

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**MAGNEZYUM ALKOKSİT TEMELLİ ÖNCÜ
ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN TERMOKİNETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BUNLARIN FONKSİYONEL
MgO NANOPARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİNDE
KULLANILMALARI**

Büşra ATKESEN

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ARALIK 2023
ANTALYA**

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**MAGNEZYUM ALKOKSİT TEMELLİ ÖNCÜ
ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN TERMOKİNETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BUNLARIN FONKSİYONEL
MgO NANOPARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİNDE
KULLANILMALARI**

Büşra ATKESEN

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ARALIK 2023
ANTALYA**

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAGNEZYUM ALKOKSİT TEMELLİ ÖNCÜ
ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN TERMOKİNETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BUNLARIN FONKSİYONEL
MgO NANOPARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİNDE
KULLANILMALARI

Büşra ATKESEN

MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
(BAP) tarafından FYL-2022-5939 numaralı proje ile desteklenmiştir.

ARALIK 2023

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MAGNEZYUM ALKOKSİT TEMELLİ ÖNCÜ ORGANOMETALİK
BİLEŞİKLERİN TERMOKİNETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE
BUNLARIN FONKSİYONEL MgO NANOPARÇACIKLARININ
SENTEZLENMESİNDE KULLANILMALARI**

Büşra ATKESEN
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 26/12/2023 tarihinde jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Yılmaz AKSU :
Doç. Dr. Önder TOPEL :
Dr. Öğr. Üyesi Zerin YEŞİL ACAR :

ÖZET

MAGNEZYUM ALKOKSİT TEMELLİ ÖNCÜ ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİN TERMOKİNETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BUNLARIN FONKSİYONEL MgO NANOPARÇACIKLARININ SENTEZLENMESİNDE KULLANILMALARI

Büşra ATKESEN

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Aralık 2023; 165 sayfa

Organometalik tek kaynaklı öncü bileşikler literatürde az rastlanılan yüksek yüzey alanına ve periyodik gözenekli bir yapıya sahip fonksiyonel metal oksit nanoparçacıklar üretmeyi daha kontrollü bir sistematığe çevirmektedirler. Yüksek lisans tez çalışmasının temel amacı $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) yapısındaki magnezyum alkoksitlerin termogravimetrik koşullar altında bozundurulup MgO'e dönüştürülmeleri ve bu süreçlerin değişik integral ve diferansiyel yöntemlere dayalı termokinetik modellerin kullanılmasıyla başlıca E_a , ΔH , ΔS gibi büyüklüklerinin hesaplanması ve bunlarla çekirdeklenme mekanizması ile parçacık büyüklüğü ve morfolojisi arasındaki ilişkilerinin incelenmesidir.

$\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) bis-kübik (çift küban) öncü bileşiklerin termal davranışlarını araştırmak ve kinetik parametrelerini açığa çıkarmak için termogravimetrik analizler (TGA) yapılacaktır. TGA deneyleri, sırasıyla 2, 5, 7 ve 10 °C/dak. olmak üzere dört farklı ısıtma hızları kullanılarak kuru hava atmosferi altında 298 K ile 873 K arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Katı hal reaksiyonlarının kinetiğini analiz etmek için genellikle iki kategoriye ayrılabilen farklı teknikler kullanılmaktadır: model geliştirme ve modelsiz yöntemler. Model uydurma yöntemlerinin katı hal kinetiğinde daha yaygın olarak kullanılmalarına ve deneysel verilerle mükemmel bir uyum göstermelerine rağmen özellikle nonisotermal durumlar için belirsiz kinetik parametreler üretebilmektedirler. Bu çalışmada, nonisotermal kinetik verileri analiz etmek ve $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) moleküllerinin termal davranışını araştırmak için KAS, FWO, Starink, Friedman ve Vyazovkin izokonversiyon yöntemleri gibi modelsiz farklı teknikler kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Nanoteknoloji, Enerji, Organometalik, Tek kaynaklı Öncü Bileşikler, Nano-MgO

JÜRİ: Doç. Dr. Yılmaz AKSU

Doç. Dr. Önder TOPEL

Dr. Öğr. Üyesi Zerin YEŞİL ACAR

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE THERMOKINETIC PROPERTIES OF MAGNESIUM ALKOXIDE-BASED PIONEER ORGANOMETALLIC COMPOUNDS AND THEIR USE IN THE SYNTHESIS OF FUNCTIONAL MgO NANOPARTICLES

Büşra ATKESEN

MSc Thesis in Material Science and Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Yılmaz AKSU

December 2023; 165 pages

Single-source organometallic precursors transform the preparation of functional metal oxide nanoparticles with high surface area and periodically layered porous structure into a more controlled systematic method rarely found in the literature. The main goal of the work is to degrade magnesium alkoxides with the structure $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) under thermogravimetric conditions and convert them into functional MgO. By using different thermokinetic models based on different integral and differential methods, the calculation of quantities such as E_a , ΔH , ΔS for these degradation processes and finally the study of their relationships between the nucleation mechanism and the particle size and morphology were investigated.

Thermogravimetric analyzes (TGA) were carried out to study the thermal behavior of the bis-cubic precursors $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) and reveal their kinetic parameters. TGA experiments were carried out at 2, 5, 7 and 10 °C/min and heating rates at temperatures ranging from 298 K to 873 K under dry air atmosphere. Different techniques have been used to analyze the kinetics of solid state reactions, which can basically be divided into two categories: model development and model-free methods. Although model fitting methods are more commonly used in solid state kinetics and show excellent agreement with experimental data, they can lead to uncertain kinetic parameters, especially in nonisothermal conditions. In this study, various model-free techniques such as KAS, FWO, Starink, Friedman and Vyazovkin isoconversion methods are used to analyze non-isothermal kinetic data and study comparatively the thermal behavior of $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) molecules.

KEYWORDS: Nanotechnology, Energy, Organometallics, Single-source Precursors, Nano-MgO

COMMITTEE: Associate Professor Yılmaz AKSU

Associate Professor Önder TOPEL

Dr. Lecturer Zerin YEŞİL ACAR

ÖNSÖZ

Bu çalışmada $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ ($\text{R} = \text{Et}, ^n\text{Pr}, ^n\text{Bu}$) yapısındaki magnezyum alkoksitler termogravimetrik koşullar altında bozundurulurak MgO 'e dönüştürülmüş ve bu süreçlerin değişik integral ve diferansiyel yöntemlere dayalı termokinetik modellerin kullanılmasıyla başlıca E_a , ΔH , ΔS gibi büyüklükleri hesaplanmış ve böylelikle nano- MgO 'nun yapı-özellik ilişkisi aydınlatılmıştır.

Tez çalışmamda bana sağladığı destek, rehberlik ve ilham için, çalışmamın her aşamasında karşılaştığım problemlerin üstesinden gelme noktasında yoluma ışık tutan, beni hep destekleyen ve emeklerini esirgemeyen tez danışmanım sayın Doç. Dr. Yılmaz Aksu'ya içtenlikle teşekkür etmek istiyorum.

Özellikle biyokimya alanında sağladığı derin teknik bilgiler ve verdiği destek için Sayın Doç. Dr. Sevil Aksu'ya ve Dr. Öğr. Üyesi İlknur Birsen'e teşekkür ederim.

Farklı alanlara odaklanmam konusunda hep destek olan ve bana ilham veren İşletme bölümü tezsiz yüksek lisans danışman hocam Sayın Doç. Dr. Nuray Atsan'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımda beni cesaretlendiren ve yol gösteren Makine Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. İbrahim Atmaca'ya teşekkür ederim.

Tezimin şekilsel düzenlemelerinde tecrübesiyle bana yardımcı olan Makine Yüksek Mühendisi Mevlüt Şahin'e ve Ziraat Yüksek Mühendisi Kadir Şahin'e teşekkür ediyorum.

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca gösterdikleri sonsuz destek ve sabır için annem Figen Atkesen, babam Mehmet Recai Atkesen ve kardeşim Ceyda Atkesen'e teşekkür ediyorum.

Bu tez TÜBİTAK Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP) tarafından FYL-2022-5939 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
AKADEMİK BEYAN	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Malzeme Bilimi.....	1
1.2. Malzemelerin Sınıflandırılması.....	3
1.3. Malzemelerin Özellikleri ve Karakterizasyonları	5
1.4. Nanoteknoloji, Nano Yapılar ve Önemi.....	8
1.5. Amaç ve Kapsam	14
2. LİTERATÜR TARAMA	16
2.1. Metal Oksit Nanoparçacıklar.....	16
2.1.1.Metal Oksit Nanoparçacıklarının, Kimyasal Yapıları ve Özellikleri.....	16
2.1.2.Metal Oksit Nanoparçacıklarının Sentezlenme Metotları	17
2.1.3.Metal Oksit Nanoparçacıkların Kullanım Alanları ve Yapı-Özellik Fonksiyon İlişkisi.....	21
2.2. Magnezyum Oksit (MgO) Nanoparçacıklar.....	24
2.2.1.Magnezyum oksit (MgO) Nanoparçacıklarının, Kimyasal Yapıları ve Özellikleri.....	25
2.2.2.Magnezyum oksit (MgO) Nanoparçacıklarının Sentezlenme Metotları.....	31
2.2.3.Magnezyum oksit (MgO) Nanoparçacıklarının Kullanım Alanları ve Yapı-Özellik-Fonksiyon İlişkisi.....	36
2.3. Nano-MgO'nun Kristalizasyonu, Kinetik ve Termodinamik İncelemeler	58
2.3.1.Termal Analiz Yöntemleri.....	60
3. MATERYAL VE METOT	84
3.1. Nano-MgO'nun Sentezlenmesi.....	85
3.1.1.Metil Magnezyum İyodür (CH_3MgI)'ün Sentezlenmesi	85
3.1.2.Metil Magnezyum İyodürün Konsantrasyonunun Belirlenmesi	87

3.1.2. Dimetil Magnezyum ((CH ₃) ₂ Mg)'un Sentezlenmesi.....	87
3.1.3.Me ₆ Mg ₇ (μ ₃ -OR) ₈ (R= Et, ⁿ Pr, ⁿ Bu) Öncü Bileşiklerin Sentezlenmesi	90
3.2. Kullanılan Analiz Yöntemleri	91
3.2.1.Termogravimetrik (Thermogravimetric Analysis, TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter, DSC) Analizleri	91
3.2.2.Termokinetik Yöntemlerde Mühendislik Yaklaşımları.....	92
3.2.3.Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	96
3.2.4.Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi	97
3.2.5.X-Işınlari Kırınım Spektroskopisi (X-Ray Diffraction, XRD).....	98
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	101
4.1. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Yapılarının Aydınlatılması	101
4.2. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Termogravimetrik (TGA, DTG) Analizleri	104
4.3. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri.....	114
4.4. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi	119
4.4.1.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin KAS Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi.....	119
4.4.2.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin FWO Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi	122
4.4.3.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin Starink Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi	122
4.4.4.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin Friedman Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi.....	127
4.4.5.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin Vyazovkin Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi	130
4.4.6.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının X Işınlari Kırınımı (XRD) ile Analiz Edilmesi.....	132

4.4.7.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile Analiz Edilmesi.....	133
4.4.8.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının Parçacık Boyutlarının İncelenmesi	134
4.4.9.[Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının Fotoluminesans ile İncelenmeleri	135
5. SONUÇLAR.....	137
6. KAYNAKÇA	141



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Magnezyum Alkoksit Temelli Öncü Organometalik Bileşiklerin Termokinetik Özelliklerinin İncelenmesi ve Bunların Fonksiyonel MgO Nanoparçacıklarının Sentezlenmesinde Kullanılmaları” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

26/12/2023

Büşra ATKESEN



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Arrhenius Sabiti
A549	: Adenokarsinomik İnsan Alveolar Bazal Epitelyal Hücreleri
Ag	: Gümüş
Au	: Altın
E	: Enerji (kJ/mol)
E_a	: Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
G	: Gibbs Serbest Enerjisi (kJ/mol.K)
H	: Entalpi (kJ/mol)
K	: Hız Sabiti
MgO	: Magnezyum Oksit
MO_x	: Metal Oksitler
R	: İdeal Gaz Sabiti (8,3143 kJ/kmol.K)
ROH	: Alkol
RR195	: Reaktif Kırmızı 195
T	: Sıcaklık (K)
t	: Zaman (dk veya s)
ZnO	: Çinko Oksit
Z_{AB}	: Çarpışma Hız Katsayısı
3D	: Üç Boyut
ΔE_a	: Aktivasyon Enerjisi Değişimi (kJ/mol)
ΔG^0	: Standart Gibbs Serbest Enerjisi Değişimi (kJ/mol.K)
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi Değişimi (kJ/mol.K)
ΔH^0	: Standart Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔH	: Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS	: Entropi Değişimi (kJ/mol.K)

α : Dönüşüm Derecesi
 β : Isıtma Hızı (K/dk veya °C/dk)

Kısaltmalar

ATCC : Amerikan Tipi Kültür Koleksiyonu (American Type Culture Collection)
BHJ : Birleşik Heteroyapı (Bulk-heterojunction)
CNT : Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)
COP : Taraflar Konferansı (Conference of Parties)
CTL : Yük Taşıma Katmanı (Charge Transport Layers)
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (Differential Scanning Calorimetry)
DTA : Diferansiyel Termal Analiz (Differential Thermal Analysis)
DTG : Diferansiyel Termogravimetri (Differential Thermal Gravimeter)
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (Fourier Transform Infrared)
FTO : Flor Katkılı Kalay Oksit (Fluorine Doped Tin Oxide)
GMO : Geçiş Metal Oksitleri
HRTEM : Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
ICTAC : Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu
ITO : Indiyum Kalay Oksit (Indium Tin Oxide)
MONP : Metal Oksit Nanoparçacıkları
NP : Nanoparçacık
PCE : Güç Dönüşüm Verimliliği (Power Conversion Efficiency)
PE : Polietilen
PEDOT: PSS : Poli(3,4-Etilendioksitiyofen):Poli(Stiren Sülfonat)
PEG : Polietilen Glikol
PLA : Poli Laktik Asit
PLGA : Poli Laktik Ko-Glikolik Asit
PP : Polipropilen

PS	: Polistiren
PSC	: Perovskit Güneş Hücresi (Perovskite Solar Cell)
PV	: Fotovoltaik (Photovoltaic)
PVC	: Polivinil Klorür
RTFM	: Oda Sıcaklığında Ferromanyetizma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SSP	: Tek Kaynaklı Öncü Bileşen (Single Source Precursor)
TG	: Termogravimetri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofur
TMA	: Termomekanik Analiz
UPF	: Ultraviyole Koruma Faktörü (Ultraviolet Protection Factor)
UPS	: Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi
UV	: Ultraviyole
UVA	: Ultraviyole A
UVB	: Ultraviyole B
XRD	: X Işını Difraksiyonu (X-Ray Diffraction)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Simyadan kimyaya.....	1
Şekil 1.2. Tarihi çağlar ve bu çağlarda kullanılan malzemeler	2
Şekil 1.3. Malzeme biliminde kimyasal yapı-özellik-fonksiyon ilişkisi.....	3
Şekil 1.4. Bravais örgü sistemi (Eisenlohr vd. 2016)	6
Şekil 1.5. Tek kristal ve çok kristal yapılar	7
Şekil 1.6. Malzemelerin yapısal kusurları	7
Şekil 1.7. a) Malzemelerde noktasal kusurlar, b) Malzeme yüzeyinde farklı geometrilerdeki noktasal kusurlar (Dastidar vd. 2018).....	8
Şekil 1.8. Nano ölçekte malzemelerin yüzey alanı/hacim oranı (Kumar vd. 2022)	9
Şekil 1.9. a) Makro-ölçekte kütle ve mesafeye bağlı yerçekimsel kuvvetler; b) nano ölçekte elektriksel yüke bağlı elektromanyetik kuvvetler	10
Şekil 1.10. Kuantum mekaniği dalga-parçacık ikilemi (dualite)	11
Şekil 1.11. Katalizör malzemelerin çalışma prensibi	12
Şekil 1.12. Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması (Malhotra vd. 2018)	12
Şekil 1.13. Altın (Au) ve gümüş (Ag) nanoparçacıklarının farklı formları (Chan 2006)	13
Şekil 2.1. Bazı metal oksit nanoparçacıklarının kristal yapıları (Austin vd. 2008)	16
Şekil 2.2. Nano ölçekli malzeme tasarımında yaklaşımlar (Lu vd. 2020).....	17
Şekil 2.3. Nanomalzemelerin sentezlenme yöntemleri (Goutam vd. 2020)	18
Şekil 2.4. Metal oksit nanoparçacıklarından oluşturulan gaz sensörlerinin çalışma prensibi (Chavali vd. 2019).....	22
Şekil 2.5. ITO, SnO ₂ ve In ₂ O ₃ tabakalarının bant boşluk enerjileri (Musztyfaga-Staszuk vd. 2020)	23
Şekil 2.6. Magnezyum oksit (MgO) nanoparçacıklarının başlıca kullanım alanları.....	24
Şekil 2.7. Magnezyum oksit'in kristal yapısı (Hornak 2021)	25
Şekil 2.8. Magnezyum oksit nanoparçacıklarının koordinasyon sistemi (Arndt vd. 2011).....	26
Şekil 2.9. MgO nano kristal yüzeyinde bulunan düşük koordineli bölgeler (Pacchioni ve Freund 2013)	27
Şekil 2.10. MgO nanoparçacıklarının metanolden hidrojen üretim mekanizması (Zhengqing vd. 2016).....	29
Şekil 2.11. Magnezyum oksit nanoparçacıklarının XRD ve FTIR spektrumları.....	30
Şekil 2.12. Bradley'e göre bir alkokso ligandının koordinasyon modları (Bradley 1958).....	33
Şekil 2.13. Yaygın kullanılan alkoksitlerin yapısal motifleri (Lukasz ve Sobota 2010).....	34

Şekil 2.14. Tek kaynaklı öncü bileşen (SSP) yöntemiyle metal oksit nanoparçacıkları oluşturma yöntemleri (Lu vd. 2020).....	34
Şekil 2.15. MgO nanoparçacıklarının farklı sentez yöntemlerine göre morfolojileri ve parçacık boyutlarının değişimi (Duan vd. 2022)	35
Şekil 2.16. Güneş pilleri çalışma mekanizması (Moharam vd. 2021)	37
Şekil 2.17. Katalizörlerin temel çalışma mekanizması (Mashuri vd. 2020)	39
Şekil 2.18. Katalizör türleri sınıflandırılması (Abdelhamid 2021)	40
Şekil 2.19. Heterojen katalizörlerin yüzey reaksiyonlarının mekanizmaları: a) Langmuir-Hinshelwood, b) Rideal-Eley ve c) Öncü mekanizma.....	41
Şekil 2.20. MgO nanoparçacıkları organik reaksiyonlardaki uygulamaları (Dabhane vd. 2021).....	42
Şekil 2.21. Claisen-Schmidt reaksiyonu	42
Şekil 2.22. Klinik olarak onaylanmış kalkon bazlı ilaçların yapıları (Zhuang vd. 2017).....	43
Şekil 2.23. Claisen-Schmidt reaksiyonunda MgO nanoparçacıklarının kullanımı	44
Şekil 2.24. MgO nanoparçacıklarının tarımda kullanılmaları.....	47
Şekil 2.25. Transesterifikasyon süreci (Lamichhane vd. 2020)	50
Şekil 2.26. Alev geciktirici mekanizmaları.....	55
Şekil 2.27. a) Mg^{2+} ve O^{2-} iyonlarının elektronik konfigürasyonu ve b) MgO'nun kristal yapısı.....	56
Şekil 2.28. Nano boyutta ve makro boyuttaki MgO'nun yansıma spektrumları.....	57
Şekil 2.29. Film yüzeyine dik (dikey) ve paralel (paralel) yönlerde uygulanan manyetik alanda MgO^{1-} ve MgO^{2-} ince filmlerinin 300 K ve 10 K'deki MH eğrileri. MgO^{1-} ve MgO^{2-} 'nin kalınlığı sırasıyla 8 ve 52 nm'dir (Singh vd. 2015)	58
Şekil 2.30. Temel kusur yapıları (Raizada vd. 2021).....	59
Şekil 2.31. Kusur konsantrasyonu ve parçacık boyutu ile kristallenme davranışı ilişkisi (Krause vd. 2020).....	60
Şekil 2.32. Termal analiz cihazlarının temel çalışma prensibi.....	61
Şekil 2.33. Termal analiz cihazlarının sınıflandırılması	62
Şekil 2.34. DSC cihazı çalışma prensibi (Akash vd. 2020)	63
Şekil 2.35. DSC eğrileri üzerinde karakteristik reaksiyon pikleri (Abd-Elghany vd. 2018)	64
Şekil 2.37. TGA cihazının çalışma prensibi (Mehanny vd. 2020).....	65
Şekil 2.38. TGA grafik örneği.....	66
Şekil 2.39. Bitkisel tabaklanmış deri TGA ve DTG eğrileri (Badea vd. 2019)	66
Şekil 2.40. İlk hal, ara hal ve son hal enerji farkı.....	68
Şekil 2.41. Van't Hoff izokoru.....	71
Şekil 2.42. Temel reaksiyon modelleri (Vyazovkin vd. 2011)	74
Şekil 2.43. Termokinetik yaklaşımlar	76
Şekil 2.44. Dönüşüm derecesi – sıcaklık grafiği.....	79

Şekil 3.1. a) Tipik schlenk düzeneği b) Çift eğik musluklu vananın ön ve yan görünüşleri c) Montajdan önce ve sonra tipik schlenk şişesi (Borys, 2023).....	84
Şekil 3.2. Metil magnezyum iyodürün sentezlenmesi	85
Şekil 3.3. Metil magnezyum iyodürün oluşumu	86
Şekil 3.4. Dimetil magnezyum ((CH ₃) ₂ Mg)'un sentezlenmesi.....	88
Şekil 3.5. Dimetil magnezyum sentezi.....	89
Şekil 3.6. Dimetil magnezyum ve magnezyum iyodür süzme işlemi	89
Şekil 3.7. Dimetil magnezyum vakum ile kurutma işlemi.....	90
Şekil 3.8. Me ₆ Mg ₇ (μ ₃ -OR) ₈ öncü bileşiklerinin sentezlenmesi	91
Şekil 3.9. Termokinetik yazılım algoritması.....	93
Şekil 3.10. MATLAB kullanıcı arayüzü.....	94
Şekil 3.11. MATLAB'a TGA excel verilerinin tanıtılması	95
Şekil 3.12. TGA verilerinin türev hesabı	95
Şekil 3.13. Kinetik metot seçimi	96
Şekil 3.14. TEM cihazı çalışma şekli (Zou vd. 2023).....	97
Şekil 3.15. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi. (Zia K. vd. 2019).....	98
Şekil 3.16. Genel XRD çalışma prensibi ve X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması (Yakut vd. 2022) (Çankaya vd. 2021)	99
Şekil 3.17. X-ışını kırınımı ve Bragg yasası	100
Şekil 4.1. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiklerinin sentezi.....	101
Şekil 4.2. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈] (a), [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] (b) ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] (c) bileşiklerinin ¹ H-NMR spektrumları (200 MHz, C ₆ D ₆)	102
Şekil 4.3. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈] (a), [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] (b) ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] (c) bileşiklerinin ¹³ C{ ¹ H}-NMR spektrumları (400 MHz, C ₆ D ₆).....	103
Şekil 4.4. [Me ₆ Mg ₇ (OR)] ₈ , (R= Et, ⁿ Pr, ⁿ Bu) bileşiklerinden azot gazı (N ₂) altında termogravimetrik analiz (TGA) için numune alma işlemi	105
Şekil 4.5. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiklerinin termal olarak bozunmalarının muhtemel mekanizması (1 için R= H, 2 için R= CH ₃ ve 3 için R=CH ₂ CH ₃).....	105
Şekil 4.6. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG termogramları.....	106
Şekil 4.7. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈]'in organik gruplarından kurtulduktan sonra muhtemel bozunma mekanizması	107
Şekil 4.8. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları.....	108
Şekil 4.9. [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG eğrileri	109
Şekil 4.10. [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları.....	111
Şekil 4.11. [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG termogramları.....	111

Şekil 4.12. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları.....	113
Şekil 4.13. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin kuru hava atmosferi altında 2°C/dk ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları.....	113
Şekil 4.14. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk ısıtma hızındaki DSC termogramı ve bu eğrilerin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri.....	115
Şekil 4.15. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarında DSC termogramları	116
Şekil 4.16. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2 °C/dk ısıtma hızındaki DSC termogramı ve bu eğrilerin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri.....	116
Şekil 4.17. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki DSC termogramları	117
Şekil 4.18. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı 2 °C/dk ısıtma hızındaki DSC termogramı bu eğrilerin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri.....	118
Şekil 4.19. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki DSC termogramları	118
Şekil 4.20. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin KAS yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkileri	120
Şekil 4.21. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin FWO yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkileri	123
Şekil 4.22. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Starink yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkileri	126
Şekil 4.23. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Friedman yöntemiyle dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi grafiği	129
Şekil 4.24. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Vyazovkin yöntemi ile dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi grafiği	131
Şekil 4.25. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ve b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinden elde edilen MgO kristallerine ait difraktogramlar.....	133
Şekil 4.26. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin 2 °C ısıtma hızlarıyla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin TEM görüntüleri	134
Şekil 4.27. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin 2 °C/dk ve ısıtma hızlarıyla ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin değişik ısıtma hızlarıyla ısıtılmalarıyla bozundurulmaları sonucunda elde edilen MgO numunelerinin forölünisans spektrumları	136

Şekil 5.1. Tek kaynaklı öncü bileşenler (SSP, Single Source Precursor)	
yaklaşımıyla moleküler boyutta malzeme hazırlama yaklaşımı	137
Şekil 5.2. MgO nanoparçacıklarının yüzey kusurları.....	139



