malzemeler makro boyutundakinden farklı fiziksel, kimyasal, biyolojik, mekanik ve optik özellikler göstermektedirler. Boyutları ve yapılarındaki değişim sayesinde bu alanda yapılan uygulama ve çalışmalara olan ilgi artmaktadır [2–4]. Nanoteknoloji ve nano bilim alanındaki gelişmeler özellikle nano boyutta ölçme ve inceleme kabiliyetine sahip cihazların üretilmesiyle sağlanmıştır. Nanoteknoloji ve nanomalzemelerin temelini 1-100 nm boyut aralığına sahip olan partiküller oluşturmaktadır. Nanopartiküller artan yüzey/hacim oranı, kontrol edilebilir boyut aralıkları ve yüzey morfolojileri sayesinde önemli üstün özelliklere sahiplerdir [5]. Son yıllarda özellikle metal nanopartiküllerin fiziksel, kimyasal, optik, manyetik, elektronik ve katalitik özellikleri arasındaki güçlü etkileşimleri sayesinde bilim insanlarının araştırmalarında odak noktası haline gelmiştir. Metal nanopartiküller arasında özellikle altın ve gümüş yüzey uygulamaları ile birlikte farklı birçok özellikleri sayesinde önemli çalışmalara konu olmuştur [6].

Nanoteknoloji alanında başka bir önemli araştırma konusu da nanokompozitlerdir. En az bir boyutu nano ölçekli olan malzemeler nanokompozitler olarak adlandırılmaktadır. Nanokompozitler sayesinde malzemelere yeni (manyetik, optik ve elektronik) özellikler kazandırılabilir yada malzemelerin var olan özelliklerinde iyileştirmeler yapılabilmektedir [7,8]. Son yıllarda özellikle HTC yöntemi ile sentezlenen hidrotermal karbonlara metal nanopartikül takviyesi ile elde edilen hibrit yapıları nanokompozitler, farklı birçok uygulamada (kataliz, enerji depolama, elektronik cihazlar, antibakteriyel vb.) kullanılabilirliği sayesinde ilgi odağı haline gelmiştir [9–11].

Hidrotermal karbonlara metal nanopartiküllerin takviye edilmesi işlemi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda yöntemler arasından Hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi önemli avantajları sayesinde araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi düşük sıcaklıklarda (180-250°C) gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca çevre dostu olması da yöntemin en önemli avantajlarından [12–15]. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılarak karbon malzemelerin, karbon fiberlerin, çekirdek-kabuk yapıları malzemelerin ve hibrit yapıları nanokompozitlerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir [16–19].

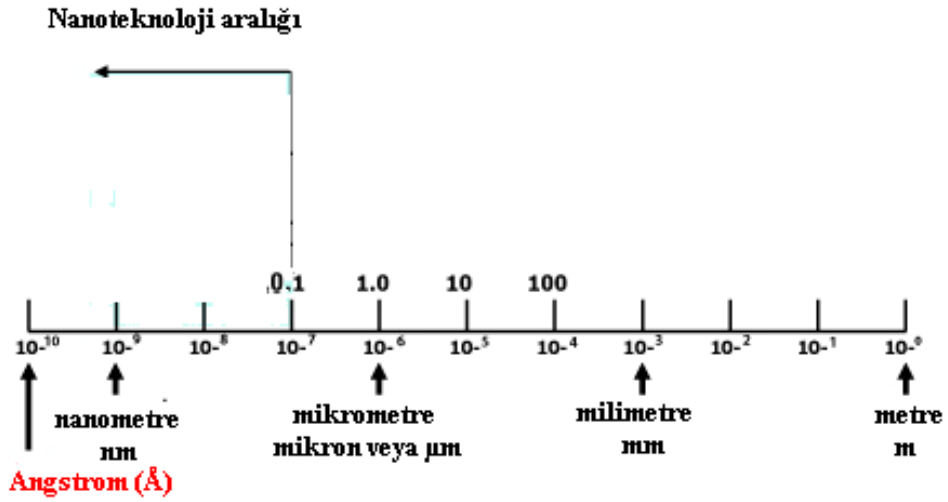
Bu tez çalışmasında hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile üretilen karbon nano kürelere gümüş nanopartiküller (AgNP) takviye edilerek nanokompozit eldesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak oda sıcaklığında AgNP'ler sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi sırasında indirgeyici ajan olarak sodyumborahidür (NaBH_4) kullanılmıştır. Sentezlenen AgNP'ler UV analizi ve boyut dağılımını görüntülemek amacıyla TEM analizine tabii tutulmuştur. AgNP'lerin takviye işlemi gerçekleştirildiği karbon kürelere sentezi hidrotermal karbonizasyon (HTC) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. İşlem 180°C'de 12 saat sürmüştür.

Çalışmada, karbon kürelere AgNP'lerin takviye işlemi için farklı iki metot ve farklı konsantrasyonlar (23-150 $\mu\text{mol/L}$) kullanılmıştır. İlk olarak AgNP destekli hidrotermal karbon nanokompozitlerin (HTC@AgNP) elde edilmesi için reflüks yöntemi (M_R) kullanılmıştır. İşlem 80°C'de 5 saatte gerçekleştirilmiştir. İkinci olarak ise HTC (M_O) yöntemi kullanılmıştır. İşlem teflon kaplı otoklavlar içerisinde ısı işlem fırınında 180°C'de 48 saatte gerçekleştirilmiştir. Karbon kürelere AgNP takviye edilmesi suretiyle elde edilen nanokompozitler SEM ve TEM analizlerine tabii tutularak morfolojileri karakterize edilmiştir. Son olarak elde edilen nanokompozitlerin katalitik özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ VE NANO MALZEMELER

İleri malzeme teknolojisi olarak tanımlanan nanoteknoloji, nano boyutta malzemelerin kontrollü bir yaklaşımla atomik ya da moleküler seviyede modellenmesi ile farklı karakteristik özellikler kazandırılmasını ve bu özelliklerin günümüz teknolojisinin gelişiminde kullanılmasını içeren çalışmaları kapsamaktadır. Bir maddenin nanomalzemeler olarak isimlendirilmesi için en az bir boyutunun nano ölçekli olması gerekmektedir. Yunanca'da “*Nannos*” kelimesinden gelen nano terimi anlam olarak “*cüce*”yi ifade etmektedir. Nanometre, malzemenin boyutunu ifade eden bir ölçü birimidir ve metrenin milyarda biridir. Matematiksel olarak ifade etmek gerekirse 1 nanometre (nm) 10^{-9} metre'ye karşılık gelmektedir. Moleküler ve atomik düzeyde ise bir nanometre içerisine yaklaşık 10 adet su molekülü ve 2-3 atom sığdırılabilir [20,21].

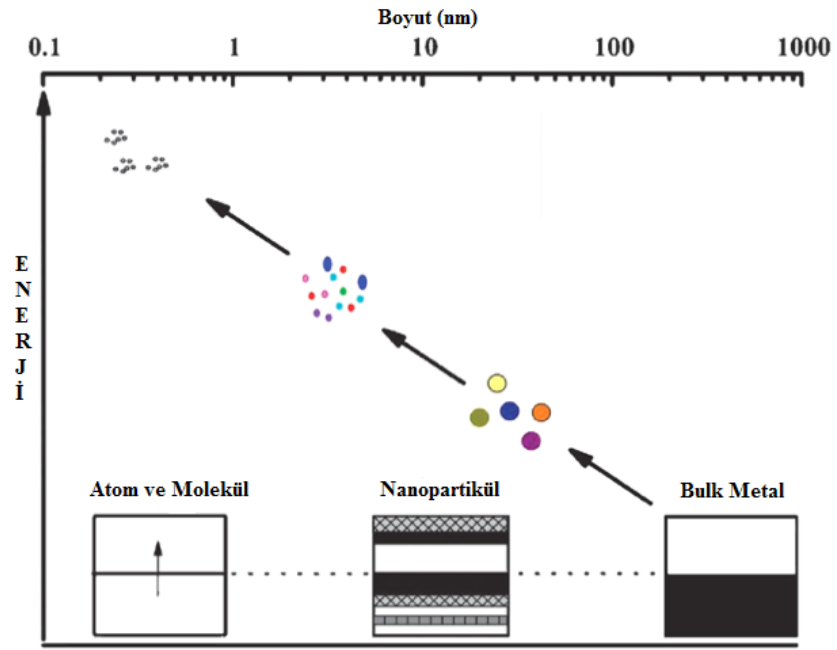


Şekil 2.1. Nanomalzemelerin boyut aralığının gösterimi [22].

Nanoteknoloji alanındaki gelişmeler hızlı bir ivme ile artış göstermiştir. Bunun esas nedeni olarak malzemelerin boyutlarının küçülmesi ile birlikte temas yüzey alanlarının artması sayesinde makro boyuttakinden oldukça farklı karakteristik özelliklere sahip olması söylenebilir. Boyutun küçülmesi ile malzemedeki kusurlar azalarak

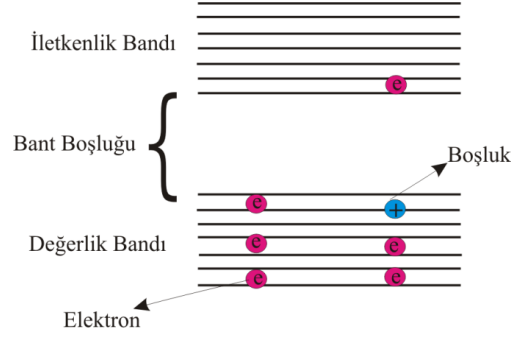
mukavemetin artması ile mekanik özelliklerde değişimler gözlenmektedir. Bir malzeme makro boyuttan nano boyuta getirildiğinde artan yüzey alanı sayesinde mekanik özelliklerine ek olarak farklı elektriksel, manyetik, optik, biyolojik, fotoaktif ve katalitik özelliklere sahip olmaktadır [6].

Malzemenin boyutu azaldıkça artan yüzey alanı ile birlikte farklı yüzey ve kuantum özellikleri ortaya çıkmaktadır [23]. Şekil 2.2’de nano malzemelerin boyutundaki azalma ile birlikte enerji değişimi gösterilmiştir.



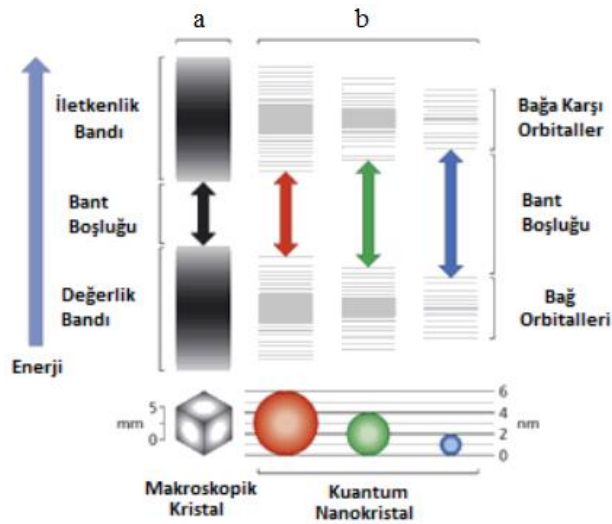
Şekil 2.2. Nanomalzemelerin değişen boyut ve enerji ilişkisi [24].

Nanomalzemelerin boyutu küçüldükçe oluşan enerji değişiminin sebebi kuantum nokta parçacıklarının, iletim bandı ile valans bandı arasındaki artış ile açıklanabilir. Kuantum parçacıkları, nanokristaller veya yarı iletken nanopartiküller olarak farklı şekillerde adlandırılabilirler [25]. Yarı iletkenlerin ışık enerjisine maruz bırakılması durumunda değerlik bandında bulunan elektron uyarılır. Elektronun değerlik bandından iletim bandına geçebilmesi için ihtiyaç duyduğu uyarılma enerjisini iki bant arasındaki boşluk ile belirlenir [26].



Şekil 2.3. Yarı iletkenlerin değerlik ve iletim bandı arasındaki bant aralığı şematik gösterimi [26].

Partikül boyutu küçüldükçe değerlik elektron bandı ile iletim bandı arasındaki boşluk artmaktadır ve aralık ne kadar büyük olursa elektronun o kadar fazla enerji ile uyarılması gerekir. Uyarılan elektron iletim bandına geçer. İletim bandından değerlik bandına geri dönerken aradaki boşluk ile doğru orantılı olarak ışımaya yapar. Nanopartikülleri boyutu küçüldükçe bant aralığı artar ve yaptıkları ışımaların renkleri Şekil 2.4'te b'de gösterildiği gibi kırmızıdan maviye doğru kayma eğilimi göstermektedir.



Şekil 2.4. a) Makrokristallerin iletimlik bandı ile değerlik bandı arasındaki boşluğun gösterimi. b) Nanopartiküllerin boyutuna bağlı bant aralığı değişimi ile renk değişiminin gösterimi [27].

Malzemenin boyutu küçüldüğünde karakteristik özelliklerinin değiştiğine en güzel örneklerden biri altın olarak verilebilir. Altın makro boyutta aktif özellik göstermezken

nano boyutta aktif hale gelmektedir [28]. Ayrıca altın metalinin makro boyutta sarı renkteyken nano boyutta kırmızı, mavi ve mor renk aralıklarında görülmekte ve makro boyutlarda ergime sıcaklığı 1337 °K olmasına rağmen nano boyutlarda elde edildiğinde 873 °K'e sıcaklığa kadar düştüğü görülmektedir [29].

2.1. NANOTEKNOLOJİNİN TARİHSEL SÜRECİ

Nanoteknolojinin temelleri, Nobel Fizik Ödülüne sahip ünlü fizikçi Richard Feynman'ın 29 Aralık 1959 tarihinde Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü'nde (Caltech) Amerika Fizik Topluluğunun düzenlemiş olduğu konferansta yapmış olduğu konuşmaya dayandırılır [30]. Richard Feynman bu konuşmasında, küçük ölçeklerde çalışılarak moleküler ve atomik seviyelerde üretimin gerçekleştirilebilmesi ve bu boyutlarda yerçekiminin etkisinin azalabilmesinin mümkün olabileceğinden bahsetmiştir. Ayrıca bunlara ek olarak zayıf bir bağ olan Van Der Waals bağının daha fazla önem kazanacağından bahsetmiştir [31]. Ancak Feynman 1959 yılında yapmış olduğu konuşmasında henüz nanoteknolojiden kelime olarak hiç bahsetmemiştir.

İlk olarak nanoteknoloji terimi 1974 yılında Norio Taniguchi tarafından *Temel Nano-Teknoloji Konseptleri* isimli makalede kullanmıştır. Taniguchi bu makalede nanoteknolojiyi "Atom veya molekül ayırma, birleştirme ve bozma süreçleri" olarak tanımlamıştır. Nanoteknoloji alanında önemli çalışmalara sahip olan Eric Drexler 1977 yılında bu alanda ilk çalışmalarına başladı ve nanoteknolojinin yaygınlaşmasını sağlayan ilk kitabı *Nanosistemler : Moleküler Mekanizmalar, Üretim ve Hesaplama* 1986 yılında yayınlandı [32].

Heinrich Rohrer ile Gerd Binnig tarafından 1981 yılında geliştirilen STM (taramalı tünelleme mikroskop) nano boyuttaki yapıların incelenmesini sağladığı için nanoteknolojinin gelişmesinde önemli bir adım olmuştur. Bu önemli buluş sayesinde 1986 yılında Nobel Fizik Ödülü aldılar. 1986 yılında bu ikili ile birlikte Calvin Ouate'ye de yanlarına alarak başka önemli bir buluş olan AFM'yi (atomik kuvvet mikroskop) geliştirmişler ve 1989 yılında AFM ticari olarak piyasaya girmiştir [33]. 1991 yılında nanoteknoloji alanında hem çok önemli bir buluş olan hem de yeni birçok araştırmaya ışık tutan karbon nanotüp Sumio Lijima tarafından icat edilmiştir [34].

1999 yılında ise nanoteknoloji artık hükümetler tarafından da tanınmış ve 1999 yılında Ulusal Nanoteknoloji Girişimi ABD’de de başlatılmıştır. Bu girişim nanoteknolojik çalışmaların hızını arttırmayı amaçlamıştır [35]. Türkiye her ne kadar başlangıçta bu çalışmaların gerisinde kalmış olsa da son yıllarda nanoteknoloji alanına olan yatırım ve desteklerin arttığı söylenebilir. Gelişim sürecinde hala hızlı bir ivmeye sahip olan nanoteknoloji alanına olan ilginin 2080 yıllarına kadar süreceği tahmin edilmektedir [32].

2.2. NANOTEKNOLOJİNİN KULLANIM ALANLARI

Nanoteknoloji, malzemelerin boyutlarının küçültülmesi ile kazandığı yeni özellikleri sayesinde farklı birçok alanda uygulanabilirlik özelliğine sahiptir. Bu uygulanabilirlik potansiyeli özellikle tıp, elektronik ve yeni malzeme üretim alanlarındadır [36]. Nanoteknoloji yaygın olarak malzeme ve üretim sektörü, elektronik, optik ve bilgisayar teknolojileri, sağlık sektörü ve biyoteknoloji, çevre ve enerji, savunma sanayisi, havacılık ve uzay araştırmalarında kullanılmaktadır. Nanoteknolojinin yaygın kullanım alanları Şekil 2.5’te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Nanoteknolojinin en yaygın kullanım alanları [37].

Malzeme ve üretim sektöründe nanoteknolojinin gelişmesi ile birlikte atomik ve moleküler ölçülerin kullanılmasıyla daha az hata ile daha dayanıklı ve daha hafif malzemelerin üretilmesi sağlanmaktadır.

Elektronik, optik ve bilgisayar teknolojileri alanında üretilen cihazlardaki işlem kabiliyeti ve kapasitelerinde ciddi oranda yapılacak iyileştirme her geçen gün artacaktır.

Sağlık ve tıp alanında nanoteknoloji sayesinde organizmalar ile moleküler boyutlarda etkileşime geçebilecek yapıların üretilmesi yeni tedavi olanaklarının oluşmasına ışık tutmuştur. Sağlık sektöründeki bu gelişmeler, beraberinde biyoteknoloji alanının da nanoteknolojiyi uygulanabilir kılmıştır.

Çevre ve enerji sektörü için nano boyutta üretilen malzemelerin fosil yakıt endüstrisindeki verimliliği artırma potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir. Ayrıca nano kompozit malzemelerin kullanılarak iyileştirilmiş motorların veriminin yüksek olması ile birlikte yakıtlardan kaynaklanan hava kirliliğinde önemli derecede azalmalar mümkün olacaktır.

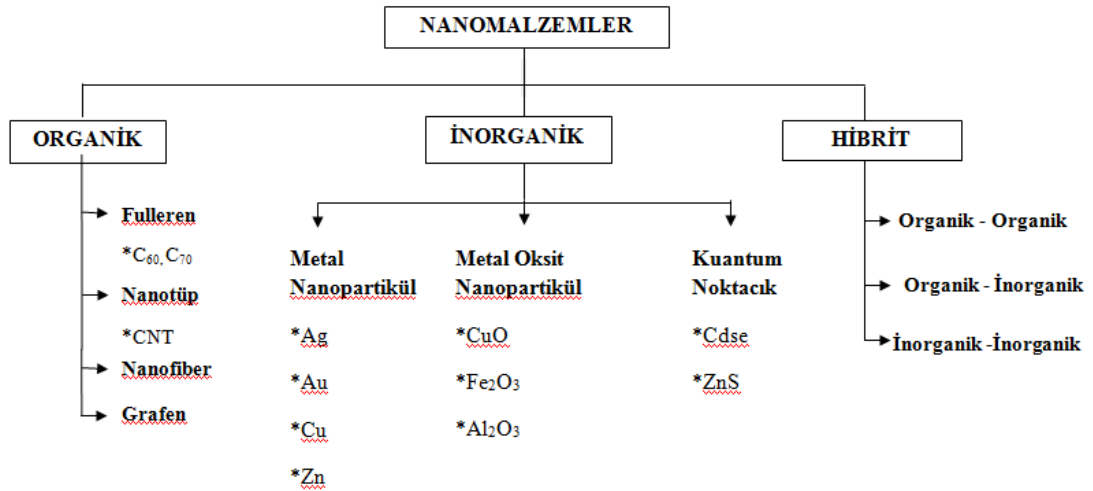
Havacılık ve uzay sektöründe kullanılan araçlar oldukça maliyetlidir ve maliyetinin bu kadar yüksek olmasındaki en önemli etken ağırlığıdır. Bu araçlarda maliyetin düşürülmesi nanoteknolojinin kullanılması ile ağırlığın azaltılmasıyla sağlanacaktır [37].

2.3. NANOMALZEMELERİN SINIFLANDIRILMASI

Nanomalzemeleri daha iyi anlamak için boyutuna ve yapısına göre farklı şekilde sınıflandırılmaları bulunmaktadır. Nanomalzemeler boyutlarına göre sınıflandırılırken yapılarında serbest halde bulunan elektronların hareket kabiliyetleri dikkate alınmaktadır. Sıfır boyutlu nano malzemelerin yapılarında serbest halde elektronlar bulunur fakat üç boyutta sınırlı olduğundan hareket etme kabiliyeti bulunmamaktadır. Bu malzemelere en iyi örnek nano parçacıklarıdır. Bir boyutlu nanomalzemelerde yapı içerisinde serbest halde bulunan elektronlar, yapı içerisinde bir boyutta hareket etme

kabiliyetine sahiptir. Nano teller ve nano çubuklar bir boyutlu nano malzemelerdendir. Yapılarında bulunan serbest elektronlar iki boyutta hareket kabiliyetine sahip olan malzemeler ise iki boyutlu nanomalzemelerdir. Nano filmler bu sınıflandırma içerisine girmektedir. Son olarak serbest elektronlar üç boyutta hareket etme kabiliyetine sahip ise üç boyutlu nanomalzemeler olarak sınıflandırılırlar ve nano kompozitler bu gruba girmektedir [38].

Nanomalzemeler, yapı türleri dikkate alınarak sınıflandırıldığında organik, inorganik ve hibrit yapıları nanomalzemeler olarak üç farklı gruba ayrılmaktadır. Şekil 2.6'da Nano malzemelerin yapı türlerine göre sınıflandırılması şematik olarak gösterilmiştir. Şema incelendiğinde, organik yapıları nano partiküller; fulleren, nanotüp, nanofiber ve grafen olmak üzere kendi içerisinde dört gruba ayrılmaktadır. İnorganik nanopartiküller; metal nano partiküller, metal oksit nano partiküller ve kuantum noktacıkları olarak üç grupta incelenmektedir. Hibrit nano partiküller ise; organik-organik, organik- inorganik ve inorganik – inorganik olarak üç gruba ayrılmıştır [39].



Şekil 2.6. Nano malzemelerin yapı türlerine göre sınıflandırılması [39].

2.4. İNORGANİK NANOPARTİKÜLLER

Atom veya molekül kümelerinden oluşan ve boyutu 1-100 nm ölçek aralığında olan küçük parçacıklara nanopartikül denir [40]. Nanopartiküller, uzun yıllar önce fark edilmeden de olsa hayatımıza girerek geniş bir yer kaplamışlardır. Örneğin, Mısırlılar

kozmetik ürünlerinde altın nanopartiküllerden ve seramik ürünleri sırlama esnasında parlaklık sağlamak için gümüş nanopartiküllerinden yararlanmışlardır [41].

Nanopartiküllere olan çok yoğun ilginin hala hızlı bir ivme ile artış göstermesinin nedeni kuantum boyut etkileri, yüzey/hacim oranlarındaki artış, farklı yüzey işlevselliklerine sahip olmaları, oldukça aktif özellik göstermeleri ve şekillerinin kontrol edilebilirliği ile her geçen gün yeni özelliklerin geliştirilmesinin mümkün olmasıdır [42]. Nanopartiküllerin üretimi sırasında, yüzeylerine tutundurulan ajanlar sayesinde farklı işlevsellikler kazandırılabilirken aynı zamanda agregasyon önlenerek partikülün boyutunu kontrol altında tutabilmek mümkündür [43]. Nanopartiküller içerdikleri olağan üstü özellikler sayesinde biyomedikal, ilaç sektörü, enerji bilimi, çevre sektörü, süper iletkenler, aşınmaya direnç gösteren malzemeler, yüksek aktiflik gösteren katalizörler, kimya endüstrileri, optik cihazlar, elektrik–elektronik teknolojilerin gelişimi gibi birçok alanda kullanılmakta ve gelişim göstermektedir [42,44].