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Malzemelerin Yapılarına Göre Sınıflandırılması ve Yapı-Özellik İlişkileri (Fındık 2008)	4
Çizelge 1.2. Nanomalzemeler ve bazı kullanım alanları.....	14
Çizelge 2.1. MgO nano kristallerin yüzey kusurları (Pacchioni vd. 1994)	28
Çizelge 2.2. MgO'nun temel özellikleri (Singh ve Chae 2017; Choundhury ve Choundhury 2014; Raja vd. 2010)	31
Çizelge 2.3. Farklı morfolojilere sahip MgO nanoparçacıklarının yüzey ve katalitik özellikleri (Sutradhar vd. 2011)	44
Çizelge 2.4. Çeşitli nanomalzemelerin gıda ambalaj malzemelerinde kullanımları	46
Çizelge 2.5. Nano-MgO'nun çevre uygulamaları yapı-özellik ilişkisi	51
Çizelge 2.6. Nano-MgO ve ZnO'in leke çıkarma test sonuçları (Faisal vd. 2021).....	53
Çizelge 2.7. Nano-MgO ve ZnO'in uv engelleme özelliği (Faisal vd. 2021).....	53
Çizelge 2.8. Reaksiyon modelleri	75
Çizelge 4.1. [Me ₆ Mg ₇ (O Et) ₈] bileşiğinin TGA ve DTG termogramlarından elde edilen kütle kaybı değerleri ve sıcaklık aralıkları.....	107
Çizelge 4.2. [Me ₆ Mg ₇ (O Et) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki bozunmalarından sonra elde edilen deneysel ve teorik son ürün miktarları.....	108
Çizelge 4.3. [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] bileşiğinin TGA ve DTG termogramlarından elde edilen kütle kaybı değerleri ve sıcaklık aralıkları.....	110
Çizelge 4.4. [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki bozunmalarından sonra elde edilen deneysel ve teorik son ürün miktarları.....	110
Çizelge 4.5. [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiğinin TGA ve DTG termogramlarından elde edilen kütle kaybı değerleri ve sıcaklık aralıkları.....	112
Çizelge 4.6. [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki bozunmalarından sonra elde edilen deneysel ve teorik son ürün miktarları.....	112
Çizelge 4.7. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiklerinin DTG pik zirveleri	114
Çizelge 4.8. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiklerinin KAS yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri_1.....	121
Çizelge 4.9. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiklerinin KAS yöntemiyle analizi sonucu elde edilen termodinamik parametre değerleri_2.....	121
Çizelge 4.10. [Me ₆ Mg ₇ (OEt) ₈], [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Pr) ₈] ve [Me ₆ Mg ₇ (O ⁿ Bu) ₈] bileşiklerinin FWO yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri_1.....	124

Çizelge 4.11. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin FWO yöntemiyle analizi sonucu elde edilen termodinamik parametre değerleri_2.....	124
Çizelge 4.12. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Starink yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri_1.....	127
Çizelge 4.13. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Starink yöntemiyle analizi sonucu elde edilen termodinamik parametre değerleri_2.....	127
Çizelge 4.14 $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Friedman yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri.....	128
Çizelge 4.15. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Vyazovkin yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri.....	130
Çizelge 4.16. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin kuru hava altında 2 °C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin etil alkol içerisinde disperse edilmesiyle elde edilen MgO koloidlerin parçacık büyüklük dağılımları	134
Çizelge 5.1. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin etil alkol içerisinde disperse edilmesiyle elde edilen MgO koloidlerin be toz MgO numunelerin ortalama parçacık büyüklük dağılımları	138

1. GİRİŞ

İnsanoğlu doğası gereği varoluşundan itibaren merak duygusunu hep içinde taşımıştır. Bu sebeple çevresindeki olaylara karşı hep dikkatli, temkinli ve analitik bakmayı rutinleştirmiştir. Felsefe ile birlikte bilimin gelişiminin ardından malzeme biliminin doğuşu simya ve kimyaya dayanmaktadır. Aslında her şey şu anda bile bilimin günden güne ilerlemesini sağlayan “Neden?” sorusuyla başlamıştır.

Aristo’nun dört temel elementinden Demokritos’un Atomas (bölünemez) kavramına, Thomson’ın üzümlü kek modelinden modern atom teorisine kadar tüm teoriler ve çalışmalar birbirini destekleyecek şekilde istiflenmiştir. Günümüzde istiflenen bu teori ve çalışmaların içerisinden küçük öbekler halinde disiplinler seçilip çalışılmaya devam edilmektedir.

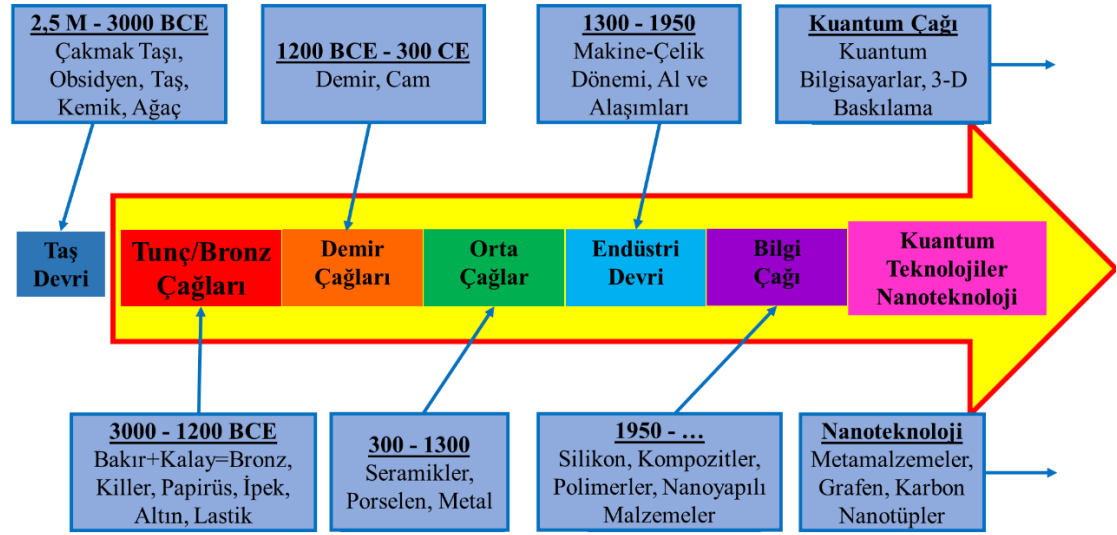


Şekil 1.1. Simyadan kimyaya

1.1. Malzeme Bilimi

Çevremiz “maddelerle/malzemelerle” çevirili halde bulunmaktadır. Tüm nesneler, maddeler, malzemeler, binlerce yıllık gelişimlerinin sonucunda bize fayda, kolaylık, hız gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu bakış açısıyla incelendiğinde “Madde/Malzeme Bilimi ve Teknolojisi” her yönüyle yaşamın her alanında bulunmaktadır (Baykara 2020).

Tarihsel süreç incelendiğinde insanlığın varlığının yaklaşık 2,5 milyon yıl önce başladığı bilinmektedir. İnsanoğlu “malzemeleri” var olma ve hayatta kalma mücadelesi için kullanmaya başlamıştır. Şekil 1.2.’de de görüldüğü üzere Taş Devri’nde taş, ağaç, kemik gibi malzemeler kullanılmaya başlanmıştır. Zaman ilerledikçe insanoğlu metalik malzemelerle tanışmış ve Tunç/Bronz Çağı’ndan günümüze kadar kullanılan malzemeler sürekli değişmiş ve gelişmiştir. Şekil 1.2. incelendiğinde Orta Çağ’dan önceki devirlerin isimlerinin, o devirde kullanılan malzemelerden alındığını görebilmekteyiz. Bu da malzeme teknolojilerinin ne derece önemli olduğunu göstermektedir. (Baykara 2020)

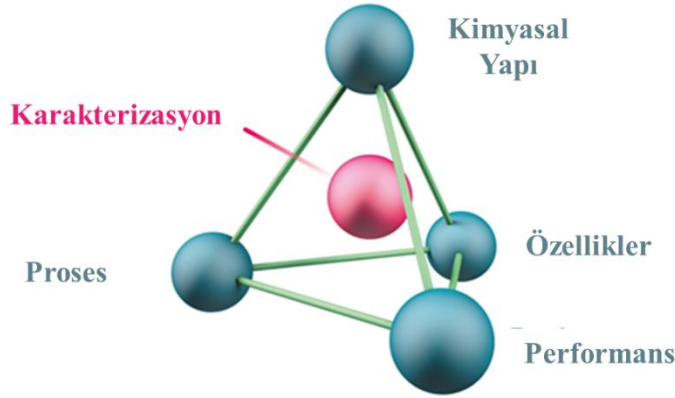


Şekil 1.2. Tarihi çağlar ve bu çağlarda kullanılan malzemeler

Malzeme, kısaca atomların farklı diziliş ve bağlarla bir araya gelmesiyle oluşan makro, mikro veya nano yapıların genel adıdır. Malzemelerin özellikleri çoğunlukla kimyasal yapılarına bağlıdır. Malzemeyi oluşturan atomların etkin çekirdek yükü, elektronegatifliği, simetrisi başta olmak üzere komşu atomla bir araya gelme açısı, oluşturulan bağın türü gibi pek çok etmenin yanı sıra yüzeyde bulunan atom eksiklikleri/fazlalıkları (yapısal kusurlar) malzemelerin özellikleri açısından büyük önem arz etmektedir. Aynı zamanda malzemenin üretim prosesi de yapıda çeşitli farklılıklara yol açacağından malzeme özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Malzeme bilimi, malzemelerin kimyasal yapıları, oluşum prosesleri ve kullanım yerlerine göre optimize edilmeleriyle ilgilenmektedir. Yukarıda bahsedilen her bir parametre sistematik olarak analiz edilmekte, gözden geçirilmekte ve birbirleriyle ilgileri tespit edilmektedir. Ardından kullanım alanı ve istenilen özelliklere göre malzeme türü seçimi ve üretim prosesi belirlenmektedir.

Malzeme biliminde, malzemelerin yapı/özellik/fonksiyon ilişkileri çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu ilişkinin basit bir görseli Şekil 1.3.'te verilmiştir. Malzeme yapısında gerçekleştirilen herhangi bir değişiklik üretim prosesini ve malzeme kimyasal özeliğini doğrudan etkilemektedir. Örneğin; malzeme sentezinde kullanılan sıcaklık, çözgen sistemi, süre, derişim gibi parametreler sentezlenen malzemenin parçacık boyutu, kristal yapısı, kusur türleri gibi pek çok farklı özelliğini doğrudan etkilemektedir.



Şekil 1.3. Malzeme biliminde kimyasal yapı-özellik-fonksiyon ilişkisi

1.2. Malzemelerin Sınıflandırılması

Malzemeler pek çok farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Malzemelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması yapı-özellik-performans ilişkisi bakımından çok daha yaygındır. Malzemeler yapılarına göre;

- Metalik Malzemeler
- Polimerik Malzemeler
- Seramik Malzemeler

olarak sınıflandırılmaktadırlar. Pek çok kaynak kompozit malzemeleri ve ileri malzemeleri de bu sınıflandırma içerisine almaktadır. Fakat kompozitler ve ileri malzemeler, farklı yapılar içeren bir malzeme türü değil, yukarıda sınıflandırılan üç malzeme türünün farklı kombinasyonlarda bir araya gelmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Bu nedenle bu sınıflandırmanın dışında tutulması ve ayrı olarak incelenmesi daha isabetli görülmektedir.

Temel olarak incelendiğinde metalik malzemeler, metal atomlarının metalik bağ ile bir araya gelmesiyle oluşan malzemelerdir. Metalik malzemelerin ısı ve elektriksel iletkenlikleri yüksek, işlenebilme kabiliyetleri iyi ve özgül ağırlıkları yüksektir.

Polimer, Yunanca çok anlamına gelen “poli” ve tekrar eden birim anlamına gelen “mer” sözcüklerinin birleşiminden oluşan bir kelimedir. Teknik açıdan irdelendiğinde polimerler, “monomer” adı verilen, tekrar eden birimlerden oluşan malzemelerdir. Monomerler kendi içlerinde çoğunlukla kovalent bağlı olan ametal atomlarıdır. Monomerlerin oluşturduğu zincirler, birbirleriyle kovalent veya moleküller arası (Van Der Waals Kuvvetleri) bağlar ile bir araya gelmektedirler. Polimer zincirleri arasında kovalent bağ (çapraz bağ da denilir) fazla ise polimer daha gevrek, Van Der Waals kuvvetleri fazla ise polimer daha sünek davranış gösterir. Polimerlerin en yaygın sınıflandırılması ısıya karşı olan davranışlarına göre yapılmaktadır. Isı ile ergitilip tekrar şekil verilebilen polimerlere termoplastik, verilemeyenlere ise termoset adı verilmektedir.

Seramikler, en az bir metal ve bir ametal atomunun kulomb (Coulomb) kuvvetleri (iyonik bağ ile) bir araya gelmesiyle oluşmaktadırlar. Genel olarak ısı ve elektriksel iletkenlikleri düşüktür. Kırılgan ve sert malzemelerdir. Çekme mukavemetleri düşük, basma mukavemetleri yüksektir. Örneğin, yapılarda kullanılan ve bir tür seramik olan çimento, basma gerilmesine karşı oldukça dayanıklı bir malzemedir. Kimyasal olarak kararlıdır, reaksiyona girme oranları düşük olmaktadır. Bu özellikleri nedeniyle korozyon önlemek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadırlar.

Malzemelerin yapılarına göre sınıflandırılması literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sınıflandırma türüne göre malzemelerin yapı-özellik ilişkisi Çizelge 1.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. Malzemelerin yapılarına göre sınıflandırılması ve yapı-özellik ilişkileri (Fındık 2008)

METALLER	POLİMERLER	SERAMİKLER
Metalik Bağ	Kovalent Bağ	İyonik Bağ
Mukavemetleri Yüksek	Mukavemetleri Düşük	Basma Mukavemetleri Yüksek
Isıl İletkenlikleri Yüksek	Isıl İletkenlikleri Düşük	Isıl İletkenlikleri Düşük
Elektrik İletkenlikleri Yüksek	Elektrik İletkenlikleri Düşük	Elektrik İletkenlikleri Düşük (katı halde)
Özgül Ağırlıkları Yüksek	Özgül Ağırlıkları Düşük	Özgül Ağırlıkları Polimerlerden Yüksek, Metallerden Düşük
Plastik Şekil Verme Yetenekleri Yüksek	Plastik Şekil Verme Yetenekleri VAR (Termoplastik) YOK (Termoset)	Plastik Şekil Verme Yetenekleri Yok
Sünek (Al) Gevrek (W)	Sünek (Termoplastik) Gevrek (Termoset)	Sert Gevrek

Bu sınıflandırmanın dışında kalan kompozitler, birden fazla farklı türdeki malzemenin bir araya gelmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Kompozitler iki veya daha fazla farklı türdeki malzemelerin avantaj/dezavantajlarını dengelemekte ve ortaya farklı özelliklere sahip yeni malzemeler çıkarmaktadır.

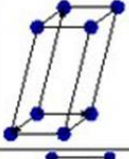
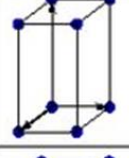
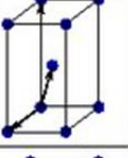
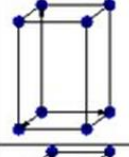
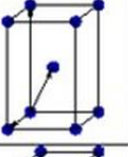
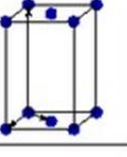
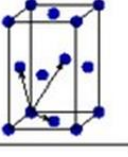
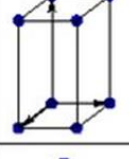
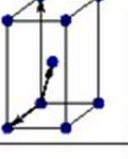
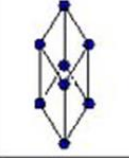
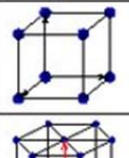
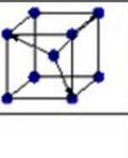
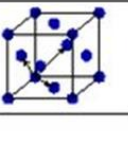
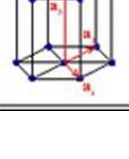
Kompozit malzemeler en az iki önemli bileşenden oluşmaktadır; matris ve takviye. Matris, kompozit malzemeyi oluşturan esas malzemedir. Takviye malzeme ise genellikle matris malzemeye nazaran yapı içerisinde çok daha az oranlarda bulunmaktadır. Matris, takviye malzemeyi bir arada tutmakla görevlidir.

Günümüzde yeni teknolojilerin gelişimi ile malzeme teknolojilerinde de pek çok yenilik karşımıza çıkmaktadır. Bu yeniliklerden biri, 21. yüzyılın buluşu olarak nitelendirilen nanoteknoloji ve nanomalzemelerdir. Nanomalzemeler, en az bir dış boyutu 100 nanometre veya daha az olan malzemeler olarak kabul edilmektedir. Parçacıklar, tüpler, çubuklar veya lifler şeklinde olabilmektedirler. Nanomalzemeler temel olarak, kimyasal yapılarına veya boyutlarına göre sınıflandırılmaktadırlar (Al-Kayiem vd. 2013).

1.3. Malzemelerin Özellikleri ve Karakterizasyonları

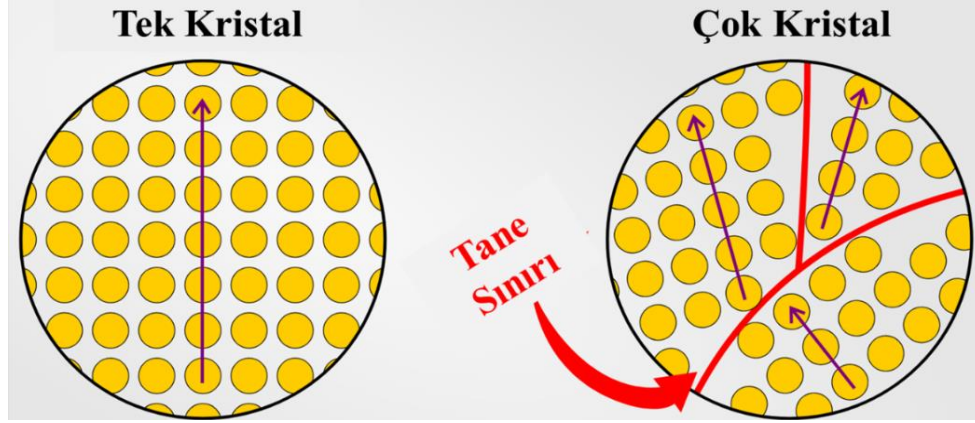
Atomlar belli bir düzende bir araya gelerek makro boyutta malzemeleri oluşturmaktadırlar. Malzemeler, bir araya geldikleri bu düzene göre de sınıflandırılabilir. Üç boyutta tekrar eden bir düzene sahip olan katılara “kristal” adı verilmektedir. Kristal malzemelerde atomik ölçekte uzun mesafelerde tekrar eden düzenli yapılar mevcuttur. Kristal malzemeler elde edilirken katılaşma veya kristallenme süreci büyük önem taşımaktadır. Kristalleşmeyen malzemelerde ise uzun mesafelerde atomsal düzen bulunmaz. Bu malzemelere “kristal dışı” veya “amorft” adı verilmektedir (Callister ve Rethwish 2015).

Malzemelerin birçok özelliği kristal yapılarına yani bir araya gelirken oluşturdukları üç boyutlu düzene bağlıdır. Genellikle kristal yapıların basit ve net şekilde anlaşılabilmesi amacıyla tek bir hücrenin düzeni incelenmektedir. Bu yapıya “birim hücre” adı verilmektedir. Birim hücrelerin hangi düzene uygun şekilde dizildiğini anlayabilmek için Bravais Örgü Sistemi kullanılmaktadır. Auguste Bravais’in oluşturduğu Bravais Örgü Sistemi veya Bravais Latisleri, birbirinden ayırt edilemeyecek şekilde düzenlenmiş ve yönlendirilmiş ayrık noktalar topluluğuna verilen isimdir. Böylece bir atom grubunun hangi farklı düzen sistemlerinde bir araya gelebileceği netleşmiştir (bkz. Şekil 1.4.).

Bravais Latisleri	Parametreler	Basit (P)	Hacim Merkezli (I)	Taban Merkezli (C)	Yüzey Merkezli (F)
Triklinik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_{12} \neq a_{23} \neq a_{31}$				
Monoklinik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_{23} = a_{31} = 90^\circ$ $a_{12} \neq 90^\circ$				
Ortorombik	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_{12} = a_{23} = a_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $a_{12} = a_{23} = a_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $a_{12} = a_{23} = a_{31} < 120^\circ$				
Kübik	$a_1 = a_2 = a_3$ $a_{12} = a_{23} = a_{31} = 90^\circ$				
Hekzagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $a_{12} = 120^\circ$ $a_{23} = a_{31} = 90^\circ$				

Şekil 1.4. Bravais örgü sistemi (Eisenlohr vd. 2016)

Kristal bir katıda, tekrar eden atom düzeninin, malzemenin tamamı boyunca kesintisiz devam etmesi durumunda yapıya "tek kristal yapı" adı verilmektedir. Tek kristallerde bütün birim hücreler aynı yöne yönelenmektedirler. Fakat çok kontrollü bir ortam gerektiğinden tek kristal büyütme işlemi oldukça zordur. Kristal katıların çoğu, çok sayıda küçük kristal topluluklarından oluşmaktadır. Her bir kristal topluluğuna "tane" adı verilmektedir. Bu malzemelere "çok kristalli malzemeler (Polikristalin)" denilmektedir (Callister ve Rethwish 2015). Şekil 1.5'te tek ve çok kristalli malzemeler, taneler ve tane sınırları gösterilmektedir.

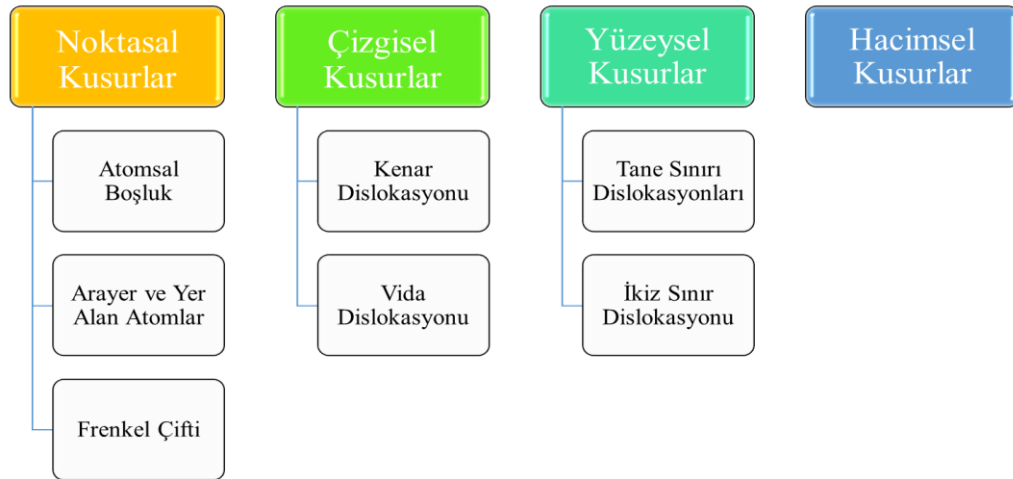


Şekil 1.5. Tek kristal ve çok kristal yapılar

Malzemelerinin kristal yapılarının yanı sıra yüzeylerinde bulunan kusurlar da oldukça önem arz etmektedir. Yüzey kusurları genel olarak malzemelerin sentez aşamasında oluşmaktadırlar. Kusurlar, bazı uygulamalarda avantaj sağlarken, (örneğin, katalitik aktiviteyi ve adsorpsiyon özelliklerini artırırken) malzemelerin mekanik, ısı, elektriksel iletkenlik gibi özellikleri düşürebilmektedirler.

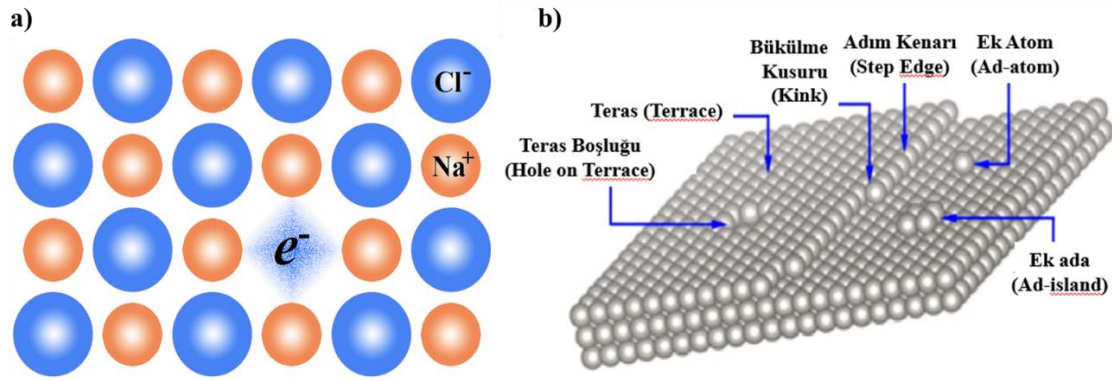
Malzemelerde kusurlar temelde geometrik boyutlarına göre ayrılmaktadır. Şekil 1.6.'da da görüldüğü üzere temelde 3 farklı yapı kusuru bulunmaktadır.