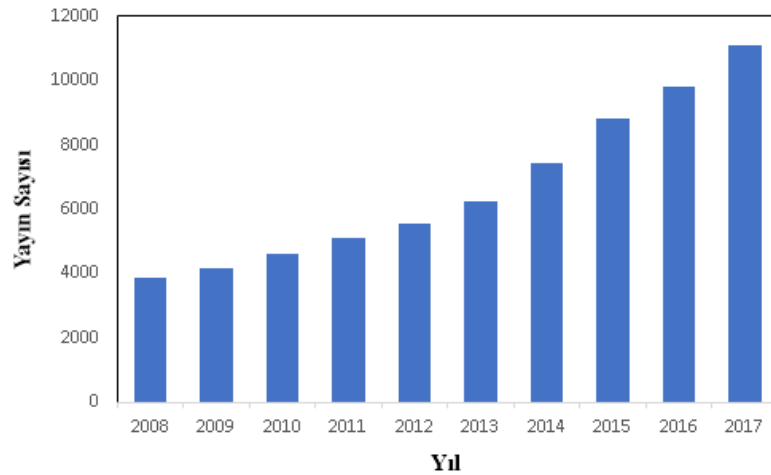
Metal oksit nanopartiküller, metallerin sayıca fazla ve farklı tür oksit bileşiklerine sahip olması sebebiyle endüstriyel alanda yeni malzeme üretimi ve malzeme iyileştirme hususunda mekaniksel ve fiziksel anlamda önemli katkı sağlamaktadır. Tokluğu yüksek ve işlenebilirlik özelliğe sahip seramiklerin üretilmesi ayrıca TiO₂ (titanyum dioksit) nanopartiküllerin sahip oldukları fotokatalitik özelliği sayesinde güneş pilleri ve kendini temizleyen yüzeylerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [45]. Önemli bir metal oksit nanopartiküllerden CuO (bakır oksit), nanopartiküllerin boya sektöründe ve elektronik eşyaların üretiminde kullanılmaktadır [46].

Kuantum parçacıklar, 2-10 nanometre boyutlarında yarı iletken nanopartiküller olarak adlandırılmaktadır. Kuantum noktacıları boyutlarındaki değişim ile farklılık gösteren oldukça önem arz eden elektrik ve optik özelliklere sahiptirler [47]. Parçacıkların değişen boyut aralıklarına bağlı olarak yaptığı ışımaya ve renk değişiminin bant aralığına bağlı olduğunu yukarıda 2.1. Nanoteknoloji başlığı altında bahsedilmiştir. Kuantum parçacıkları lüminesans özelliklerinin sönmelenmesi ile kimyasal sensör alanında elektron transferi özelliği ile biyosensör uygulamalarında ayrıca fotokataliz ve led uygulamalarında kullanılmaktadır [48].

Bu çalışmada, inorganik nanopartiküller sınıfından metal nanopartiküllerin üretimi gerçekleştirildiğinden metal nanopartiküllerin üretimi ve karakterizasyonundan detaylı olarak bahsedilecektir. Ancak metal oksit nanopartiküller ile kuantum noktacıklarını çalışma kapsamının dışında kaldığı için ayrıntılı olarak bahsedilmemiştir.

2.5. METAL NANOPARTİKÜLLER

Metal nanopartiküller ile ilgili ilk çalışma 1857 yılında Micheal Faraday tarafından koloidal altın üzerine yapılmıştır. Daha sonra 1908 yıllarında Gustav Mie koloidal nanopartiküllerin parçacık boyutuna bağlı olarak renk değişiminin olduğu gösteren bir çalışma yapmış ve böylece metalik nanopartikülleri içeren çalışmalara ilk adım atılmış olduğu görülmüştür [49]. Metal nanopartiküller, üstün özellikleri nedeniyle özellikle 1996 yılından sonra hızlı bir ivme kazanarak oldukça fazla yayına konu olmaya başladığı görülmüştür. Şekil 2.7’de metal nanopartiküllerin 1990 ile 2007 yılları arasında artan yayın aralığı gösterilmiştir. 2008 yılından sonra da her çalışmada farklı özelliklerin keşfi ile bu alanda yapılan çalışmaların artmış ve günümüzde hala önemini sürdürmeye devam etmektedir [24].



Şekil 2.7. Metal nanopartiküllerin 2008-2017 yılları arası yayın sayısı dağılım grafiği [50].

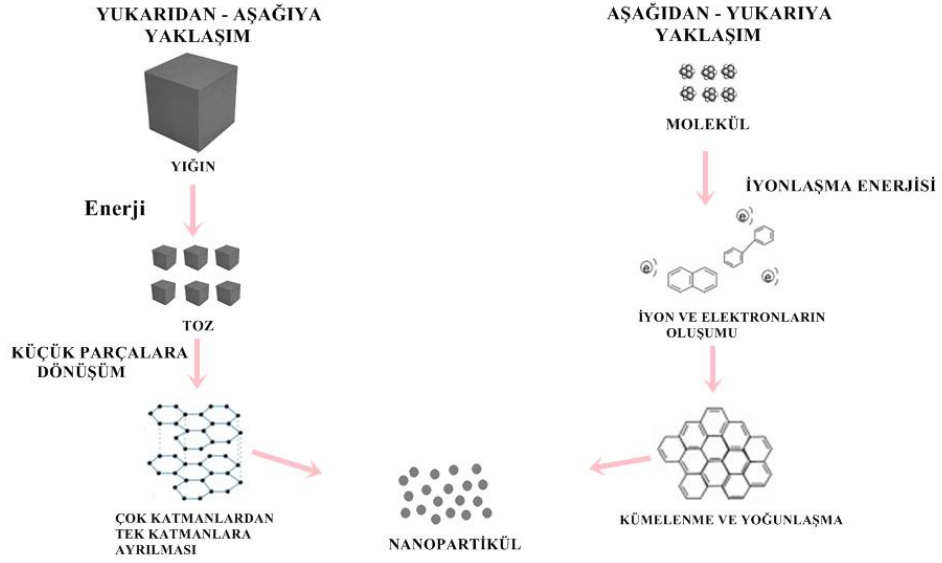
Metal nanopartiküller, nanoteknoloji ve nanomalzemeler başlığı altında anlatılan olağan üstü özelliklere sahip olmak ile birlikte içerdikleri metal iyonlarının geniş yüzey alanları ve kontrol edilebilir şekil - boyut aralıkları sayesinde optik, elektronik, manyetik ve yüksek aktiveteleri sayesinde ise özellikle katalizör uygulamalarında kullanımları yaygınlaşmıştır [50,51]. Özellikle altın ve gümüş içerikli nano yapılar, geniş uygulama çerçevesine sahip olduklarından bu alandaki bilimsel çalışmaların merkezi haline gelmişlerdir [53].

Metal nanopartiküllere olan ilgilinin artması ile üretilecek partikülde olması istenen özelliklere göre farklı metal içerikli ve farklı morfolojik özelliklere sahip (küresel, kübik, çubuk ve çekirdek – kabuk yapılı) metal partiküller ile metal alaşımli ve polimer katkılı nanopartiküller üretilebilmektedir [42]. Nanopartiküllerin üretimi gerçekleştirilirken, kullanılan kimyasalların konsantrasyonu, oluşan partikülün şekli, kristal yapısı, yüzey kimyası ve alanı, agregasyon eğilimi, porozite gibi özellikler oluşacak nanopartikülün sahip olacağı özellikleri etkilemektedir. Örneğin yüzey alanındaki artış-azalış nanopartikülün reaktivitesini etkiler. Yüzey kimyası ise partikülün yüzel işlevselliğini, toksisitesini etkilemektedir. Partiküllerin agregasyonu yani topaklaşması istemeyen bir durum olup partikülün boyut kontrolüne olumsuz yönde etki etmektedir [54].

2.6. METAL NANOPARTİKÜLLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nanopartikül sentezinin Hindular tarafından 17. yüzyıldan daha önce bir hastalığın tedavisi için biyolojik yöntemler ile altın nanopartikül ürettikleri belirtilmiştir. Ancak kimyasal olarak ilk partikül üretimi 1857 yılında Micheal Faraday tarafından gerçekleştirilmiştir [21,49].

Nanopartiküllerin endüstriyel alanda kullanımının yaygınlaşması sebebiyle üretimi de oldukça önemli hale gelmiştir. Nanopartiküllerin üretim teknikleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin esas alındığı “*yukarıdan aşağıya (top down)*” ve “*aşağıdan yukarıya (bottom up)*” olmak üzere iki temel başlık altında toplanmıştır (Şekil 2.8) [21,49].



Şekil 2.8. “Yukarıdan aşağıya (top down)” ve “aşağıdan yukarıya (bottom up)” yaklaşımlarının şematik gösterimi [55].

Yukarıdan – aşağıya (top down) yaklaşımında bütün halde bulunan malzemeyi nano boyuta getirebilmek amacıyla fiziksel veya kimyasal teknikler kullanılarak nano ölçekli olacak şekilde küçük parçalara ayrılması esasına dayanır [56]. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı Şekil 2.6’da gösterildiği gibi lazer yöntemi, inert gaz yoğunlaşma, mekanik öğütme, fiziksel buhar çöktürme ve litografi yöntemlerini içermektedir. Bu yöntemler kullanılarak nano boyutta partikül üretimi gerçekleştirilirken oluşacak istenmeyen reaksiyonların partikülü etkilememesi için vakumlu ortam veya inert gazlar tercih edilir [57].

Aşağıdan – yukarıya (bottom up) yaklaşımı, atom yada moleküllerin çeşitli yöntemler kullanılarak kontrollü bir şekilde büyütülüp nano boyutta organik veya inorganik nanopartiküllerin oluşumunu içermektedir [58]. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı kimyasal sentez yöntemleri ve biyolojik sentez yöntemleri olarak iki ana başlıkta toplanmaktadır. Şekil 2.9’da nanopartiküllerin sentez yöntemleri gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Nanopartikül üretim yöntemlerinin şematik gösterimi [59].

Biyolojik sentez yöntemleri diğer yöntemlerin oluşturduğu maliyet ve çevre sorunlarını ortadan kaldırmak ile birlikte bitkiler, bakteriler, mantarlar ve enzimlerde bulunan proteinler sayesinde metaloidlerin indirgenmesiyle metalik nanopartiküllerin elde edildiği görülmüştür [60].

Kimyasal sentez yöntemleri kendi içinde başlıca metal tuzların kimyasal yolla indirgenmesi, elektro kimyasal yöntem, kimyasal buhar biriktirme yöntemi, sol- jel prosesi, mikro emülsiyon, ve hidrotermal sentez olarak ayrılmaktadır [59]. Nanopartiküllerin aşağıdan yukarıya yaklaşımı ile kimyasal sentez yöntemlerinden bazıları aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Elektro kimyasal sentez yöntemi düşük sıcaklık ve basınç altında iki ana aşamada gerçekleşmektedir. İlk olarak elementel halde bulunan metalin oksit hale gelmesi ve ikinci olarak çözelti içerisinde geçen metalik halde bulunan iyonların katot üzerine indirgenmesidir. İlk zamanlarda daha çok malzemelere dekoratif özellik kazandırmak ve malzemelerin korozyona karşı direncini arttırmak amacıyla uygulansa da son yıllarda periyodik tablonun III/V ile II/IV gruplarında bulunan elementlerinin aralarında meydana getirdiği bileşik yarı iletkenlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Elektro kimyasal sentez metodunun avantajları, düşük sıcaklık ve

basınçta meydana gelmesi, üretim hızının kontrol edilebilirliği ve düşük maliyetli olmasıdır [61].

Buhar biriktirme yöntemi ince film kaplamalarda, metal partikül üretiminde, yüksek saflıkta malzemeler ile kompozit malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir metottur [62]. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ilk olarak (CVD) 1969 yılında Alman bir şirket tarafından TiC (Titanyum Karbür) yoğunlaştırma için kullanılmaya başlamıştır. [63]. CVD yöntemi, kapalı bir ortam içerisinde öncü taşıyıcı bir gaz ile vakumla ısıtılmış substrat yüzeyi arasında ve çevresinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu malzeme yüzeyinde ince bir film şeklinde katı halde nano yapıların birikmesi esasına dayanır [64]. Ortalama sıcaklık 200 °C ile 1600 °C arasında kaplanacak malzemenin türüne göre farklılık göstermektedir. Bu yöntem sayesinde atomik veya nano ölçekli saf malzemeler, tek veya çok katmanlı yapılar ve nano ölçekli kompozit malzemelerin elde edilmesi mümkündür [65].

Sol-jel prosesi, inorganik nanopartiküllerin üretiminde oldukça etkili bir yöntem kabul edilmektedir [66]. Sol-jel yönteminde başlangıç malzemesi olarak metal alkoksitler M(OR)_n, çözücü olarak alkoller ve reaksiyon hızındaki değişiklikler için katalizörler kullanılır. Sol-jel sürecinde esas malzeme çözücü içerisinde çözünüp bir seri hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu “sol” dediğimiz kısım elde edilir [67]. Elde edilen sol’e Şekil 2.10’da gösterilen kurutma, çözücünün buharlaştırılması, jelleştirme ve kaplama gibi farklı işlemler uygulanarak değişik formlarda ürünler elde etmek mümkündür. Sol-jel yöntemi ile ince film kaplama, aerojel, toz partikül, fiberler, xerojel, seramik yada cam üretmek mümkündür [68].

Mikroemülsiyon sentez yöntemi, nano ölçekli su taneciklerinin yüzeyi aktif maddeler sayesinde su/yağ ara yüzey stabilizasyonunun sağlanması sonucu kararlı yüzeylerin oluşması esasına dayanır. Bu yöntem, su ile yüzey aktif madde oranına bağlı olarak farklı isimlendirilmektedir. Eğer oran 15’ten küçük ise “ters Misel” 15’ten büyük ise “mikroemülsiyon” yöntemi olarak adlandırılır. Nano ölçekli yapılar, optimum reaksiyon şartları sağlandığında su taneciklerinin nanoreaktör görevi yapması ile elde edilir. Elde edilen nano partiküller ince ve izotropik yapıdadırlar [69]. Mikroemülsiyon sentez işlemi sırasında yüksek sıcaklık ve basınca gereksinim

duyulmaması ile tek veya daha fazla tepkimenin birlikte gerçekleşmesi, bu yöntemi oldukça önemli hale getirmektedir. Ayrıca deney parametreleri ile sentez sonucunda oluşan partiküllerin şekli ve boyut kontrolü sağlanabilmektedir [70].

Hidrotermal sentez yöntemi, kendiliğinden meydana gelen basınç altında uygulanacak işlemin türüne göre yüksek ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmek suretiyle iki farklı gruba ayrılır. Maksimum sıcaklığın 250 °C olduğu sentezlerde düşük sıcaklık hidrotermal sentez, 250 °C üstünde meydana gelen sentezler ise yüksek sıcaklıklı hidrotermal sentez olarak adlandırılır [71].

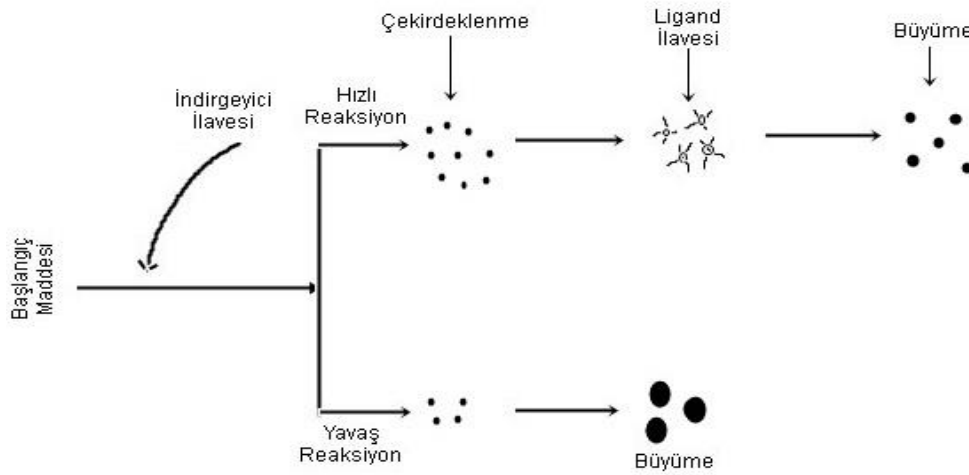
Bu çalışmada jelatin kaplı gümüş nanopartiküllere karbon takviye işleminin bir kısmı hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirildiğinden Bölüm 3'te Hidrotermal Karbonizasyon başlığı altında ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

2.6.1. Metal Tuzların Kimyasal İndirgenmesi

Metal tuzların kimyasal yolla indirgenmesi yöntemi, nanopartikül üretiminin ıslak kimyasal yolla üretim şeklinin bir koludur. Bu yöntem basit ve diğer yöntemlere göre daha ekonomik olduğundan tercih edilmektedir. Metal tuzların kimyasal indirgenmesi yöntemi organik veya inorganik metal tuzların güçlü çözücüler yardımıyla metal partiküllere indirgenmesi esasına dayanır. Yaygın kullanılan indirgeyicilere sodyumborahidrür (NaBH_4), amonyak (NH_3) ve askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) örnek verilebilir [61]. Çözücülerin ilavesi ile reaksiyon başlar ve reaksiyon sırasında kararlı çekirdeklenme ile boyut kazanarak partiküller oluşur. Partikül oluşumu sırasında yüzeye işlevsellik kazandırmak veya aglomerasyonun (topaklanmanın) engellenmesi için ligandlar kullanılabilir. Kimyasal reaksiyon tamamlandıktan sonra çökeltme, kurutma ve kalsinasyon işlemleri ile partikül elde edilmiş olur [72].

Metal tuzların kimyasal indirgenmesi yöntemiyle nanopartikül üretimi gerçekleştirilirken oluşan partikülün boyutu ve şekli kullanılacağı farklı alanlar (optik, katalitik, elektronik vb.) için oldukça önem arz etmektedir. Metal tuzların kimyasal yolla indirgenmesi yöntemiyle nanopartikül elde ederken reaksiyon sıcaklığı, pH, konsantrasyon, reaksiyon zamanı, indirgeyici ve ajanın cinsi oluşan partikülün

boyutunu etkileyen unsurlardır [73]. Bu yönteminin en büyük problemi metal nanopartiküllerin yüzey enerjileri yüksek ve kararsız olmalarından dolayı partikül oluşumu esnasında boyut kontrolü ve topaklanma sorununun yaşanmasıdır. Reaksiyon hızlı meydana geldiğinde yani büyümesine zaman tanımadan yüzey modifiyesi sağlandığında fazla miktarda küçük çekirdekler oluşur. Ancak reaksiyon hızı daha yavaş gerçekleştiğinde ve yüzey modifiyesi için ajan kullanılmadığında partiküller birleşmek ve topaklaşmak için zaman bulacağından az miktarda iri çekirdekler oluşabilmektedir. Reaksiyon hızının partikül boyutuna etkisi Şekil 2.10'da gösterilmiştir [61].



Şekil 2.10. Reaksiyon hızının ve ligandların partikül boyutuna etkisi.

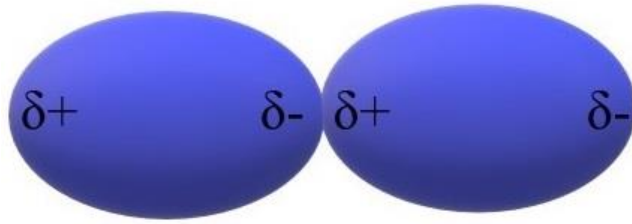
Boyut kontrolünde önem taşıyan stabilize edici ligantlar arasından tioller, jelatin, polivinilpirolidon (PVP), polivinilalkol (PVA), sitrat vb. stabilize edici ajan olarak en çok tercih edilenlerdir [74].

Literatür incelemelerinde, jelatinin agregasyona karşı yüksek kararlılık gösterdiği ve jelatin kullanılarak sentezlenen nanopartiküllerin boyutunun daha küçük taneli olduğu görülmüştür [75]. Çünkü, jelatinin yapısında karboksil ve amin grupları bulunur. Bu gruplar sayesinde farklı pH aralıklarında farklı yükler barındırabilmektedir. Ortamın pH aralığı 7-9 olması jelatin için en uygun değer olarak bilinmektedir. Ortamın pH değeri asidik olduğunda karboksil gruplarında değişim gözlenmemektedir. Ancak amin grupları pozitif yüklü hale geçmektedir. pH değeri arttıkça durum tersine

dönmekte ve amin gruplarında değişim gözlenmezken karboksil grupları H (hidrojen) kaybederek negatif yüklü hale geçmektedir. Negatif yüklü karboksil grupları sayesinde nanopartiküllerin yüzeyde negatif hale geçer ve elektrostatik itme ile partiküllerin birbiri ile etkileşimi engellenmektedir. Bu durum ortam asidik olduğunda tam tersi hal almaktadır. Amin grupları pozitif yüklü olmaktadır ve yüzeyde bulunan karboksil grupları yüksüz hale geçmektedir. Bu durumda elektrostatik itme söz konusu olamayacağından nanopartiküller etkileşime geçerek boyut artışına neden olmaktadır [76].

Metal nanopartiküllerin boyutunu etkileyen başka bir unsurda kolloidal kararlılığı ve kolloidal kararlılığa etki eden etmenlerdir. Kolloidal kararlılık nanopartiküllerin çökelme olmaksızın sıvı içerisinde homojen dağılması olarak adlandırılabilir. Nanopartiküllerin kolloidal kararlılığını, moleküller arası (van der Walls) ve yüzey (elektrostatik çift tabaka (EDL)) kuvvetleri etkilenmektedir [77].

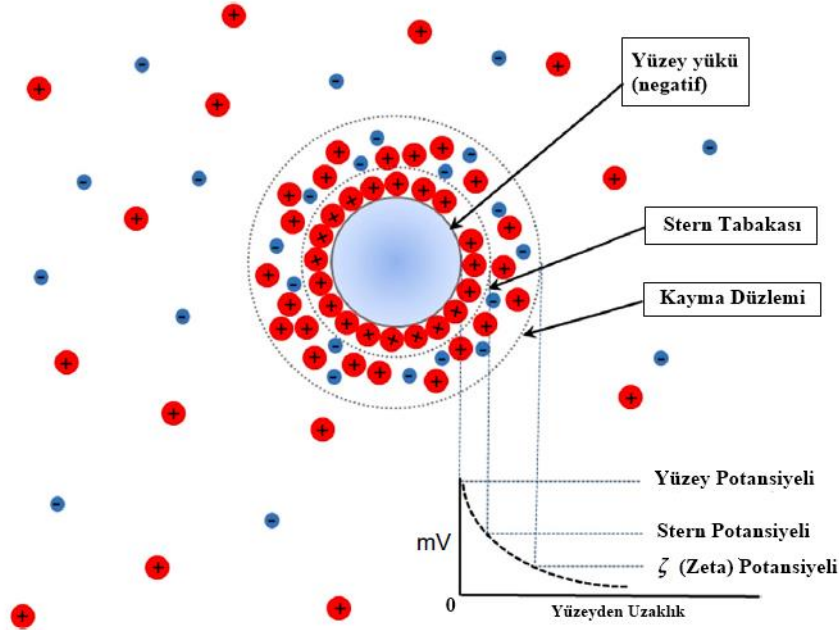
Çekici van der Walls kuvvetleri nanopartiküllerin molekülleri arasında indüklenmiş veya kalıcı dipoller meydana getirmektedir. Bu kuvvetler kolloidal kararlılığı doğrudan etkilemektedir. Çünkü şekil 2.11'deki gibi farklı yüklerin birbirlerini çekmesi ile partiküllerde boyut artışına neden olmaktadır. Bu durum partikül yüzeyini modifiye ederek engellenebilmektedir.



Şekil 2.11. Van Der Walls etkileşimi [77].

Partikül yüzeyinin zıt yüklü iyonlar çevrenmesi sonucun elektriksel çift tabaka (EDL) adı verilen tabaka oluşur. Yani, bir partikül taneciğın yüzeyinin zıt yüklü iyonlar ile kaplanması stern tabakasını oluşur. Yüklü tanenin yüzeyinde kuvvetli bir bağ alanı meydana gelir. Stern tabakasını çevreleyen zıt iyonlardan oluşan ve tane yüzeyinden dışarı doğru yayılmış olan bu yüzey ise kayma düzlemi olarak

isimlendirilmektedir. Bu kayma düzlemindeki potansiyel ise zeta potansiyeli olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.12). ve arasındaki itme ve çekme potansiyellerinin ölçümü ile hesaplanmaktadır. Bu nedenle zeta potansiyeli arttıkça kayma düzleminin büyüklüğünün de artmasıyla partiküller çok daha büyük bir itme kuvvetine sahip olacağından yüksek kolloidal kararlılığa sahip olacaklardır [78,79].



Şekil 2.12. Elektrostatik çift tabaka [79].

Metal nanopartikülün yüze yükü, sahip olduğu pH değerine bağlıdır. Bu durum da pH'ın EDL tabakasını etkileyen bir unsur olmasına sebep olmaktadır. Partikülün pH değerinin izoelektrik noktasına (toplam yükün sıfır olduğu nokta) yakın olması durumunda yüze yükleri nötr olacaktır. Bu durum EDL sağladığı itme kuvvetinin azalmasına sebep olacağından nanopartiküllerin bir araya gelerek topaklaşmasına neden olacaktır [78,79].

2.7. METAL NANOPARTİKÜLLERİN KARAKTERİZASYONU

Metal nanopartiküllerin yüzeylelerinin yapısı, bileşimi, alanı, partiküllerin boyutu ve dağılımı, optik ve morfolojik özelliklerini incelemek için farklı analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Metal nanopartiküller için kristal yapı tayini için XRD (x-ışını

difraksiyon) analizi, partiküllerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi), sıvı haldeki metal nanopartiküllerin boyutlarına bağlı olarak renklerinin değişimi, boyut dağılımı ve geometrik şekilleri hakkında yorum yapabilmek için Uv-Vis Spektroskopi yöntemi, partiküllerin şekil ve boyut analizleri için SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), yapısı, partiküllerin dağılımı ve boyutu gibi parametrelerin incelenmesi için TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) kullanılır [80].

2.7.1. XRD (x-ışını difraksiyon) analizi

XRD analiz yönteminde kristal yapılar üzerine kuvvet olarak ultraviyole ışını ile gama ışını arasında bir enerjiye sahip olduğu bilinen X ışınları gönderilir. Gönderilen x-ışınlarının kristal yapı atomları tarafından saçılması esasına dayanır. Fazla miktarda atomun saçılması kırınımı meydana getirmektedir [81].

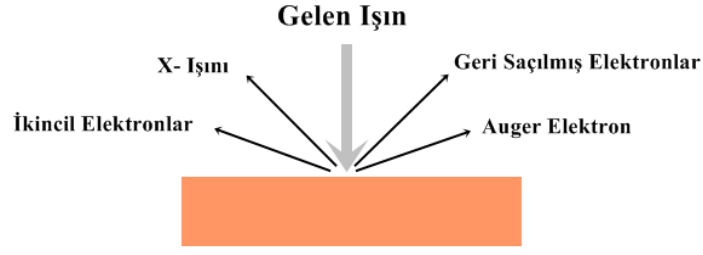
Kırınım derecesi, Bragg kanunu olarak tanımlanan 2.1'de gösterilen denklem ile hesaplanmaktadır (Denklem 2.1).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (2.1)$$

Denklemden n pik sayısını, λ dalga boyunu, d iki tabaka arasındaki uzaklığı vermektedir. Bu yöntem toz, yığın ve sıvı formdaki numunelerin, kristal yapısını, latis parametresini, faz miktarını belirleme de kullanılmaktadır.

2.7.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu, nanopartiküllerin yüksek çözünürlüklü olarak görüntülenmesini sağlayan bir elektron mikroskop çeşididir. Görüntüleme işlemi için vakumlu ortam kullanılır ve görüntülenecek numunenin iletken olması gerekmektedir. İletken olmayan numunelere püskürtme yöntemi ile kaplama yapılır. Numune yüzeyine elektron demeti gönderilir ve elektron ile numune yüzeyinin etkileşimi sonucunda Şekil 2.13'te gösterildiği gibi elektronlar, geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları, x-ışını ve saçılmayan elektronlar oluşabilir.

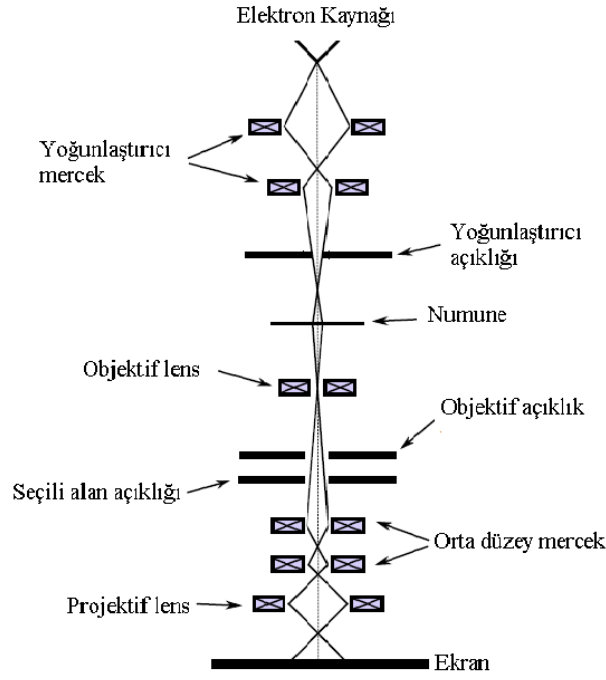


Şekil 2.13. Numune yüzeyi ile gelen elektron ışınının etkileşiminin şematik gösterimi [82].

Sem analizinde görüntü, numune yüzeyinden geri saçılan ve ikincil elektronlar kullanılarak oluşturulur. Bu analiz yöntemi ile metal nanopartiküllerin morfolojik yapılarını incelemek, şekil ve boyutlarını analiz etmek için mümkündür [82].

2.7.3. TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu)

Nanopartiküllerin karakterizasyon yöntemlerinden en önemlilerinden biri de geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizidir. TEM analizinde nano yapıların görüntüleri 0,3 nm'e kadar çözünürlükte elde edilebilir ve ayrıca 0,1 nm'de yüksek çözünürlüklü görüntülerinde elde edilmesi mümkündür. TEM analizinde, öncelikle toz halinde bulunan partiküller uygun çözücü yardımıyla sıvı hale getirilir. Elektronlar, 100-200 kV aralığında hızlandırılarak numuneye doğru gönderilir. Gönderilen elektron demeti, manyetik mercekler ve metal açıklık sayesinde inceltip yoğunlaştırılarak numune yüzeyine odaklanır. Elektromanyetik lens yardımı ile numune ile etkileşimi sağlar. Bu etkileşim sonucunda numuneden geçebilen elektronlar sayesinde görüntü elde edilir. Yüksek çözünürlüklü görüntü elde etmek için metal açıklıktan yalnızca saçılmış elektron geçişi sağlanır ve optik eksenden sapan elektronların geçişi engellenmektedir [76,77].



Şekil 2.14. Numune yüzeyi ile gelen elektron ışınının etkileşiminin şematik gösterimi [84].

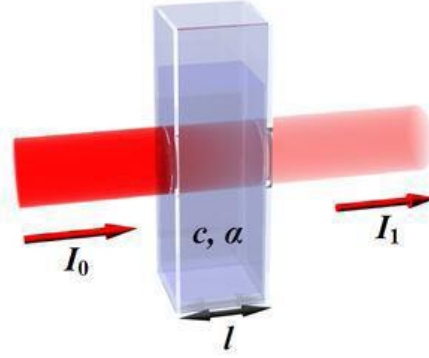
Geçirimli elektron mikroskobu sayesinde nanopartiküllerin dağılımı, içeriği, yapısı, boyutu ve kristallografisi hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır [83].

2.7.4. Uv-Vis Spektroskopi

Uv-Vis Spektroskopi analiz yöntemi, madde ile ışık arasındaki etkileşimi esas alan bir yöntemdir. Uv-Vis spektroskopi cihazının ana düzeneğinde öncelikle bir ışın kaynağı, monokromatör (dalga boyu seçici), numune küvetleri, dedektör ve sinyal cihazı bulunmaktadır. Numune koyulan küvetin ana malzemesi kuvarstır ve küvet her ölçümden sonra etanol veya aseton ile temizlenmelidir [85].

Nanopartiküller için vazgeçilmez bir analiz yöntemi olan uv-vis spektroskopi yöntemini, analize tabi tutulacak örnek üzerine foton gönderilmesi esasına dayanır. Temel hal düzeyindeki elektron, ışın kaynağından gelen fotonları absorplayarak uyarılmış hale gelmektedir. Uyarılan elektron, absorbe edebildiği kadar enerji ile yüksek enerji düzeyine geçiş yapar. Bu geçiş esnasında absorbe ettiği enerji ile birlikte atomun absorpsiyon spektrumları belirlenmiş olur. Uyarılan elektron tekrar temel hal

düzeyine (en düşük enerjili) geçişi sırasında absorbe ettiği enerji kadar ışıma yapar. Bu ışıma da atomun emisyon spektrumunu meydana getirmektedir [79,80]. Absorbansın, konsantrasyon ile molar absorpsiyon sayısı ile oranlı olduğu Lambert Kanunu ile açıklanmaktadır.



Şekil 2.15. Lambert-Beer yasasının (Numuneye gelen (I_0) ve ayrılan (I) ışık şiddeti) gösterimi [87].

$$I=I_0 \cdot 10^{-\epsilon \ell c} \quad (2.2)$$

Eksi logaritması alınması durumunda;

$$A=\epsilon \ell \cdot c \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir ve

I :Örnek üzerinden ayrılan ışık şiddeti

I_0 :Örnek üzerine gelen ışık şiddeti

A: Absorbans

ϵ :Molar Absorbans Katsayısı (L/mol.cm)

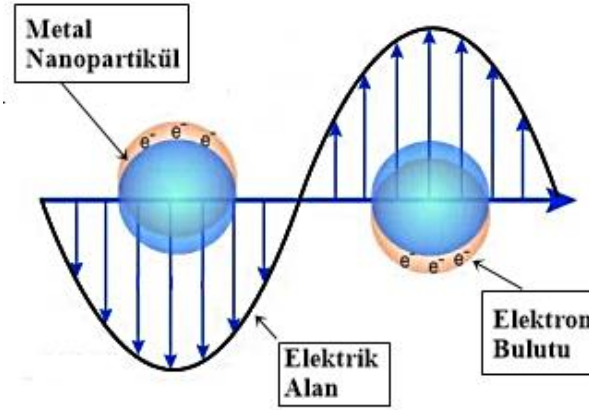
ℓ :Işın yolu (cm)

C: Konsantrasyon (mol/L)'yi verir.

Lambert – Beer yasasında, absorbans 1'in üzerinde olduğu durumlarda sapma meydana gelir. Bunu engellemek için çözeltilerde absorbans 1'in altına gelecek şekilde

seyreltilerek bir seri farklı konsantrasyonlarda örnekler hazırlanarak ϵ değeri belirlenir. Molar absorptans kat sayısı (ϵ) maddeye özgüdür ve karakteristiktir. Her malzemenin absorbe edeceği farklı dalga boyundaki ışınlar, kendisinin karakteristik özelliklerini belirler. Uv-Vis spektroskopisi yöntemi metal nanopartiküllerin boyut, boyut dağılımı ve konsantrasyon gibi özellikleri belirlemede kullanılmaktadır [87].

Metal nanopartiküllerin optik özellikleri, partikül yüzeyine gönderilen ışığın yüzey plazmonunun uyarılmasından kaynaklanmaktadır. UV'den kızılötesi alana kadar değişen elektromanyetik dalgalar tarafından uyarılan yüzey plazmonu, Şekil 2.16'daki gibi 'plazmon salınımı' olarak adlandırılan partikül yüzeyinde kolektif salınımları yapmaktadırlar. Yüzey plazmonlarının uyarıldığı rezonans frekansta, metal nanopartiküller ışığı kuvvetli olarak emerler. Bu durum, nanopartiküle özgü plazmon absorptans bandının ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Plazmon absorptans bantları, nanopartikülün boyutuna, şekline, dielektrik katsayısına ve metalin kimyasal yapısına değişiklik göstermektedir [88,89].



Şekil 2.16. Elektromanyetik dalgaların etkisiyle metal nanopartikülün yüzey salınımının oluşumunun gösterimi [89].

BÖLÜM 3

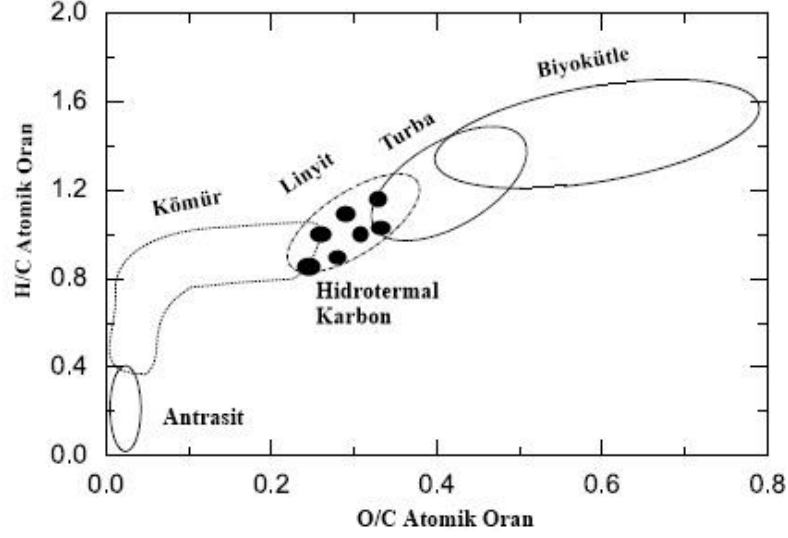
HİDROTERMAL KARBONİZASYON

Dünyada enerji tüketiminin artması ile birlikte enerji kaynaklarına olan ihtiyaçta artmaktadır. Dünyada ve ülkemizde genellikle enerji ihtiyacını karşılamak için fosil kaynaklı yakıtlar kullanılmaktadır. Ancak bu kaynaklar, yenilenebilir değildir ve bu kaynakların ileride artan enerji talebine yetebileceği konusunda endişeler bulunmaktadır. Güneş ve rüzgar erişebilirlik açısından kolay ve en bol bulunan yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Ancak bu tür enerji kaynaklarının da sürekli etkin kullanım yönünden dezavantajları bulunmaktadır. Bu gibi durumlar, yenilenebilir enerji ile yeni enerji kaynaklarının araştırılmasına duyulan ilginin artmasına neden olmaktadır [82,83]. Biyokütle, yenilebilirlik ve sürdürülebilirlik yönüyle ve ayrıca çevre dostu olmasından dolayı bu alanda yapılacak yeni araştırmalar için önemli bir enerji kaynağı olmaktadır [92].

Biyokütle, dünyada yaşamış olan ve yaşamını devam ettirmekte olan canlı ve cansız varlıkların tüm organik atıklarını kapsayan bir terimdir. Biyokütlenin gübreler ve odunsu, otsu, su bitkileri gibi farklı türleri bulunmaktadır [93]. Biyokütle doğal yollar ile biyokömüre dönüşebilmektedir. Ancak doğal yollar ile gerçekleşen bu işlem yüz yıllar sürmektedir. Bu sebep ile araştırmacılar, doğal yolla gerçekleşen biyokütleden kömür oluşumunun temelinde biyolojik etmenler kadar bir takım kimyasal süreçlerin mevcut olduğundan şüphelendiler ve doğal kömür oluşum sürecini laboratuvar ortamında denemeye başladılar. Bu biyokütleden laboratuvar koşullarında kömür elde etme işlemine Hidrotermal Karbonizasyon (HTC) adını verdiler [94].

Hidrotermal karbonizasyon sürecinde elde edilen yapılar, hidrojen/karbon (H/C) ve oksijen/karbon (O/C) atomik oranlarına göre Van Krevelen diyagramı kullanılarak sınıflandırılmaktadır. Van Krevelen diyagramı Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Karbonizasyon esnasında H ve O oranında bir azalma meydana gelmektedir.

Diyagramda bu oranlar, karbonizasyon arttıkça sağ üstten sol alta doğru hareket etmektedir [95].



Şekil 3.1. Van Krevelen diagramı [96].

Literatürde, hidrotermal sentez yöntemi ile ilgili farklı birçok tanımlamaların mevcut olduğu görülmüştür. Örneğin, Laudise 1970 yılında hidrotermal sentezi, sulu çözelti içerisinde büyüme şeklinde tanımlamıştır [97]. 1973 yılında ise Lobachev, yüksek basınç ve sıcaklıktaki sulu çözeltilerde gerçekleşen bir yöntem olarak adlandırmıştır [98]. 1985 yılında Rabenau yapmış olduğu çalışmada, hidrotermal sentezi sulu ortam içerisinde 100 °C ve 1 atm basınç üzerindeki heterojen reaksiyonlar olarak adlandırmıştır [99]. Yoshimura 1992 yılında hidrotermal sentezi, oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda 1 atm basınç üzerinde meydana gelen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır [100]. 1994 yılında Yoshimura ise yapılan tanımlara ek olarak reaksiyonların kapalı bir sistem içerisinde yüksek sıcaklık ve basınçta meydana geldiğinden bahsetmektedir [101].

Hidrotermal sentez yöntemi hakkında yapılan tanımlamalar sonucunda yöntem sıcaklığın 100 °C'nin üzerinde ve basıncın 1 atm'nin üzerinde kabul edildiği görülmüştür. Ancak sıcaklık ve basınç hakkında sabit bir alt sınırlama olmadığı görülmüştür. Bütün tanımlamalar değerlendirildiğinde, hidrotermal sentez yöntemi, kapalı bir ortamda, sulu veya susuz çözücü içerisinde, oda sıcaklığının üzerindeki 1

atm'den yüksek basınçta gerçekleşen heterojen reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Ancak son yıllarda, hidrotermal sentezin nanoteknolojide uygulanmasının artması ile birlikte tanımda yeniliğe ihtiyaç duyulmuştur. Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak yüksek kaliteli nanomalzemelerin eldesi için jeller ve farklı çözeltiler kullanılmıştır. Bu nedenle, hidrotermal sentez yöntemi kapalı bir ortamda, sulu veya susuz çözücü içerisinde, oda sıcaklığının üzerindeki 1 atm'den yüksek basınçta gerçekleşen heterojen veya homojen reaksiyonlar olarak tanımlanmaktadır [100].

3.1. HİDROTERMAL KARBONİZASYON YÖNTEMİNİN TARİHSEL SÜRECİ

Hidrotermal terimi, ilk zamanlar kendiliğinden oluşan basınç altında, su ve sıcaklığın etkisiyle doğal yollar ile gerçekleştiğinden kökeni jeoloji bilimine ait bir terim olarak bilinmektedir. Hidrotermal sentez yöntemine ait çalışmalar Şekil 3.1'de gösterildiği gibi 1996 yılından sonra doğrusal bir ivme ile artış göstermekteyse de keşfi daha öncelerine dayanmaktadır [102].

İlk olarak hidrotermal reaksiyonlar, 1839 yılında Robert Bunsen tarafından kalın çeperli cam tüpler içerisinde 100 bar ve 200 °C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sentez yöntemi 1845'te Schafhault tarafından Papin'in sindiricisinde silisik asidin çökeltip dönüştürülmesi sonucu kuvars kristallerini sentezlemesiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1880 yılında Hanny hidrotermal sentez yöntemiyle yapay elmas ürettiğini ve 1893 yılında da Moisson yapay yollar ile kömürden 0,5 mm boyutunda elmas sentezlediğini iddia etmişlerdir. Bu çalışmalara ait kesin sonuçlar bilinemese de yöntemin araştırılıp geliştirilmesine katkı sağlandığı söylenmektedir [102].

Hidrotermal sentez yöntemi ile ilgili 19. yüzyılın başlarına kadar yapılan çalışmalar jeolojik kökenli olup henüz elektron mikroskop teknikleri geliştirilmediğinden elde edilen küçük ölçekli ürünleri karakterize etmek mümkün olmamıştır [102].

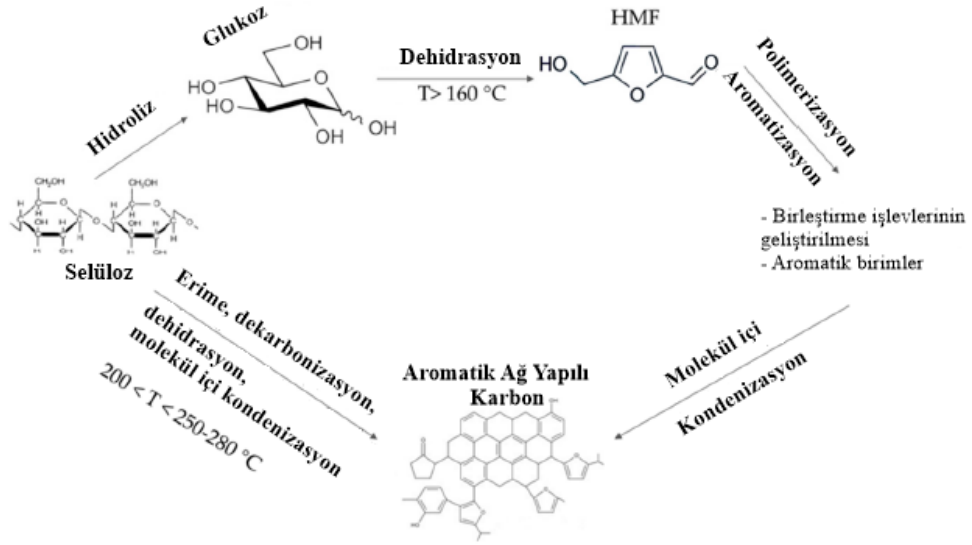
Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak 1913 yılında Bergius ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada selülozun kömüre benzer yapılar dönüştürülmesi

gerçekleştirilmiştir [18]. Daha sonra 1932 yılında 150-350 °C arasındaki sıcaklıklarda farklı biyokütlelerden hidrotermal karbonizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Ardından Schuhmacher, Huntjen ve Kreveken hidrotermal karbonizasyon yöntemine pH etkisini üzerine çalışma yapmış ve C/H/O oranlarındaki değişimler ile ciddi farklılıklar bulmuşlardır [103].

19. Yüzyılın sonları doğru nanoteknoloji alanındaki uygulamaların ve karbon esaslı malzemeler olan talebin artması sebebiyle HTC tekrar ilgi odağı haline gelmeye başlamıştır. 1991 yılında yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen HTC yöntemi ile karbon nanotüpler keşfedilmiştir. Son yıllarda hidrotermal karbonizasyon yönteminin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesiyle çeşitli yeni karbon malzemeler elde edilmiştir. HTC işlemiyle karbon-nano küreler, karbon ile kapsüllenmiş nano yapılar, karbon esaslı nanokompozitlerin eldesi ve çeşitli uygulama (çevre ve enerji, elektrik, kataliz vb.) alanlarında kullanılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır [71].