MALZEMELERİN YAPISAL KUSURLARI



Şekil 1.6. Malzemelerin yapısal kusurları

Uzun yıllar boyunca malzeme kusurlarının kullanım açısından dezavantaj oluşturduğu düşünülmekteydi. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle noktasal kusurların uygulamada pek çok avantaj sağlayabileceği keşfedilmiştir. Noktasal kusurlar, atom eksikliği, fazlalığı gibi nedenlerle oluşan kusurlardır. (Bkz. Şekil 1.7.a)



Şekil 1.7. a) Malzemelerde noktasal kusurlar, b) Malzeme yüzeyinde farklı geometrilerdeki noktasal kusurlar (Dastidar vd. 2018)

Şekil 1.8.a'da Cl⁻ iyonunun yokluğu negatif (-) yük afinitesi olan pozitif yüklü bir kusurdur. Na⁺ iyonunun yokluğu ise pozitif (+) yük afinitesi olan negatif yüklü bir kusur olarak tanımlanabilir. Kusurların yükleri komşu atomların yük dengesizliğinden kaynaklanmaktadır ve kimyasal açıdan büyük önem taşımaktadır.

Noktasal kusurlar yüzeyde farklı geometrilerde oluşmaktadır. Şekil 1.7.b'de de gösterildiği gibi, kenar, teras, teras boşluğu, ek atom, ek ada v.b. pek çok farklı geometride noktasal kusur bulunmaktadır. Malzeme yapısındaki bu kusurlar malzemeye farklı özellikler kazandırmakta ve bu özellikler sayesinde farklı uygulama alanlarında kullanılabilmektedirler.

Literatürde kanser tedavisi, atık su arıtma, fotokataliz, elektro kataliz, sensör, enerji depolama, hava temizliği gibi uygulamalarda yüzeydeki çeşitli noktasal kusurların yer aldığı bildirilmiştir (Dastidar vd. 2018).

Yüzey kusurlarının uygulamada rahatlıkla kullanılabilmesi, bu kusurların tespit edilebilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Yüzey kusurlarının karakterizasyonu Raman Spektroskopisi, Fotoluminesans Spektroskopisi gibi metotlarla tespit edilebilmektedir. Bunun yanı sıra kuantum mekaniği kullanılarak geliştirilen Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemiyle de teorik olarak belirlenebilmektedirler.

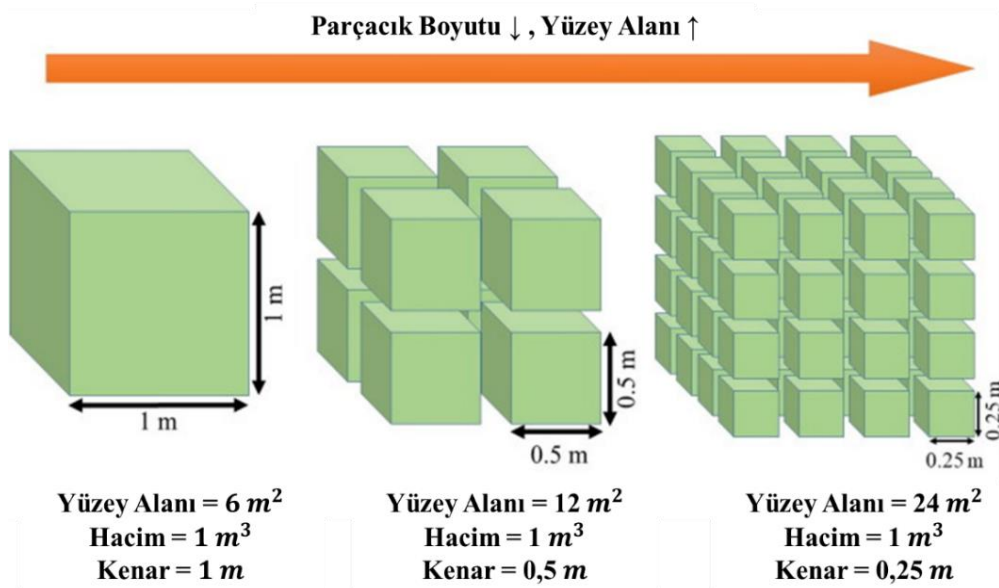
1.4. Nanoteknoloji, Nano Yapılar ve Önemi

Nanoteknoloji kavramının ilk olarak Richard Feynman'ın California Teknoloji Enstitüsü'nde Aralık 1959'da yaptığı "There's Plenty of Room at the Bottom" ("Aşağıda Çok Yer Var") başlıklı konuşmasında yer aldığı bilinmektedir. Bu konuşma nanoteknolojinin ortaya çıkmasında bir mihenk taşı olarak görülmektedir. Feynman, konuşmasının ardından 1000 dolar ödül vereceği konular ortaya atar. Bunlardan biri, Britannica Ansiklopedisinin bir toplu iğne başına yazılacak kadar küçültülmesidir. Bunu yapabilmek için yazılar 1/25.000 ölçekte küçültülmeliydi. 1000 dolarlık ödülü 1985 yılında Stanford Üniversitesi doktora öğrencilerinden Tom Newman kazanmıştır. Tom Newman, "İki Şehrin Hikayesi" romanının ilk paragrafını 1/25.000 ölçekte yazmayı başarmıştır. (Feynman 1992)

“Nanoteknoloji” teriminin açıklandığı ilk makale ise Norio Taniguchi tarafından “On the Basic Concept of Nano-Technology” (“Temel Nanoteknoloji Kavramı”) başlıklı makaledir. (Taniguchi 1974)

Nanoteknoloji, boyut olarak “nanometre” düzeylerinde çalışan, uygulanan veya işlenen yeni teknolojilerdir. Kısaca atomik hassaslıkta mühendislik olarak tanımlanabilir. ISO/DTR 12802 ve ISO/DTS 11751 kaynaklı tanımlara göre, “Nanoteknoloji, Nano ölçekte (metrenin milyarda biri) maddenin yeni özellik ve yepyeni niteliklerinin ortaya çıkmasıyla oluşan bilimsel sonuçların kontrolü ve mühendisliğidir. Nanomalzeme, büyüklüğü yaklaşık 1 nm ila 100 nm arasında olan maddedir. Nanoyapı, 1D, 2D veya 3D boyutlarının nano ölçekte olması olarak tanımlanmaktadır. Nanoparçacık ise, 3 boyutta da nano ölçekte olan malzemelerdir.”

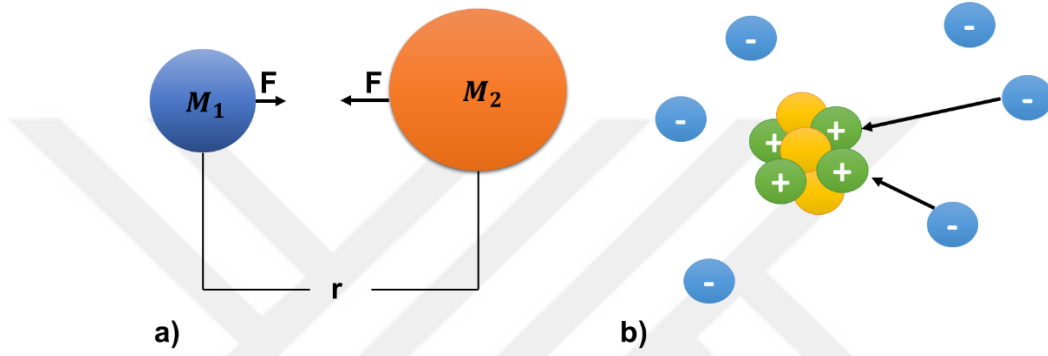
Nano ölçekte malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Kuantum kuramına göre madde, nano ölçekte “parçacık gibi (particle-like)” davranımından “dalga gibi (wave-like)” davranımına geçmektedir. Böylelikle kimyasal yapı değişmeden, temel madde sabitlerinde (Ergime sıcaklığı, elektriksel iletkenlik, manyetik özellikler, termal iletkenlik, yüzey gerilimleri, vb.) değişimler gözlenebilmektedir. Buna ek olarak maddenin boyutları küçüldükçe yüzey alanı/hacim oranı artmaktadır. Nano ölçekte ise bu artış oldukça yüksek mertebelere varabilmektedir. Tüm bu değişimler kontrol edilebilir olduğunda malzemenin kimyasal yapısı değiştirilmeden farklı özellikler kazandırılabilir. Örneğin; elektriksel iletkenliği yüksek olan malzemelerin iletkenlik özelliği malzemenin yüzeyinde veya yüzeye yakın bölgelerinde daha belirgindir. Malzemenin boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmakta, buna bağlı olarak birçok fiziksel olay ve özellik malzemelerin yüzeyinde veya yüzeye yakın bölgelerinde gözlenmektedir. (Bkz. Şekil 1.8.) Nanoparçacıklarda bu fenomenin temel nedeni malzeme yüzeyindeki kusurlu yapılarıdır. Bu yapılar bazen eksik atom/iyon bazense atom/iyon fazlalığı gibi nedenlerden olabileceği gibi atomların koordinasyon sayısından kaynaklanabilmektedir.



Şekil 1.8. Nano ölçekte malzemelerin yüzey alanı/hacim oranı (Kumar vd. 2022)

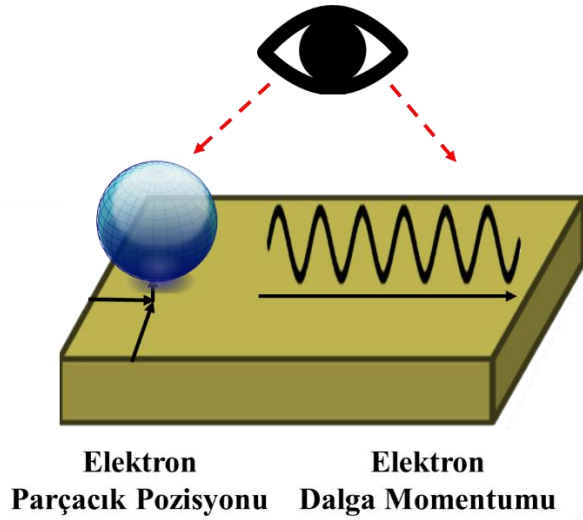
Nano ölçekteki malzemeler, makro ölçekteki malzemelere göre üç alanda farklılık göstermektedirler,

1. Nano ölçekte yerçekimsel kuvvetler ihmal edilebilir düzeyde düşüktür. Nano ölçekteki malzemelerde etkili olan kuvvet elektromanyetik kuvvetlerdir. (Bkz. Şekil 1.9.); (Fang vd. 2015) Elektromanyetik kuvvetler makro boyuttaki kütle çekiminin yanı sıra cisimlerin pozitif veya negatif yüklü olmasından kaynaklanan kuvvetlerdir. Pozitif yükler negatif yüklere çekim kuvveti, kendisi gibi olan pozitif yüklere ise itme kuvveti uygulamaktadırlar. Nano ölçekte malzemeler bu itme ve çekme kuvvetlerinden doğrudan etkilenmektedir.



Şekil 1.9. a) Makro-ölçekte kütle ve mesafeye bağlı yerçekimsel kuvvetler; **b)** nano ölçekte elektriksel yüke bağlı elektromanyetik kuvvetler

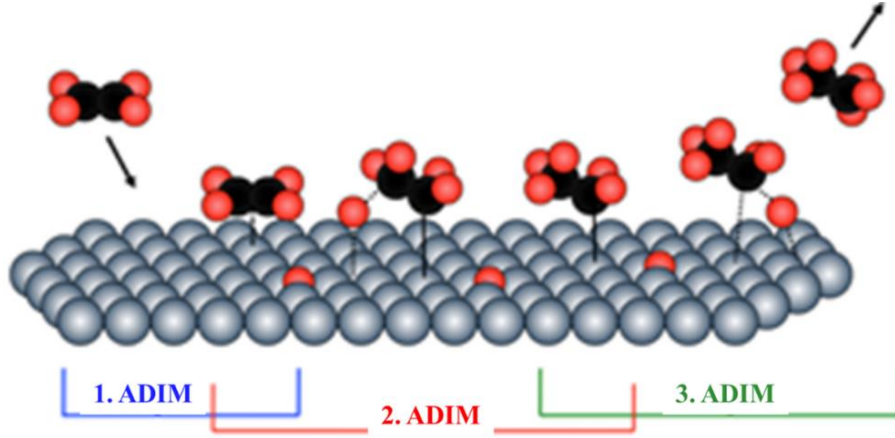
2. Nano ölçekte, maddenin hareket ve enerjisi klasik fizik ile değil kuantum mekaniği ile tanımlanır. (Bkz. Şekil 1.10) Dalga-parçacık ikilemi, tüm maddeler yalnızca fiziksel bir şekli ve kütlesi olan parçacıklar değil aynı zamanda enerji aktarımı yapan birer dalga olduğunu ifade etmektedir. Kuantum mekaniğinin bu fenomeni özellikle elektron ve proton gibi parçacıklarda geçerliliğini gösterse de nano ölçekte etkin bir özelliktir.



Şekil 1.10. Kuantum mekaniği dalga-parçacık ikilemi (dualite)

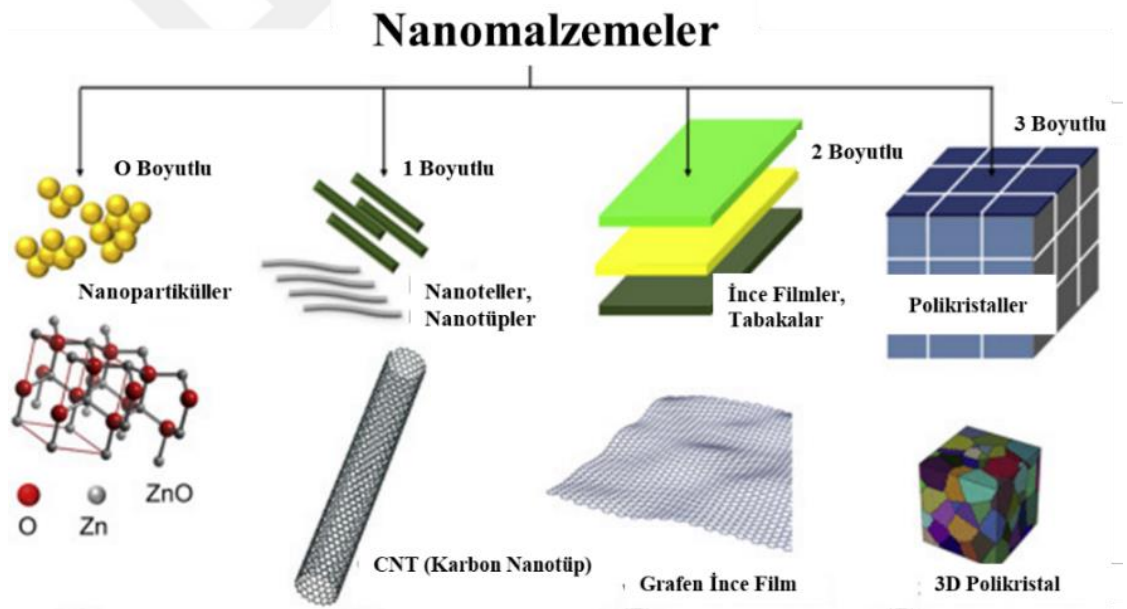
3. Nanoölçekte, yukarıda da belirtildiği gibi yüzey alanının hacme oranı büyük bir artış gösterir. Buna “Yüzey Alanı Etkisi” denir (Belenguer vd. 2016).

Nano ölçekteki malzemelerin üstünlükleri en iyi katalizör uygulamasında gözlemlenebilmektedir. Bir reaksiyonu hızlandırmak için kullanılan ve reaksiyon sonunda değişmeden çıkan malzemelere “katalizör” adı verilmektedir. Katalizör nanoölçekte, yukarıda da belirtildiği gibi yüzey alanının hacme oranı büyük bir artış göstermektedir. Buna “Yüzey Alanı Etkisi” denir. Malzemeler genellikle reaksiyonda giren maddelerin bir veya birden fazlasının konumunu sabitleyerek (adsorbe ederek) reaksiyonun çarpışma kuramını kullanarak daha hızlı veya daha düşük aktivasyon enerjisiyle gerçekleşmesini sağlamaktadır. Şekil 1.11’de katalizör işlevinin nasıl gerçekleştirildiği gösterilmiştir. Katalizör matris malzeme, reaksiyona girecek olan molekülleri adsorbe ederek konumlarını sabitlemekte, böylelikle reaksiyonda çarpışma olasılığını artırarak reaksiyon hızını artırmaktadır. Malzemenin toplam hacmi değişmemesine rağmen küçük parçalara ayrıldığında yüzey alanı artmaktadır. Böylece katalizör gibi malzemelerde katalizör işlevini yapan özellik nano ölçekteki yüzey kısımlarındaki atomlarda yoğunluk göstermektedir. Malzemenin katalizör işlevini yerine getiren yüzeydeki atomlardır. Bu nedenle yüzeydeki atom sayısı ne kadar fazla olursa kataliz işlevi de o derece verimli gerçekleşmektedir (Kim vd. 2011).



Şekil 1.11. Katalizör malzemelerin çalışma prensibi

Nanomalzemeler, Şekil 1.12’de belirtildiği gibi boyutlarına göre tanımlanabilir ve sınıflandırılabilir.



Şekil 1.12. Nanomalzemelerin boyutlarına göre sınıflandırılması (Malhotra vd. 2018)

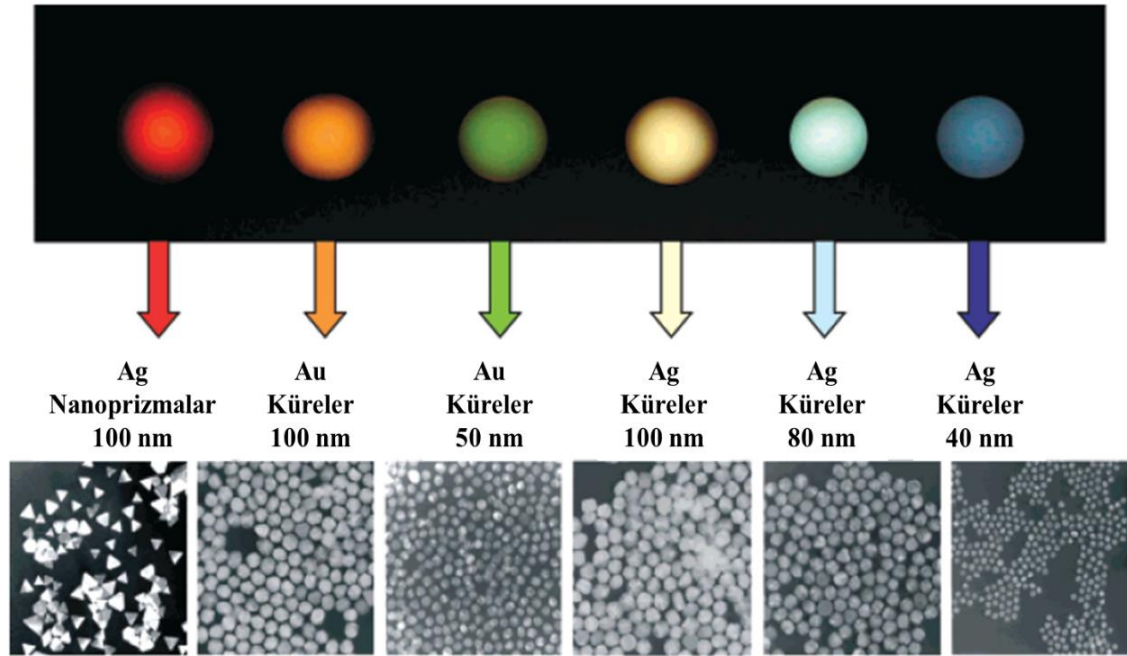
Ayrıca malzemelerin boyutları bulundurdıkları serbest elektronların hareket serbestlikleri ile de ilgilidir. Serbest elektronlar üç eksen de (x, y, z) hareket edebiliyorlarsa malzeme “üç boyutlu (3D) yapı” olarak adlandırılmaktadır.

Nano ölçekli malzemelerin üretim yöntemi ve kristallenme davranışlarına göre özellikleri tamamen değişmektedir. Aynı kimyasal yapıda fakat farklı sentez yöntemleri kullanılarak üretilen nanoparçacıkların özellikleri birbirlerinden oldukça farklı olmaktadır.

Nanoparçacıklar sağlıktan biyoteknolojiye, giyimden enerji teknolojilerine, çevreden havacılık ve uzay teknolojilerine, otomotivden robotiğe, tarımdan gıda teknolojilerine kadar pek çok alanda kendine yer edinmişlerdir. Yaygın kullanım alanlarından biri de floresans renk verebilmeleri özellikleri nedeniyle sensör sistemleridir. Örneğin altın (Au) ve gümüş (Ag) nanoparçacıkları farklı boyut ve morfolojilerde farklı renkler yaymaktadırlar. Bu durum Şekil 1.13.'te gösterilmiştir. Bu durumun temel nedeni nano ölçekte yüzey alanı etkisinin varlığıdır. Aynı malzemeden yapılmış farklı boyuttaki nanoparçacıklar, plazmon rezonansı olarak bilinen bir olgu nedeniyle farklı renklere sahip olabilmektedirler. Plazmon rezonansı, ışığın elektromanyetik alanına yanıt olarak metal nanoparçacıktaki serbest elektronların ortaklaşa (kolektif) salınımıdır.

Bir ışık demeti bir metal nanoparçacıkla etkileşime girdiğinde, nanoparçacıktaki elektronların salınımı uyarılabilmektedir. Bu uyarılma, ışığın belirli dalga boylarında absorbe edilmesine ve saçılmasına neden olabilmektedir. Emilen veya saçılan ışığın dalga boyu, nanoparçacığın boyutuna, şekline ve ortamın kırılma indeksine bağlıdır.

Örneğin, bir metal nanoparçacığın boyutu azaldıkça, plazmon rezonans zirvesi daha kısa dalga boylarına (yani daha yüksek enerjiye) kaydığından nanoparçacığın rengi mavi renge yaklaşmaktadır. Bu durumun nedeni, daha küçük nanoparçacıkların daha yüksek serbest elektron yoğunluğuna ve daha yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmasıdır. Küçük nanoparçacıklar daha güçlü plazmon rezonansına sahiptirler ve böylelikle de daha kısa dalga boylarında artan absorpsiyona yol açabilmektedirler. Bu özellikleriyle sağlık ve biyoteknoloji alanlarında çoğunlukla kullanılmaktadırlar.



Şekil 1.13. Altın (Au) ve gümüş (Ag) nanoparçacıklarının farklı formları (Chan 2006)

Çizelge 1.2.'de farklı nanomalzemelerin kullanım alanları ve literatürdeki örnekleri özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Nanomalzemeler ve bazı kullanım alanları

Nanomalzeme Türü	Uygulamalar	Referanslar
Sıvı Metaller (EGaIn, Galinstan, diğer Ga bazlı alaşımlar)	Yumuşak/esnek/giyilebilir elektronikler Biyomedikal uygulamalar	(Song vd. 2020; Yan vd. 2018; Lin vd. 2020)
Soy Metaller (Au, Ag, platin grubu metaller)	Antimikrobiyal faaliyetler Optoelektronik Kataliz Biyomedikal uygulamalar	(Lee ve Jun 2019; Darabdhara vd. 2019; Jeyaraj vd. 2019; Azharuddin vd. 2019)
Geçiş Metalleri (Cu, Ni, vb.)	Atık su arıtma Antimikrobiyal ve antikanser aktiviteler Kataliz Biyomedikal Enerji depolama	(Rafique vd. 2017; Al- Hakkani vd. 2020; Din ve Rehan 2017; Cid ve Simal 2020)
Metal Oksitler (Fe ₂ O ₃ , SnO ₂ , Al ₂ O ₃ , vb.)	Elektrokimyasal algılama ve biyoalgılama Kataliz Optoelektronik Tıbbi görüntüleme	(Abo-Zeid ve Williams 2020; George vd. 2018; Raghunath ve Perumal 2017)
Yarı iletken Kuantum Noktaları (CdSe, CdTe, CdSeTe, vb.)	Kataliz Güneş yoğunlaştırıcıları Tıbbi görüntüleme Hücrel görüntüleme	(Wagner vd. 2019; Wu vd. 2019; McHugh vd. 2018; Owen ve Brus 2017)
Karbon Bazlı Malzemeler (CNT'ler, grafen, vb.)	Elektrokimyasal algılama Enerji depolama Kataliz Hücrel görüntüleme Biyomedikal uygulamalar	(Boakye vd. 2019; Alim vd. 2018; Mazrad vd. 2018; Muhlet vd. 2018)
Organik Polimerler (PLGA, PEG, vb.)	Çoğunlukla biyomedikal uygulamalar	(Martins vd. 2018; Li vd. 2018; Calzoni vd. 2019)

1.5. Amaç ve Kapsam

Magnezyum Oksit (MgO) biyolojik, optoelektronik, katalitik ve mekanik özellikleri bakımından ileri teknolojik malzemelerin hazırlanmasında aranan bir bileşiktir. Son yıllarda özellikle nanometrik MgO katkı değeri yüksek fonksiyonel malzemelerin üretilmesinde önemli bir yer almaya başlamıştır. Ancak MgO'nun bu niteliklerinden azami bir boyutta faydalanabilmek için çok saf olması, yüzey özellikleri, parçacık büyüklüğü ve morfolojisinin çok iyi ayarlanmış olması gerekmektedir.

Geleneksel yöntemlerle sentezlenen MgO, kullanılan kaynakların genellikle tuzlardan oluşması nedeniyle çok yüksek sıcaklık ve basınç şartları gerektirmektedirler. Bu ağır üretim şartları MgO'nun nihai parçacık özelliklerinin arzu edildiği gibi ayarlanmasını kısıtlamaktadır.

Kimyasal hazırlama yöntemleri arasında, tek kaynaklı öncü bileşik (Single Source Precursor, SSP) yaklaşımı, çok bileşenli sistemlere göre birçok avantaj sunan, nanometrik boyutlarındaki metal oksitlerin hazırlanması alanında benzersiz ve değerli bir aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) sentez metodunu temsil etmektedir. Metal-organik SSP'ler, gerekli tüm elementleri bünyesinde doğru oranda içeren küçük moleküler yapı bloklarından oluşmaktadırlar.