3.2. HİDROTERMAL KARBONİZASYON (HTC) YÖNTEMİ

Hidrotermal karbonizasyon işlemi, kapalı bir reaktör içerisinde kendiliğinden oluşan bir basınç altında gerçekleşmektedir. HTC yönteminde hammadde olarak monosakkarit ve disakkaritler kullanılmaktadır [104]. HTC prosesinde, sıcaklık ve basınç altında selülozlar glikosidik bağlarının ayrışması ile oligosakaritlere ve monosakkaritlere hidroliz edilmektedir. Hidroliz sonucu elde edilen suda çözünebilen bu yapılar, daha düşük sıcaklıklarda meydana gelen dehidrasyon sonucu hidroksimetil furfural (HMF), furfural (FF) gibi küçük moleküllü yapılar oluşmaktadır. Bu sırada lignoselülozik malzeme hidrotermal koşullar altında fenolik bileşiklere dönüşmektedir. Elde edilen HMF ve FF bileşikleri ile ligninden elde edilen fenolik bileşiklerin reaksiyona girmesiyle polimerizasyon sonucu dağınık hidrotermal karbonlar elde edilmektedir. Elde edilen dağınık hidrokarbonlar, yüzeyinde bulunan reaktif gruplar sayesinde reaksiyona girerek molekül içi kondenzasyon sonucu ağ yapılı hidrokarbonlar elde edilmektedir. Şekil 3.3'te Glikoz ve Selülozun HTC yöntemi ile karbona dönüşüm mekanizması şematik olarak gösterilmektedir [105].

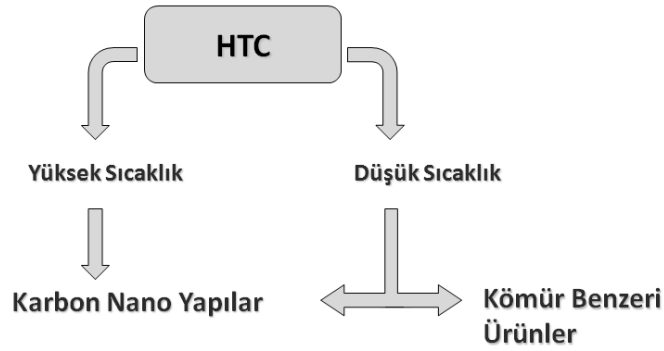


Şekil 3.2. Glikoz ve Selülozun HTC yöntemi ile karbona dönüşüm mekanizması [106].

Hidrotermal karbonların verimi % 30-85 arasında kullanılan hammadde ve hidrotermal koşullara göre değişiklik göstermektedir [104]. Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sentezlenen ürünlerin özellikleri bütün termokimyasal dönüşümlerde olduğu gibi sentez sırasında kullanılan deney parametrelerine (sıcaklık, rekasyon süresi, ön işlemler vb.) girdi malzemesinin özelliklerine ve faz oranlarına (biyokütle – su) bağlıdır [107]. Titirici ve arkadaşları 2011 yılında yapmış oldukları çalışmada sıcaklığın hidrokarbonlar üzerindeki etkilerini incelemiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki değişikliklerin elde edilen karbonun çapı, boyut dağılımı gibi özelliklerinde etkili olduğunu bildirmişlerdir [108]. Ayrıca Nizamuddin ve arkadaşları 2017 yılında farklı biyokütle türlerinin (selüloz, hemiselüloz, lignin) ve deney parametrelere (sıcaklık, zaman, basınç) hidrotermal karbonizasyon üzerindeki etkisini araştıran bir çalışma yapmışlardır. Yapmış oldukları çalışmada, reaktör içerisindeki basıncın artmasıyla hammadde bileşiminde daha hızlı bir parçalanmanın söz konusu olduğunu bu durumda hidrokarbonların yüksek kalitede elde edilmesini sağladığını yani basıncın HTC yöntemi ile elde edilen hidrotermal karbonların oluşumu önemli oranda etki ettiğini bildirmişlerdir. Yine aynı çalışmada, reaksiyon sürelerinin yüksek olması HTC işlemi ile elde edilen yapıların gözenekliliğini, yüzey alanını ve gözenek hacimini olumlu yönde etkilediği bildirilmiştir. Yapılan çalışmada, deney parametrelere arasından yapılan değerlendirilmede, HTC yöntemindeki en önemli faktörün sıcaklık olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda daha düşük oranda katılar elde

ederken düşük sıcaklarda yüksek katı üretiminin gerçekleştiğini rapor etmişlerdir [109]. Yapılan başka bir çalışmada ise yüksek sıcaklıklarda meydana gelen HTC yönteminde elde edilen hidrokarbonların verimlerinin düşmesine neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda meydana gelen HTC yönteminde ise, kullanılan hammaddenin tam olarak dönüşümünün gerçekleşmemesi sorunu ile karşılaşılabilceğini bildirmişlerdir [104]. Yapılan çalışmaların incelenmesi ile hidrotermal karbonizasyon yönteminde kullanılan sıcaklığın oldukça önemli olduğu ve elde edilecek HTC'lerin verimi için reaksiyon sıcaklığın iyi ayarlanması gerektiği anlaşılmaktadır.

Hidrotermal karbonizasyon yönteminde reaksiyon sıcaklığında göre iki farklı türü bulunmaktadır. Şekil 3.3'te hidrotermal karbonizasyon yönteminin sıcaklığına göre elde edilen ürünler gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Hidrotermal karbonizasyon yönteminin sıcaklığına göre elde edilen ürünler [71].

Bunlardan ilki reaksiyon sıcaklığının 300–800 °C arasında olduğu yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen hidrotermal karbonizasyondur. İkincisi ise reaksiyon sıcaklığının 300 °C'nin altında olan düşük sıcaklıklarda gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon işlemidir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon esaslı nano yapılar elde edilebilirken, düşük sıcaklıkta gerçekleşen HTC yönteminde karbon esaslı nano yapılara ek olarak kömür benzeri yapılar elde edilebilmektedir [71].

3.2.1. Yüksek Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi

Yüksek sıcaklık kullanılarak gerçekleştirilen HTC yöntemi ile çok duvarlı karbon nanotüplerin, aktif karbonların, grafitik karbon yapılarının, karbon mikro kürelerin ve nano hücreli yapıların sentezlenmesi mümkündür [100–102].

Karbon nanotüplerin HTC yöntemi ile üretimi sırasında kullanılan sıcaklığın diğer yöntemlere göre daha düşük olması, elde edilen yapının homojenliğinin yüksek olması ve ekonomik olması HTC yöntemini diğer yöntemlere kıyasla avantajlı hale getirmektedir. Ayrıca HTC yönteminde sentez sırasında katalizöre gereksinim duyulmadığından işlem sonrasında da ileri düzeyde bir saflaştırmaya ihtiyaç duyulmamaktadır [71].

Moreno ve Yoshimura'nın 2001 yılında yapmış oldukları çalışmada başlangıç malzemesi olarak amorf yapılı karbon kullanmışlardır. İşlem HTC yöntemi ile 100 MPa basınç altında 800 °C sıcaklıkta ve 48 saatte gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma ile iç çapı 2-8 nm ve dış çapı 10-50 nm aralığına sahip çok katmanlı karbon nanotüpleri elde ettiklerini bildirmişlerdir [113].

Yang ve arkadaşları ise 2008 yılında karbon nanotüp sentezi için HTC yöntemini kullanmışlardır. HTC yöntemini alkali ortamda 180 °C'de 2 saatte gerçekleştirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada, dış yüzeyleri hidroksil gruplarıyla modifiye edilmiş çok katmanlı karbon nanotüplerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri karbon nanotüplerin yüzeyinde bulunan hidroksil gruplarıyla Ce (IV) iyonlarının reaksiyona girmesi sağlanmış ve N-izopropil polimerizasyonu sayesinde karbon nanotüplerin dış yüzeyini modifiye ederek işlevsellik kazandırılabilceğini rapor etmişlerdir [104].

2005 yılında Luo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, mikro ölçekli karbon parçacıkları HTC yöntemi kullanılarak 600 °C'de sentezlenmiştir. Çinko metal tuzunun katalizörlüğünde uzunluğu 3-4 µm olan ve çapı 1,5–2 µm aralığında olan Olivary (zeytin biçimli) mikro ölçekli karbon parçacıkları elde etmişlerdir [115].

2008 yılında Mi ve arkadaşları HTC yöntemi kullanılarak karbon mikro küreleri sentezlemişlerdir. Başlangıç malzemesi olarak glikoz kullanmışlar ve sentez işlemini 500 °C’de 12 saatte gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kürelerin dağılımının homojen olduğunu ve kürelerin çaplarının 1 ile 2 µm aralığında değiştiğini bildirmişlerdir [116].

3.2.2. Düşük Sıcaklıklarda Gerçekleştirilen Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi

Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon yönteminde sıcaklık genellikle 160-250 °C arasında değişmektedir. Bu yöntemle karbon esaslı malzemeler (fonsiyonel karbon yapılar, gözenekli karbon malzemeler ve karbon esaslı nanokompozitler) elde edilmektedir. [18].

Wang ve arkadaşları 2001 yılında HTC yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta karbon küreler elde etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada, farklı konsantrasyonlarda şeker çözeltisi ve reaksiyon sürelerinin elde edilen karbon kürelerin boyutlarına etkisini araştırmışlar ve düşük konsantrasyon ve sürede karbon kürelerinin çapının azaldığını rapor etmişlerdir [117].

2008 yılında Titirici ve arkadaşları glikoz, maltoz, sukroz, ksiloz, amilopektin, nişasta gibi başlangıç malzemelerinin 180 °C’de hidrotermal koşullar altında karbon dönüşümünü gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri yapıların kimyasal ve morfolojik özelliklerini karşılaştırmışlar ve monosakkarit ve polisakkaritlerden elde edilmiş karbon yapılar arasında önemli farklılıkların bulunmadığını rapor etmişlerdir [118].

Sevilla ve Fuertes 2009 yılında 170-240 °C arasındaki sıcaklıklarda sükroz, glikoz ve nişastadan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile çapı 4-6 mikron aralığında olan karbon parçacıklar sentezlemişlerdir. Sentezlenen karbon kürelerin boyutlarının kullanılan sakkarit türünden etkilenmediğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışma ile karbon kürelerin boyutlarının deney parametrelerine göre (reaksiyon süresi ve sıcaklığı, başlangıç malzemesinin konsantrasyonu) değişkenlik gösterdiğini bildirmişlerdir. Sentezlenen karbon kürelerin, yüksek aromatik özelliğe sahip hidrofobik bir çekirdek ve fonksiyonel grupları barındıran hidrofilik özellik gösteren bir kabuk yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Çekirdek – kabuk formundaki bu karbon küreler içerdikleri

oksijen grupları sayesinde ilaç dağıtımı, enzim immobilizasyonu ve kataliz gibi uygulama alanlarında kullanılmasının uygun olduğunu rapor etmişlerdir [119].

2007 yılında yapılan başka bir çalışmada yine başlangıç malzemesi olarak glikoz ve nişasta kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile karbon parçacıklar sentezlemiştir. Elde edilen karbon parçacıklarına nikel nitrat çözeltisi emdirilerek 900 °C'de 3 saat boyunca Azot gazı altında ısıtım işlemi uygulamışlardır. İşlem sonunda kristallik özelliği bakımından yüksek grafit karbon nano bobinleri sentezlemiştir. Elde edilen bu yapıları, yüzeyinde dağıntı olarak bulunan Pt-Ru nanopartikülleri ile güçlendirmişlerdir. Yapılan çalışma ile, Pt-Ru nanopartikülleri ile güçlendirilmiş karbon nanobobinlerin, katalitik özelliklerinin oldukça yüksek olduğunu ortaya koymuşlardır [120].

2006 yılında Cui ve arkadaşları, nişasta ve prinç tanelerini kullanarak düşük sıcaklıkta (200 °C) hidrotermal karbonizasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen karbon esaslı ürünlere demir iyonları (Fe^{2+}) ile demir oksit (Fe_2O_3) nanopartiküllerin etkisini araştırmışlar ve işlem süresini iyileştirdiğini belirtmişlerdir. HTC işlemi ile nişastadan Fe^{2+} iyonları 2 µm aralığında bir çapa sahip içi boş karbon yapılar ve Fe_2O_3 nanoparçacıkları varlığında halat benzeri karbon esaslı nano yapılar elde edilmiştir. Aynı sentez işlemi prinç kullanılarak gerçekleştirildiğinde mikro gözenekli karbon esaslı nano yapıların elde edildiğini bildirmişlerdir. Elde edilen bu yapıları işlevsellik kazandırılması ile kataliz, gaz depolama ve yakıt gibi uygulama alanlarında yeni araştırma çalışmalarının yapılabileceğini bildirmişlerdir [121].

3.3. KARBON ESASLI NANOKOMPOZİTLER VE UYGULAMA ALANLARI

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile tek basamakta, organik monomerler veya karbonhidratlara çeşitli reaktifler eklenerek çekirdek kabuk nanokompozitlerin, hibrit yapıların ve nanokabloların sentezi gerçekleştirilmektedir. Sentez işlemi sırasında reaktiflerin cinsi, kontrollü ilavesi ve reaksiyon parametrelerine göre elde edilen yapıların uzunluk, çap veya kalınlık gibi özelliklerini kontrol edilebilmektedir [71].

Karbon esaslı nanokompozit malzemeler birçok uygulama alanlarının (elektrokimya, katalitik, enerji depolama, antibakteriyellik gerektiren uygulamalar, medikal malzemeler ve ilaç depolama) geliştirilmesinde, malzeme iyileştirmesinde ve yeni malzemelerin üretilmesinde önemli rol oynamaktadır [111–113].

Hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile çekirdek-kabuk yapıları hibrit malzemelerin sentezlenmesi mümkündür. Örneğin Wen ve arkadaşları hidrotermal karbonizasyon yöntemini kullanarak 180 °C sıcaklık altında çekirdek kısmı platinden ve kabuk kısmı karbondan meydana gelen yapıları mezo gözenekli karbonların içerisine hapsederek yaklaşık 3-5 nm aralığında yeni bir malzeme sentezlediklerini bildirmişlerdir. Elde ettikleri bu nanohibrit yapıların metanol toleranslı oksijen elektron redüksiyonu için güçlü katalitik ve mükemmel kararlılık gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu yapıların olağanüstü özellikleri sayesinde yakıt hücreleri için oldukça önem arz ettiğini bildirmişlerdir [124].

2008 yılında yapılan başka bir çalışmada, HTC yöntemini kullanarak paladyum çekirdek ve karbondan oluşan kabuk yapıları yaklaşık 200-400 nm aralığında hibrit nanoyapılarını sentezlemişlerdir. Elde ettikleri yapıyı katalizör olarak hidroksi aromatik bileşiklerin hidrojenasyonunda kullanarak uygulama alanını araştırmışlardır. Hidrojenasyonun aromatik bileşiklerde seçici olarak katalizlediği görülmüştür. Elde edilen katalizörün uygulama alanlarının oldukça geniş olduğu ve kimyasal alandaki özel uygulamalar için önem arz ettiğini belirtmişlerdir [122].

Çekirdek kabuk formundaki nanokompozit yapılara farklı işlemler uygulanarak malzemeleri daha kompleks hale getirmek mümkündür. Lou ve arkadaşları 2009 yılında yapmış oldukları çalışmada, önce silikayı SnO₂ kaplamışlardır. 240-250 nm çapında elde ettikleri SnO₂ kaplı silikayı HTC yöntemi ile glikoz kullanarak karbon kürelerin içine hapsetmişlerdir. Karbonizasyon işleminin ardından elde edilen silika@SnO₂@ karbon'dan silika nano yapının uzaklaştırılmasıyla içi boş küresel formdaki SnO₂@Karbon yapıları elde etmişlerdir. Elde edilen yapıların lityum iyon bataryaları için hızının ve döngü ömrünün oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Bu mükemmel özelliği sayesinde lityum iyon piller için olağanüstü performans gösteren anot malzemeleri olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir [125].

Karbon esaslı nanokompozitlerin antibakteriyel özelliği araştırmak üzere Cui ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 12 saat 180°C’de hidrotermal karbonları elde etmişlerdir. Elde etmiş oldukları karbonlara PVP varlığında karanlık bir ortamda 80 °C’de 12 saat boyunca karıştırma işlemi yapılarak gümüş nanopartikül yükleme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri gümüş nanopartikül yüklü karbon nanokompozitlerin sitotoksitesisi incelenmiş ve düşük toksisiteye sahip olduklarını ve olağan üstü antibakteriyel özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu durumda biyomedikal alanında düşük sitotoksisiteye ve antibakteriyel özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilebileceğini rapor etmişlerdir.

Karbon esaslı nanomalzemelerin katalitik etkisi incelemek üzere 2010 yılında Çakan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, HTC yöntemi ile başlangıç malzemesi olarak glikoz kullanarak farklı konsantrasyonlarda Vinil imidazol varlığında tek basamaklı sentez işlemi ile mezo gözenekli karbon esaslı yapıları sentezlemişlerdir. Katalitik etkisi Diels Alder reaksiyonu, Transesterifikasyon (ester değişim) reaksiyonları ve Knoevenagel kondensasyonu ile test edilmiştir. Elde edilen yapıların kataliz için yüksek verime sahip oldukları kanıtlamışlar ve bu yapıların uygulama çeşitliliğinin elektrokimya ve adsorpsiyon alanlarına genişletilebileceğini bildirmişlerdir [126].

2016 yılında yapılan başka bir çalışmada, gümüş nanopartiküllerin hidrotermal karbonlara yüklenmesi işlemi hidrotermal karbonizasyon işlemi ile 12 saat 180 °C’de gerçekleştirilmiştir. Sentez işlemi sırasında stabilizatör görevi görmesi için 1 ml trioktilamin (TOA) kullanılmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin dış kısmını oluşturan karbonların 1,5 µm çapında olduğunu ve karbonlara gömülü halde olan gümüş nanopartiküllerin ise 5 nm boyutunda olduğunu bildirmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada dış kabuğu oluşturan karbonlar ile içerisine gömülü olan nanopartiküllerin boyutunun sentez sırasındaki deney parametreleri ile kontrol edilebileceğini ve bu durumun yeni araştırma çalışmalarına önce olacağını rapor etmişlerdir. Ayrıca elde edilen gümüş nanopartikül gömülü karbon yapılar ile içi boş karbon küreler metilen mavisinin suda ayrıştırılması deneyi ile fotokatalitik etkileri görünür ışık ışıması altında incelenmiştir. İncelenme sonucunda gümüş nanopartikül

yüklü karbonların içi boş kürelere göre daha iyi fotokatalitik performans sergilediklerin belirtmişlerdir [127].

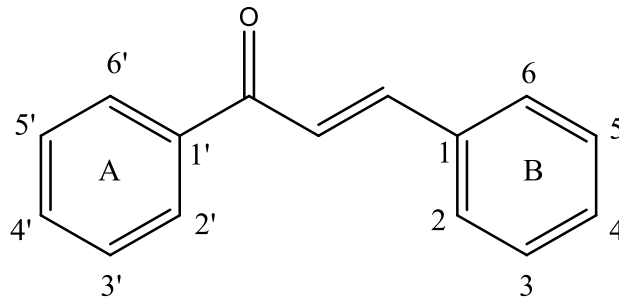
Lu ve arkadaşları 2013 yılında yapmış oldukları çalışma ile HTC yöntemi ile glikoz kullanarak hidrotermal karbon kürelerin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri karbon kürelere paladyum nanopartikülleri takviyesi için yağ banyosunda reflüks işlemi yapmışlardır. Sentez işlemi sırasında metal öncüsü olarak iki farklı metal tuzu kullanmışlardır. Tetrakloropalladat kullanılarak yapılan sentez işleminde elde edilen paladyum nanopartiküllerin boyutları yaklaşık 5 nm paladyum klorür kullanılarak elde edilen paladyum kristallerinin ise yaklaşık 18,1 nm boyutuna sahip olduğunu ve boyutta ciddi bir artışın olduğunu bildirmişlerdir. Elde etmiş oldukları paladyum nanokristalleri ile desteklenmiş hidrotermal karbonların katalitik performanslarını araştırmışlardır. Araştırma sonucunda hidrojen transferi için kuvvetli katalitik özellik sergilediklerini rapor etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucu, elde ettikleri nanokompozit yapıların sürdürülebilirlik, yeşil sentez ve kullanım avantajları sebebiyle yenilenebilir kataliz uygulamalar için umut verici olduğu bildirmişlerdir [128].

Wu ve arkadaşları HTC yöntemi ile başlangıç malzemesi olarak kitosan kullanarak 12 saat 180 °C hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile farklı derişimlerdeki (4,8,12 ve 16 mmol×L⁻¹) gümüş nanopartikülleri karbon kürelere takviye edilmiştir [129].

Sentez işlemi sırasında elde edilen kompozitlere farklı derişimlerdeki AgNP'lerin etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre farklı konsantrasyonun elde edilen AgNP yüklü nano kompozit yapıların boyutunda ciddi farklılıklara neden olmadığını hafif bir artışın olduğunu ancak konsantrasyonun artmasıyla AgNP'lerin nanokompozit yapılar içerisinde topaklaştığını belirtmişlerdir. Elde edilen yapıların katalitik aktivitesini NaBH₄ ile 4-nitrofenolün (4-NP) 4-aminofenole (4-AP) indirgenmesi ile ölçülmüştür. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen kompozit yapıların üstün katalitik özellik sergilediğini rapor etmişlerdir [129].

Bu tez çalışmasında, elde edilen HTC ve HTC@Ag hibrit yapıların kalkon bileşiklerinin indirgenme reaksiyonu ile katalitik etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Kalkonlar, diğer flavonoidlerin biyosentezinde ve biyolojik olarak önemli birçok

heterosiklik bileşimin (örneğin benzotiazepinler, pirazolinler ve flavonlar) sentezinde kilit öncülerdendirler [130]. Kalkonlara bağlı fonksiyonel grupların çeşitliliği, bileşiğe farklı bir takım özellikler katarak o bileşiklerin farklı biyolojik etki göstermelerine sebep olmaktadır. Bu neden ile kalkon üzerine olan çalışmalar günümüzde de farklı sektörlerde devam etmektedir. Bu gerçekler, organik ve tıbbi kimyagerler arasında sentez ve dönüşümlerine büyük ilgi uyandırır. Bu nedenle çeşitli kalkon bileşiklerinin sentezi ve bu bileşiklerin reaksiyonları özellikle ilaç keşfi araştırmaları için çok önemlidir.



Şekil 3.4. Kalkon bileşiminin yapısal gösterimi [131].

Kalkonların indirgenme reaksiyonları hidrojenasyon üzerinden Rutenyum, Platin, Paladyum, Pt/C veya nanokatalizörlerin kullanılmasıyla gerçekleşir. Bu reaksiyonlarda formik asit, fosfin ligantları, sodyum format, sodyum borhidrür, lityum alüminyum hidrür, hidrazinhidrat, hidrojen gazı, alkol bileşikleri hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir [132]. Bu reaksiyonlarda etilenik grup ya da karbonil grubu indirgenmesi gerçekleştiği gibi bu iki bağın da aynı anda indirgenmesi gerçekleşebilir. Karbonil gruplarının indirgenmesinde sodyumborhidrür (NaBH_4) veya Lityumalüminyumhidrür (LiAlH_4) katalizörleri kullanılır.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada tollens yöntemi kullanılarak jelatin kaplı gümüş nanopartiküller üretilmiştir [133]. Üretilen nanopartiküller ayrı iki metot ve farklı konsantrasyonlar kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle üretilen karbon kürelere takviye işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler, cihazlar ve deneysel çalışmalar bu bölümde anlatılmıştır.

4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN KİMYASAL MALZEMELER VE EKİPMANLAR

4.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.

| Kimyasallar | Molekül Ağırlığı | |
|--|------------------|--------|
| AgNO ₃ (Gümüş Nitrat) 99.8 % | 169.87 g/mol | ISOLAB |
| NH ₃ (Amonyak) 25–30 % | 35.05 g/mol | ISOLAB |
| NaOH (Sodyum hidroksit) 99.0 % | 40.00 g/mol | ISOLAB |
| NaBH ₄ (Sodyum borhidür) 98.0 % | 37,83 g/mol | ISOLAB |
| Jelatin 37 % | | |
| C ₆ H ₁₂ O ₆ (Glukoz) | 180,16 g/mol | Merck |

4.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar.

| EKİPMANLAR | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| Saf Su Cihazı | Mes Arıtım Sistemleri |
| Manyetik Karıştırıcı | MR Hei-Tec |
| Ultrasonik Karıştırıcı | Alex Machine Ultrasonik Clenar |
| Santrifüj Cihazı | Nüve NF 615 |
| Hassas Terazı | Kern Acj 220-4M |
| Geri Soğutucu | |
| Filtre Kâğıdı | |
| Mini Otoklav ve Teflon Kaplar | |
| Kurutma Fırını | Milcrotest MST - 120 |
| Isıl İşlem Fırını | Protherm Furnaces |
| UV-Vis Spektrofotometre | Agilent Cary 60 UV |
| Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) | Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FESEM |
| Transmisyon Elektron Mikroskobu TEM | FEI TALOS F200S TEM 200 kV |

4.2. GÜMÜŞ NANOPARTİKÜLLERİN (AgNP) SENTEZİ

Metal nanopartiküller katalitik, optik, elektrik ve elektronik, biyomedikal vb. gibi birçok uygulamada umut vaat etmesi nedeniyle son yıllarda çalışmalarda ilgi odağı haline gelmiştir. Bu metal partiküller arasında gümüş nanopartiküller spesifik yüzey alanları sebebiyle heterojen katalizör olarak ilgi çekmektedir [134]. Bu durumlar göz önüne alınarak çalışmada metal nanopartikül destekli hidrotermal nanokompozit sentezinde metal nanopartikül olarak gümüş nanopartikül seçilmiştir. Gümüşün indirgenmesini sağlamak için kuvvetli bir indirgeyici olan NaBH_4 tercih edilmiştir [135].

AgNP sentezi için öncelikle 50 ml'lik bir erlen içerisine sırasıyla $2,5 \times 10^{-3}$ M hazırlanan AgNO_3 çözeltisinden 20 ml, $1,25 \times 10^{-2}$ M NH_3 çözeltisinden 20 ml ve 5×10^{-2} M NaOH çözeltisinden 10 ml alınarak konulmuştur. Hazırlanan çözelti 15 dakika

manyetik karıştırıcıda 500 rpm hızla karıştırılmıştır. 15 dakikalık karıştırma işlemi sonunda Şekil 4.1 a’da görüldüğü gibi berrak bir renk olan çözeltide renk değişimi gözlenmemiştir. Daha sonra çözelti karıştırıcı üzerinden alınarak 1 gr jelatin ilave edilmiştir. 0,1 M’lık NaBH₄ çözeltisi taze olarak hazırlanmış ve 5 ml (10 saniyede 1 damla) yavaş yavaş damlatılmıştır. Çözelti tekrar manyetik karıştırıcı üzerine alınarak 1 saat boyunca oda sıcaklığında 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Elde edilen AgNP çözeltisinin konsantrasyonu $9,1 \times 10^{-4}$ mol/L olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.3’te AgNP nanopartikülün deneysel parametreleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. AgNP’nin deneysel parametreleri.

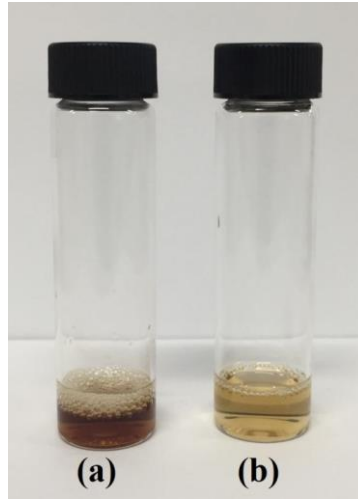
| MADDE | DERİŞİM (mol /L) | KARIŞTIRILAN MİKTAR (mL) | SON HACİM (mL) |
|-------------------|-----------------------------|---|---------------------------|
| AgNO ₃ | $2,5 \times 10^{-3}$ | 20 | 55 |
| NH ₃ | $1,25 \times 10^{-2}$ | 20 | 55 |
| NaOH | 5×10^{-2} | 10 | 55 |
| NaBH ₄ | 0,1 | 5 | 55 |
| Jelatin | 2,5% (w/w) | 1 g | 55 |

Damlatma işlemi sırasında NaBH₄’ün bir damlasının bile çözeltide hemen renk değişimine neden olduğu görülmüştür. Damlatma ve karıştırma işlemi sonunda çözeltinin renginin koyu kahverengi olduğu gözlenmiştir. Damlatma işlemi öncesi ve damlatma işlemi sonrası elde edilen renk Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. a) Damlatma işlemi öncesi ve b) damlatma işlemi sonrasında oluşan süspansiyon rengi.

Karıştırma işleminin ardından koloidal çözelti, filtre kâğıdı ile süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen AgNP stok koloidal çözeltisinden 400 µl çekilmiş ve 2000 ml saf su üzerine ilave edilerek 1/6 oranında seyreltilmiştir. Şekil 4.2’de Seyrelme işlemi yapılmamış ve 1/6 oranında seyreltilmiş çözelti örnekleri görülmektedir.



Şekil 4.2. (a) Stok nanopartikül koloidal çözeltisi ($C_{\text{stok}} = 9,1 \times 10^{-4}$) ve (b) Seyreltik nanopartikül. ($C_{\text{sey}} = 1,5 \times 10^{-4}$)

Seyreltilen numunenin UV-Vis absorpsiyon spektrum cihazında 300-700 nm aralığında absorbans değerleri ölçülmüştür. Sentezlenen AgNP çözeltisi TEM analizi ile karakterize edilmiştir.

4.3. HİDROTERMAL KARBON KÜRELERİN SENTEZİ

Karbon kürelerin sentez yöntemi için çevre dostu olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi gibi önemli avantajları bulunan hidrotermal karbonizasyon yöntemi kullanılmıştır [12,124]. İşlem 180 °C’de, çelik otoklavlar içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Hidrotermal sentez yöntemi için önce 50 ml’lik erlen içerisine 20 ml saf su ve 2 gr glikoz konulmuştur. Homojen bir görüntü elde edilene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Şekil 3.4’te gösterilmiştir. Ardından oda sıcaklığında 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırma işlemi yapılmıştır.

Homojen görüntüye sahip su glikoz karışımı, içerisinde teflon kap bulunan otoklavlara konulmuştur. Otoklavlar 180 °C de 12 saat boyunca fırında tutulmuştur. Elde edilen heterojen karışımdan sıvı kısmı ayırmak ve katı kısmı elde etmek için süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemi sonunda elde edilen katılar deiyonize su ile üç kere yıkanarak ve oda sıcaklığında kurutulmuştur.



Şekil 4.3. Süzme ve kurutma işlemi sonrası toz halinde elde edilen hidrotermal karbon.

4.4. AgNP DESTEKLİ HİDROTERMAL KARBON NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ

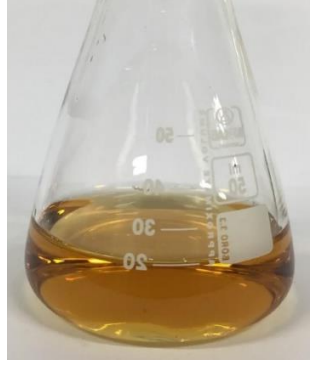
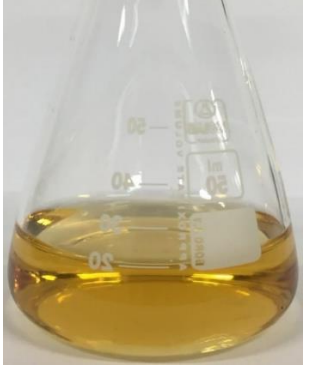

Nano gümüş destekli hidrotermal karbon (HTC@Ag) nanokompozitleri sentezlemek için iki fark yöntem kullanılmıştır. İlk olarak HTC@Ag sentezi için HTC yöntemi (M_O) kullanılmıştır. İşlem stok AgNP çözeltisinden farklı konsantrasyonlarda eklenerek 42-150 µmol/L aralığındaki konsantrasyonlar da 48 saatte gerçekleştirilmiştir.

Nano gümüş destekli HTC'lerin sentez işlemi için ikinci yöntem olarak ise reflüks metodu (M_R) kullanılmıştır. Sentez işlemi, stok AgNP çözeltisinden farklı oranlarda (6, 3, 1,5 ml) eklenerek 43-150 µmol/L aralığındaki konsantrasyonlarda gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile HTC@Ag Sentezi

Nano-gümüş destekli hidrokarbonların (HTC@Ag-M_O) HTC yöntemi ile sentezi için 50 ml bir kap içerisine 1 gr glikoz, 3 ml AgNP stok çözeltisi ve 15 ml H₂O koyularak hazırlanmıştır. Katı halde dibe çöken glikozu çözmek amacıyla önce manyetik karıştırıcıda ardından ultrasonik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir görüntü elde edilmiştir. Yapılan işlem stok AgNP çözeltisinden 1,5 ve 0,75 ml çekilerek tekrarlanmıştır. Elde edilen çözeltilerin görüntüleri ve deney parametreleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir

Çizelge 4.4. 150, 82, 42 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyonundaki HTC@Ag çözeltileri.

| | | |
|---|--|---|
|  |  |  |
| 15 ml H ₂ O 1 gr Glikoz 3,5 ml AgNP C= 150 $\mu\text{mol/L}$ | 15 ml H ₂ O 1 gr Glikoz 1,5 ml AgNP C= 82 $\mu\text{mol/L}$ | 15 ml H ₂ O 1 gr Glikoz 0,75 ml AgNP C= 42 $\mu\text{mol/L}$ |




Çizelge 4.5'te gösterilen üç farklı konsantrasyonlarda elde edilen çözeltiler Şekil 4.4 (a)'da gösterilen yüksek basınç ve sıcaklığa uygun üretilen teflon kaplı mini otoklavlar içerisinde konularak 200 °C'de 48 saat süreyle HTC işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4. (a) Otoklav ve (b) Isıl işlem fırını.

48 saatin sonunda çözeltiler fırından alınarak sıvı- katı ayrımı için süzme işlemi yapılmıştır. Süzme işlemi sırasında üç kez deiyonize su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işleminin ardından toz halinde HTC@Ag nanokompozitleri elde edilmiş kalan suyun buharlaşması için 60 °C etüvde bekletilmiştir. Elde edilen toz HTC@Ag nanokompozitler ve deney parametreleri Çizelge 4.5'de gösterilmiştir,

Çizelge 4.5. HTC@Ag-Mo tozlarının görüntüleri ve deney parametreleri.

| | |
|---|---|
|  HTC@Ag-Mo-C ₁₅₀ | 1 gr Glikoz + 15 ml H ₂ O + 3 ml AgNP 48 saat 200 °C (Isıtma) Süzme ve 60 °C’de kurutma |
|  HTC@Ag-Mo-C ₈₂ | 1 gr Glikoz + 15 ml H ₂ O + 1,5 ml AgNP 48 saat 200 °C (Isıtma) Süzme ve 60 °C’de kurutma |
|  HTC@Ag-Mo-C ₄₂ | 1 gr Glikoz + 15 ml H ₂ O + 0,75 ml AgNP 48 saat 200 °C (Isıtma) Süzme ve 60 °C’de kurutma |

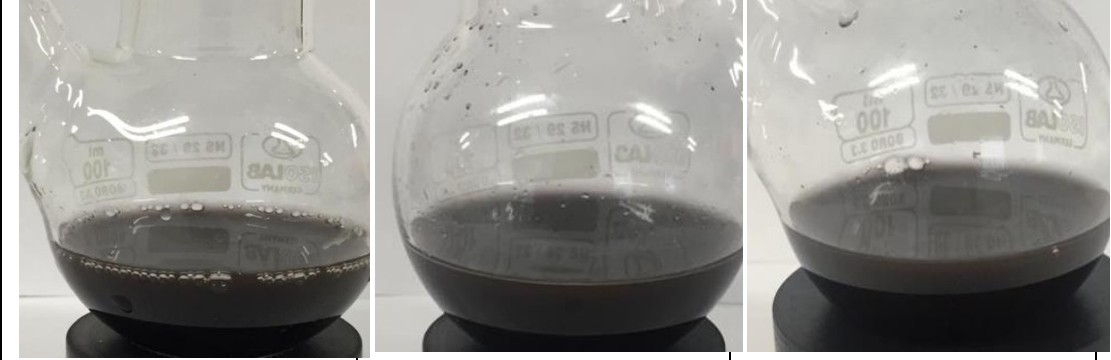
HTC yöntemi ile sentezlenen nano-gümüş destekli hidrotermal nanokompozitler SEM ve TEM analitik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

4.4.2. Refluks Yöntemi ile HTC@Ag Sentezi

AgNP'lere reflüks yöntemi (M_R) ile karbon kürelere takviye işleminin gerçekleşmesi için önce 30 ml saf su içerisine HTC yöntemiyle hazırlanan hidrotermal karbonlardan 0.06 gr eklenmiştir. İlk önce oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Ardından 30 dakika boyunca oda sıcaklığında ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım iki boyunlu balona alınarak 80 °C'deki yağ banyosuna alınmıştır. 30 dakika sonra karışıma AgNP stok kolloidal çözeltisinden 6 ml hızlı bir şekilde ilave edilmiştir. Refluks işlemi 5 saat boyunca sürdürülmüştür. Sıcaklık 80 °C'de sabit tutulmuş ve termometre ile sürekli kontrol edilmiştir. Aynı işlem stok kolloidal çözeltiden 6, 3 ve 1,5 ml olmak üzere



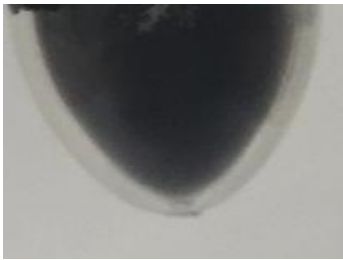
toplam üç kere tekrarlanmıştır. Çizelge 4.6’da 5 saat sonunda oluşan karışımın görüntüsü ve deney parametreleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı konsantrasyonlar da AgNP eklenerek hazırlanan çözeltilerin 5 saat süren refluks işlemi sonrası görüntüsü ve deney parametreleri.

| | | |
|--|---|---|
|  | | |
| 30 ml H ₂ O 0,06 gr HTC 6 ml AgNP C=150 µmol/L | 30 ml H ₂ O 0,06 gr HTC 3 ml AgNP C=83 µmol/L | 30 ml H ₂ O 0,06 gr HTC 1,5 ml AgNP C=43 µmol/L |

Refluks işlemi sonunda katı-sıvı karışımı ayırmak HTC@Ag tozlarını elde etmek için santrifüjleme işlemi yapılmıştır. İşlem sırasında üç kez deiyonize su ile yıkama yapılmıştır. Santrifüjleme işleminin ardından 40 °C’de kurutulmuştur. Elde edilen AgNP destekli hidrotermal karbon nanokompozitlerin (HTC@Ag-M_R) görüntüsü ve deney parametreleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Elde edilen nanokompozitler SEM ve TEM analitik yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Çizelge 4.7. HTC@Ag-M_R nanokompozitlerin görüntüsü ve yapılan işlemler.

| | |
|---|--|
|  <p>HTC@Ag-M_R-C₁₅₀</p> | <p>30 ml H₂O + 0,06 gr HTC + 6 ml AgNP C=150 µmol/L 80 °C'de 5 Saat Refluks Santrifüj ve 40 °C'de kurutma</p> |
|  <p>HTC@Ag-M_R-C₈₃</p> | <p>30 ml H₂O + 0,06 gr HTC + 3 ml AgNP C=83 µmol/L 80 °C'de 5 Saat Reflux Santrifüj ve 40 °C'de kurutma</p> |
|  <p>HTC@Ag-M_R-C₄₃</p> | <p>30 ml H₂O + 0,06 gr HTC + 1,5 ml AgNP C=43 µmol/L 80 °C'de 5 Saat Reflux Santrifüj ve 40 °C'de kurutma</p> |

4.5. KATALİZÖR UYGULAMALARI

HTC ve HTC@Ag'lerin katalizör denemeleri amacıyla α,β -doymamış karbonil grubu içeren kalkon bileşiğinin (3-(2-methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one) NaBH₄ ile indirgenmesi reaksiyonuna katalizör etkisi incelenmiştir. Katalizör olarak HTC ve HTC@Ag kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirilmiş ve gaz çıkışı sona erdiğinde sonlandırılmıştır.

25 ml'lik tek boyunlu balon içerisine 1 mmol'lık konjuge bağ içeren 3-(2-methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one bileşiği, 3 mmol'lık NaBH₄ ve 2 mg HTC@Ag eklenerek 3 ml metanol içerisinde çözülmüştür. Karışım manyetik karıştırıcı içerisinde karıştırılırken metanol eklenmesi sonrasında başlayan gaz

ıkışının bitmesiyle karıştırma işleml sonlandırılmıştır. Daha sonra karışım süzölüp elde edilen süzöntüden 1 ml'lik örnek alınarak Finnigan-Trace marka gaz kromatografisi-kütle spektrometresi cihazı (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Aynı işlem 2 mg HTC@AgNP ve NaBH₄ kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

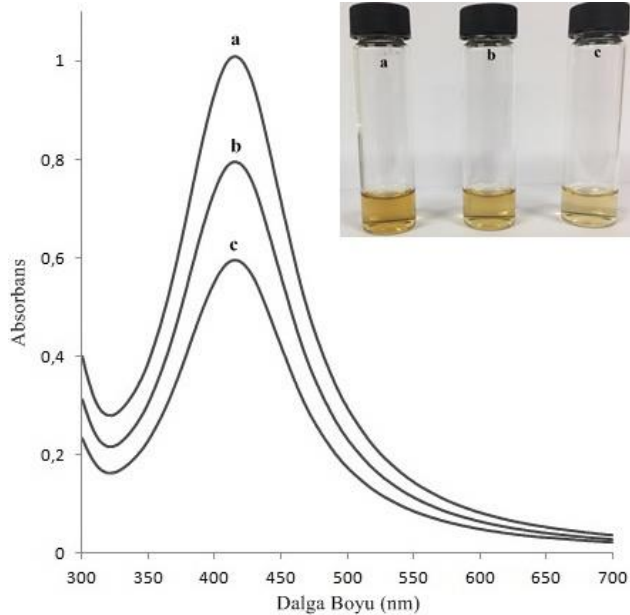
BÖLÜM 5

DENEYSEL BULGULAR

5.1. AgNP NANOPARTİKÜLLERİN KARAKTERİZASYONU

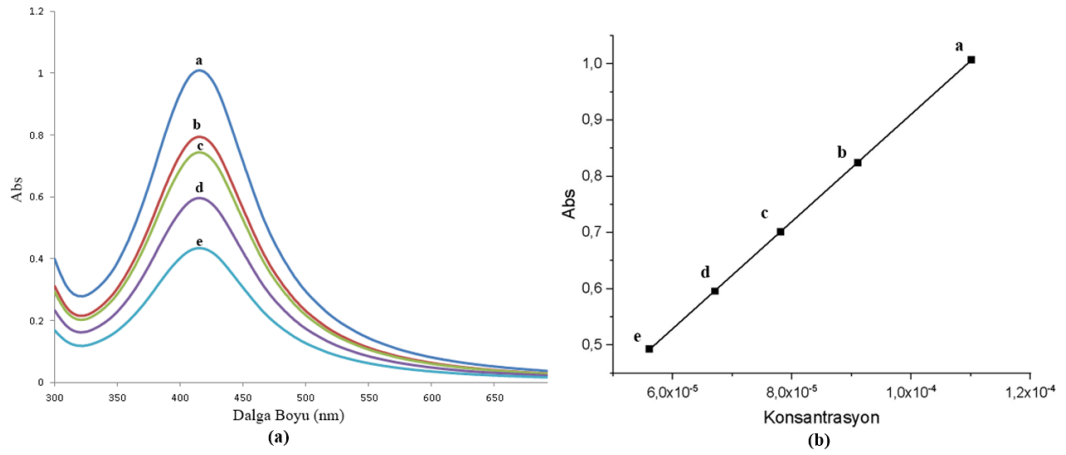
5.1.1. UV-Vis Analizi

Gümüş nanopartiküllerin (AgNP) boyut dağılımını incelemek için UV-Vis spektroskopik yöntemi kullanılmıştır. Gümüş nanopartiküller için bu analiz yöntemi partikül boyutuna ve agregasyona göre çok duyarlılık göstermektedir. Çünkü görünür bölgede yüzey plazmon rezonansı sebebiyle iyi bir şekilde absorbands sağlamaktadır [137]. UV-Vis spektroskopik analiz işlemi için AgNP stok çözeltisi $1,1 \times 10^{-4}$, $9,1 \times 10^{-5}$, $6,25 \times 10^{-5}$ mol/L oranında seyreltilmiştir. Şekil 5.1’de AgNP’nin Uv-Vis spektrum verilerine göre dalga boyu – absorbands grafiği çizilmiştir.



Şekil 5.1. AgNP’lerin UV – Vis Spektrumları a) $1,1 \times 10^{-4}$ mol/L b) $9,1 \times 10^{-5}$ mol/L c) $6,25 \times 10^{-5}$ mol/L.

Grafik incelendiğinde, gümüş nanopartiküller için plasmon absorbands zirvesi 409 nm dalga boyunda olduğu ve 0-1 absorbands aralığında olduğu görülmüştür. Yapılan literatür incelemelerinde, görülen plasmon absorbands zirvesi gümüş nanopartiküller için karakteristik pik olduğu görülmüştür [133]. Pikin dar olduğu ve plazmon zirvesinin yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, oluşan partiküllerin boyut dağılımının ortalama bir homojenlikte olduğu ve konsantrasyonunun yüksek olduğu fikrini oluşturmaktadır [137]. Yapılan ölçümler sonucunda, gümüş nanopartiküllerin 14 ay boyunca koloidal kararlılıklarını korudukları, yalnızca birkaç nanometre (411 nm) yüksek dalga boyuna kaymanın olduğu gözlemlenmiştir.



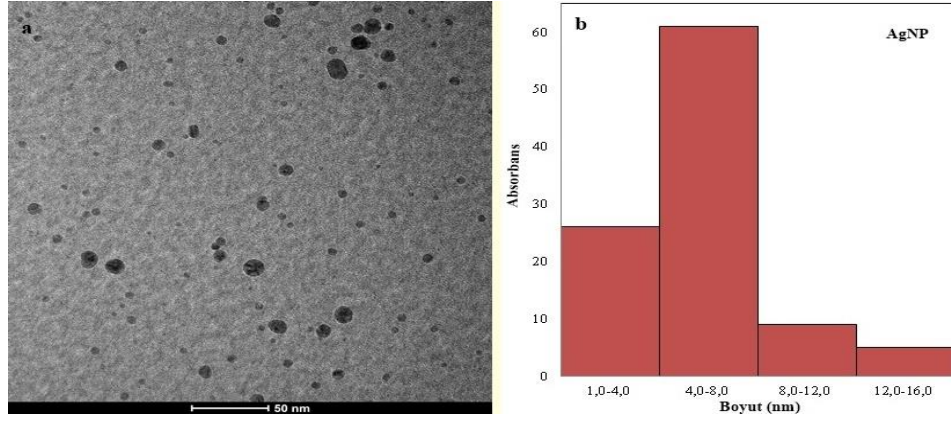
Şekil 5.2. Farklı konsantrasyonlardaki AgNP koloidal çözeltilerinin a) UV spektrumları ve b) Kalibrasyon grafiği.

AgNP koloidal çözeltilerinin 411 nm dalga boyundaki Absorbans değerleri ve kalibrasyon grafiği çizilmiştir (şekil 5.2). Bölüm 2’de gösterilen denklem (2.2) ile (2.3) dikkate alınarak kalibrasyon denklemi $y = 9397,8x + 0,0261$ ve korelasyon katsayısı $R^2 = 0,9991$ değeri elde edilmiştir. Şekil 5.2. (b)’de gösterilen kalibrasyon grafiğinin doğrusal olması ve korelasyon katsayısının ≈ 1 AgNP olması çözeltilerinin 411 nm dalga boyundaki absorpsiyonlarının Lambert-Beer yasasına uyduğunu göstermektedir[87].