Çoğunlukla polar kovalent bağlarla kenetlenmiş metal-ametal gruplarından meydana gelmişlerdir. Bu metal-organik gruplar arasındaki bağlar çok kararlı olmadıkları için özellikle sert birer Lewis bazı olan havadaki O_2 veya H_2O molekülleriyle çok istemli bir şekilde reaksiyona girerek metal oksitleri oluşturabilmektedirler. Organometalik SSP'lerin termal bozunmaları nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve böylece tüm elementlerin yüksek atomik dağılımına, yüksek yüzey alanına ve dokusal/periyodik gözenekli bir yapıya sahip metal oksit nanoparçacık ve ince filmleri üretmeyi kolaylaştırmaktadırlar.

ZnO ve MgO nanoparçacık sentezi için homometalik alkil çinko alkoksitler ve alkil magnezyum alkoksitleri kullanan başarılı deneyimlerimiz bizlere fizikokimyasal özellikleri çok başarılı bir şekilde ayarlanabilen fonksiyonel MgO'nun hazırlanması için daha uygun moleküler SSP'ler tasarlama ve sentezleme çalışmaları konusunda tecrübelendirmiştir.

Grubumuz kübik yapıdaki tetramerik magnezyum alkoksitlerin sentezlenmesi ve bunların başarılı bir şekilde MgO nanoparçacıklarının sentezinde kullanan ilk çalışmaları muvaffakiyetle yayınlamıştır. Magnezyum alkoksit temelli bu organometalik SSP'lerden daha kontrollü bir şekilde fonksiyonel MgO hazırlamak için bu bileşiklerin oksidatif atmosfer koşulları altında bozunmalarının, yani termokinetik davranışlarının incelenmesi ve buradan elde edilecek verilerden faydalanarak sistemin bazı fizikokimyasal özelliklerinin tespit edilmesi gerekmektedir. $Me_6Mg_7(\mu_3 - OR)_8$ (R= Et, nPr , nBu ,) yapısındaki magnezyum alkoksitlerin termogravimetrik koşullar altında bozundurulup MgO'ye dönüştürülmeleri ve bu süreçlerin değişik integral ve diferansiyel yöntemlere dayalı termokinetik modellerin kullanılmasıyla başlıca E_a , ΔH , ΔS gibi büyüklüklerinin hesaplanması ve bunlarla çekirdeklenme mekanizması ile parçacık büyüklüğü ve morfolojisi arasındaki ilişkilerinin incelenmesi bu tezin temel amacını oluşturmaktadır.

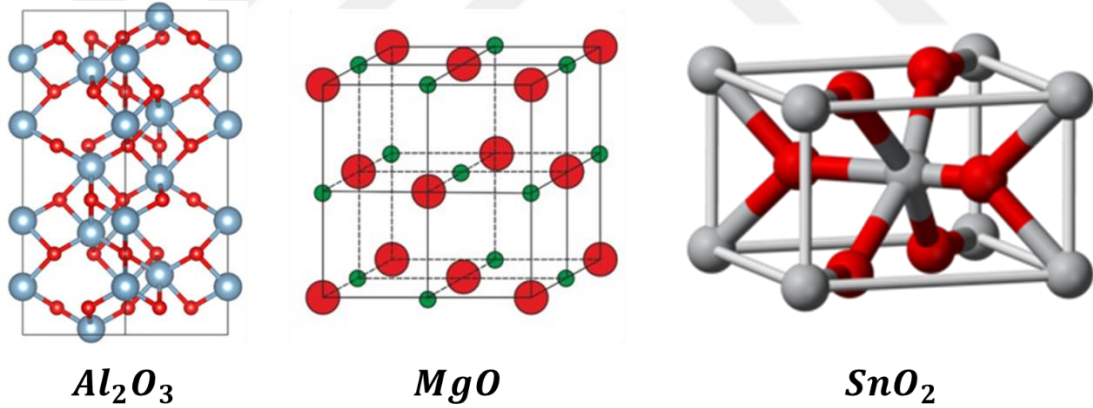
2. LİTERATÜR TARAMA

2.1. Metal Oksit Nanoparçacıklar

Metal nanoparçacıkların yanında metal oksit nanoparçacıklar da gerek yüzey alanı gerek kimyasal aktivite gibi özellikleriyle bilim dünyasında önem kazanmışlardır. Metal oksit nanomalzemeler; heterojen kataliz, manyetizma, termoelektrik, süperiletkenlik, elektronik, optik, alkalın metal iyon piller vb. alanlarda kendine çok sayıda uygulama bulmaktadırlar. (Niederberger ve Pinna 2009) Metal oksit nanoparçacıklar (MONP'ler), kuantum sınırlaması ve yüzey atomlarının reaktif kusur yapıları nedeniyle, muadillerine göre benzersiz fiziksel, kimyasal, optik ve elektronik özellikler sergilemektedirler. MONP'lerin uygulamaları, yüzey alanı, şekil, boyut, kararlılık, kristallik, korozyon önleyicilik, iletkenlik ve fotokatalitik aktivite gibi özelliklerine bağlıdır (Chen ve Selloni 2014; Akın ve Sönmezoğlu 2018).

2.1.1. Metal Oksit Nanoparçacıklarının, Kimyasal Yapıları ve Özellikleri

Metal oksit nanoparçacıklar genellikle MO_x şeklinde gösterilmektedir. Metal iyonunun (M^+), oksijen ile oluşturduğu iyonik bileşiklerdir. İyonik bağ, kimyasal olarak en kararlı bağ olduğundan kararlıdır. Bunun yanı sıra gözenekli malzemelerdir, yüzey kusurları oldukça aktiftir. Bu da çok farklı uygulama alanlarında kullanım imkânı sağlamaktadır. Genellikle kübik örgü sistemine göre bir araya gelmektedirler (bkz Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Bazı metal oksit nanoparçacıklarının kristal yapıları (Austin vd. 2008)

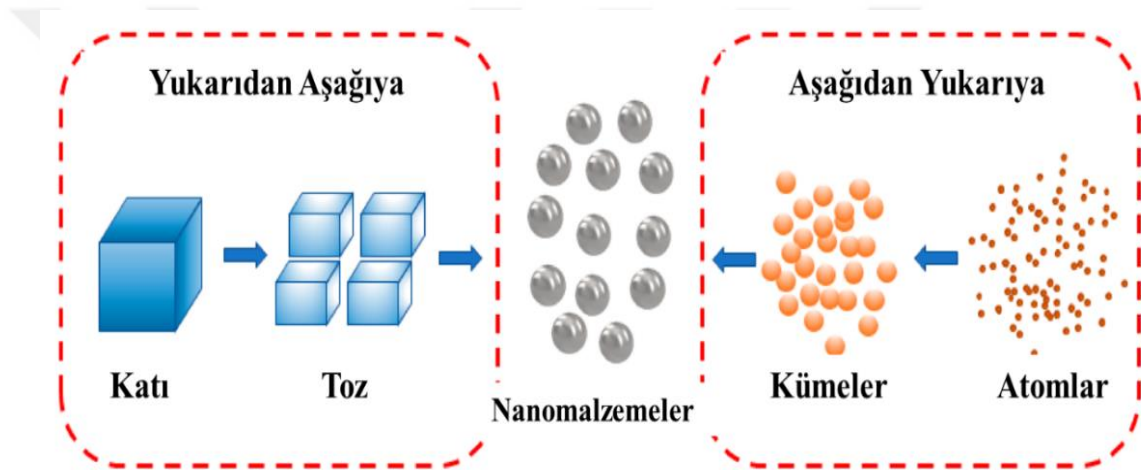
Metal oksit nanoparçacıklarının tıpkı diğer seramik malzemeler gibi ısı yalıtım özelliği bulunmaktadır. Kimyasal yapıları incelendiğinde bu durumun, atomlar arasında serbest elektron bulunmadığından enerji iletiminin ve iletim hızının düşük olmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

Metal oksit nanoparçacıklarının birçoğu elektriksel olarak da yalıtkan özellik sergilemektedir. Bazı metal oksitler yarıiletken özelliktedir. Hu ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları çalışmada yüzeyi modifiye edilmiş farklı MgO nanoparçacıklarına

sahip Polipropilen (PP)/MgO nanokompozitleri hazırlanmış ve hepsi saf PP'ye kıyasla daha gelişmiş elektriksel özellik sergilemiştir (Hu vd. 2020).

2.1.2. Metal Oksit Nanoparçacıklarının Sentezlenme Metotları

Nano ölçekli malzeme tasarımı 2 farklı yaklaşıma dayanmaktadır; Yukarıdan aşağıya yaklaşımı (top-down) ve aşağıdan yukarıya yaklaşımı (bottom-up). Şekil 2.2'de de gösterildiği gibi bu yaklaşımlar ya malzemenin makro düzeyden nanometrik düzeye küçültülmesiyle ya da moleküler düzeydeki parçacıkların bir araya getirilerek nanometrik düzeye büyütülmesiyle oluşturulmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı, yapılabirlik ve maliyet açısından avantaj sağlasa da nanomalzemede çeşitli safsızlıkların (empüritelerin) oluşumuna neden olabilmektedir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımda ise yüksek saflıkta nanomalzemeler üretilebilmekte fakat uzun reaksiyon süreleri, enerji kullanımı gibi nedenlerden dolayı maliyet ve yapılabirlik açısından dezavantajlı bir durum söz konusu olmaktadır.

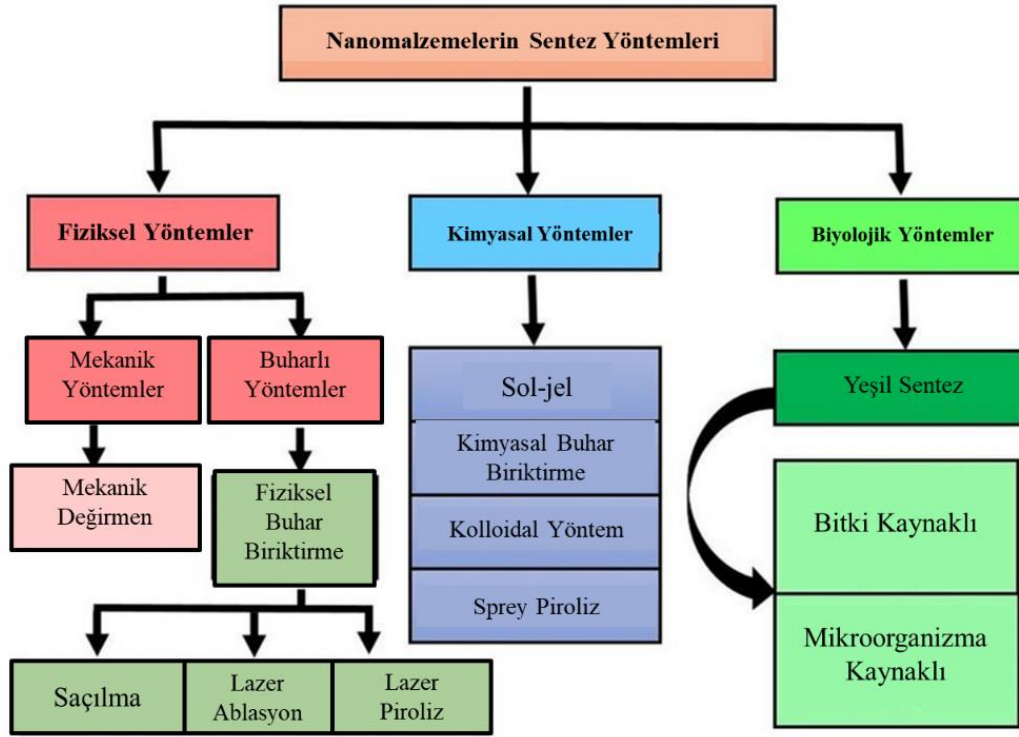


Şekil 2.2. Nano ölçekli malzeme tasarımında yaklaşımlar (Lu vd. 2020)

Metal oksit nanoparçacıklarının sentezlenmesi temelde ikiye ayrılmaktadır;

1. Fiziksel metotlar
2. Kimyasal metotlar
3. Biyolojik metotlar.

Şekil 2.3.'te bu metotların detayları gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Nanomalzemelerin sentezlenme yöntemleri (Goutam vd. 2020)

Fiziksel yöntemler yukarıdan aşağıya stratejisine dayanmaktadır. Bu bağlamda sentez, ince nanoparçacıkların üretimi için sistematik olarak tüketilen herhangi bir malzemenin makro boyuttaki yapısından başlatılmaktadır. Kimyasal yöntemler temel olarak aşağıdan yukarıya yaklaşımına dayanmaktadır. Bu bağlamda, farklı boyutlarda nanoparçacıkların dağılımını oluşturmak için atomların veya moleküllerin birleşimi yaklaşımına dayanmaktadır. Kimyasal yöntemlerin temel avantajı, kataliz, algılama ve elektronik cihazlar gibi çeşitli uygulamalar için yararlı olabilecek, belirli bir boyut, bileşim ve yapıya sahip parçacıkların üretilmesine imkân sağlamasıdır. Ayrıca bazı kimyasal yöntemlerle sentez, özellikle sol-jel yöntemi, düşük işlem sıcaklığı ve sentezi gerçekleştirmek için daha az enerji gerektirmektedir, bu da ilgili yöntemi fiziksel yöntemlere kıyasla daha ekonomik kılmaktadır (Rao vd. 2017). Nanoparçacıkların şekilleri ve boyutları, özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Cuenya vd. 2010).

Örneğin, Haruta ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, altın (Au) nanoparçacıkların katalitik aktivitesinin araştırılmasında, yarım küre şeklindeki nanoparçacıkların küresel nanoparçacıklardan daha iyi performans gösterdiğini tespit etmişlerdir (Haruta 2004).

Benzer bir çalışmada Tian ve arkadaşları, Pt nanoparçacıkların gelişmiş katalitik aktivitesini bildirmiştir. (Tian vd. 2007) Xu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kübik, üçgen nanoplaka ve küresele yakın gümüş (Ag) nanoparçacıklar üzerindeki stirenin oksidasyonunu araştırmışlardır ve nanoküp parçacıkları üzerindeki reaksiyon hızının, nanoplakalara göre 14 kat ve küresele yakın parçacıklara göre dört kat daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir (Xu vd. 2006).

Yapılan bu çalışmalar, sentezlenen nanoyapıların şeklinin önemini ve sentez sırasında nanoyapıların şeklinin neden kontrol edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu nedenle, nanoparçacıkların şekli ve boyutu üzerinde daha iyi kontrol sağlayabilen yöntemler, geniş uygulama yelpazesi için en uygun yöntem olarak ifade edilebilirler. Literatürde sol-jel yönteminin, nanoparçacıkların şeklini ve boyutunu kontrol edebilmek amacıyla kullanıldığı örnek çalışmalar mevcuttur (Rahman vd. 2012; Adam vd. 2011; Catauro vd. 2018).

Bir mekanokimya yöntemi olan yüksek enerjili bilyeli öğütme yöntemi, son zamanlarda çözücü içermeyen koşullar altında nanokompozitler dahil olmak üzere yeni tasarlanmış nanomalzemelerin üretiminde büyük ilgi görmektedir. (Lyu vd. 2018) Bilyeli öğütme, parçacık boyutunu azaltabilmekte ve spesifik yüzey alanını (Specific Surface Area, SSA) artırabilmektedir. Böylelikle adsorpsiyon kapasitesini iyileştirmek için yeni aktif kenar bölgeleri ortaya çıkarabilmektedirler (Meng vc. 2019; Petrovic vd. 2019). Shan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bilyeli öğütme yöntemiyle BC/Fe_3O_4 ve aktif karbon/ Fe_3O_4 olmak üzere iki manyetik nanokompoziti başarıyla sentezlediğini rapor etmişlerdir (Shan v. 2016). Gu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bilyeli öğütme yöntemiyle bir $ZnO@kükürt$ /karbon nanotüp nanokompozit hazırladıklarını ve bu nanokompozitin, yüksek performanslı Li-S pilleri için katot malzemesi olarak uyguladıklarını rapor etmişlerdir (Gu vd. 2016).

Kimyasal sentez yöntemlerinden birlikte çökeltme yöntemi, adından da anlaşılacağı üzere, metal öncüsü sulu çözeltide çökeltici bir reaktif (sodyum hidroksit, amonyum hidroksit veya üre gibi) kullanımına dayanmaktadır ve elde edilen çökelti yüksek sıcaklıklarda tavlana, ardından karşılık gelen metal oksit nanoparçacıklara dönüştürülmektedir. Böyle bu sentez yöntemiyle, küçük parçacık boyutlu, dar dağılımlı ve yüksek saflıkta nanoparçacıklar sentezlenebilmektedir. Fakat aynı zamanda düşük kristaliniteye sahip nanoparçacıklara da yol açabilmekte ve ara oluşumlardan kaynaklı kirlenme riski oluşabilmektedir. Kendiliğinden çökeltme durumunda, işlem çökeltici bir reaktif eklenmeden gerçekleşmektedir (Negrescu vd. 2022).

Yaş kimyasal sentez yöntemi, oluşan nanoparçacıkları stabilize etmek için bir katkı maddesinin eklenmesiyle kimyasal çökeltme yöntemine dayanır; örneğin, böyle bir sentez yönteminde, stabilize edici madde olarak nişasta kullanılmıştır (Sharma vd. 2016).

Metal oksit nanoparçacıklarının hidrotermal sentezi, büyük ölçekli üretim ve yüksek saflık için uygunluk ile birlikte morfoloji/parçacık boyutu üzerinde uygulanan kapsamlı kontrol ve parçacık agregasyonunun düşürülmesi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, uzun reaksiyon süreleri söz konusudur. Sentez tipik olarak, istenen pH'ı elde etmek için önceden damla damla eklenmiş bir çökeltici madde (NaOH) ile birlikte bir metal öncül sulu çözeltinin bir teflon paslanmaz çelik otoklava kapatılmasını içermektedir. Otoklav daha sonra belirli bir süre (1–20 saat) boyunca sabit bir sıcaklıkta (80–200 °C) tutulmaktadır, ardından otoklavdan çıkarılan karışım santrifüjlenmekte ve birkaç yıkama işleminden sonra tavlama yapılmaktadır. (Tang vd. 2014) Hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak oluşturulan metal oksit nanoparçacıkları örnekleri arasında, ZnO (Ramimoghadam vd. 2013), CeO_2 (Magdalane vd. 2021), Fe_2O_3 (Wang vd. 2013), TiO_2 (Keerthana vd. 2018), MgO (Huang vd. 2005; Alfaro vd. 2019) NiO (Cao vd. 2020) ve CdO (Somasundaram vd. 2019) yer almaktadır.

Sol-jel yöntemi, çeşitli nanoparçacıkların sentezi için yaygın olarak kullanılan geleneksel ve endüstriyel bir yöntemdir. (Bokov vd. 2021) Özellikle parçacık boyutları üzerinde yüksek kontrol, yüksek saflık, homojenite ve düşük sıcaklıkta sentez imkânı sunmaktadır. Dezavantajları ise organik çözücülerin kullanımı ve uzun reaksiyon süreleri olarak belirtilmektedir. Sol-jel süreci, öncülerden homojen bir “sol” ün (homojen çözelti) üretilmesiyle ve bunun bir “jel” e dönüştürülmesinin ardından çözücünün jelden uzaklaştırılması ve kurutma aşamalarını içermektedir. Moleküler öncü genellikle, su veya alkol içinde çözünen ve ısıtılarak hidroliz/alkoliz yoluyla jele dönüştürülen bir metal alkoksittir. Elde edilen nanoparçacıkların istenen özelliklerine ve uygulama alanına bağlı olarak uygun kurutma yöntemleri seçilebilmektedir. Fakat sol-jel işlemleriyle elde edilen nanoparçacıklar genellikle geniş boyut dağılımına sahiptir.

Termal ayrışma yoluyla elde edilen metal oksit nanoparçacıklar, metal öncüsünün yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde bozunma sıcaklığının üzerinde ısıtılmasına dayanmaktadır. Bu tür nanoparçacıklar, oldukça monokristal olma avantajına sahiptirler ve sentez sonrası tavlama gerekli değildir. Ancak nanoparçacıkların verimi oldukça düşüktür. Tipik olarak çıkış bileşikler (öncüler), aynı zamanda yüzey stabilize edici maddeler içeren organik çözücüler içinde çözünmüş organometalik bileşiklerdir ve sentez, inert bir atmosferde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Genel olarak, optimum bir öncünün, yüksek yüzey alanı ve düşük kristal boyutuyla sonuçlanabilmesi için düşük bozunma sıcaklığına sahip olması gerekmektedir. Ayrıca, parçacıkların sinterlenmesine yol açabilecekleri ve dolayısıyla nanoparçacıkların oluşumunu engelleyebilecekleri için yüksek sıcaklıklardan kaçınılmaktadır. Nanoparçacıkların boyutu, öncü maddenin kimyasal yapısı, sıcaklık, reaksiyon süresi vb. gibi reaksiyon parametreleri aracılığıyla ayarlanabilmektedir. Bu yöntem başlıca; ZnO (Mehra vd. 2016), Fe_2O_3 (Park vd. 2004), MgO (Mohandes vd. 2010), TiO_2 (Dechmukh vd. 2021) nanoparçacıklarının sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Nanomalzemelerin mikrodalga destekli sentezi, aktivasyon enerjisi düşürülerek reaksiyon sisteminin hızlı ısınması mikrodalga radyasyonu ile elde edilebildiğinden ve reaksiyon hızında bir artışla sonuçlandığından son yıllarda sıklıkla kullanılmaya başlanan yöntemlerdendir. Böyle bir sentez yöntemi ölçeklenemese de (işlemin sıcaklığı ve basıncı üzerinde kontrol yoktur), yüksek nanoparçacık oluşum verimi, azaltılmış aglomerasyon ve hızlı reaksiyon hızları nedeniyle kullanılmaktadır. Mikrodalga destekli teknikler kullanılarak çeşitli Metal oksit nanoparçacıklar sentezlenmiştir. Örneğin, mikrodalga poliol sentezi (ZnO (Hu vd. 2008)), mikrodalga ısıtma yöntemi ($\alpha - Fe_2O_3$, $\beta - Fe_2O_3$, Fe_3O_4 (Wang vd. 2007)) katı hal mikrodalga ısıması (NiO nanoparçacıkları (Tohidiyan vd. 2019)).

Metal oksit nanoparçacıklarının yeşil sentezi zararlı/toksik kimyasallar kullanan diğer ıslak kimyasal sentez yöntemlerinin aksine, çevre dostu ve toksik olmayan reaktiflerin kullanılması nedeniyle literatürde ilgi görmektedir. Özellikle Avrupa Mutabakatı kapsamında sürdürülebilir üretim ve tüketimin öneminin arttığı bugünlerde yeşil kimya yöntemleri büyük önem arz etmektedirler. Yeşil sentezin avantajları, elde edilen nanoparçacıkların artan biyoyumluluğunun yanı sıra, nanoparçacık morfolojisinin kontrolüne, daha düşük maliyetlere ve kaynak malzemelerde bulunan enzim ve proteinlerin iyi indirgeyici ajanlar olmasına dayanmaktadır. Bu bakımdan mikropolar (mantarlar, algler, bakteriler), yaprak, kök, meyve veya çiçeklerin bitki özleri

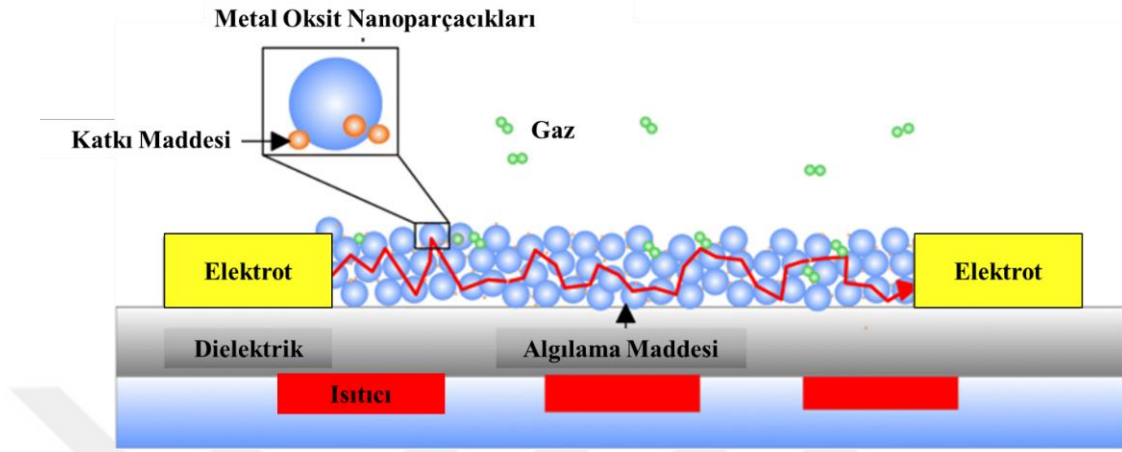
(terpenoid, alkaloid, tanenler, fenol, polifenol vb.) veya çeşitli biyolojik ürünler (nişasta, yumurta proteini, bal, agaroz, pektin vb.) kullanılmaktadır (Pansambal vd. 2021; Cuong vd. 2022). Yapılan bazı çalışmalarda metal oksit nanoparçacıklarının mikrobiyal sentezinin, tipik yüksek basınçlı ve kimyasal işlemlere (Gade vd. 2008) kıyasla azaltılmış toksisitesi ve aynı zamanda mikropların sentez koşullarından zararlı bir şekilde etkilenmemesi (Duran vd. 2005) nedeniyle avantajlı bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Bitki özleri kullanılarak metal oksit nanoparçacıkların yeşil sentezi, bitki özlerinin metal iyonlarının biyo indirgenmesinde ve nanoparçacıkları sentezlemek ve stabilize etmek için kullanıldığı gerçeğine dayanır; süreç basit, hızlı ve çevre dostudur. Genel olarak, yeşil sentezde, reaksiyon hızları daha yavaştır ve yalnızca sınırlı bir çeşitlilikte nanoparçacık şekli ve boyutu elde edilebilmektedir. Tüm bu avantajları nedeniyle, bu sentez yöntemi, son çalışmalarda veya incelemelerde (ZnO (Jadoun vd. 2021), Fe_2O_3 (Lakshminarayanan vd. 2021), TiO_2 (Yun vd. 2019), MgO (Abinaya vd. 2021), NiO (Prashant vd. 2022) yoğunlukta kullanılmaktadır.