5.1.2. AgNP’lerin Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

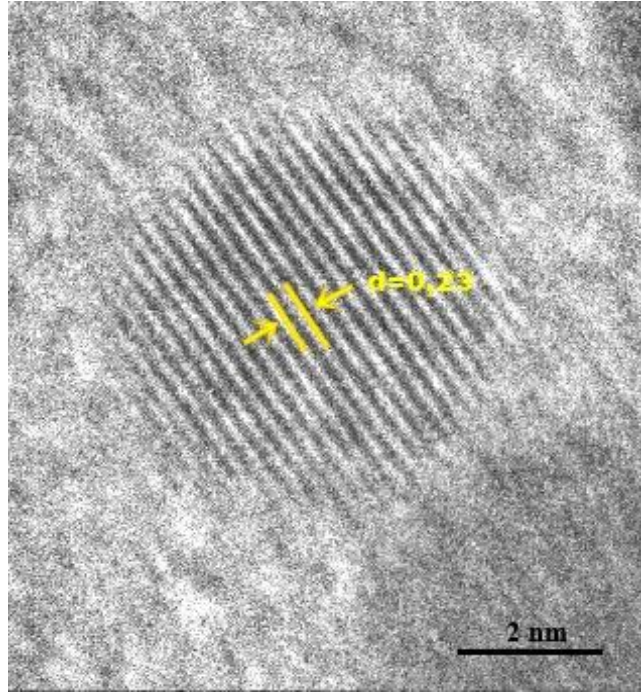
Gümüş nanopartikül çözeltisi boyut dağılımı ve partiküllerin yapısını görüntülemek amacıyla TEM analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda gümüş nanopartiküllerin tem görüntüleri ve boyut dağılımı grafiği Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Gümüş

nanopartiküllerin TEM görüntüleri incelendiğinde partiküllerin küresel yapıda oldukları görülmüştür ve partiküllerin ortalama $5,6 \pm 2,0$ nm boyutlarında olduğu hesaplamalar sonucu anlaşılmıştır.



Şekil 5.3. AgNP'lerin a) TEM görüntüsü ve b) boyut dağılım grafiği.

Küresel yapılı AgNP'lere ait yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) görüntüsü Şekil 5.3'te gösterilmiştir. AgNP'ler düzlemler arası mesafenin (d-aralığı) 0,23 nm olduğu hesaplanmıştır. Elde edilen d aralığı kristalografik düzlemde (111) kafes yapısına karşılık geldiği görülmüştür [138].



Şekil 5.4. AgNP'lerin HR-TEM görüntüsü.

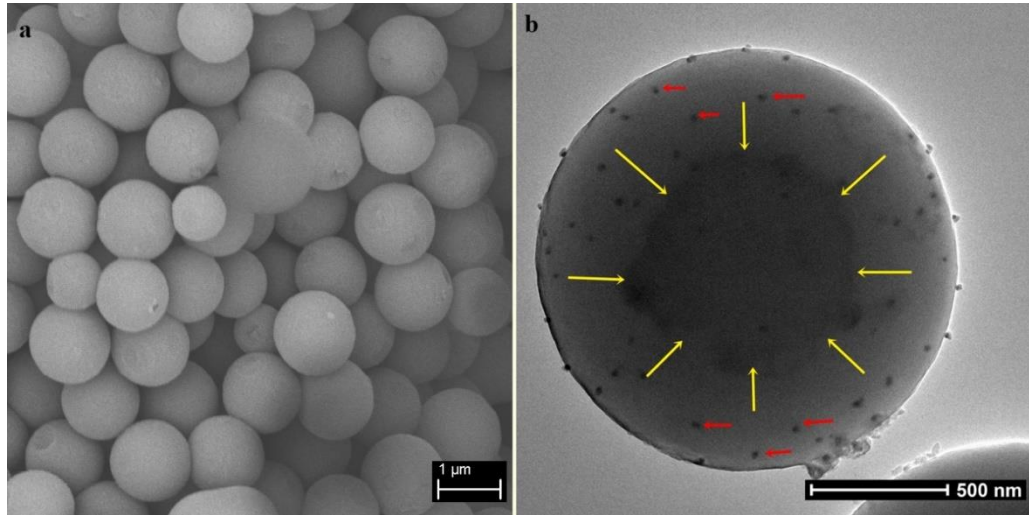
5.2. AgNP DESTEKLİ HTC NANOKOMPOZİTLERİ ANALİZLERİ

Gümüş nanopartikül destekli hidrotermal karbon nanokompozitlerin sentez yöntemi iki farklı metotta HTC (M_O), reflüks (M_R) ve 42-150 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyon aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen $\text{HTC@Ag-}M_O$ ve $\text{HTC@Ag-}M_R$ nanokompozitlerin boyut dağılımı görüntülemek ve yapılarını karakterize etmek amacıyla SEM ve TEM analizleri uygulanmıştır.

5.2.1. $\text{HTC@Ag-}M_R$ 'lerin Analizleri

5.2.1.1. SEM – TEM Analizleri

Nano-gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitler reflüks metodu ile sentezleme işlemi sırasında stok AgNP çözeltisinden 6, 3, 1,5 ml eklenmiştir. Elde edilen nanokompozitler SEM ve TEM analizi ile karakterize edilmiştir. İlk olarak Şekil 5.3'te 910 $\mu\text{mol/L}$ konsantrasyonundaki AgNP çözeltisinden 6 ml eklenerek elde edilen $\text{HTC@Ag-}M_R\text{-}C_{150}$ nanokompozitlerin SEM ve TEM görüntüleri gösterilmiştir.



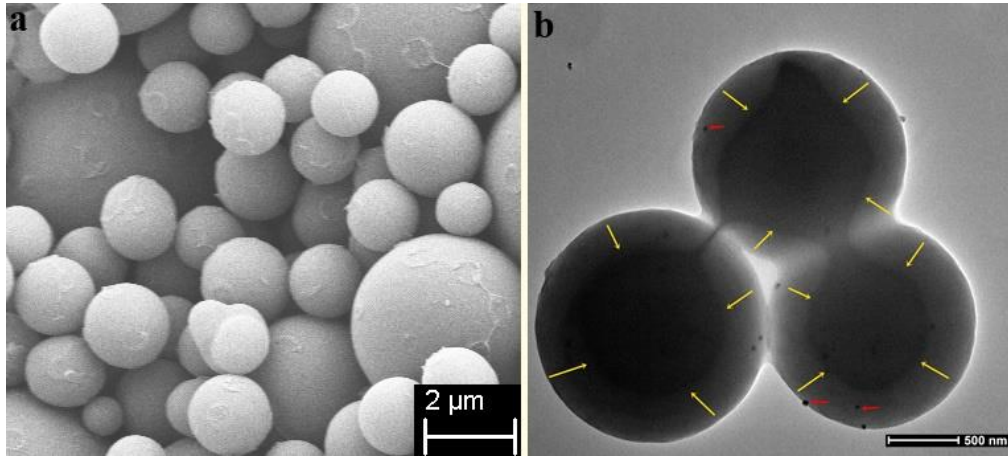
Şekil 5.5. $\text{HTC@Ag-}M_R\text{-}C_{150}$ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

$\text{HTC@Ag-}M_R\text{-}C_{150}$ nanokompozitlerin SEM görüntüsü incelendiğinde; karbonların küresel yapılı oldukları görülmüştür. Elde edilen karbon kürelerin boyutlarının 1,3

μm –1,5 μm arasında olduğu hesaplanmıştır. SEM analizinde AgNP nanopartiküllerin boyutları çok küçük olduğundan ve kürelerin içine tuttuklarından görüntülenememiştir. Bu nedenden dolayı TEM analizi yapılmıştır.

HTC@Ag-M_R-C₁₅₀ nanokompozitlerin TEM görüntüsü incelendiğinde, küresel yapıdaki hidrokarbonların merkezinde gümüş nanopartiküllerin topaklaşarak kürelerin çekirdeğini oluşturduğu görülmüştür. Ayrıca AgNP nanopartiküllerin çekirdek haricinde karbon kürede yaklaşık 50 nm çapında siyah noktalar olarak dağınık bir şekilde buldukları gözlenmiştir. Karbon küreden oluşan dış kabuk çapının 1,5 μm olduğu ve AgNP nanopartiküllerden meydana gelen çekirdeğin 700 nm çapında olduğu hesaplanmıştır.

AgNP çözeltisinden 3 ml eklenen elde edilen HTC@Ag-M_R-C₈₃ nanokompozitlerin SEM ve TEM görüntüsü Şekil 5.4'te gösterilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde dış kabuğu oluşturan karbonların küresel yapılı olduğu görülmektedir. Karbon kürelerin boyutlarının 1-1,5 μm aralığında olduğu ancak az sayıda da olsa 2,1-3,5 μm aralığında kürelerin bulunduğu görülmektedir. Bu durum yapıyı homojenlikten uzaklaştırmaktadır.

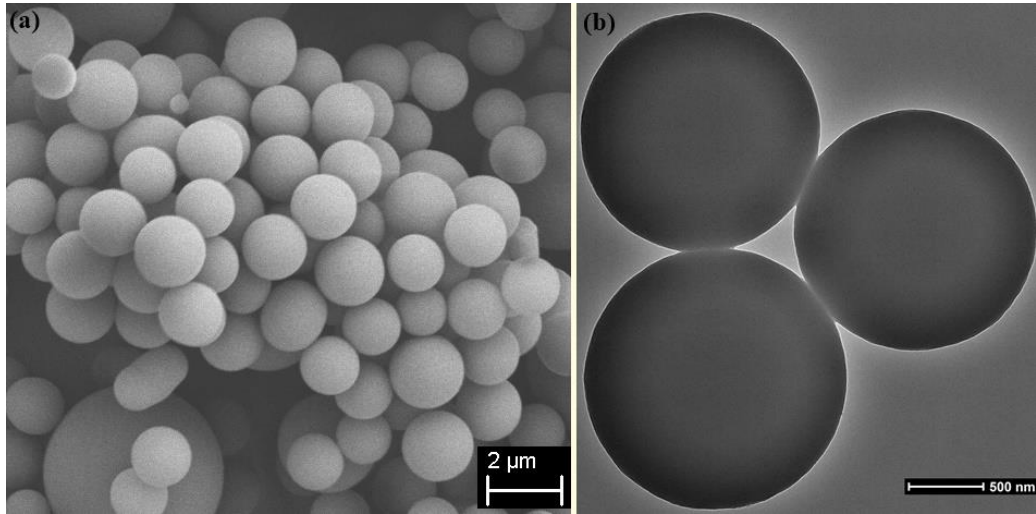


Şekil 5.6. HTC@Ag-M_R-C₈₃ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

HTC@Ag-M_R-C₈₃ nanokompozitlerin TEM görüntüsü incelendiğinde, karbon kürelerin merkezinde gümüş nanopartiküller belirgin bir şekilde çekirdek oluşturdukları gözlenmektedir. Elde edilen nanokompozit yapıların dış kabuk

kısımlarını oluşturan hidrotermal karbonların çapı 1,5 μm ve çekirdeği oluşturan gümüş nanopartiküllerin çapı ise ortalama 750 nm olarak hesaplanmıştır. HTC@Ag-M_R-C₁₅₀ nanokompozitlere oranla kürelerin içinde siyah noktacık halinde dağılan gümüş nanopartiküllerde belirgin oranda azaldığı görülmektedir. Karbon kürelerin içinde siyah noktacık halde dağınık olarak bulunan gümüş nanopartiküllerin çapı yaklaşık 25 nm olarak ölçülmüştür.

AgNP çözeltisinden 1,5 ml eklenerek elde edilen HTC@Ag-M_R-C₄₃ nanokompozitlerin SEM ve TEM görüntüleri Şekil 5.5.'de gösterilmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde hidrotermal karbonların küresel olarak elde edildiği görülmektedir. Karbon kürelerin çoğunluğunun yaklaşık olarak 1-1,5 μm aralığında olduğu ancak yapı içerisinde az sayıda da olsa % 1,6-2 μm boyut aralığına sahip karbon küreler bulunmaktadır. Az sayıdaki olsa büyük çaplı karbon kürelerin varlığı yapının homojenliğini bozmaktadır.



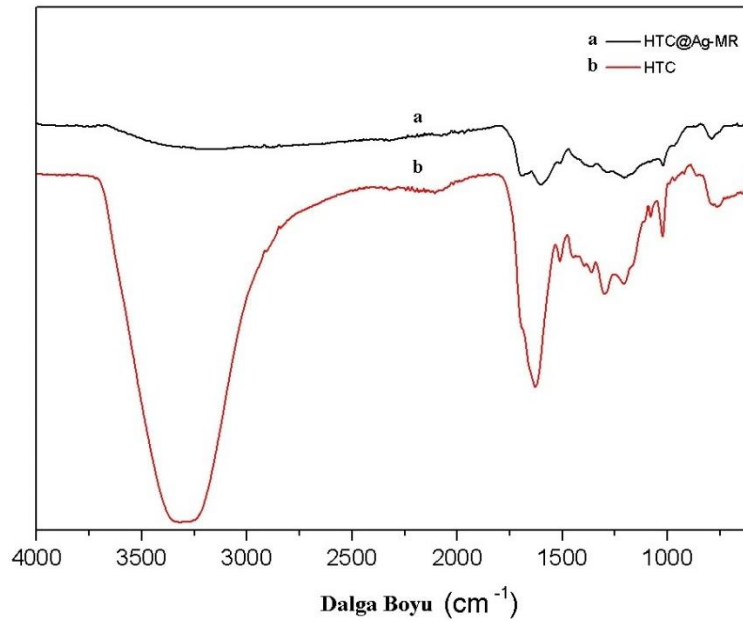
Şekil 5.7. HTC@Ag-M_R-C₄₃ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

HTC@Ag-M_R-C₄₃ nanokompozitlerin TEM görüntüsü incelendiğinde; hidrotermal kürelerin iç kısımlarında ve yüzeylerinde gümüş nanopartiküller gözlenmemektedir. Hidrotermal karbonların çapı yaklaşık 1,5–1,7 μm arasındadır.

Refluks yöntemi ile sentezlenen farklı konsantrasyonlarda elde edilen nano-gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitlerin SEM ve TEM görüntüleri sonucunda,

elde edilen yapıların küresel olduğu gözlenmiştir. Konsantrasyonu 150 $\mu\text{mol/L}$ olan $\text{HTC@Ag-M}_R\text{-C}_{150}$ ve konsantrasyonu 83 $\mu\text{mol/L}$ $\text{HTC@Ag-M}_R\text{-C}_{83}$ örneklerin tem ve sem görüntüleri sonucunda hibrit nanokompozit yapıların elde edildiği görülmüştür. Ancak konsantrasyonu 43 $\mu\text{mol/L}$ $\text{HTC@Ag-M}_R\text{-C}_{43}$ örneği üzerinde yapılan analizler sonucunda hidrotermal karbonların yüzey ve iç kısımlarında gümüş nanopartiküller gözlenememiştir.

5.2.1.2. FTIR Analizi



Şekil 5.8. a) HTC@Ag-M_R FTIR spektrumları b) HTC FTIR spektrumları.

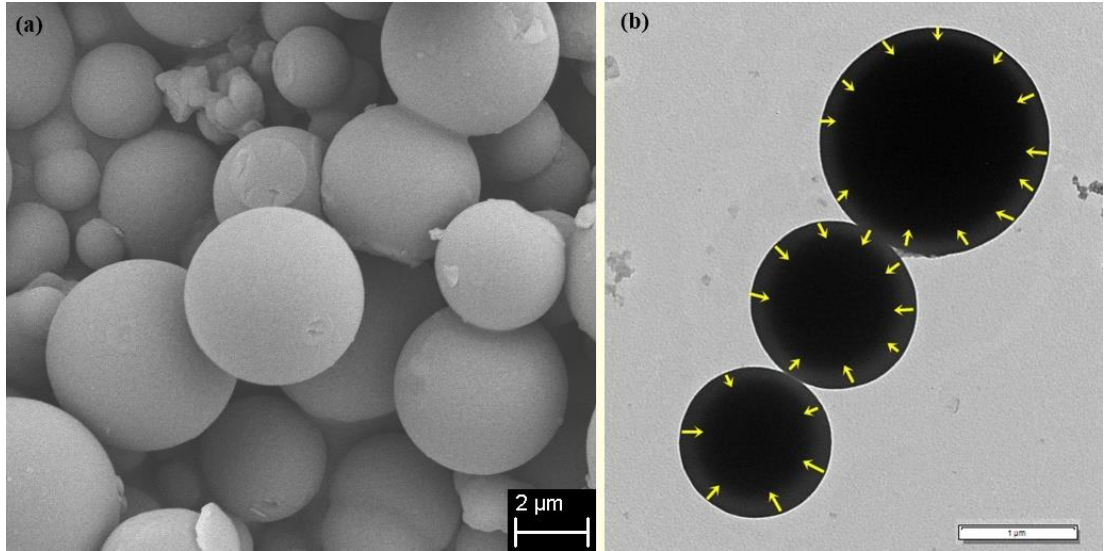
Glikoz kullanılarak üretilen HTC 'lerin ve HTC@Ag-M_R FTIR spektrumları incelendiğinde b'de görülen 1700 cm^{-1} dalga boyundaki pik C=O titreşimine aittir. Literatür incelemelerinde HTC 'lerin bu dalga boyunda pik verdiği görülmektedir [97,122]. $1000\text{--}1288\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında C-O-C ve C=C-O bağlarının titreşim pikleri olduğu ve HTC@Ag-M_R 'de bu piklerin şiddetlerinin azaldığı görülmektedir [139]. Ayrıca HTC@Ag-M_R nanokompozit yapısına ait spektrumda 1700 cm^{-1} dalga boyunda görülen pikin şiddetinin HTC 'de görülen pike kıyasla şiddetli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum AgNP'lerin karbon kürelere tutunduğu fikrini oluşturmaktadır [127]. Karbon kürelere AgNP'lerin tutunması TEM analizi ile de ortaya konulmuştur.

5.2.2. HTC@Ag-Mo‘ların Analizleri

Nano-gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitler hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile sentezleme işlemi sırasında AgNP stok çözeltisinden 3, 1,5 ve 0,75 ml eklenerek farklı nanopartikül konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen nanokompozitlerin morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla SEM ve TEM analizi uygulanmıştır. TEM görüntüleri ve katalitik analiz sonuçları beklenmektedir.

5.2.2.1. SEM – TEM Analizi

Nano-gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitler HTC metodu ile sentezleme işlemi sırasında stok AgNP çözeltisinden 3,5, 1,5, 0,75 ml eklenmiştir. Elde edilen nanokompozitler SEM ve TEM analizi ile karakterize edilmiştir. İlk olarak Şekil 5.8’de stok çözülden 3,5 ml eklenerek elde edilen 150 µmol/L konsantrasyonundaki HTC@Ag-Mo-C₁₅₀ nanokompozitlerin SEM ve TEM görüntüleri gösterilmiştir.



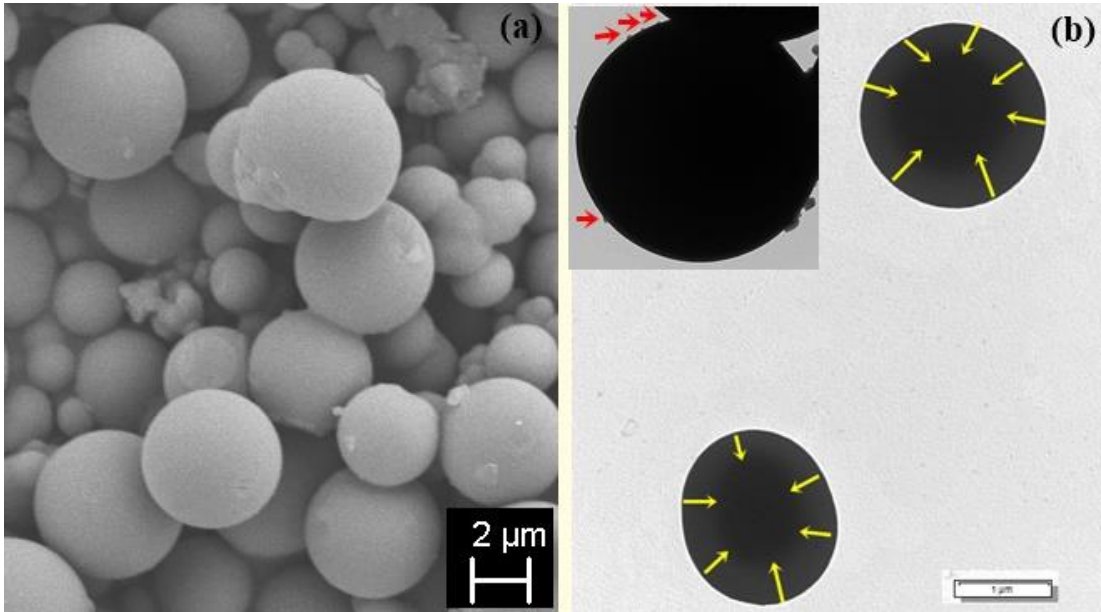
Şekil 5.9. HTC@Ag-Mo-C₁₅₀ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

HTC@Ag-Mo-C₁₅₀ nanokompozitlerin SEM görüntüsü incelendiğinde; karbonların küresel yapıları görülmüş ancak yapıda büyüklü-küçüklü farklı boyutlardaki

kürelerin varlığı gözlenmiştir. Elde edilen karbon kürelerin boyutlarının $1\ \mu\text{m}$ – $3\ \mu\text{m}$ arasında olduğu hesaplanmıştır.

HTC@Ag-Mo-C₁₅₀ nanokompozitlerin TEM görüntüsü incelendiğinde; karbon kürelerin merkezinde AgNP'lerin topaklaşarak çekirdek olduğu gözlenmektedir. Partikül boyutları aynı olmasa yapılan hesaplamalara göre dış kabuk ile çekirdek arasındaki uzaklıkların üç kürede de yaklaşık $0,4\ \mu\text{m}$ olduğu görülmüştür. En büyük kürede dış kabuk çapı $2\ \mu\text{m}$ çekirdek çapı ise $1,6\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. En küçük kürede ise dış kabuk çapı $1,3\ \mu\text{m}$ AgNP'nin oluşturduğu çekirdeğin çapı ise $0,9\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.9' da stok çözeltilerden $1,5\ \text{ml}$ eklenerek elde edilen $82\ \mu\text{mol/L}$ konsantrasyonundaki HTC@Ag-Mo-C₈₂ nanokompozitlerin SEM ve TEM görüntüleri gösterilmiştir.

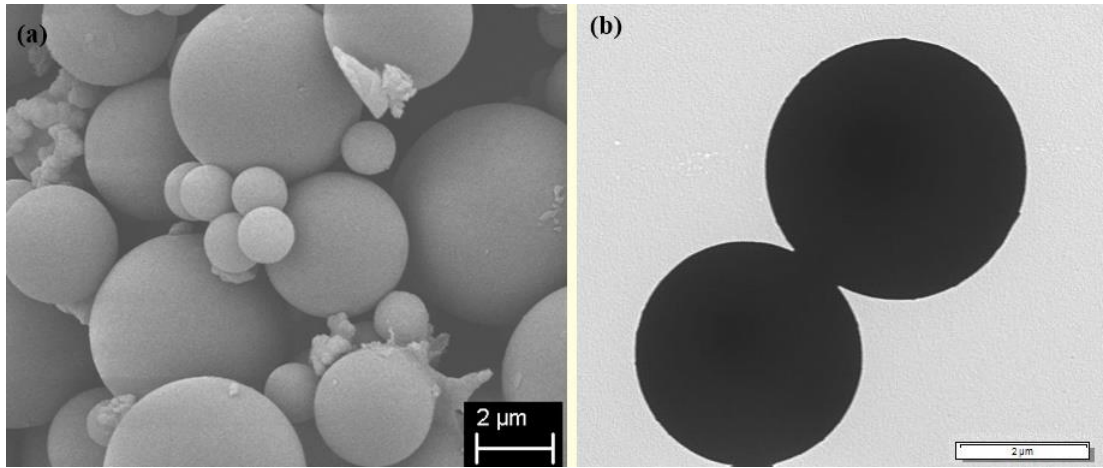


Şekil 5.10. HTC@Ag-Mo-C₈₂ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

HTC@Ag-Mo-C₈₂ nanokompozitlerin SEM görüntüsü incelendiğinde; karbonların küresel yapıları ancak homojen bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Karbon kürelerinin çapları yaklaşık $1\ \mu\text{m}$ – $2,3\ \mu\text{m}$ aralığında ölçülmüştür.

HTC@Ag-MO-C₈₂ nanokompozitlerin TEM görüntüsü incelendiğinde; karbon kürelerin merkezinde AgNP'lerin çekirdek olduğu görülmüş ancak HTC@Ag-MO-C₁₅₀ 'ye göre gözle görülebilir oranda çekirdeğin çapı küçülmüştür. Şekil 5.9 b'de görülen iki kürenin çekirdeklerinin çapı hesaplandığında üstte bulunan kürenin dış kabuk çapı 2 µm çekirdek çapı ise 1,3 µm olarak ölçülmüştür. Altta bulunan kürenin ise dış kabuk çapı 1,7 µm çekirdek çapının ise 1 µm olarak hesaplanmıştır. HTC@Ag-MO-C₁₅₀'de olduğu gibi partikül boyutları farklı olmasına rağmen dış kabuk ile çekirdek arasındaki mesafe 0,7 µm'dur.

Şekil 5.10'da stok çözeltilerden 0,75 ml eklenerek elde edilen 42 µmol/L konsantrasyonundaki HTC@Ag-MO-C₄₂ nanokompozitlerin SEM ve TEM görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 5.11. HTC@Ag-MO-C₄₂ nanokompozitlerin a) SEM ve b) TEM görüntüsü.

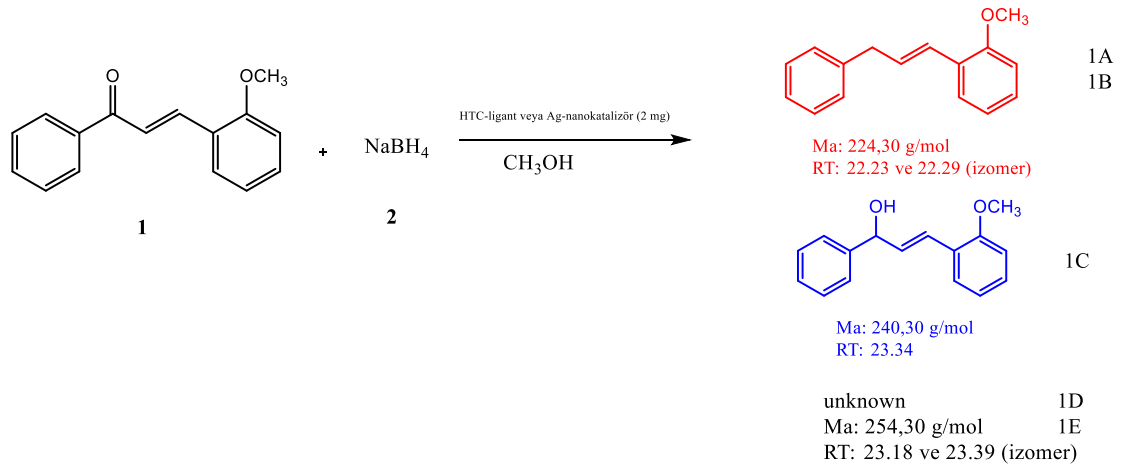
HTC@Ag-MO-C₄₂ nanokompozitlerin SEM görüntüsü incelendiğinde; karbonların küresel yapıda elde edildikleri görülmüştür. Ancak yapı içerisindeki kürelerin boyut farklılıkları oldukça fazladır. Bu durumda yapının homojen olmadığı gözlenmektedir.

HTC@Ag-MO-C₄₂ nanokompozitlerin TEM görüntüsü incelendiğinde; küresel yapıları karbonlar görülmektedir. Ancak karbon yapılarının içerisinde herhangi bir AgNP'lerin varlığı gözlemlenmemiştir.

HTC yöntemi ile sentezlenen farklı konsantrasyonlarda elde edilen nano-gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitlerin SEM analizi ile yapının küresel olduğu görülmüştür. Ancak yapı içerisindeki boyut farklılıkları nedeniyle yapının homojen olmadığı gözlenmiştir. Konsantrasyonu 150 $\mu\text{mol/L}$ olan HTC@Ag-M₀-C₁₅₀ ve konsantrasyonu 82 $\mu\text{mol/L}$ HTC@Ag-M₀-C₈₂ örneklerin tem ve sem görüntüleri sonucunda hibrit nanokompozit yapıların elde edildiği görülmüştür. Konsantrasyonun azalması ile AgNP'lerden oluşan çekirdeklerinin çapının azaldığı görülmüştür. Ancak konsantrasyonu 42 $\mu\text{mol/L}$ HTC@Ag-M₀-C₄₂ örneği üzerinde yapılan analizler sonucunda hidrotermal karbonlarda AgNP'lerin varlığı gözlenmemiştir.

5.2.3. HTC@Ag'lerin Katalizör Sonuçları

Bu çalışmada, elde edilen HTC ve HTC@Ag hibrit yapıların katalizör etkileri bir kalkon bileşiği olan (3-(2-methoxyphenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one) NaBH₄ ile indirgenmesi reaksiyonu ile incelenmiştir. Deney çalışmaları katalizörsüz ve katalizör olarak HTC ve HTC@Ag nanokompozit yapılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.10'da elde edilen ürünler gösterilmiştir. Karbonil grubunun -OH grubuna indirgenmesi sonucunda oluşan 1C, bu reaksiyon için ana ürün olarak beklenmektedir.



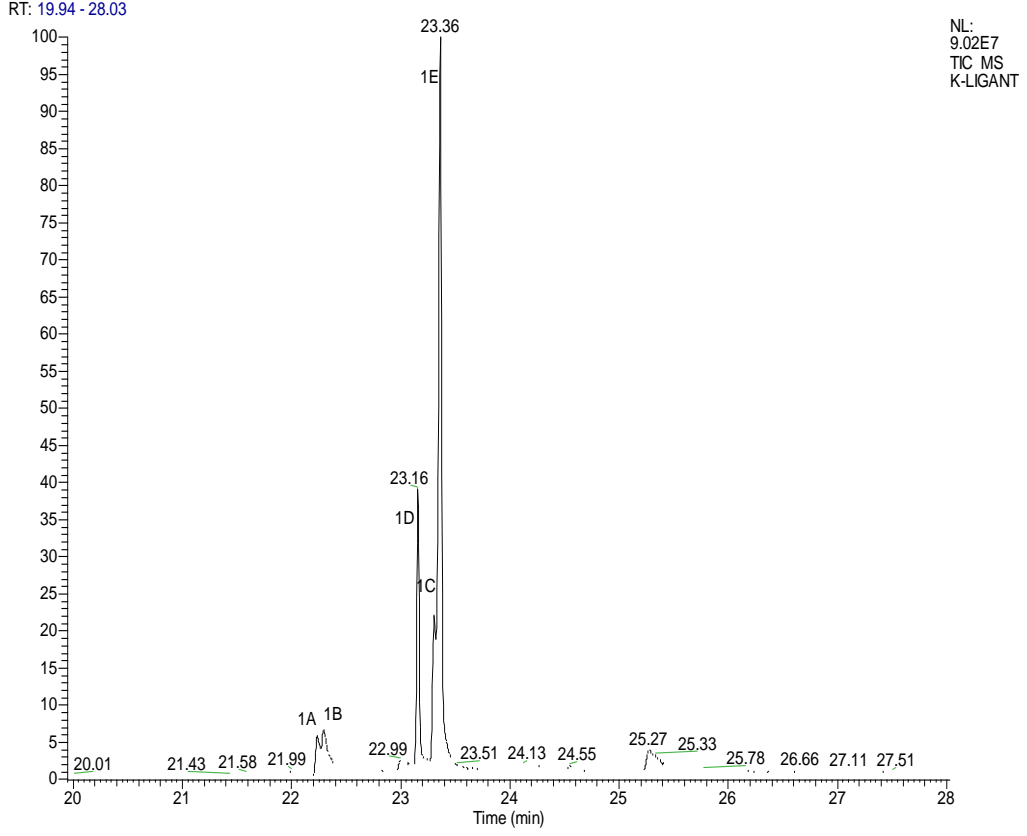
Şekil 5.12. Kalkon bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenmesi reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

Kalkon bileşiklerinin indirgenme reaksiyonları sonucunda bir türün diğer türlere oranını ifade eden göreceli bollukları Finnigan-Trace marka GC-MS cihazı ile analiz edildi. Elde edilen göreceli bollukları çizelge 5.1’de gösterilmiştir.

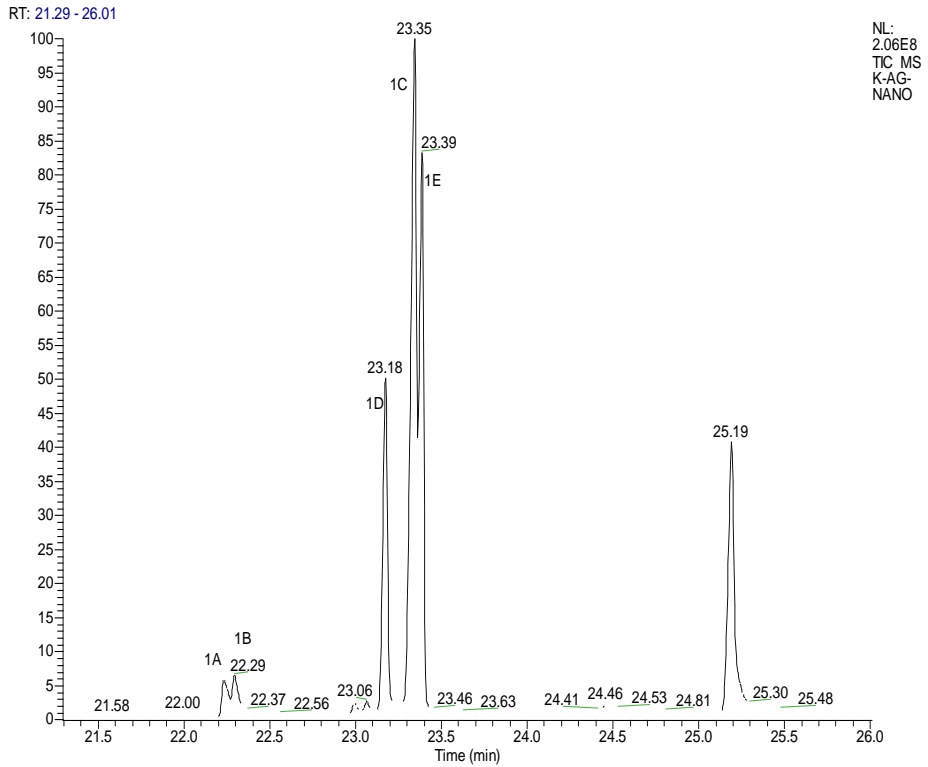
Çizelge 5.1. Kalkon bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenmesi reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin göreceli bolluğu.

| Reaktif | Göreceli Bolluk (%) | | | | | |
|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| | 1A (RT: 22.23) | 1B (RT: 22.29) | 1C (RT: 23.34) | 1D (RT: 23.18) | 1E (RT: 23.39) | Kalkon (reaksiyona girmeyen RT: 25.27) |
| HTC@Ag | 2 | 1.94 | 33.43 | 13.39 | 21.53 | 14.8 |
| HTC | 2.97 | 3.83 | 40.61 | 17.33 | 4.46 | 1.19 |
| Katalizörsüz | 2.37 | 2.25 | 35.02 | 15.1 | 26.04 | 6.4 |

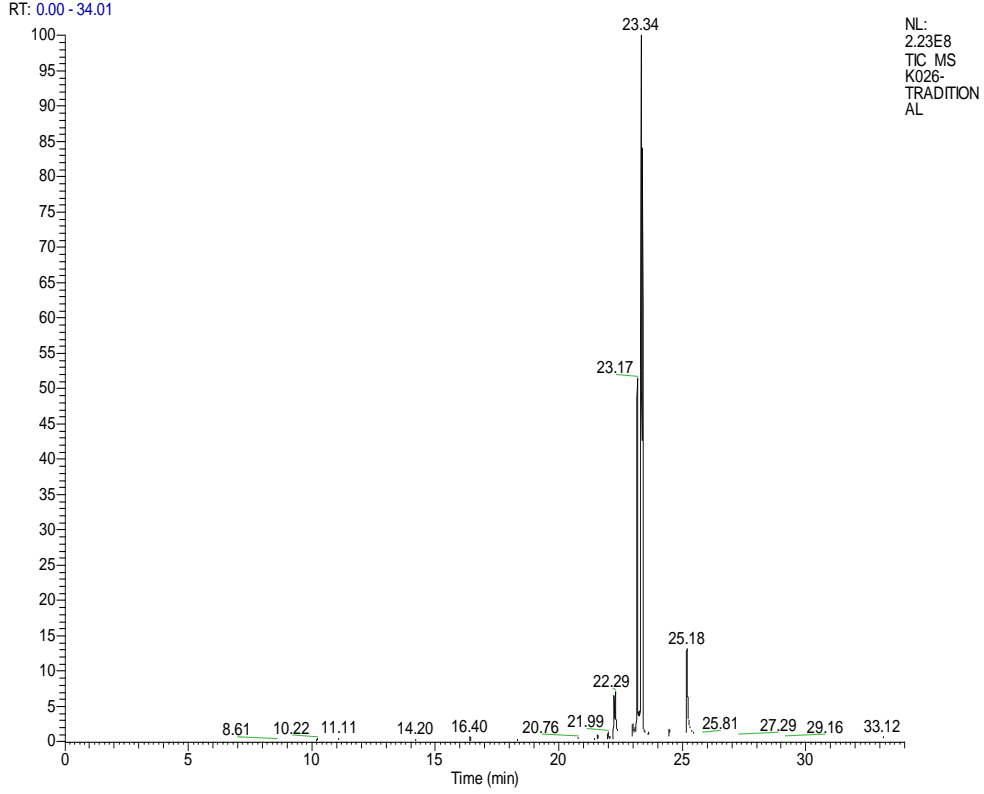
Kalkon bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenmesi reaksiyonunda karbonil grubunun (-C=O) indirgenmesi beklenmektedir. GC-MS sonuçlarına bakıldığında 3 deneyde de aynı ürünlerin farklı göreceli bolluklarda oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.13. Katalizör olarak HTC kullanılan deneye ait GC-MS dataları.



Şekil 5.14. Katalizör olarak HTC@Ag kullanılan deneye ait GC-MS dataları.



Şekil 5.15. Katalizör kullanmadan yapılan deneye ait GC-MS dataları.

Karbonil grubunun $-CH_2$ grubuna indirgenmesi sonucu oluşan 1A ve 1B birbirinin izomeridir. Bu ürünler daha çok HTC'nin kullanıldığı deneyde elde edilmiştir. Ancak göreceli bollukları 1.94-3.83 aralığında değişmektedir. Karbonil grubunun $-OH$ grubuna indirgenmesi sonucu oluşan 1C, bu reaksiyon için ana ürün olarak beklenmektedir. Bu ürün, HTC ile yapılan reaksiyonda diğerlerine göre daha çok oluşmaktadır (% 40.61, Çizelge 5.1). HTC@Ag kullanıldığında % 33.43, katalizör kullanılmadığında ise % 35.02 oranında oluşmaktadır.

Molekül ağırlığı 254.3 g/mol olan ve izomer oldukları düşünülen 1D ve 1E bileşikleri tüm deneylerde oluşmaktadır. 1D bileşiği % 17,33 ile en fazla HTC katalizörlüğünde gerçekleşen deney sonucunda elde edilmiştir. 1E bileşiği ise % 26.04 ile katalizör kullanılmadan gerçekleşen deneyde daha çok oluşmaktadır. Ayrıca tüm deneylerde reaksiyona girmeyen kalkon bileşiği de gözlenmiştir. Yapılan çalışmada katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deney 8 saat, HTC@Ag yapıların kullanıldığı deneyde 2 dk ve HTC'nin kullanıldığı deneyde ise 1 dk sürdüğü görülmüştür.

HTC'nin kalkon bileşiminin NaBH_4 ile indirgenmesini katalize ettiği anlaşılmaktadır. Bu sayede reaksiyon 1 dakika gibi çok kısa sürede gerçekleşmiştir. Ayrıca, kalkon bileşiminin indirgenmesi sonucu ana ürün olarak ortamda oluşması beklenen 1C bileşiği, HTC'nin kullanıldığı deneyde diğer deneylere kıyasla daha çok oluşmuş ve neredeyse kalkon bileşiminin tamamı indirgenmiştir. HTC@Ag yapıların katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonda ise kalkon arttığı gözlenmiştir. Bu durumun, HTC@Ag yapılarında yüzeyde bulunan AgNP'lerin NaBH_4 'ü alıkoymasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Çünkü deneyde kullanılan NaBH_4 'ün bor atomu nano gümüş yüzeyine koordine kovalent bağ yapabilir. Bu durum reaksiyonun NaBH_4 açısından sitekometrik oranının olumsuz etkileyeceğinden kalkon bileşiminin bir kısmını ürüne dönüşmeden reaksiyon sonunda artmasına sebep olacağı ön görülmektedir. HTC@Ag katalizör olarak kullanılarak gerçekleşen reaksiyonda reaksiyona girmeyenlerin HTC kullanılarak gerçekleştirilen deneye göre fazla olmasına rağmen reaksiyonun 2 dakika gibi kısa bir sürede tamamlanmış olması yine HTC'nin reaksiyonu katalize ettiği düşüncesini desteklemektedir. Yinede, deney süresi ve ortam koşullarında değişikliğe gidilerek ana ürünün (1C) daha çok oluşması sağlanabileceği düşünülmektedir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Bu çalışmada, nano-gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitler sentezlenmiştir. İlk olarak gümüş nano partikülleri elde edilmiştir. Sentezlenen AgNP nanopartiküller iki farklı metot ile karbon kürelere takviye edilmiştir. Sentez işlemi farklı konsantrasyonlarda (42-150 $\mu\text{mol/L}$) gerçekleşmiştir. Elde edilen HTC@Ag nanokompozitler SEM, TEM ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen yapılarda, konsantrasyonun ve kullanılan yöntemin etkisi incelenmiştir. Oluşan nanokompozitlerin katalitik etkisi araştırılmıştır.

1. AgNP nanopartikülleri yüzey modifikasyonu olarak jelatin kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. AgNP stok koloidal çözeltisi UV-Vis plasmon absorpsiyon zirvesi 409 nm dalga boyunda, 0-1 absorpsiyon aralığında olduğu ve analiz sonucunda elde edilen pikin dar olduğu görülmüştür. Ayrıca yaklaşık 14 ay süre ile koloidal kararlılığını koruduğu gözlenmiştir. AgNP nanopartikül koloidal çözeltisine TEM ve HR-TEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda nano gümüş partiküllerin küresel formda olduğu görülmüş ve boyutlarının $5,6 \pm 2,0$ nm aralığında olduğu hesaplanmıştır. Düzlemler arası mesafe 0,23 nm olarak ölçülmüş ve kristalografik düzende (111) kafes yapısına karşılık geldiği görülmüştür.
2. Nano gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitlerin (HTC@Ag-M_R) SEM görüntüleri sonucunda yapılarının küresel olduğu görülmüştür. Karbon kürelerin boyutlarının yaklaşık 1,3 μm –1,5 μm arasında olduğu gözlenmiştir.
3. En yüksek konsantrasyonda (C₁₅₀) sentezlenen HTC@Ag-M_R-C₁₅₀ nanokompozitlerin merkezinde AgNP'lerin topaklaşarak yaklaşık 700 nm çapında çekirdek oluştuğu görülmüştür. Buna ek olarak HTC'lerin içerisinde

50 nm çapında AgNP'lerin siyah noktacıklar halinde dağıldığı gözlenmiştir. İkinci olarak çalışılan konsantrasyonda (C_{83}) HTC@Ag-M_R-C₈₃ nanokompozitlerin merkezinde AgNP'lerin çekirdek oluşturdukları gözlenmiştir. Ancak dağınık siyah noktacıklar halinde bulunan AgNP'lerin HTC@Ag-M_R-C₁₅₀ nanokompozitlere göre belirgin oranda azalmış halde 25 nm çapına oldukları gözlenmiştir. En düşük konsantrasyon (C_{43}) sentezlenen HTC@Ag-M_R-C₄₃ nanokompozitlerin TEM görüntülerinin incelendiğinde, yapıda gümüş nanopartiküllerin varlığına rastlanılamamıştır.

4. HTC yöntemi ile sentezlenen nano-gümüş destekli hidrotermal karbon nanokompozitlerin (HTC@Ag-M_O) SEM görüntüleri incelendiğinde yapının küresel olduğu ancak üç farklı konsantrasyonda da homojen bir yapı elde edilemediği görülmüştür.
5. HTC@Ag-M_O-C₁₅₀ nanokompozitlerin TEM görüntülerinin incelenmesi sonucunda elde edilen karbon kürelerin merkezinde yaklaşık 1,6 µm çapında AgNP çekirdek olduğu görülmektedir. HTC@Ag-M_O-C₈₂ nanokompozitlerin merkezinde AgNP'den oluşan çekirdeğin çapının yaklaşık 1,3 µm olduğu görülmüş ve en yüksek konsantrasyona göre çekirdek çapının küçüldüğü gözlenmiştir. En düşük konsantrasyonda sentezlenen HTC@Ag-M_O-C₄₂ nanokompozitlerin yapıların içerisinde herhangi bir AgNP'lerin varlığı gözlemlenmemiştir.
6. Bu çalışmada, hem reflüks hem de HTC yöntemi ile çekirdek kabuk hibrit yapıların sentezi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma ile konsantrasyonların etkisinin elde edilen yapılar üzerinde oldukça önemli olduğu gözlenmiştir. Ancak kullanılan yöntemlerin her ikisinde de çekirdek kabuk yapılar oluşmuş ve oluşan yapılar üzerinde yonteme bağlı belirgin bir farklılıklar gözlenmemiştir.
7. HTC ve HTC@Ag yapıların katalizör etkileri bir kalkon bileşiğinin NaBH₄ ile indirgenmesi reaksiyonu ile incelenmiştir. Elde edilen deney sonuçlarında HTC'nin kullanıldığı reaksiyonda beklenen ana ürün HTC ile yapılan

çalışmada % 40,61 oranında oluşurken neredeyse kalkon bileşiğinin tamamının indirgendiği görülmüştür. Bu duruma ek olarak reaksiyonun 1 dakika gibi kısa bir sürede tamamlandığı göz önüne alındığında, HTC'nin güçlü katalitik etki gösterdiği anlaşılmaktadır.

8. HTC@Ag nanokompozit yapıların katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda oluşması beklenen ana ürünün % 33,43 oranında 2 dakika gibi kısa bir sürede oluşmasından HTC@Ag'lerin katalitik etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Ancak reaksiyonda % 14,8 oranında kalkon bileşiğinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, NaBH₄ iyonlarının muhtemelen HTC@Ag'lerin yüzeyinde bulunan AgNP'ler tarafından alıkonulduğundan HTC'deki kadar güçlü bir katalitik etki saptanamadığı anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Adams, F. C., and Barbante, C., “Nanoscience, nanotechnology and spectrometry”, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, 86: 3–13 (2013).
2. Birgisson, B., Mukhopadhyay, A. K., Geary, G., Khan, M., and Sobolev, K., “Nanotechnology in Concrete Materials”, *Transportation Res. Board*, December, 44: (2012).
3. Sun, Y., and Xia, Y., “Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles”, *Am. Assoc. Adv. Sci.*, 298: 2176–2179 (2011).
4. Charitidis, C. A., Georgiou, P., Koklioti, M. A., Trompeta, A. F., and Markakis, V., “Manufacturing nanomaterials: From research to industry”, *Manuf. Rev.*, 1: (2014).
5. Ates, H. and Bahceci, E., “Nano Malzemeler için Üretim Yöntemleri”, *Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Derg.*, 3 (2): 492–494 (2015).
6. Sang, H. I., Yun, H. I. T. L., Wiley, B., and Xia, Y., “Large-scale synthesis of silver nanocubes: The role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 44 (14): 2154–2157 (2005).
7. Hanemann, T., and Szabó, D. V., "Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications", *Materials*, 3 (6): (2010).
8. Sun, X., and Li, Y., “Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 43 (5): 597–601 (2004).
9. Wu, Y., Wang, Z., Chen, S., Wu, J., Guo, X., and Liu, Z., “One-step hydrothermal synthesis of silver nanoparticles loaded on N-doped carbon and application for catalytic reduction of 4-nitrophenol”, *RSC Adv.*, 5 (106): 87151–87156 (2015).
10. Sheldon, M. T., Trudeau, P. E., Mokari, T., Wang, L. W., and Alivisatos, A. P., “Enhanced semiconductor nanocrystal conductance via solution grown contacts”, *Nano Lett.*, 9 (11): 3676–3682 (2009).
11. Shaviv, E., *et al.*, “Absorption Properties of Metal-Semiconductor Hybrid Nanoparticles”, *ACS Nano*, 5 (6): 4712–4719 (2011).
12. Titirici, M. M., Thomas, A. S. Yu, H., Müller, J. O., and Antonietti, M., “A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization”, *Chem. Mater.*, 19 (17): 4205–4212 (2007).