2.1.3. Metal Oksit Nanoparçacıkların Kullanım Alanları ve Yapı-Özellik Fonksiyon İlişkisi

Metal oksit nanoparçacıkları son yıllarda çeşitli potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun ilgi görmektedirler. Metal oksit nanoparçacıkların benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri, yüzeylerindeki yüksek yoğunluklu ve sınırlı boyuttaki köşe ve kenar kusurlarına bağlanmaktadır. (Chavali ve Nikolova 2019) Metal oksit nanoparçacıkların başlıca uygulamaları, malzeme kimyası, tıp, tarım, bilgi teknolojisi, biyomedikal, optik, elektronik, kataliz, çevre ve enerji teknolojileridir. Nanoparçacıklarda boyut küçüldükçe yapısal değişikliklerin meydana gelmesi nedeniyle hücre parametrelerinde değişiklikler gözlemlenmiştir. Örneğin; CuO , ZnO , SnO_2 , Al_2O_3 , MgO , CeO_2 nanoparçacıklarında boyut küçüldükçe, artan sayıda yüzey ve arayüz atomları gerinim (stres) ve bitişik yapısal bozulmalar üretmektedir. Nanoparçacıkların boyutu manyetik, elektriksel iletkenlik, kimyasal ve elektronik özellikleri değiştirebilmektedir (Liu vd. 2006).

Elektriksel özellikler (iletkenlik), özellikle gaz algılama uygulamalarında SnO_2 , WO_3 ve In_2O_3 (Franke vd. 2006) gibi oksitler kullanıldığında bu parçacıkların boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Elektriksel/iyonik iletkenlik, sensörler, optoelektronik veya fotovoltaiik alanında TiO_2 nanoparçacıkları yapıları ve bu yapının sağladığı farklı özellikleriyle sıklıkla kullanılmaktadırlar. TiO_2 nanoparçacıkları, yüksek sıcaklıklarda kolayca indirgenebilirler ve bu özellikleriyle, elektriksel iletkenliği çok büyük oranda etkilemektedirler (Sansonov vd. 1982). Hem optoelektronik hem de elektronik uygulamalarda kullanılan tek boyutlu (1-D) ZnO (Yahiro vd. 2006) “wurtzite” tipi yapıya sahip gaz sensörlerinden varistörlere kadar uygulamalarda muazzam bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür. Metal oksit nanoparçacıklar kullanılarak geliştirilen gaz sensörlerinin çalışma prensibi Şekil 2.4.’te şematize edilmiştir. Genellikle metal oksit nanoparçacıkları kullanan bir gaz sensörü, bir ısıtma katmanı veya telinden (optimum çalışma sıcaklığını elde etmek için), iletken elektrotlardan (direnç ölçen) ve algılama filminden oluşmaktadır. Gaz sensörleri, hedef gaza maruz kaldıklarında elektriksel iletkenlikleri değişmektedir. Bu işlev oksidin nano yapısına bağlıyken, gaz adsorpsiyon işlevi ise gaz-katı etkileşimlerine bağlıdır. Gaz algılama mekanizması, reaktif yüzey bölgelerinin sayısı ve bu sayıyı daha da artıran oksijen türlerinin adsorpsiyonu ile tanımlanmaktadır. Metal oksidin yüzey iletkenliği yüzey stokiometrisine bağlıdır çünkü

oksijen boşlukları yüzey iletkenliğini arttırırken adsorpsiyon sonucu emilen moleküller azaltmaktadır. Makro boyuttaki metal oksit yüzeyinin elektronik özelliklerinde bulunan Madelung alanının (bir kristaldeki tek bir iyonun elektrostatik potansiyeli) etkileri, nanoyapılı oksitlerde ya sınırlıdır ya da yoktur (Mejias vd. 1995).

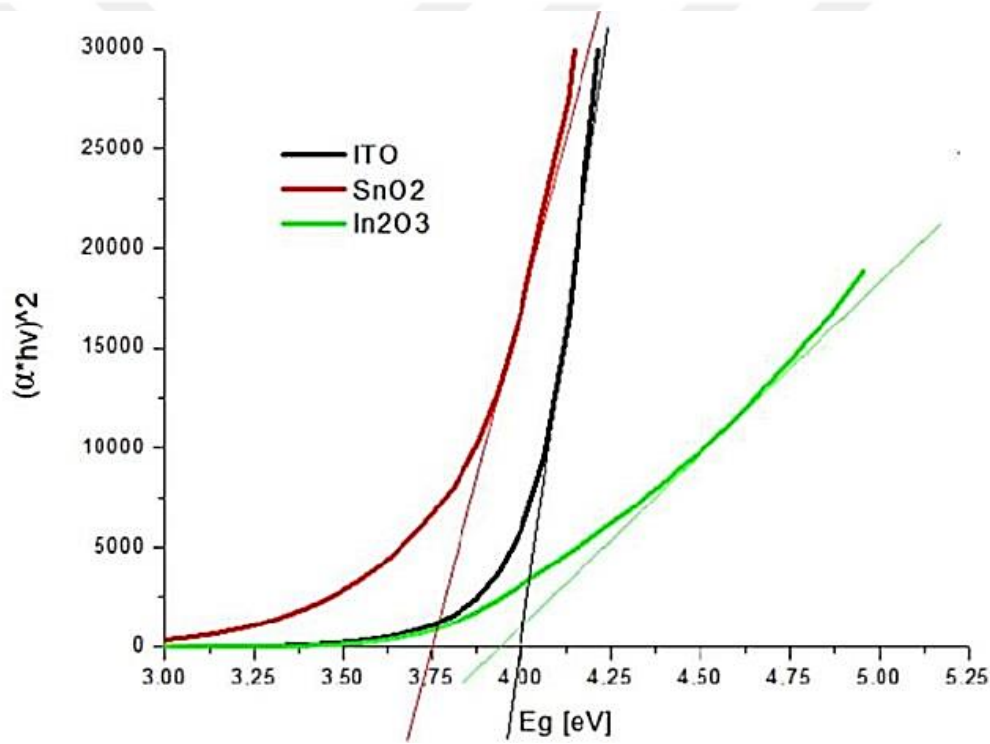


Şekil 2.4. Metal oksit nanoparçacıklarından oluşturulan gaz sensörlerinin çalışma prensibi (Chavali vd. 2019)

Bir diğer kullanım alanı ise pil teknolojileridir. Şarj edilebilir piller, Avrupa Yeşil Mutabakatı ile gelen ciddi çevresel kaygılar nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedirler (Fetting 2020). Lityum-iyon piller, çok yüksek enerji yoğunlukları ve uzun ömürleri nedeniyle taşınabilir elektrikli cihazlar, elektrikli araçlar ve hibrit araçlar alanında aşırı bir şekilde kullanılarak hayatımızda büyük rol oynamaktadırlar. Bu nedenle araştırmacılar, lityum-iyon pillerin performansını artırmak için metal oksit nanoparçacıklar ile yeni elektrot malzemeleri geliştirilmesi alanında çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Farklı geçiş metal oksitleri (GMO), Lityum-iyon pillerde elektrot malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde ele alınmışlardır. Reaksiyon mekanizmaları açısından, GMO'lar iki ana prensipte çalışmaktadır: (a) farklı türde atomların molekülleri veya katmanları arasına, moleküller, iyonlar veya atomların geri dönüşümlü olarak bir giriş-çıkışı ifade eden interkalasyon/deinterkalasyon mekanizması ve (b) metal içeren bir katotun anyon ve elektrolit yardımıyla oksitlenmesinin ardından interkalasyon işlemini ifade eden dönüşüm reaksiyonu. Pillerde, nano-GMO'lar, ticari grafiten (372 mA h g^{-1}) daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve teorik kapasiteleri nedeniyle verimli anot malzemeleridir. (Liu vd. 2013) GMO'lar, şarj-deşarj döngüleri sırasında dönüşüm reaksiyonlarını ve hatta faz dönüşümlerini tamamlayabilmektedirler. Genellikle, dönüşüm malzemelerinin nanoparçacık boyutunun elektrokimyasal özellikler üzerinde belirleyici bir etkisi vardır, çünkü daha küçük boyutlu oksitler yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve kusur yapılarından dolayı kapasiteyi ve tersinirlik oranını arttırmaktadırlar. Bununla birlikte, bazı nano-oksit anotlar, elektrolitlerle karıştırılarak (Jeong vd. 2002), kompozitler oluşturmak üzere birleştirilerek (Sun vd. 2012) veya ince bir iletken polimer tabakası eklenerek (Xiao vd. 2010) döngü performansları ve elektriksel iletkenlikleri arttırılabilmektedir.

Metal oksit yarı iletkenler çevre dostu, düşük maliyetli ve yüksek kararlılığa sahip malzemelerdir. Son on yılda, güneş hücrelerinde boya olarak ve fotovoltaiklerde (PV) fotoelektrotlar olarak (metal oksit p – n bağlantılarını geliştirmek için) uygulanmışlardır (Jose vd. 2009). Çevre dostu, düşük maliyet, esneklik ve kolay ölçeklenebilir yöntemlerle üretilebilirlik gibi özellikleri, metal oksitleri yeni nesil fotovoltaikte olağanüstü bir malzeme haline getirmiştir. Metal oksitler, çok geniş bir enerji bant aralığına sahiptirler ve doplama işlemi ile enerji bant aralıkları yüksek oranda ayarlanabilmektedir.

Bu bağlamda indiyum kalay oksit (ITO), iki ana özelliği nedeniyle en yaygın kullanılan şeffaf iletken oksitlerden biridir: optik şeffaflık ve elektriksel iletkenlik. Yüksek iletkenliğe, sertliğe, kimyasal inertliğe, yüksek iş fonksiyonlarına (~ 4.8 eV) (Steuber vd. 1999) ve güneş spektrumunun görünür aralığında %80'in üzerinde geçirgenliğe sahiptir. ITO filmleri ayrıca yansıma önleyici özellikler sergilemektedirler. (Khuram vd. 2014) Şekil 2.5.'te ITO, SnO_2 ve In_2O_3 tabakalarının enerji bant aralıkları görülmektedir (Musztyfaga-Staszuk vd. 2020).



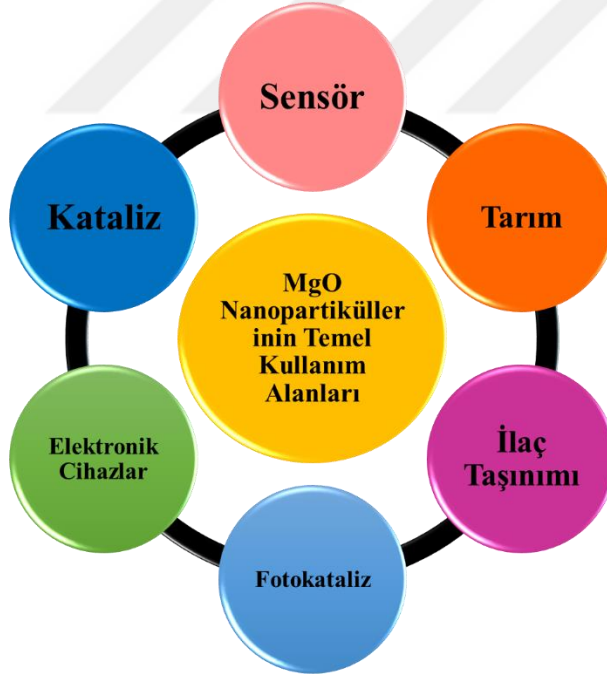
Şekil 2.5. ITO, SnO_2 ve In_2O_3 tabakalarının bant boşluk enerjileri (Musztyfaga-Staszuk vd. 2020)

ITO, kalayın indiyum oksit kafesinde bir katkı maddesi olduğu n tipi şeffaf yarı-iletken bir oksittir. Kristal In_2O_3 'ün karmaşık yapısından dolayı, yüksek iletkenlik mekanizmasını belirleyen ve düşük özdirence yol açan faktörlerin belirsiz olduğu düşünülmüştür (Kim vd. 2006). Son yıllarda, ışıkla indüklenen yük transferi meydana geldiğinde, boya kaplı ITO filmlerinde ITO'nun elektronları hem verebildiği hem de alabildiği bulunmuştur (Huang vd. 2015). Susarova ve arkadaşları 2017 yılında yaptıkları çalışmada, ITO'nun Mg, Ca, Yb gibi elementlerle zenginleştirildiğinde, elektrotların

elektriksel özelliklerini koruduğunu ve ortam kararlılığını arttırdığını bildirmişlerdir (Susarova vd. 2017). Bu olumlu özelliklerin nedeni, zenginleştirme işleminde eklenen metallerin oksidasyonu ve bunların ITO yapısına entegrasyonunun bir sonucu olarak yorumlanabilmektedir. Böylece arayüzde malzemenin ilave katkılanmasıyla ITO'da oksijen boşluklarına neden olmaktadır. Bu optoelektronik nanomalzeme hem araştırma hem de endüstride fotovoltaiik, gaz sensörleri, polimer bazlı elektronikler, antenler ve enerji tasarrufu için cam pencerelerde ince bir film olarak geniş bir şekilde uygulanmaktadır (Kim vd. 1999).

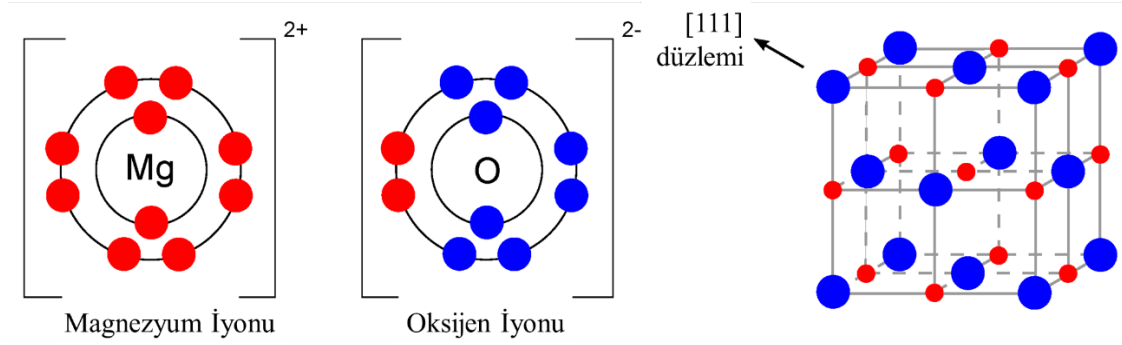
2.2. Magnezyum Oksit (MgO) Nanoparçacıklar

Magnezyum ve bileşikleri, tarih boyunca çok çeşitli dikkat çekici uygulamalar bulan önemli malzemelerdir (Bkz. Şekil 2.6.). MgO nanoparçacıkları, farmasötiklerde, tarım kimyasallarında ve bunların karlı ara ürünlerinde endüstriyel olarak değerli bileşiklerin üretimi için kullanılmaktadır (Pilarska vd. 2017; Mirtalebi vd. 2019). Literatürde; fotokatalizör, sensör, elektronik cihazlar, ilaç dağıtımı, tarım ve kataliz gibi çeşitli alanlardaki uygulamalarıyla birlikte MgO nanoparçacıkların sentezi için yeni yöntemler geliştirilmektedir (Dobrucka vd. 2016; Wu vd. 2009; Hashim vd. 2017; Krishnamoorthy vd. 2012; Jhansi vd. 2017; Roy vd. 2016). Ayrıca, MgO nanoparçacıkları antibakteriyel (Nijalingappa vd. 2019), antifungal, sitotoksikite (Raveesha vd. 2019), antioksidan (Dobrucka 2016) ve antikanser aktivite (Karthik vd. 2017) gibi biyolojik özellikler de göstermektedir.



Şekil 2.6. Magnezyum oksit (MgO) nanoparçacıklarının başlıca kullanım alanları

Magnezyum oksit, Şekil 2.7.'de de belirtildiği gibi basit kübik kristal yapıya sahip bir malzemedir.



Şekil 2.7. Magnezyum oksit'in kristal yapısı (Hornak 2021)

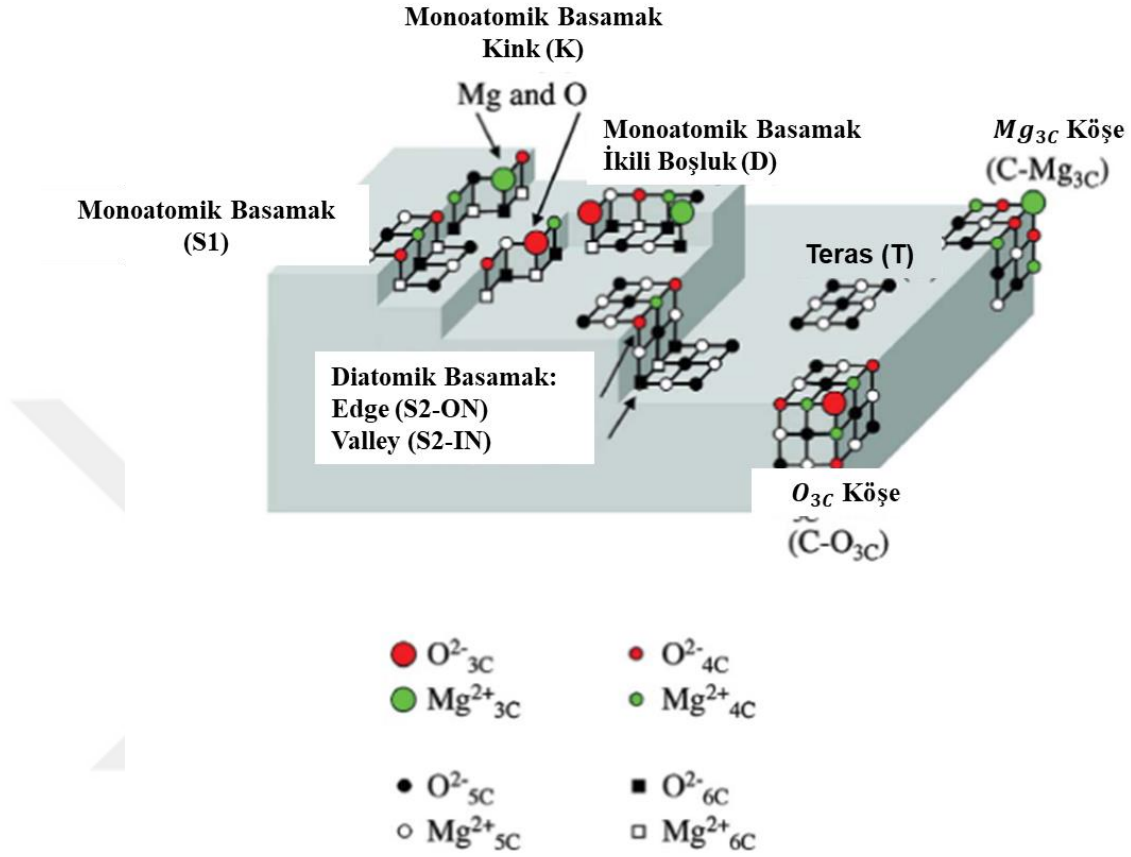
2.2.1. Magnezyum oksit (MgO) Nanoparçacıklarının, Kimyasal Yapıları ve Özellikleri

Magnezyum oksit, MgO, oksitlerin en basiti olarak tanımlanmaktadır ve geleneksel olarak hesaplamalı nanobilim çalışmalarında sıklıkla model olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte MgO, bir model sistem olarak kullanılmasının yanı sıra teknolojik olarak ilginç fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir. Örneğin, lityum katkılı MgO, metanın oksidatif ayrışması için bir katalizör görevi görürken (Lewis ve Catlow 1994; Arndt vd. 2011; Hutchings vd. 1989), daha küçük MgO nanoparçacıkları ultraviyole ışığı emmekte ve görünür spektrumda oldukça verimli bir şekilde yeniden yayabilmektedirler.

MgO ve diğer toprak alkali oksitlerin kübik yapıdaki nanoparçacıkları, MgO nanoküpleri veya daha doğrusu nanoküboid olarak adlandırılmaktadırlar. Nanoküboidlerin, makro boyuttaki magnezyum oksidin enerji bant aralığının çok altında ışığı soğurduğu bildirilmiştir. Örneğin 3 nm boyutundaki MgO nanoparçacıkları (Sternig vd. 2008; Stankic vd. 2005), 160 nm'ye (7,8 eV) kıyasla 220 ve 270 nm'de (5,6 ve 4,6 eV) ışık absorbe etmektedirler. (Whited vd. 1973) Absorpsiyondan sonra önemli bir Stokes kayması (aynı elektronik geçişin, emisyon ve absorpsiyona eğrilerinin maksimumlarının arasındaki dalga boyu veya frekans farkı) ile lüminesans göstermektedirler. Örneğin aynı 3 nm MgO nanoparçacıkları için ~370 nm'de (~3,6 eV) lüminesans ve dolayısıyla yaklaşık 1–2 eV'lik bir Stokes kayması gösterdiği bildirilmiştir. (Stankic vd. 2006) Deneysel olarak, belirli bir toprak alkali oksidin nanoparçacıklarının absorpsiyon ve lüminesans spektrumlarının, hem nanoparçacık boyutu değiştirilerek hem de diğer iki değerlikli katyonlarla katkılanarak (örneğin MgO'a küçük miktarlarda Zn^{2+} eklenmesiyle (Stankic vd. 2010)) başarıyla ayarlanabileceği bulunmuştur.

Küçük enerji bant aralıklı yarı iletken malzemelerden yapılan nanoparçacıkların aksine, toprak alkali oksitler geniş enerji bant aralıklı yalıtkanlardır. Nanoparçacıkların başlangıçtaki absorpsiyonunun, yukarıda tartışılan toplu bant aralığından daha küçük olmasının yanı sıra, kuantum absorpsiyonundan beklenen kırmızıya kayma yerine artan parçacık boyutu ile maviye kaydığı bildirilmiştir. (Coluccia vd. 1978) Makro boyuttaki alkali toprak oksit malzemelerin optik özelliklerinin kökeni, enerji bant aralığının altındaki ışığın soğurulması ve büyük bir Stokes kaymasıyla lüminesansından gelmektedir. Alkali toprak oksit nanoparçacıklarının optik özelliklerinin kökeni ise,

nanoparçacıkların yüzeylerindeki düşük koordineli atomlardan (köşelerde 3-koordineli (3-C) atomlar, kenarlarda 4-koordineli (4-C) atomlar ve 5-koordineli (5-C) atomlu düz (100) yüzeyleri gibi) geldiği keşfedilmiştir (Bkz. Şekil 2.8.).



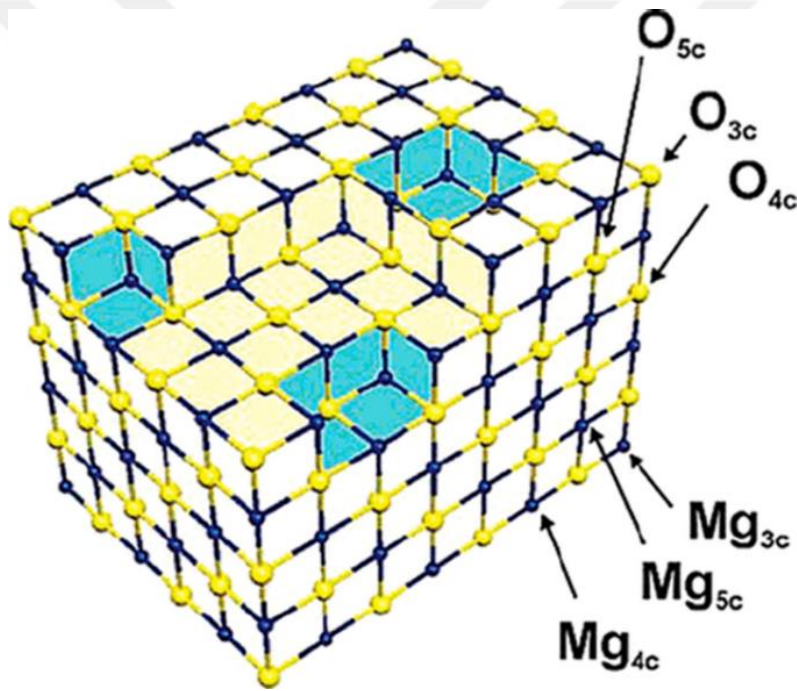
Şekil 2.8. Magnezyum oksit nanoparçacıklarının koordinasyon sistemi (Arndt vd. 2011)

MgO, yaklaşık 7.8 eV enerji bant aralığına sahip geniş boşluklu bir yalıtkandır. (Whited vd. 1973) MgO nanoparçacıkları yüksek iyonik karaktere sahiptir ve O ve Mg iyonlarının formal yükü nominal -2/+2 değerine çok yakındır (Pacchioni vd. 1993).

MgO'daki katyonlar ve anyonlar arasındaki net yük ayrımı, sistemin stabilizasyonuna güçlü bir şekilde katkıda bulunan Madelung potansiyelinin bir sonucudur. Madelung potansiyeli, bir atoma çevresindeki diğer atomlar tarafından uygulanan elektronik potansiyeli ifade etmektedir. Madelung sabiti, iyonları nokta yüklere göre yaklaştırarak bir kristaldeki tek bir iyonun elektrostatik potansiyelini belirlemek için kullanılmaktadır. Makro boyuttaki MgO'nun O^{2-} ve Mg^{2+} iyonlarının sırasıyla elektron verme veya alma eğilimleri çok düşüktür, bu da sistemin yüksek kararlılığıyla sonuçlanır. Bununla birlikte, O^{2-} iyonunun kendiliğinden O^{1+} formuna ayrıştığı gaz fazında kararsız olduğu bildirilmiştir. (Pacchioni ve Freund 2013) Bu nedenle, O^{2-} Madelung potansiyelinin dengeleyici etkisi sayesinde anyon yalnızca iyonik kristallerde bulunur. Bu da kristal yapısına ve kristaldeki belirli bir iyonun yerel

koordinasyonuna bağlı olan Madelung sabitinin değeri ile doğrudan ilişkilidir. Daha zayıf bir Madelung potansiyeli, Mg ve O iyonlarının daha düşük stabilitesine ve elektron vermeye (O^{2-} için) veya almaya (Mg^{2+} için) daha istekli olmasıyla sonuçlanır. (Giamello vd. 1989) Ancak bu, makro boyuttaki MgO'nun (001) yüzeyini kimyasal olarak reaktif hale getirmek için yeterli değildir.

MgO tozları için, tanelerin boyutu nm aralığında ise, çok sayıda kenar, basamak, köşe ve bükülme yeri vardır. (Bkz. Şekil 2.9.) Bu bölgelerdeki anyonlar ve Mg katyonları, yüzey veya kütle muadillerine göre çok daha az kararlıdır. (Madelung sabiti, dört koordineli bir kenar bölgesi için 1.591, üç koordineli bir köşe bölgesi için 1.344'tür ve bükülmeler ve diğer durumlar için daha da düşük olabilir.) Sonuç olarak, bu bölgelerde yer alan O^{2-} anyonu kararsız hale gelir ve enerjisi yükselir. Kimyasal terimlerle, bu dolu haller enerji bakımından o kadar yüksektir ki O^{2-} iyonu, Lewis bazı gibi davranır ve gelen moleküllerin (Lewis asitlerinin) boş orbitallerine elektron verir (Pacchioni vd. 1994).



Şekil 2.9. MgO nano kristal yüzeyinde bulunan düşük koordineli bölgeler (Pacchioni ve Freund 2013)

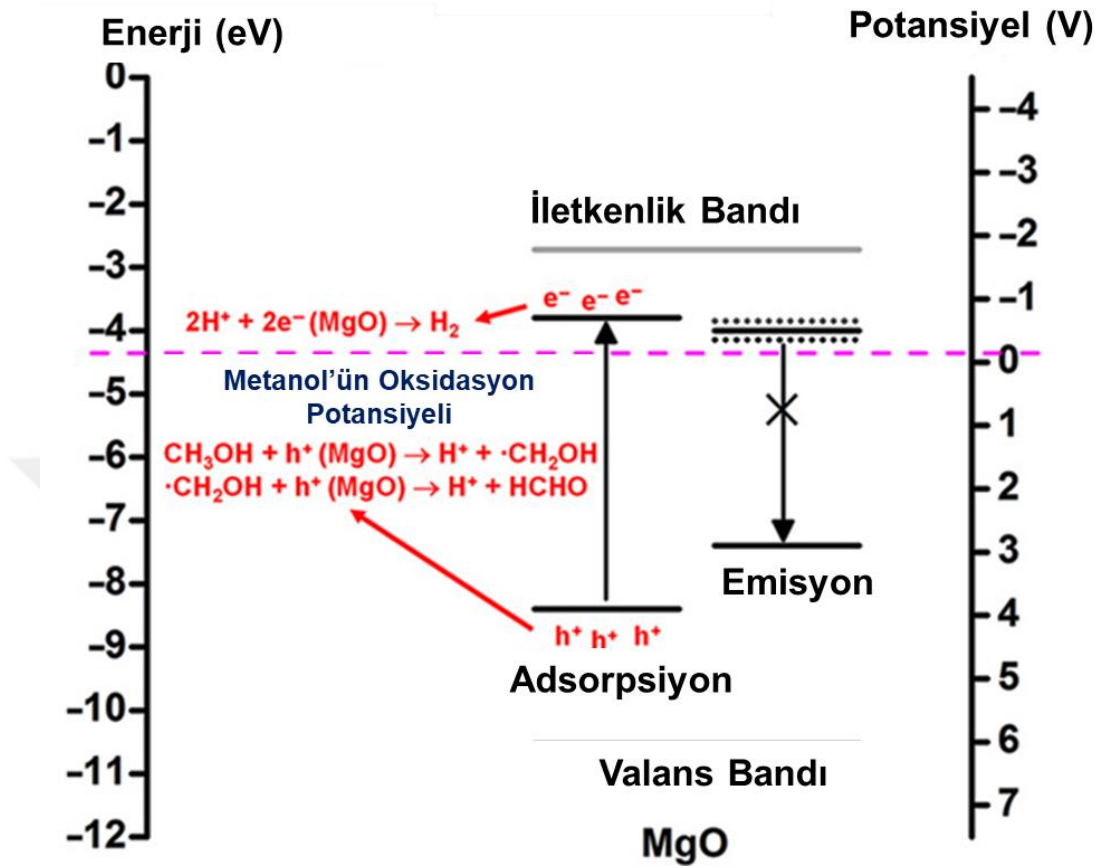
MgO nano kristallerin yüzey kusurlarının listesi Çizelge 2.1.'de bildirilmiştir. MgO iyonik karakterli bir bileşik olduğundan yapısında meydana gelen kusur türleri fiziksel ve kimyasal olarak farklı yapılar oluşturmakta ve bu yapılar farklı özellikleri oluşturmaktadır. Bu özelliği sebebiyle çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Kusur yapısının Mg veya O atomunun yokluğunun yanı sıra farklı koordinasyon sayısına sahip Mg ve O atomlarının da neden olduğu bilinmektedir.

Çizelge 2.1. MgO nano kristallerin yüzey kusurları (Pacchioni vd. 1994)

Kusur	Sembol	Açıklama
Düşük Koordineli Katyon	$Mg^{2+}_{nc} (n = 3, 4)$	koordineli olarak doymamış katyon
Düşük Koordineli Katyon	$O^{2-}_{nc} (n = 3, 4)$	koordinatlı doymamış anyon
Hidroksil Grubu	$(On_{nc}H) (n = 3, 4)$	O^{2-} 'ye bağlı proton
Anyon Boşluğu	$F^{m+}_{nc} (m = 0, 1, 2; n = 3, 4, 5)$	kapana kısılmış elektronlarla eksik oksijen
Katyon Boşluğu	$V^{m-}_{nc} (m = 0, 1, 2; n = 3, 4, 5)$	O komşularında boşluklar olan eksik katyon
Mg ve O Boşluğu	V_{MgO}	katyon ve anyon boşluğu
Safsızlık Atomları	M^{x+}/O^{y-} (örn. Mg^{2+}/X^{2-})	ilavee katyon (M) veya anyon (X)
Oksijen Radikali	$O^{-}_{nc} (n = 3, 4, 5)$	O anyonunda hapsolmuş boşluk
Anyon Boşluk Toplamı	$M^{m+} (m = 0, 1)$	iki (veya daha fazla) bitişik oksijen boşluğu
Sığ Elektron Tuzakları	$MgO_{nc}(e^{-}) (n = 3, 4)$	maruz kalan katyonlarda hapsolmuş elektronlar
Derin Elektron Tuzakları	$MgO_{nc}(H^{+})(e^{-}) (n = 3, 4)$	proton (H^{+}) ve elektron çifti
Derin Elektron Tuzakları	$MgO_{nc}(M^{+})(e^{-}) (n = 3, 4)$	katyon (Na^{+} vb.) ve elektron çifti
Tane Sınırları	GB	MgO nanokristalleri arasındaki arayüz

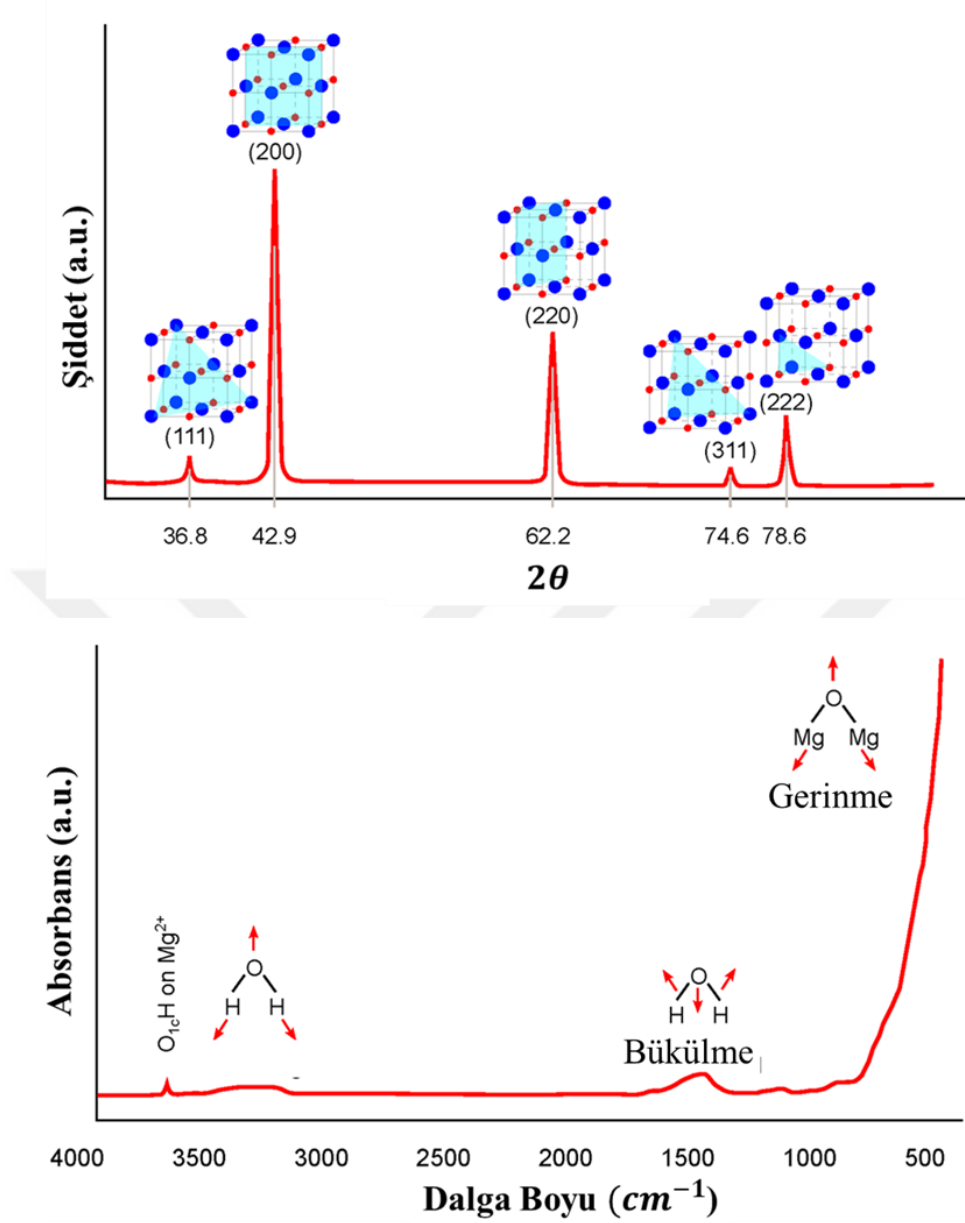
Zhengqing ve arkadaşları 2016 yılında Science dergisinde yayımlanan bir makalede, Magnezyum oksit nanofotokatalizörlerle metanolden oda sıcaklığında kararlı CO_x içermeyen H_2 üretimi üzerine yaptıkları çalışmayı bildirmişlerdir. Çalışmada, yüksek verimle yeşil ve ucuz bir termoliz işlemi yoluyla gözenekli, monokristalin MgO nanoparçacıkları sentezlenmiş ve bunların parçacık çapı 40-170 nm arasında olduğu bildirilmiştir. Sentezlenen nano-MgO'lerin uygulamasını genişletmek ve metanol ve su gibi polar sıvılarda hidrofilikliği ve dağılımı artırabilmek için oksijen plazma işlemi uygulanmıştır. Ortaya çıkan MgO nanoparçacıklarının, sıvı-metanol fotodekompozisyon için verimli fotokatalizörler olduğu, hızlı ve CO_x 'siz H_2 üretimi sağladığı ve CO_x içermeyen H_2 için çok kararlı katalitik aktivite gösterdikleri bildirilmiştir. Çalışmada sentezlenen MgO nanoparçacıklarının MgO kontrol edilebilir şekilde sentezlenebilmeleri, çevre dostu olmaları ve yoğun kusur yapıları nedeniyle CO_x 'siz H_2

üretimi sağladığı bildirilmiştir. MgO nanoparçacıklarının metanolden hidrojen üretim mekanizması Şekil 2.10.'da şematize edilmiştir (Zhengqing vd. 2016).



Şekil 2.10. MgO nanoparçacıklarının metanolden hidrojen üretim mekanizması (Zhengqing vd. 2016)

Magnezyum oksidin kristal yapısı, X ışını kırınımı (XRD) (JCPDS Standardı No. 87-0653) kullanılarak uygun şekilde karakterize edilebilmektedir; burada sırasıyla (111), (200), (220), (311) ve (222) kafes düzlemlerine endekslenebilen önemli tepe noktaları (2θ); 36.8, 42.9, 62.2, 74.6 ve 78.6° olarak bildirilmiştir. Şekil 2.11.'de MgO'in tipik XRD spektrumu gösterilmektedir (Diachenko vd. 2016; Ashok vd. 2019; Nemade vd. 2014; Dobrucka 2018).



Şekil 2.11. Magnezyum oksit nanoparçacıklarının XRD ve FTIR spektrumları

Sentezlenen nanoparçacıkların kristal boyutunu belirlemek için Scherrer denklemi literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Alexander ve Klug 1950). X-ışını kırınımı ve kristalografisindeki Scherrer denklemi, bir katıdaki kristalitlerin boyutunu, kırınım desenindeki tepe noktalarının genişlemesiyle ilişkilendiren bir formüldür. Toz halindeki kristallerin boyutunun belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2.'de MgO'nun bazı temel özellikleri belirtilmiştir. Aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen farklı boyutlardaki MgO'nun kafes parametrelerinin ve optik bant aralığının değiştiği görülmektedir. Bu fenomenin nedeni, yüzey alanı/hacim etkisinin yanı sıra malzeme yüzeyindeki kusurlar ve türleridir.

Çizelge 2.2. MgO'nun temel özellikleri (Singh ve Chae 2017; Choundhury ve Choundhury 2014; Raja vd. 2010)

Özellikler	Makro Boyutta	Nano Boyutta	İnce filmler
<i>Kristal yapı</i>	Basit Kübik	Basit Kübik	Basit Kübik
<i>Kafes parametresi (Å)</i>	4.214	4.128	4.22
<i>Optik bant aralığı (eV)</i>	7.6	4–5	4–5

2.2.2. Magnezyum oksit (MgO) Nanoparçacıklarının Sentezlenme Metotları

Nanoparçacıklar ve ince filmler, farklı uygulamalarda kullanım için çok yaygın malzeme biçimleridir (Salata 2004; Khan vd. 2019; Mitsugi vd. 2007; Cauduro vd. 2017). Sentez yaklaşımları, nanoparçacıkların ve ince filmlerin yapılarını ve özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadırlar. Sentez yöntemlerinde endüstriyel kullanım açısından tekrarlanabilirlik ve maliyet etkinliği aranmaktadır. Ayrıca, belirli bir uygulama için sentez yönteminin optimize edilmesi amacıyla pek çok çalışma yapılmaktadır (Singh vd. 2016; Singh vd. 2018; Zhang vd. 2010; Yamamoto vd. 2017). Nanoparçacık büyümesi sırasında dikkate alınan faktörler; parçacık boyutu (Kolhatkar vd. 2013), şekil (Singh vd. 2013; Khodashenas ve Ghorbani 2019) ve boyut dağılımıdır (Carney vd. 2011; Zhang ve Minnich 2015). İnce filmler söz konusu olduğunda, bu faktörler; büyümenin doğası, morfoloji, filmler boyunca geliştirilen gerinim substrat arayüzüdür (Hu vd. 2010; Loureiro vd. 2014; Ma vd. 2013).

Nanoparçacık üretim yöntemleri temel olarak 2'ye ayrılmaktadır; Yukarıdan aşağı (Top-Down), Aşağıdan yukarı (Bottom Up) yöntemleri. Yukarıdan aşağı yönteminde makro boyuttaki malzeme boyutu küçültülmek suretiyle nanoparçacık elde edilirken, yukarıdan aşağı yönteminde ise moleküler seviyedeki malzemeler çeşitli yöntemlerle nanoparçacıklara dönüştürülmektedir. Bu temel yaklaşımlar ve yöntemlerin avantaj ve dezavantajları aşağıda detaylıca açıklanmıştır.

- Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı

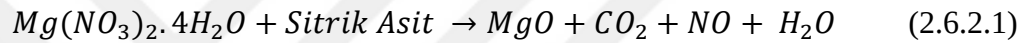
Mekanik öğütme/yüksek enerjili bilyeli öğütme; başlangıç malzemesi olarak makro boyuttaki MgO'ı kullanan ve farklı türden malzemelerin nanoparçacıklarını oluşturmak için kullanılan bir yöntemdir (Indris vd. 2005; Salah vd. 2011). Öğütme işlemine bağlı olarak, öğütme makineleri kategorilere ayrılmaktadırlar; tamburlu bilyalı değirmenler, vibrasyonlu değirmenler ve atritörlü değirmenler (Yadav vd. 2012; Suryanarayana 1998). Bilyalı öğütme işleminde, bilyalı değirmene eklenen toz karışım veya dökme toz, nanoparçacık sentezi için bilyalardan yüksek enerjili çarpışmaya tabi tutulur. Bu teknik oksit nanoparçacıklarını sentezlemek için etkili olsa da bilyalardan gelen safsızlıklar ve parçacık boyutunun istenen miktarda küçültülmesinde yaşanan zorluklar nedeniyle fazla tercih edilmemektedir.

- **Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı**

İlgili atomlar/iyonlar/moleküller arasında oluşan kimyasal reaksiyonu belirli tuzlar alınmaktadır. Bu tuzlar, uygun bir şelatlama maddesi ile karıştırılır ve homojen bir çözelti oluşturulur. Çözeltinin doğası da sentez işlemi sırasında önemli bir rol oynamaktadır (Sierra-Pallares vd. 2016).

Oksidasyon/Yanma sentezi farklı türlerdeki nanomalzemeleri farklı varyanslarında sentezlemek için kullanılmaktadır (Patil vd. 2002; Chae vd. 2017). Bu yöntemde reaksiyonu başlatmak için bir oksitleyici ve bir de yakıt gerekmektedir (Varma vd. 2016; Li vd. 2015; Orante vd. 2011). Literatürde yaygın olarak kullanılan oksitleyiciler metal nitrat/hidratlar, amonyum nitrat ve nitrik asittir. Yakıt olarak ise Üre, Glisin, Sükroz, Glikoz, Sitrik Asit, Hidrazin bazlı organik maddeler ve Asetilaseton sıklıkla kullanılmaktadır. Su, hidrokarbonlar ve alkoller, bu sentez yönteminde yer alan reaksiyonlar için çözücü olarak kullanılmaktadır.

Oksitleyici olarak magnezyum nitrat ve yakıt olarak sitrik asit kullanılan yanma sentezinin reaksiyon eşitliğinde (Denklem 2.3) belirtilmiştir (Singh vd. 2017).



Sol-Jel sentezinde, suda çözünen herhangi bir magnezyum tuzu kullanılmaktadır. Bu tuzun çözeltisi uygun organik çözelti ile karıştırılarak veya tavlanarak jele dönüştürülmektedir. Jel, öncü bileşik oluşturmak için gece boyunca yaklaşık 100 °C sıcaklıkta ayrıca ısıtılmaktadır. Bu öncü, farklı boyutlarda nanoparçacıklar elde etmek için çeşitli sıcaklıklarda tavlanmaktadır. Wahab ve arkadaşları, 50-70 nm arasında değişen boyutlardaki MgO nanoparçacıklarını sentezlemek için bu yaklaşımı kullanmışlardır. Araştırmacılar, başlangıç malzemesi olarak magnezyum nitrat ve çözgen olarak sodyum hidroksit çözeltisi kullanmışlardır (Wahab vd. 2007).

Ultrasonik yöntemde, çözeltiyi homojen hale getirmek için ultrasonik dalgaları kullanır. Ultrason radyasyonunun diğer bir avantajı, daha küçük parçacıkların sentezlenmesine olanak sağlamasıdır. Ultrasonik radyasyonun kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkileri, akustik kaviteasyon ile sono-kimyasal kavitenin çökmesi sırasında gelişen çok yüksek sıcaklıklar ve basınçlardan kaynaklanmaktadır (Gedanken vd. 2004; Tang ve Shi 2008).

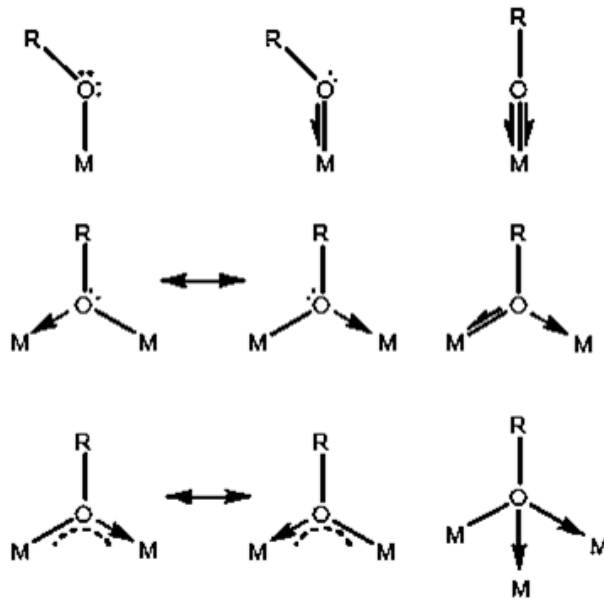
Yeşil sentez teknikleri, nanoparçacıkların sentezi için su, doğal özler (ekstartlar) gibi kirletici içermeyen kimyasalları kullanılmaktadır (Iravani 2011). Morrthy ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada, Neem yaprakları kullanılarak MgO nanoparçacıklarının sentezini bildirmişlerdir (Moorthy vd. 2015).

Tek Kaynak Öncü Bileşen (Single Source Precursor, SSP) yöntemi,

Alkoksitler $M(OR)_x$ ($M = x$ değerlikli metal katyon; $R =$ alkil veya aril grubu), bir alkolün (ROH) hidroksilik hidrojeninin bir metal katyon ile yer değiştirmesiyle oluşturulmaktadır. Bradley'in konseptine göre, düşük primer veya sekonder alkil gruplarına sahip alkoksitler, koordinasyon polimerleri $[M(OR)_x]_y$ (burada y , polimerizasyon derecesidir) oluşturan güçlü bir polimerizasyon eğilimine sahiptirler (Bradley 1958). Polimerizasyon derecesi, metalin atomik oranı ile artmaktadır.

Oluşturdukları koordinasyon polimerleri, normal organik veya silikon polimerlerden daha küçüktür. Ayrıca alkoksitler, metalin mümkün olan en yüksek koordinasyon sayısı için en küçük yapısal birimi halini almaktadırlar. Organik çözücülerde iyi çözünen metal alkoksitler $[M(OR)_x]_y$, ($y = 2, 3$ veya 4) ile küçük oligomerler oluşturmaktadırlar. Bu anyonlar terminal veya köprü şeklinde metal bölgelere koordine olabilmektedirler. Alkoksitler, RO- gruplarının iki veya daha fazla metal bölgeye bağlandığı $[M(OR)_x]_y$ oligomerik bileşikler oluşturma eğilimindedirler. Bu fenomen, bu bileşiklerin reaktivitesinden ve özelliklerinden etkilenmektedir. Heterobimetalik veya heteropolimetallik alkoksokompleksler, geniş bir yapısal çeşitliliğe sahip muazzam bileşik ailesi oluşturmaktadırlar. Bu türler, basit bimetalik bileşiklerden, alkoksoligandlarının çok yönlü koordinasyon yeteneklerinden kaynaklanan karmaşık kümeler kadar değişen yapısal motifler oluşturabilmektedirler (Lukasz ve Sobota 2010).

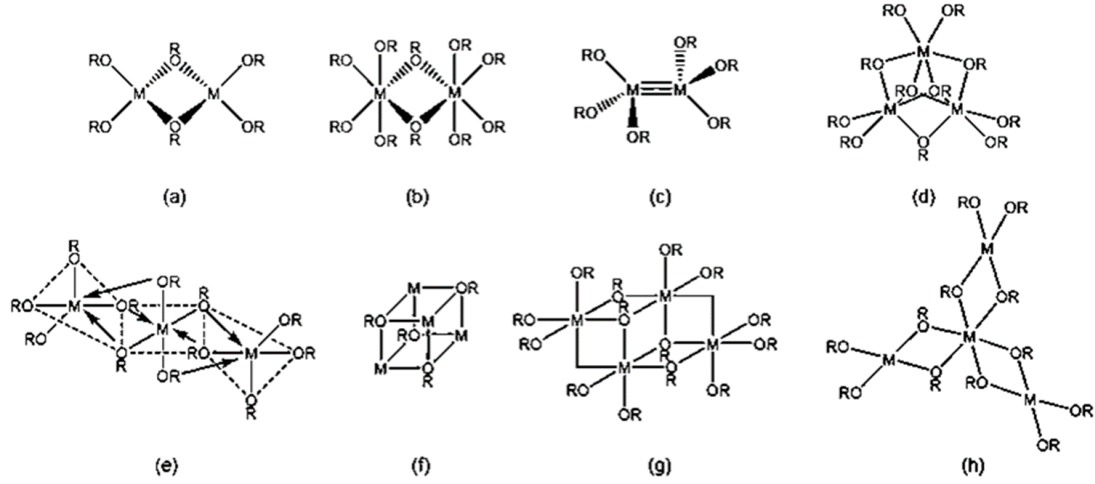
Bradley'e göre bir alkoksoligandının koordinasyon modları Şekil 2.12.'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.12. Bradley'e göre bir alkoksoligandının koordinasyon modları (Bradley 1958)

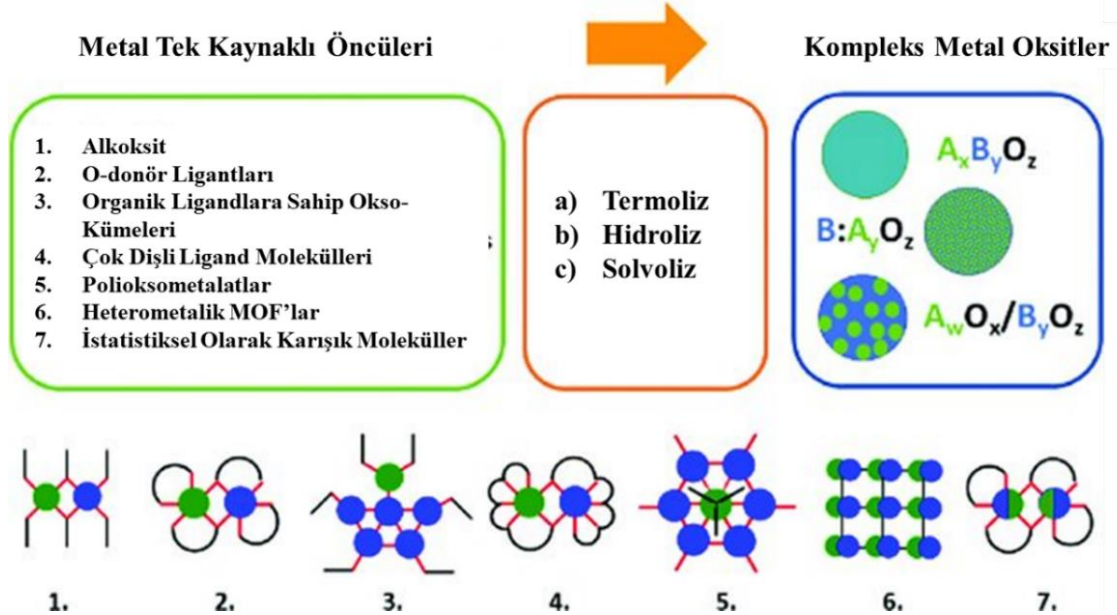
Alkoksoligandlarının elektron ve sterik istekleri, oluşturdukları metal alkoksitler üzerinde etkilidir. Örneğin, halojenür veya aril ligandlarının varlığı, oksijen atomunun elektron yoğunluğunun azalmasını etkilemektedir. Bu nedenle köprü yapıları oluşturma olasılığı düşüktür. Ayrıca, metal kasyonların elektrofilik (elektron seven) doğası, metal kümelere nötr ligandların (tetrahidrofuran (THF), piridin, vb.) bağlanmasına izin vermektedir. Metal kümelerin doyurulmasıyla monomerik alkoksitler $[M(OR)_xL_y]$ elde etmek mümkündür. Literatürde birçok metal alkoksit örneği olmasına rağmen, belirli bir geometri oluşum sürecini tam olarak açıklayabilecek ve alkoksit kompleksi oluşturma nihan geometrisini tahmin edebilecek kesin bir kuralı formüle etmek çok zordur.

Aslında bir ligand yapısındaki veya reaksiyon koşullarındaki küçük değişiklikler bile tüm bileşiğin geometrisinin temelde farklı olmasına neden olabilir. Şekil 2.13.'te en yaygın alkoksit yapısal motifleri şematize edilmiştir.



Şekil 2.13. Yaygın kullanılan alkoksitlerin yapısal motifleri (Lukasz ve Sobota 2010)

Tek kaynaklı öncü bileşen (SSP) yöntemiyle metal oksit nanoparçacıkları oluşturma yöntemleri Şekil 2.14'te şematize edilmiştir.

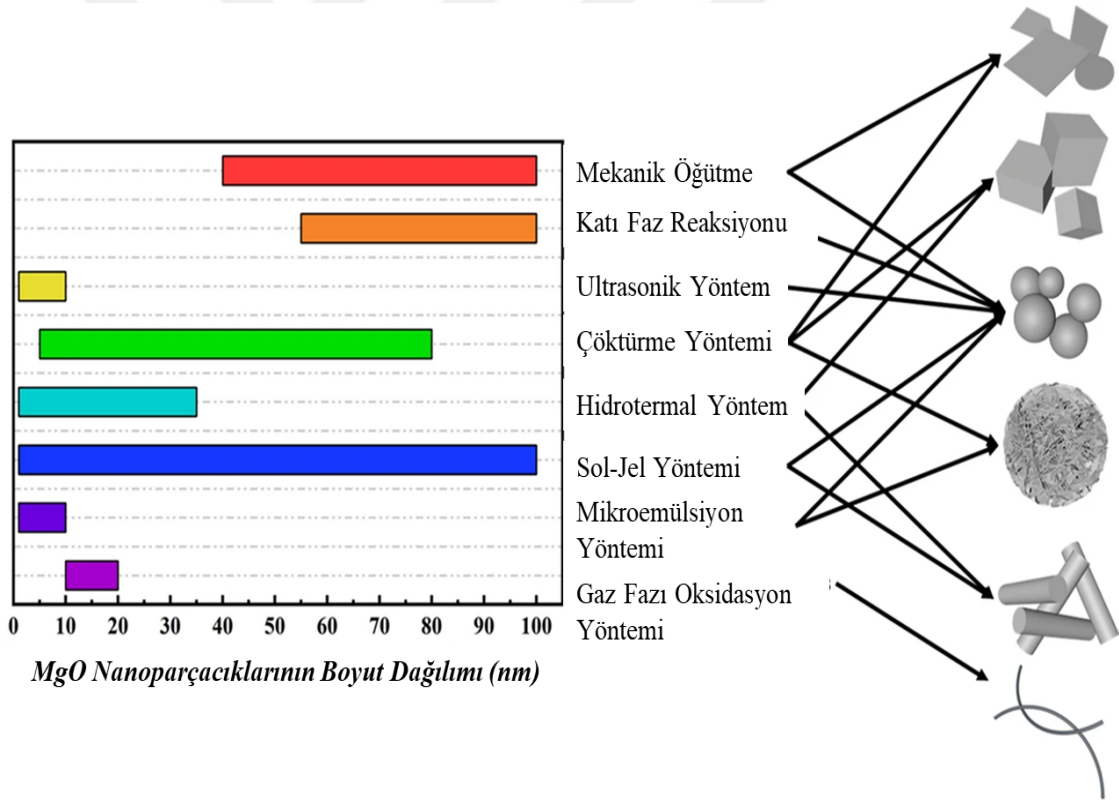


Şekil 2.14. Tek kaynaklı öncü bileşen (SSP) yöntemiyle metal oksit nanoparçacıkları oluşturma yöntemleri (Lu vd. 2020)

Şekil 2.14'ten de görüleceği üzere SSP yöntemi, çeşitli metal öncülerinin termoliz, hidroliz ve solvoliz gibi yöntemlerle kristallendirilmesidir. Yöntemin en önemli

avantajı moleküler yaklaşımla yüksek saflıkta metalik, bimetalik veya trimetalik bileşiklerin sentezlenmesine olanak sağlamasıdır. Bu yöntemde malzemenin kristal yapısı, kusur türleri ve şekilleri, parçacık boyutu gibi özellikler öncü bileşikler, ligandlar, sıcaklık, çözgen sistemi, kristallendirme yöntemi gibi parametrelerle kontrol edilebilmekte ve değiştirilebilmektedirler. Dezavantajı ise metal kaynaklı öncü bileşiklerinin reaktif doğalarından kaynaklı olarak kontrollü atmosferik ortamlarda (%99,99 Azot atmosferi altında) ve genellikle Schlenk teknikleri kullanılarak sentezlenmeleri gerekliliğidir.

Farklı yöntemlerle sentezlenen MgO nanoparçacıklarının boyut dağılım ve morfoloji fenomeni Şekil 2.15'te şematize edilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere mekanik öğütme ve katı faz reaksiyonu gibi basit ama düşük kontrollü yöntemlerden elde edilen nanoparçacıkların parçacık boyutu dağılımı dar ve büyük ürünler olmaktadır. Ultrasonik, gaz fazı ve mikro emülsiyon gibi yöntemlerde ise yine edilen nanoparçacıkların parçacık boyutu dağılımı dar fakat küçük boyutta ürünler elde edilebilmektedir. Tüm bunların yanı sıra sol-jel ve hidrotermal sentez yöntemleri oldukça geniş parçacık boyutu dağılımına sahiptir ve istenilen boyutta ürünler elde edilebilmesi için kolay manipüle edilebilir yöntemlerdir.



Şekil 2.15. MgO nanoparçacıklarının farklı sentez yöntemlerine göre morfolojileri ve parçacık boyutlarının değişimi (Duan vd. 2022)

Bu tezde kullanılan sentez yöntemi Tek Kaynaklı Öncü Bileşen (SSP) yöntemidir. Yöntem detayları Materyal Metot bölümünde açıklanmıştır. SSP yöntemi, reaksiyon

koşulları ile kontrol edilebilir özellikte nanoparçacık sentezine imkan tanımaktadır. Bunun yanı sıra moleküler yaklaşımla reaksiyon tasarımı yapılabilmektedir.

2.2.3. Magnezyum oksit (MgO) Nanoparçacıklarının Kullanım Alanları ve Yapı-Özellik-Fonksiyon İlişkisi

Magnezyum oksit nanoparçacıkları, çevre dostu, endüstriye uygulanabilirliği kolay, ekonomik bir malzeme olduğundan pek çok farklı alanda kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları ile yapı-özellik-fonksiyon ilişkisi kurabilmek, fonksiyonel malzeme tasarımı yapılabilmesi açısından oldukça önemlidir.

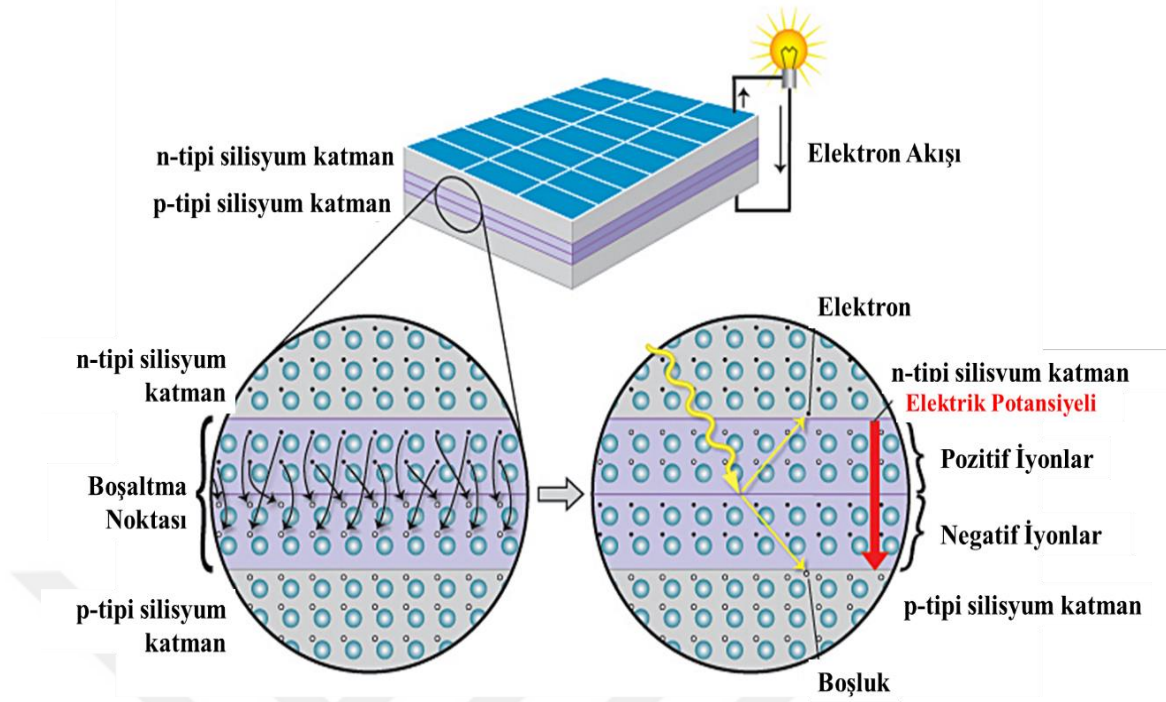
Enerji

Güneş pilleri, fotovoltaiik enerji dönüşümünde ışıık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren önemli cihazlardır. Genellikle güneş pili malzemesi olarak yarı iletkenler kullanılmaktadır. Enerji dönüşümü, bir yarı iletken ve yük taşıyıcı ayırımında elektron-boşluk çiftlerini üreten ışıık (foton) enerjisinin emilmesinden oluşmaktadır. Çoğu durumda yük taşıyıcılarının ayrılması için bir p-n bağlantısı kullanılmaktadır (Soga 2006).

Bir güneş pili, p tipi ve n tipi yarıiletken adı verilen iki tip yarı iletken den oluşmaktadır. P-tipi yarıiletken, silisyum atomlarının dış enerji seviyesinde silisyumdan bir eksik elektrona sahip olan bor veya galyum gibi atomlardan üretilmektedir. Bor, çevredeki silisyum atomlarıyla bağ oluşturmak için gereken elektron sayısından bir elektron eksik olduğundan, yapıda bir "boşluk" yer almaktadır.

N-tipi yarıiletken ise, dış katmanları fosfor gibi silisyumdan bir fazla elektrona sahip atomların ilave edilmesiyle yapılmaktadır. Fosforun dış enerji seviyesinde dört değil beş elektronu vardır. Komşu silisyum atomlarıyla bağlanmaktadır. Fakat bu bağlanmada fazlalık olan bir elektron yer almaz. Bunun yerine silisyum yapının içinde hareket edebilir yani serbesttir.

Bir güneş pili, bir n-tipi yarıiletken tabakasının yanına yerleştirilmiş bir p-tipi yarıiletken tabakasından oluşmaktadır (Şekil 2.16). N-tipi katmanda fazla miktarda elektron vardır ve p-tipi katmanda fazla miktarda pozitif yüklü boşluk vardır (bunlar değerlik elektronlarının eksikliğinden kaynaklanan boşluklardır). İki katmanın birleşiminin yakınında, bağlantının bir tarafındaki (n-tipi katman) elektronlar, bağlantının diğer tarafındaki (p-tipi katman) boşluklara doğru hareket etmektedirler. Bu, bağlantı noktası çevresinde, elektronların boşlukları doldurduğu, tükenme bölgesi adı verilen bir alan yaratmaktadır (Marwa vd. 2021).



Şekil 2.16. Güneş pilleri çalışma mekanizması (Moharam vd. 2021)

Güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek, artan sürdürülebilir enerji ihtiyacını karşılayabilecek umut verici bir yöntemdir. Özellikle polimer güneş pilleri, uygun maliyetli ve esnek güç jeneratörleri olma yetenekleri nedeniyle bilimsel araştırmalarda büyük ilgi kazanmıştır (Liu vd. 2015; Huang vd. 2019; Fredj vd. 2019). Son birkaç yılda, organik fotovoltaiik alanında, arayüz yük çıkarma karakteristiklerini mühendislikle (Huang vd. 2019) birleşik heteroyapı (Bulk-heterojunction, BHJ) tabakalarının nanometre ölçeğindeki morfolojisini optimize etmekle (Xu vd. 2019; Li vd. 2019) ve yeni foto aktif malzemeler tasarlamakla (Yao vd. 2019; Dongfeng vd. 2019) güneş hücrelerinin verimliliğini artırmak temel araştırma odakları olmuştur. Bu hızlı ilerlemeler, polimer güneş pillerinin giderek gelişmesini sağlamaktadır. Özellikle, uygun bir yük taşıma katmanının (Charge transport layers, CTL) geliştirilmesinin, hücrelerin verimliliğini artırmaya yönelik önemli yaklaşımlardan biri olduğu belirtilmektedir. Uygun bir CTL, elektrot ile BHJ katmanı arasında engelsiz bir temas oluşmasına katkıda bulunur ve bu da yük çıkarma sırasında enerji kaybını azaltır. Geleneksel perovskit güneş hücrelerinin (PSC, Perovskite Solar Cell) yapıları genellikle iletken bir ITO anoduna ve en yaygın Poli(3,4-Etilendioksitiyofen):Poli(Stiren Sülfonat) (PEDOT:PSS) boşluk taşıma katmanına dayanmaktadır (Huang vd. 2018).

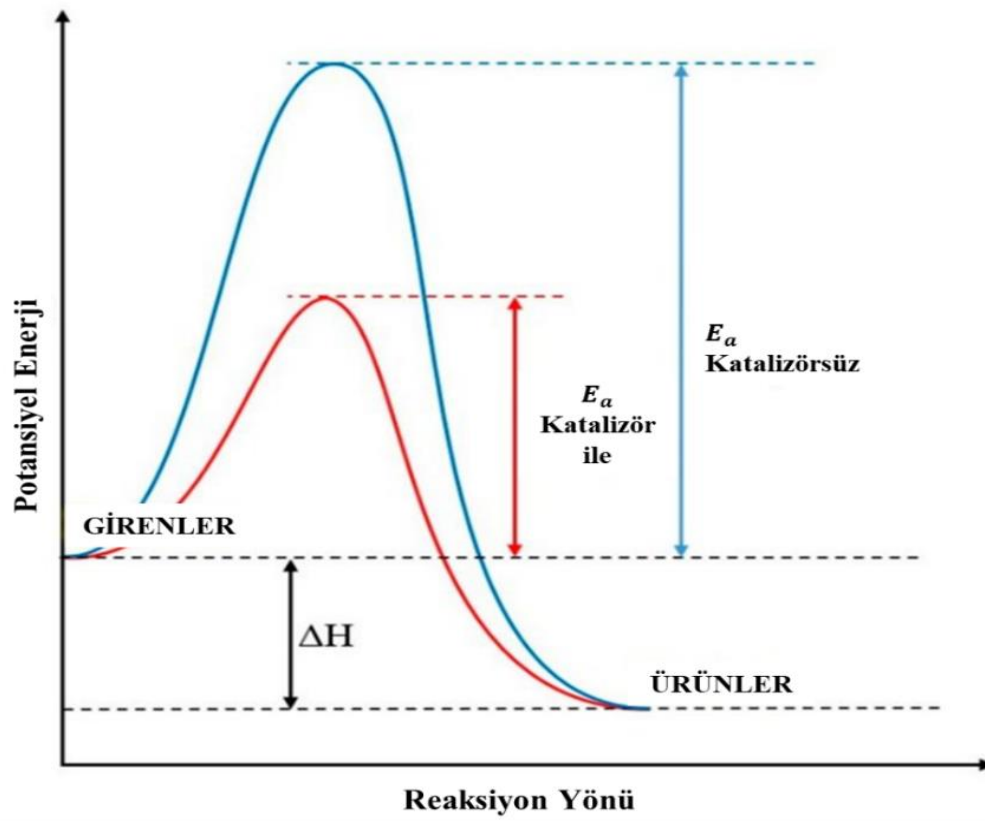
Yarıiletkenlerde elektronun iletim bandındaki meta-kararlı durumdan değerlik bandındaki kararlı duruma geçmektedirler. Bunun için de yapıdaki boşlukları kaldırmaktadırlar. Bu işleme “rekombinasyon” adı verilmektedir. Elektron toplama verimi açısından en önemli faktörlerden biri, arayüzdeki olumsuz rekombinasyonu baskılayacak şekilde aktif katmandaki boşlukların içeri yönde yer değiştirmesini engellemektir. Genel olarak taşıyıcı rekombinasyonu, flor katkılı Kalay Oksit (FTO, Fluorine Doped Tin Oxide) elektrotları ile ZnO yük taşıma katmanlarının arayüzünde de

mevcuttur. Bu arayüzdeki yük rekombinasyonunu kontrol etmenin etkili stratejilerinden biri, FTO'nun yüzeyine geniş bant aralıklı bir yarı iletken eklemektir. Tipik olarak MgO'nun geniş enerji bant aralığına ve iyi tünel açma özelliğine sahip bir yalıtkan olduğu iyi bilinmektedir. (Taurian vd. 1985) Son yıllarda, mükemmel boşluk engelleme özelliğine sahip MgO'nun, titanya kompakt katmanı içindeki elektron/boşluk rekombinasyon kaybını başarılı bir şekilde bastırdığı ve perovskit güneş pillerinde enerji dönüşüm verimliliğini arttırdığı rapor edilmiştir. (Kulkarni vd. 2016) Literatürde düzlemsel perovskit güneş pillerinde SnO_2 ara yüzey tabakası ile alt elektrot arasına ultra ince bir MgO filmin yerleştirildiği bildirilmektedir. (Ma vd. 2017) MgO filminin kalınlığının cihazın verimliliği üzerinde daha büyük bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Çok kalın bir MgO ara katmanı, daha düşük iletkenlik nedeniyle yalıtım özelliği sergileyebilmekte ve böylece polimer güneş pillerini seri direncini arttırmaktadırlar. Şimdiye kadar, yüksek verimli polimer güneş pillerinin yapımında MgO ara katmanının kullanılmasının fizibilitesi henüz belirsizdir ve rapor edilmemiştir.

Huang ve arkadaşları Colloid and Interface Science dergisinde 2021 yılında yayımladıkları çalışmada, MgO filmi ve ZnO nanoparçacıklarının üstünlüklerini birleştirerek cihaz performansını daha da artırmak için alternatif bir yaklaşım önermişlerdir. Başka bir deyişle, ZnO'nun elektron çıkarma yeteneğini, MgO'nun boşluk engelleme özellikleriyle birleştirerek katotta elektron toplama verimliliğini artırmayı önermişlerdir. Beklendiği gibi, MgO/ZnO kompozit filmlere dayanan polimer güneş pilleri, %11,02'lik çok yüksek bir fotovoltaiik performans sergilediği ve kontrol cihazlarıyla karşılaştırıldığında tüm cihaz parametrelerinde muazzam bir artış gösterdiği bildirilmiştir (PCE %8,79). MgO bazlı polimer güneş pillerinin ilgili performansı, saf ZnO içeren kontrol cihazıyla karşılaştırıldığında %8,79'dan %11,02'ye önemli ölçüde artırıldığı bildirilmiştir. Farklı arayüzey çalışmalarının yapılması ve nano-MgO'nun boşluk avantajının etkili şekilde kullanılması için yeni yöntemler geliştirilmesi önerilmektedir (Huang vd. 2021).

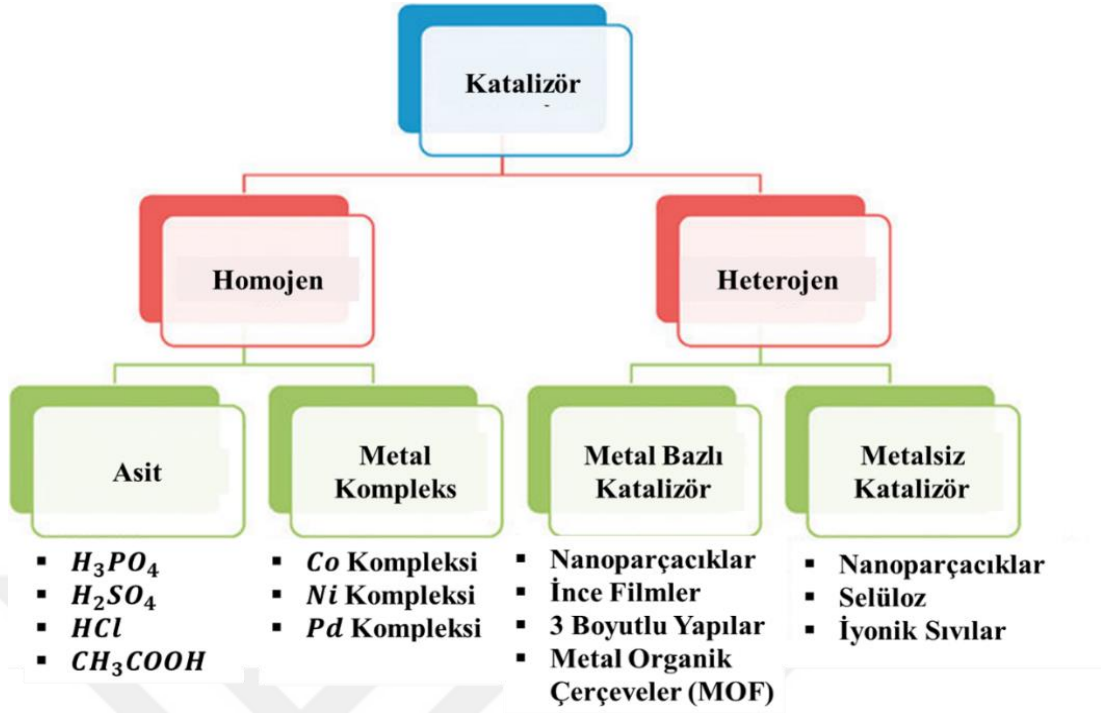
Kataliz

"Kataliz" terimi 1835'te İsveçli kimyager Berzelius tarafından icat edilmiştir. Ancak en uygun tanım Ostwald tarafından 1894'te şöyle yazılmıştır: "Kataliz, yabancı bir maddenin varlığıyla yavaş bir kimyasal sürecin hızlanmasıdır." Bugün, 100 yılı aşkın bir süre sonra her öğrenci: bir katalizörün, bir tepkimeyi aktivasyon enerjisini düşürerek hızlandığını öğrenmekte ve katalizörün bunu kendisini giren moleküle bağlayarak ve dolayısıyla onunla etkileşerek gerçekleştirdiğini bilmektedir. Bu nedenle, yalnızca katalitik miktarlarda bulunmasına rağmen büyük miktardaki maddeleri dönüştürebilmektedir (Bkz. Şekil 2.17.).



Şekil 2.17. Katalizörlerin temel çalışma mekanizması (Mashuri vd. 2020)

Katalizör sistemleri temelde homojen ve heterojen kataliz olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Homojen katalizde katalizör, reaksiyona giren ve reaksiyon sonucu oluşan ürünler ile aynı fazdadır. Heterojen katalizde ise reaksiyon sistemi çoklu faz (katalizör fazı + girenler/ürünler fazı) içermektedir. Katalizör türleri farklı şekilde sınıflandırılabilir. Örnek bir sınıflandırma Şekil 2.18.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Katalizör türleri sınıflandırılması (Abdelhamid 2021)

Çarpışma teorisine göre; $A + B \rightarrow AB$ şeklinde yürüyen bimoleküler bir reaksiyon için reaksiyon hızı;

$$\frac{dn}{dt} = Z_{AB} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.3.2.1)$$

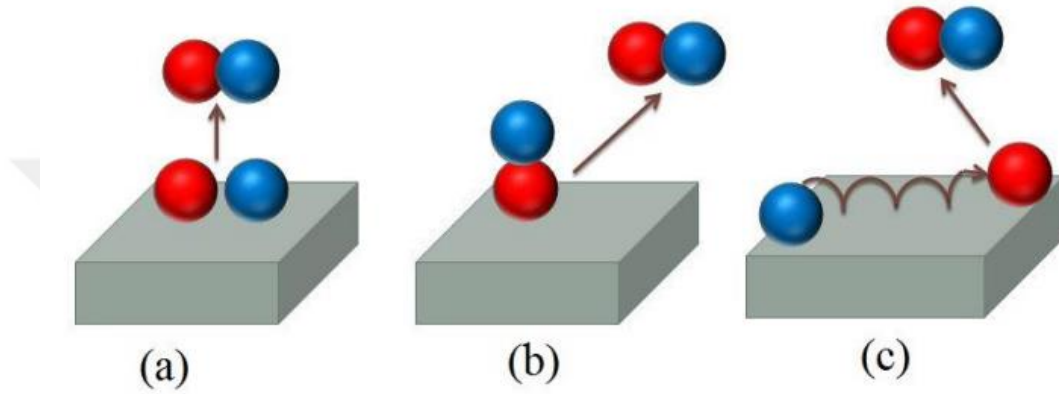
şeklinde ifade edilmektedir.

Bu denklemde $\frac{dn}{dt}$ terimi birim zamanda ürünlerin mol sayısındaki artışı belirten hız ifadesidir. Z_{AB} bimoleküler reaksiyonlar için çarpışma hızı kat sayısı, E_a aktivasyon enerjisi, T Kelvin cinsinden reaksiyon sıcaklığı ve R ideal gaz sabitidir. Denkleme göre reaksiyon hızının artması için çarpışma sayısı (Z_{AB}) artması gerekmektedir.

MgO nanoparçacıkları, kristal yüzeylerindeki 12 farklı noktasal kusurları sayesinde hem oksidasyon-redüksiyon aracılığıyla hem de gözenekli yüzeyleri dolayısıyla çarpışma teorisindeki çarpışma sayısını (Z_{AB}) arttırarak pek çok organik reaksiyonu katalizleyebilmektedir.

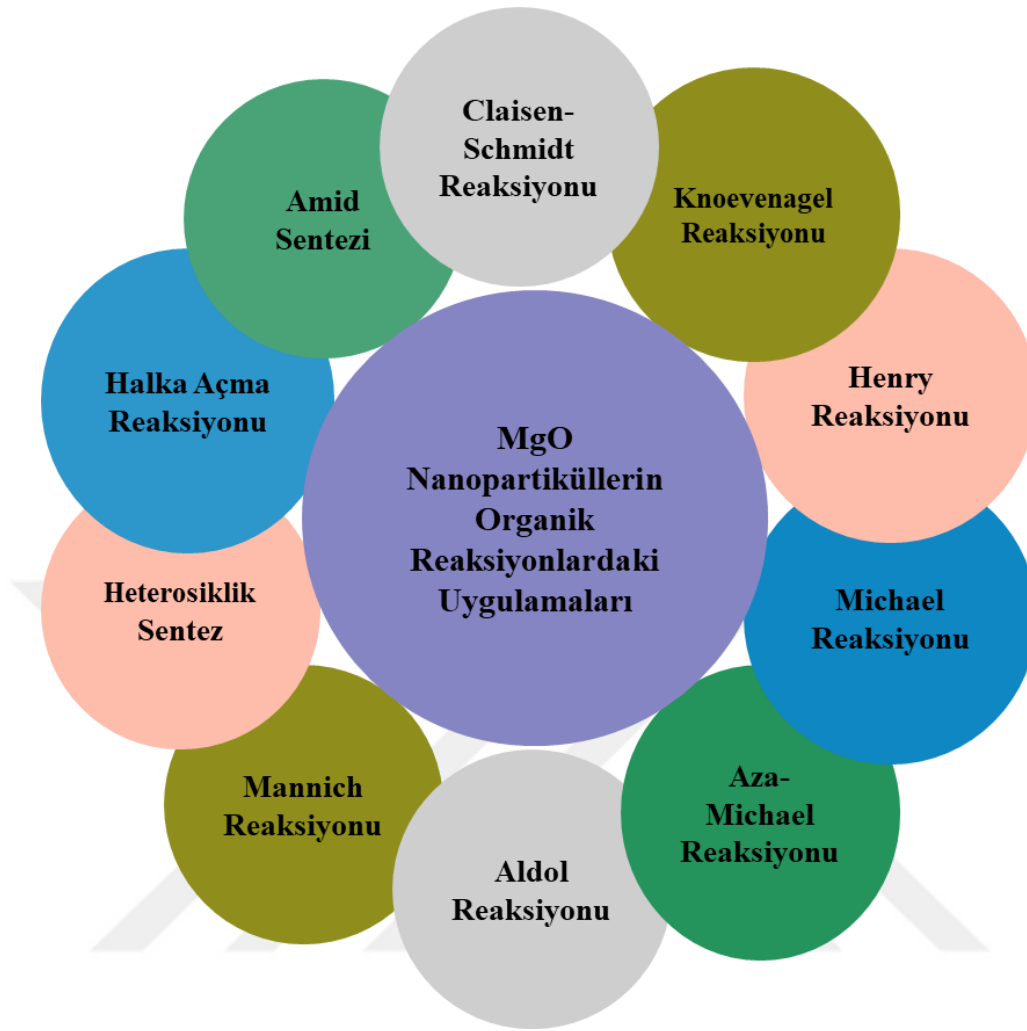
Adsorpsiyon, heterojen katalizdeki en önemli adımdır. Gaz fazındaki veya sıvı çözeltideki moleküller, katı bir yüzey üzerindeki atomlara bağlanmaktadır. Katalitik reaksiyonlar, katalizörün veya desteğin yüzeyinde meydana gelmektedir. Yüzey reaksiyonunu açıklayan üç mekanizma vardır. Şekil 2.19.a'da gösterilen Langmuir-Hinshelwood mekanizmasında, A ve B moleküllerinin her ikisi de katalizörlerin

yüzeyinde adsorbe edilmektedirler. A ve B yüzeyde buluşmakta ve yüzeyden ayrılırken A-B şeklinde bağlanmaktadır. Rideal-Eley mekanizmasında (Şekil 2.19.b), A molekülü yüzeyde adsorbe edilmekte ve B molekülü yüzeyde A ile karşılaşmaktadır. Molekül B yüzeyde adsorbe olmamaktadır. A ve B arasındaki reaksiyondan sonra bağlanmaktadır ve ardından yüzeyden ayrılmaktadır. Şekil 2.19.c'de gösterilen haberci mekanizma, moleküllerden birinin (A) yüzeyde adsorbe edildiğini ve diğerinin (B) yüzeyle çarpıştığını açıklamaktadır. Molekül B, yüzeyle çarpışarak hareketli bir haberci durumu oluşturmaktadır. Daha sonra B molekülü yüzeyde A ile çarpışmakta ve reaksiyona girmektedirler. Son olarak, yeni moleküller (A-B) desorbe olmaktadır (Liu vd. 2011).



Şekil 2.19. Heterojen katalizörlerin yüzey reaksiyonlarının mekanizmaları: **a)** Langmuir-Hinshelwood, **b)** Rideal-Eley ve **c)** Öncü mekanizma.

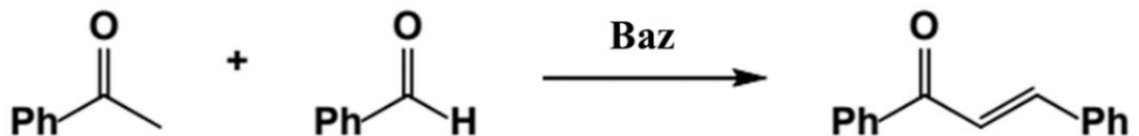
MgO nanoparçacıkları farklı kusur yapıları sayesinde pek çok organik reaksiyonda katalizör görevi yapmaktadırlar. MgO nanoparçacıklarının çeşitli organik reaksiyonlardaki uygulamaları Şekil 2.20.'de şematize edilmiştir.



Şekil 2.20. MgO nanoparçacıkları organik reaksiyonlardaki uygulamaları (Dabhane vd. 2021)

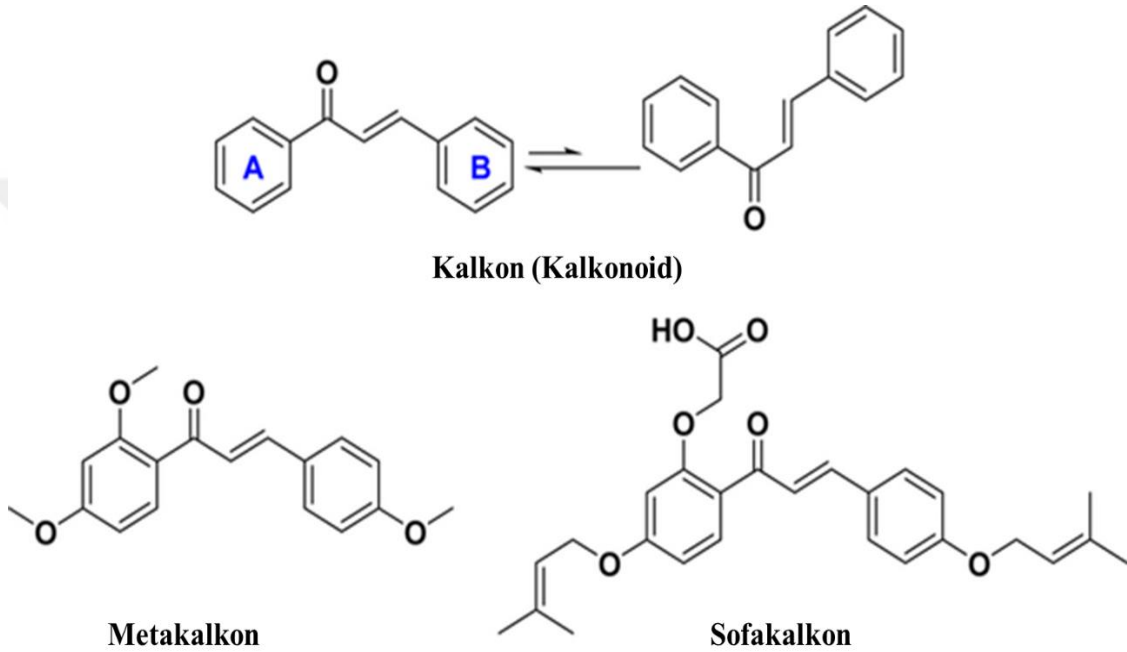
Claisen-Schmidt Reaksiyonu

Claisen-Schmidt reaksiyonu, başlangıç malzemeleri karbonil grupları içeren ve ürün olarak kalkon veren eski ancak temel reaksiyonlardan biridir. Spesifik olarak, α -hidrojen içermeyen bir aromatik karbonil bileşiği ile α -hidrojene sahip bir aldehit ve keton arasındaki reaksiyon, Şekil 2.21.'de gösterilen kalkon oluşumuyla sonuçlanır.



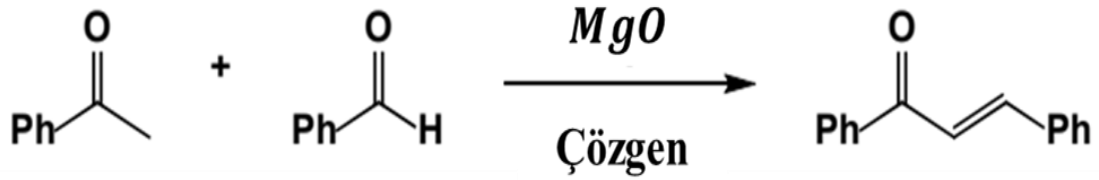
Şekil 2.21. Claisen-Schmidt reaksiyonu

Kalkon, doğal olarak oluşan birçok bileşiğin basit bir kimyasal iskeletidir ve sebzelerde, meyvelerde, çaylarda ve diğer bitkilerde yaygın bir dağılıma sahiptir. Kalkon bileşikleri, trans ve cis izomerleri olarak bulunan, kalkonoid olarak da bilinen 1,3-diaril-2-propen-1-on'dan oluşan ortak bir kimyasal iskelete sahiptir ve trans izomeri termodinamik olarak daha stabildir (Zhuang vd. 2017). Kalkonlar, antioksidan, antibakteriyel, antihelmintik, amoebisidal, antiülser, antiviral, insektisidal, antiprotozoal, antikanser, sitotoksik ve immünsüpresif gibi çeşitli uygulamalara sahiptirler. (Yerragunta vd. 2013) Kalkonlar, bitkilerde flavonoid biyosentezi ve ilaç keşfi için kullanılan bileşiklerin öncüsüdür (Zhuang vd. 2017). Klinik olarak onaylanmış kalkon bazlı ilaçların yapıları Şekil 2.22.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.22. Klinik olarak onaylanmış kalkon bazlı ilaçların yapıları (Zhuang vd. 2017)

Claisen-Schmidt reaksiyonunda, $NaOH$, $LiOH$, KOH , $MgOH_2$ ve $BaOH_2$ gibi çeşitli bazların kullanıldığı bildirilmiştir (Jung vd. 2017). Farklı yöntemlerle hazırlanan MgO nanoparçacıklarının diğer inorganik bazlara göre hazırlanması kolay, çevre dostu, hızlı reaksiyona girme ve ayrılma kolaylığı gibi birçok avantajı vardır. Ganguly ve arkadaşları 2011'de yaptıkları çalışmada, 8-10 nm parçacık boyutuna sahip MgO nanoparçacıklarını ters misel yöntemiyle sentezlediklerini bildirmişlerdir (Ganguly vd. 2011). Sentezlenen MgO nanoparçacıkları Claisen-Schmidt reaksiyonunda kullanılmıştır (bkz. Şekil 2.23.).



Şekil 2.23. Claisen-Schmidt reaksiyonunda MgO nanoparçacıklarının kullanımı

Çizelge 2.3.'te Farklı morfolojilere sahip MgO nanoparçacıklarının yüzey ve katalitik özellikleri bildirilmiştir. Çizelgede de gösterildiği gibi çubuk ve çiçek yapısındaki MgO nanoparçacıklarının katalitik verimi %100'e yakın değer vermektedir. Bu sonuçlara göre katalizör malzemenin kristal boyutu ve yüzey alanının yanı sıra morfolojisinin de büyük önem taşıdığı görülmektedir. Nanoparçacıklarda katalitik aktiviteyi etkilen ilk unsur kusurlardır. Morfoloji, malzeme yüzeyindeki kusurların geometrik yapılarını da etkileyeceğinden kataliz özelliğini doğrudan etkilemektedir.

Çizelge 2.3. Farklı morfolojilere sahip MgO nanoparçacıklarının yüzey ve katalitik özellikleri (Sutradhar vd. 2011)

Morfoloji	Yüzey Alanı (m^2/g)	Kristal Boyutu (nm)	Verim (%)
Çubuk	115	6	99
Çiçek (Büyük)	82	7	99
Kâğıttan Ev	91	6	97
Çiçek (Küçük)	87	6	94
Pul	97	6	96
Küre	62	8	83
Küp	33	9	57
Plaka	75	7	89
Bulk	28	27	23

MgO nanoparçacıkları kimyasal olarak heterojen katalizör olarak görev yapmanın yanı sıra foto katalizör olarak kullanımı da pek çok çalışmada bildirilmiştir (Balakrishnan vd. 2020; Karthik vd. 2019).

Gıda ve Tarım

Taze meyveler, sebzeler, et ve kümes hayvanları ürünleri, gıda kaynaklı salgınlara yol açan insan patojenlerinin bulaşmasına neden olabilmektedirler, (Berger vd. 2010) ve bu da kamuoyunun dikkatini gıda güvenliğine çekmektedir. Bu nedenle gıda güvenliğini sağlayacak yeni antimikrobiyallerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Nanomalzemelerin antimikrobiyal özelliklerinden dolayı nanoteknoloji, gıda ve gıdayla ilgili endüstriler için büyük bir potansiyel oluşturmaktadırlar. Gıdalara doğrudan veya antimikrobiyal ambalajlama yoluyla eklenen nano boyutta antimikrobiyal ajanların kullanımı etkili bir yaklaşımdır. Sonuç olarak, nanoteknolojinin gıda ve gıdayla ilgili endüstrilerde kullanımının artması ve gıda üretiminden işleme, paketlenme, nakliye, depolama, güvenlik ve kaliteye kadar tüm aşamalarda gıda sistemini etkilemesi beklenmektedir (Cushen vd. 2012; Berekaa 2015).

Gıda endüstrisi, gıdanın rengini, dokusunu ve lezzetini iyileştirmek amacıyla nano ölçekli bileşenler geliştirmek için nanoteknolojiyi kullanmaya başlamıştır. (Kessler 2011; Morris vd. 2011) TiO_2 , SiO_2 nanoparçacıkları gıda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, nano- TiO_2 , çöreklerdeki pudra şekeri kaplamasında renklendirici olarak kullanılmaktadır (Gerloff vd. 2009; Uboldi vd. 2012).

Gıda ambalajlarında kullanılan nanomalzemeler, mekanik dayanım, mikrobiyal kontaminasyonun tespiti ve besin maddelerinin potansiyel olarak geliştirilmiş biyo yararlanımı gibi birçok fayda sağlamaktadır. Bu belki de gıda ve gıdayla ilgili endüstrilerde nanoteknolojinin en yaygın uygulama alanıdır (Bradley vd. 2011). Gıda endüstrisi tarafından gıda paketlenme ve gıdayla temas eden malzemeler için birçok farklı nanokompozit ve nanoparçacık içeren polimer kullanılmaktadır (Llorens vd. 2012). Gerloff vd. (2009) yaptıkları çalışmada ZnO ve MgO nanoparçacıklarının gıda ambalajlarında kullanıldığını rapor etmişlerdir. Yapılan çalışmada, gıda sektöründe nanoparçacıkların kullanımının gastrointestinal sistem üzerindeki potansiyel tehlikeleri araştırılmıştır. Sık kullanılan gıda katkı maddeleri (nano- TiO_2 , SiO_2) ve gıda ambalaj katkı maddeleri (nano-ZnO ve MgO) ve ayrıca karbon siyahı olarak kullanılan çeşitli nanoparçacık türlerinin ve ince parçacıkların insan bağırsak $CaCO_3$ hücreleri üzerindeki sitotoksik ve DNA'ya zarar veren etkilerini araştırılmıştır. Nano-MgO dışındaki tüm nanoparçacıkların sitotoksik etki gösterdiği rapor edilmiştir. Nanomalzeme içeren bu tür gıdayla temas eden maddelerin, gıda ambalajından gıdaya geçme potansiyeli vardır, bu nedenle bu teknolojinin sektörde geniş çapta kabul görmeden önce yine de mevzuata uygunluğunun kontrol edilmesi gerekmektedir.

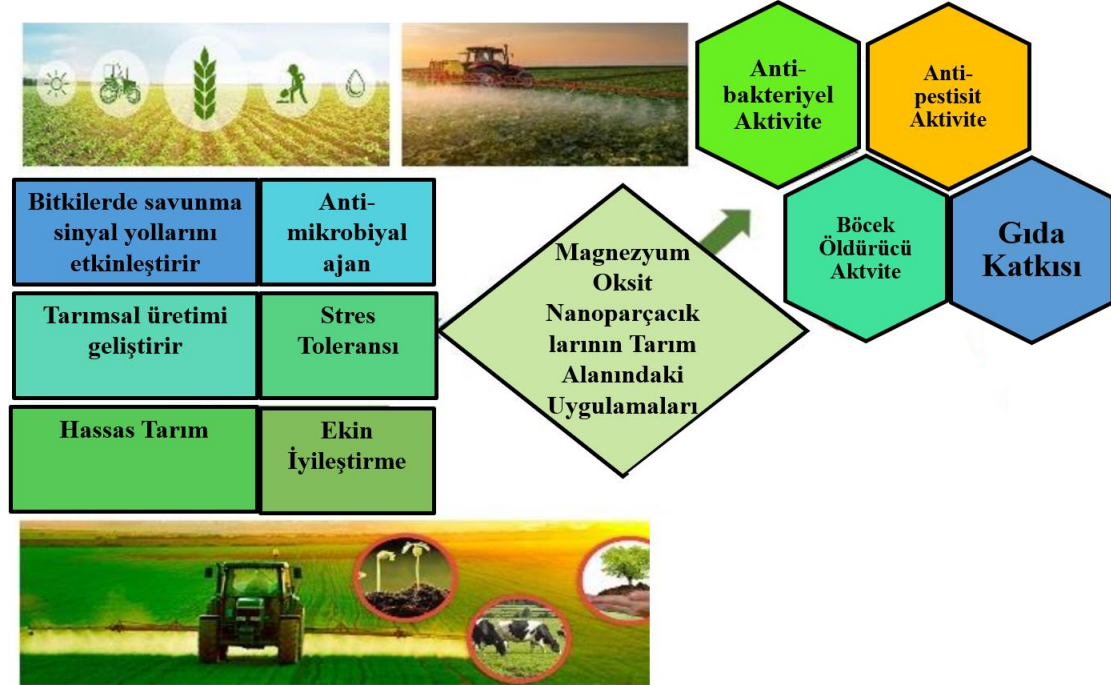
Çizelge 2.4.'e çeşitli nanomalzemelerin gıda ambalajlarında kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.4. Çeşitli nanomalzemelerin gıda ambalaj malzemelerinde kullanımları

No	Nano-malzeme	Ambalaj Malzemesi	Uygulama	Referans
1	Gümüş (Ag) ve oksiti	Aktif paketlenme	Portakal suyunda, taze kesilmiş meyve dilimlerinde (elma, kavun) ve et depolamada antimikrobiyal ajan olarak kullanılır.	Emamifar vd. 2010 Fernandez vd. 2010
2	Titanyum oksit ve dioksiti	Geliştirilmiş paketlenme	Meyvelerin olgunlaşmasını geciktirerek korunmasına, kararma oranının azaltılmasına ve çürüme sürecinin önlenmesine yardımcı olur.	Li vd. 2009
3	Çinko oksit	Aktif paketlenme	Antimikrobiyal ajan olarak görev yapar ve gıdaların genel kalitesinin korunmasına yardımcı olur.	Emamifar vd. 2011 Jin vd. 2011
4	Altın	Akıllı/akıllı paketlenme	98,9 ve 1 CFU/ml'ye kadar konsantrasyonlara sahip Salmonella, E. coli gibi gıda patojenlerinin tespiti için nano sensör olarak kullanılır.	Fu vd. 2008 Vikesland vd. 2010
5	Demir	Akıllı/akıllı paketlenme	Sırasıyla 10, 10 ³ ve 10 ⁴ CFU/ml'ye kadar konsantrasyonlara sahip Staphylococcus aureus, S. epidermis ve E. coli gibi gıda patojenlerinin tespitinde kullanılır.	Zhao vd. 2004
6	Polimer bazlı silisyum dioksit ve Silika	Geliştirilmiş paketlenme	Silika nanoparçacıkları naylon, polipropilen, polietilen gibi plastik polimerlerle kombinasyon halinde geliştirilmiş ambalaj malzemesi üretiminde kullanılır, ambalaj malzemesine oksijen ve gaz girişini önleyerek gıda ürünlerinin raf ömrünün uzatılmasına yardımcı olur, ayrıca kaplama malzemesi olarak da kullanılır. Kâğıda hidrofobiklik kazandırır.	Schneider vd. 2009 Chen vd. 2013 Miller vd. 2008
7	Karbon nanotüpleri	Akıllı/akıllı paketlenme	Gıdadaki patojen mikropların tespiti için nanosensör olarak akıllı/akıllı ambalaj malzemesi sentezinde kullanılır.	Yang vd. 2008
8	Nano kil	Geliştirilmiş paketlenme	Naylon 6 reçinesi ile karıştırıldığında gaz ve nem alışverişini engelleyerek gıdaların özelliğini ve raf ömrünü arttırmada kullanılır.	Silvestre vd. 2011 Blasco ve Pico 2011

Swaroop ve Shukla 2018 yılında yaptıkları çalışmada, çözgen döküm yöntemi kullanılarak