13. Reza, M. T., *et al.*, “Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production”, *Appl. Bioenergy*, 1 (1): 11–29 (2014).
14. Simsir, H., Eltugral, N., and Karagoz, S., “The role of capping agents in the fabrication of nano-silver-decorated hydrothermal carbons”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (5):103-415 (2019).
15. Sevilla, M., and Fuertes, A. B., “The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose”, *Carbon N. Y.*, 47 (9): 2281–2289 (2009).
16. Titirici, M. M., and Antonietti, M., “Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization”, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1):103–116 (2010).
17. Tang, S., Tang, Y., Vongehr, S., Zhao, X., and Meng, X., “Nanoporous carbon spheres and their application in dispersing silver nanoparticles”, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (1): 6011–6016 (2009).
18. Titirici, M. M., Thomas, A., and Antonietti, M., “Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem”, *New J. Chem.*, 3 (1): 6787–789 (2007).
19. Yuan, D., *et al.*, “Synthesis of coin-like hollow carbon and performance as Pd catalyst support for methanol electrooxidation”, *Electrochem. commun.*, 9 (10): 2473–2478 (2007).
20. Sahoo, S. K., Parveen, S., and Panda, J. J., “The present and future of nanotechnology in human health care”, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, 3 (1): 20–31 (2007).
21. Beykaya, M., and Çağlar, A., “An Investigation on Synthesis of Silver-Nanoparticles (AgNP) and their Antimicrobial effectiveness by using Herbal Extracts”, *Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng.*, 16 (3): 631–641 (2016).
22. Arıç, E., “Nanoyapıda Çinko Oksit Partiküllerinin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Tek. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, 1–53 (2010).
23. Andreas, Ö., da Silva, L. F. M., and Altenbach, H., "EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials", *Advanced Structured Materials*, 33: 1-172 (2017).
24. Campelo, J. M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J. M., and Romero, A. A., “Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis”, *ChemSusChem*, 2 (1): 18–45 (2009).

25. Yang, Y.-K., Yook, K.-J., and Tae, J., "A Rhodamine-Based Fluorescent and Colorimetric Chemodosimeter for the Rapid Detection of Hg²⁺ Ions in Aqueous Media", *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (48): 16760–16761 (2005).
26. Xu, J., "Functionalized Quantum Dots and Its Applications," A *THESIS Submitt. DEGREE MASTER Sci. FOOD Sci. Technol. Program. Dep. Chem. Natl. Univ. SINGAPORE*, 124 (2008).
27. Aydın, H., "Synthesis & Characterization Of Cdse/Zns Quantum Dots", *ISTANBUL Tech. Univ. Grad. Sch. Sci. Eng. Technol.*, 1–41 (2014).
28. Öndürücü, A., and Bilgin, E., "Nanoteknoloji," *Mühendislik ve Makina*, 49(586): (2008).
29. McMaster, J., "Bioinorganic chemistry", *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 101: 607-630 (2005).
30. Gordon, A. T., Lutz, G. E., Boninger, M. L., and Cooper, R. A., "Introduction to nanotechnology: Potential applications in physical medicine and rehabilitation", *Am. J. Phys. Med. Rehabil.*, 86(3):225–241 (2007).
31. Muyorong, A., "The nanotechnology revolution," *Pap. Asia*, 22(9): 20–22 (2006).
32. Türkiye Bilişim Derneği, "Bilişim Kültürü Dergisi", 225 (2015).
33. Filippini, L., Sutherland, D., "Nanotechnologies: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities." *European Commission Directorate-General for Research and Innovation Industrial technologies (NMP) programme*, 406 (2012).
34. Shong, C. W., Haur, S. C., and Wee, A., *Science At The Nanoscale An Introductory Textbook*, (2009).
35. Ersöz, M., Işıtan, A., and Balaban, M., "Nanoteknolojinin Temelleri", *Pamukkale Üniversitesi Yayınları*, (2018).
36. Cao, G., "Nanostructures and Nanomaterials", *Published By Imperial College Press And Distributed By World Scientific Publishing Co.*, (2004).
37. Özdoğan, E., "Nanoteknoloji Ve Tekstil Uygulamaları", *Ege Üniversitesi Tekstil Ve Konfeksiyon Dergisi*, 16(4): 225–229 (2006).
38. İnam Bağçeci, B., "Nanopartikül Yüzey Kaplama", Yüksek Lisans Tezi *Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü, Kim. Mühendisliği Ana Bilim Dalı*, 106, (2010).
39. Al-Kayiem, H., Lin, S., and Lukmon, A., "Review on Nanomaterials for Thermal Energy Storage Technologies", *Nanosci. & Nanotechnology-Asia*, 3(1): 60–71 (2013).

40. Ramsden, J. J., "Applied nanotechnology: The conversion of research results to products", *Elsevier*, (2018).
41. Toyokazu, Y., "Nanoparticle Technology Handbook", *Elsevier*, (2012).
42. Liveri, V. T., "Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous System", *Springer*, (2006).
43. Commission, E., "Scientific Committee On Emerging And Newly Identified Health Risks (Scenihr) Modified Opinion (After Public Consultation) On The Appropriateness Of Existing Methodologies To Assess The Potential Risks Associated With Engineered And Adventitious", (2006).
44. Kaviya, S., Santhanalakshmi, J., and Viswanathan, B., "Green synthesis of silver nanoparticles using *Polyalthia longifolia* leaf extract along with D-sorbitol: Study of antibacterial activity", *J. Nanotechnol.*, (2011).
45. Othman, S. H., Abdul Rashid, S., Mohd Ghazi, T. I., and Abdullah, N., "Dispersion and stabilization of photocatalytic TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension for coatings applications", *J. Nanomaterials*, (2012).
46. Gençer, Ö., "Bakır Ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroiliz (Usp) Yöntemi Ile Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Tek. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, 1–69 (2009).
47. Jamieson, T., Bakhshi, R., Petrova, D., Pocock, R., Imani, M., and Seifalian, A. M., "Biological applications of quantum dots", *Biomaterials*, 28(31): 4717–4732 (2007).
48. Grigsby, C. L., Ho, Y. P., and Leong, K. W., "Understanding nonviral nucleic acid delivery with quantum dot-FRET nanosensors", *Nanomedicine*, 7 (4): 565–577 (2012).
49. Reddy, V. R., "Gold nanoparticles: Synthesis and applications", *Synlett*, 11: 1791–1792 (2006).
50. Singh, B. K., Lee, S., and Na, K., "An overview on metal-related catalysts: metal oxides, nanoporous metals and supported metal nanoparticles on metal organic frameworks and zeolites", *Rare Met.*, 39: 7751–766 (2020).
51. Khalil, K. A., Fouad, H., Elsarnagawy, T., and Almajhdi, F. N., "Preparation and characterization of electrospun PLGA/silver composite nanofibers for biomedical applications", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (3): 3483–3493 (2013).
52. Xia, X., Zeng, J., Oetjen L. K., Li, Q., and Xia, Y., "Quantitative analysis of the role played by poly(vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (3): 1793–1801 (2012).

53. Grace, A. N., and Pandian, K., “One pot synthesis of polymer protected gold nanoparticles and nanoprisms in glycerol”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2901 (3): 138–142 (2006).
54. Dağlıoğlu, Y., and Yılmaz, H. Ö., “Ekotoksisite Deneylerinde Nanopartikül Karakterizasyonunun Önemi ve Yöntemleri”, *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, (2018).
55. Zielonka, A., and Klimek-Ochab, M., “Fungal synthesis of size-defined nanoparticles,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (4), (2017).
56. Machado, A., Pinto, S. L., Grosso, J. P., Nouws, H. P. A., Albergaria, J. T., and Delerue-Matos, C., “Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts”, *Sci. Total Environ.*, 1 (8):445–446 (2013).
57. Koch, C. C., “Top-down synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods”, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 5 (2): 91–99 (2003).
58. Mittal, A. K., Chisti, Y., and Banerjee, U.C., “Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts”, *Biotechnol. Adv.*, 31 (2): 346–356 (2013).
59. Rajoriya, P., “Green Synthesis Of Silver Nanoparticles, Their Characterization And Antimicrobial Potential”, (2017).
60. Makarov, V.V., *et al.*, “‘Green’ nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants”, *Acta Naturae*, 6 (20): 35–44 (2014).
61. İlhan, S., “Sodyum Bor Hidrür (NaBH₄) Bazinin İndirgeyici Ajan Olarak Kullanıldığı Mn, Co, Ni, Cu Ve Zn Ağır Metallerinin Nano Parçacıklarının Eldesinde Kullanılan Metal Tuzu Anyonunun İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Hitit Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, (2017).
62. Creighton, J. R., and Ho, P., “Chapter 1 Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD)”, *Chem. Vap. Depos.*, 1–13 (2001).
63. Fukui, H., “Evolutional history of coating technologies for cemented carbide inserts - Chemical vapor deposition and physical vapor deposition”, *SEI Tech. Rev.*, 82: 39–45 (2016).
64. Nentwich, A., “Production of nanoparticles and nanomaterials”, *Planet-Austria.At*, 6: 1–4 (2011).
65. Choy, K. L., “Chemical vapour deposition of coatings”, *Prog. Mater. Sci.*, 48 (2): 57–170 (2003).
66. Dimitriev, Y., Ivanova, Y. and Iordanova, R., “ChemInform Abstract: History of Sol-Gel Science and Technology”, *ChemInform*, 40 (12):181–192 (2009),

67. Li, W., Fries, D. P., and Malik, A., “Sol-gel stationary phases for capillary electrochromatography”, *J. Chromatogr. A*, 1044 (1–2):23–52 (2004).
68. Kolodziejczak-Radzimska, A., and Jesionowski, T., “Zinc oxide-from synthesis to application: A review” *Materials (Basel)*, 7 (4):2833–2881 (2014).
69. Petit, C., Jain, T. K., Billoudet, F., and Pileni, M. P., “Oil in Water Micellar Solution Used to Synthesize CdS Particles: Structural Study and Photoelectron Transfer Reaction”, *Langmuir*, 10 (12): 4446–4450 (1994).
70. Agostiano, A., Catalano, A., Curri, M. L., Della Monica, M., Manna, L., and Vasaneli, L., “Synthesis and structural characterisation of CdS nanoparticles prepared in a four-components ‘water-in-oil’ microemulsion,” *Micron*, 31 (3): 253–258 (2000).
71. Aydınçak, K., “Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek Ve Model Biyokütlelerden Karbon Küre Sentezi Ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, (2012).
72. Örün, H., “MnO Nanopartiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Fotokatalitik Proseste Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, 63: (2018).
73. Šileikaitė, A., Prosyčevs, I., Puišo, J., Juraitis, A., and Guobienė, A., “Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution,” *Mater. Sci.*, 12 (4):1392–1320 (2006).
74. Tolaymat, T. M., El Badawy, A. M., Genaidy, A., Scheckel, K. G , Luxton, T. P., and Suidan, M., “An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers,” *Sci. Total Environ.*, 408 (5): 999-1006 (2010).
75. Ceryan, A., “Jelatin Kaplı Gümüş Nanopartiküllerin Aktif Karbona Adsorpsiyonuna Ph , Sicaklik , Adsorbent Miktarı Ve Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği”, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Met. ve Malzeme Anabilim Dalı*, 121 (2017).
76. Dickinson, E. and Lopez, G., “Comparison of the emulsifying properties of fish gelatin and commercial milk proteins”, *J. Food Sci.*, 66 (1): 118–123 (2001).
77. Moore, T. P., *et al.*, “Nanoparticle colloidal stability in cell culture media and impact on cellular interactions”, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (17): 6287–6305 (2015).
78. Muddemann, T., Haupt, D., Sievers, M. and Kunz, U., “Electrochemical Reactors for Wastewater Treatment,” *ChemBioEng Rev.*, 6 (5): 142–156 (2019).
79. Pate, K., and Safier, P., “Chemical metrology methods for CMP quality,” *Adv. Chem. Mech. Planarization*, 1–325 (2016).

80. Dragomir, M. "Metallic Nanoparticles", (2008).
81. Kartal, L., "İndüktif Enerji Kaynaklı Ultrasonik Sprey Piroliz Sisteminde Nano-Metal, Nano-Metal Oksit Ve Nano-Metal /Metal Oksit Karişik Tozları Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Tek. Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, (2013).
82. Brabazon, D., and Pellicer, E., "Commercialization of Nanotechnologies – A Case Study Approach", *Springer*, (2018).
83. Galgali, G., "Synthesis-Structure- Processing-Property relationships in polymer nanocomposites", *Chem. Eng. Div.*, (2003).
84. Marturi, N., "Vision and Visual Servoing for Nanomanipulation and Nanocharacterization using Scanning Electron Microscope", 63 (2013).
85. Chapman, S.K., and Reid, G. A., "Flavoprotein Protocols", (1999).
86. Brown, J. Q., Vishwanath, K., Palmer, G. M. , and Ramanujam, N., "Advances in quantitative UV-visible spectroscopy for clinical and pre-clinical application in cancer", *Curr. Opin. Biotechnol.*, 20 (1): 119–131 (2009).
87. ÜNLÜ, İ.D., "İlaç Numunelerinde Amilorid Hidroklorid Ve Hidroklorotiyazid Kemometrik Yöntemlerle Tayinleri", Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü*, (2012).
88. Akgonullu, S., "Yüzey Plazmon Rezonans (Spr) Temelli Aflatoksin Sensörlerin Hazırlanması", Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Kimya Anabilim Dalı*, 117 (2020).
89. Szunerits, S., Spadavecchia, J., and Boukherroub, R., "Surface plasmon resonance: Signal amplification using colloidal gold nanoparticles for enhanced sensitivity," *Rev. Anal. Chem.*, 33 (3): 153–164 (2014).
90. Yumak, T., "Çeşitli Biyokütlelerden Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi İle Biyokömür Eldesi Ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2016).
91. Wu, G., *et al.*, "Carbon nanocomposite catalysts for oxygen reduction and evolution reactions: From nitrogen doping to transition-metal addition", *Nano Energy*, 29 (83): 110 (2016).
92. Baratieri, M., Baggio, P., Fiori, L., and Grigante, M., "Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process", *Bioresour. Technol.*, 99 (15): 7063–7073 (2008).
93. McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresour. Technol.*, 83 (83): 37–64 (2002).

94. Reza, M.T., *et al.*, “Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production”, *Appl. Bioenergy*, 1 (1): 11–29 (2014).
95. Shan, Y. Q., Deng, X. Q., Luque, R., Xu, Z. X., Yan, L., and Duan, P. G., “Hydrothermal Carbonization Of Activated Sewage Sludge Over Ammonia-Treated Fenton Sludge To Produce Hydrochar For Clean Fuel Use”, *Green Chem.*, 22 (15): 5077–5083 (2020).
96. Itoh, T., Iwabuchi, K., and Ota, K., “A New Approach To Stabilize Waste Biomass For Valorization Using An Oxidative Process At 90 °C”, *PLoS One*, 13 (4): 1–11 (2018).
97. Cockayne, B., “The growth of single crystals by R. A. Laudise”, *J. Appl. Crystallogr.*, 5 (1): 53–53 (1972).
98. Lobachev, A. N., "Crystallization Processes Under Hydrothermal Conditions", (1973).
99. Rabenau, A., “The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry”, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 24 (12):1026–1040 (1985).
100. Byrappa, K., and Masahiro, Y., “Handbook of Hydrothermal Technology”, *William Andrew Inc.*, (2001).
101. Brown, P. W., and Brent, C., “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite”, *CRC Press Inc.*, (1994).
102. Byrappa, K., Keerthiraj, N., and Byrappa, S. M., "Hydrothermal Growth of Crystals-Design and Processing", *Second Edi. Elsevier B.V.*, 2 (2015).
103. Demir-Cakan, R., Baccile, N., Antonietti, M., Titirici, M. M., “Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials Via One-Step Hydrothermal Carbonization Of Glucose In The Presence Of Acrylic Acid”, *Chem. Mater.*, 21 (3): 484–490 (2009).
104. Cheng, F., and Li, X., “Preparation And Application Of Biochar-Based Catalysts For Biofuel Production”, *Catalysts*, 8 (9): 1-35 (2018).
105. Cao, X., Sun, S., and Sun, R., “Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review”, *RSC Adv.*, 7 (77): 48793–48805 (2017).
106. Maniscalco, M. P., Volpe, M., and Messineo, A., “Hydrothermal carbonization as a valuable tool for energy and environmental applications: A review”, *Energies*, 13 (15): (2020).
107. Libra, J. A., *et al.*, “Hydrothermal Carbonization Of Biomass Residuals: A Comparative Review Of The Chemistry, Processes And Applications Of Wet And Dry Pyrolysis”, *Biofuels*, 2 (1): 71–106 (2011).

108. Falco, C., Baccile, N., and Titirici, M.M., “Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons”, *Green Chem.*, 13 (11): 3273–3281 (2011). Nizamuddin, S., *et al.*, “An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 73:1289–1299 (2017).
109. Patzke, R., Krumeich, F., and Nesper, R., “Oxidic nanotubes and nanorods - Anisotropic modules for a future nanotechnology”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 41 (14): 2446–2461 (2002).
110. Sun, X., and Li, Y., “Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 43 (5): 597–601 (2004).
111. Salvador, F., Sánchez-Montero, M. J., and Izquierdo, C., “C/H₂O reaction under supercritical conditions and their repercussions in the preparation of activated carbon”, *J. Phys. Chem. C*, 111 (37): 14011–14020 (2007).
112. Moreno, J. M. C., and Yoshimura, M., “Hydrothermal processing of high-quality multiwall nanotubes from amorphous carbon”, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (4): 741–742 (2001).
113. Yang, D., Guo, G., Hu, J., Wang, C., and Jiang, D., “Hydrothermal Treatment To Prepare Hydroxyl Group Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Mater. Chem.*, 18 (3): 350–354 (2008).
114. Luo, T., *et al.*, “Olivary particles: Unique carbon microstructure synthesized by catalytic pyrolysis of acetone”, *J. Phys. Chem. B*, 109 (32): 15272–15277 (2005).
115. Mi, Y., Hu, W., Dan, Y., and Liu, Y., “Synthesis Of Carbon Micro-Spheres By A Glucose Hydrothermal Method”, *Mater. Lett.*, 62 (8–9): 1194–1196 (2008).
116. Wang, Q., Li, H., Chen, L., and Huang, X., “Monodispersed Hard Carbon Spherules With Uniform Nanopores”, *Carbon N. Y.*, 39 (14): 2211–2214 (2001).
117. Titirici, M. M., Antonietti, M., and Baccile, N., “Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses”, *Green Chem.*, 10 (11): 1204–1212 (2008).
118. Sevilla, M., and Fuertes, A. B., “Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides”, *Chem. - A Eur. J.*, 15 (16): 4195–4203 (2009).
119. Sevilla, M., Lota, G., and Fuertes, A. B., “Saccharide-based graphitic carbon nanocoils as supports for PtRu nanoparticles for methanol electrooxidation”, *J. Power Sources*, 171 (2): 546–551 (2007).

121. Cui, X., Antonietti, M., and Yu, S. H., “Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates”, *Small*, 2 (6): 756–759 (2006).
122. Makowski, P., Demir Cakan, R., Antonietti, M., Goettmann, F., and Titirici, M. M. ,“Selective partial hydrogenation of hydroxy aromatic derivatives with palladium nanoparticles supported on hydrophilic carbon”, *Chem. Commun.*, 8: 999–1001 (2008).
123. Hu, Y. S., *et al.*, “Superior storage performance of a Si@SiO_x/C nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries”, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 47 (9):1645–1649 (2008).
124. Wen, Z., Liu, J., and Li, J., “Core/shell Pt/C nanoparticles embedded in mesoporous carbon as a methanol-tolerant cathode catalyst in direct methanol fuel cells”, *Adv. Mater.*, 20 (4): 743–747 (2008).
125. Lou, X. W., Li, C. M., and Archer, L. A., “Designed synthesis of coaxial SnO₂@carbon hollow nanospheres for highly reversible lithium storage”, *Adv. Mater.*, 21 (24): 2536-2539 (2009).
126. Demir-Cakan, R., Makowski, P., Antonietti, M., Goettmann, F., and Titirici, M.M., “Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis”, *Catal. Today*, 150 (1-2): 115-118 (2010).
127. Jiang, P., Liu, J., Huang, Y., Jiang, X., and Lu, L., “Study of preparation, growth mechanism and catalytic performance of carbon based embedded silver nano composite materials”, *Eurasian Chem. J.*, 19 (1):17–22 (2017)
128. Lu, Y. M., Zhu, H. Z. , Li, W. G., Hu, B., and Yu, S. H. , “Size-controllable palladium nanoparticles immobilized on carbon nanospheres for nitroaromatic hydrogenation”, *J. Mater. Chem. A*, 1 (11): 3783–3788 (2013).
129. Wu, Y. , Wang, Z., Chen, S. , Wu, J., Guo, X., and Liu, Z., “One-step hydrothermal synthesis of silver nanoparticles loaded on N-doped carbon and application for catalytic reduction of 4-nitrophenol”, *RSC Adv.*, 5 (106) :87151–87156 (2015).
130. Rosa, G.P., Seca, A. M. L., Barreto, M. D. C., and Pinto, D. C. G. A., “Chalcone: A Valuable Scaffold Upgrading by Green Methods,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 5 (9): 7467–7480 (2017).
131. Biryan, F., “Kalkon ve Hidroksil Yan Grupları İçeren Yeni Metakrilat Polimerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve Elektriksel Davranışları”, *Afyon Kocatepe Univ. J. Sci. Eng.*, 19 (3): 544–555 (2019).
132. Aksöz Evranos, B., and Ertan, R., “Chemical and structural properties of chalcones I”, *Fabad J. Pharm. Sci.*, 36 (4):223–242 (2011).

133. Sivera, M., *et al.*, “Silver nanoparticles modified by gelatin with extraordinary pH stability and long-term antibacterial activity”, *PLoS One*, 9 (8): (2014).
134. Bindhu, M. R., and Umadevi, M., “Antibacterial and catalytic activities of green synthesized silver nanoparticles”, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 135:373–378 (2015).
135. Jung, R. , Kim, Y., Kim, H.S., and Jin, H. J., “Antimicrobial properties of hydrated cellulose membranes with silver nanoparticles”, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 20 (3):311–324 (2009).
136. Simsir, H., Eltugral, N., and Karagoz, S., “Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization”, *Bioresour. Technol.*, 246: 82–87 (2017).
137. Ki, C. S. , Sung, M. L. , Tae, S. P., and Bum, S. L. , “Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method”, *Korean J. Chem. Eng.*, 26, (1): 153–155 (2008).
138. Inwati, G. K., Rao, Y., and Singh, M., “In Situ Growth of Low-Dimensional Silver Nanoclusters with Their Tunable Plasmonic and Thermodynamic Behavior”, *ACS Omega*, 2 (9): 5748–5758 (2017).
139. Simsir, H., “Sürdürülebilir Karbon Malzemelerin Hidrotermal Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulaması”, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Met. ve Malzeme Anabilim Dalı*, 142 (2018).

ÖZGEÇMİŞ

Deniz YAYLA ilköğretim ve liseyi Bursa'da okudu. 2012 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde öğrenimine başladı. 2017 yılında lisan eğitimini tamamladıktan sonra 2018 yılında Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır.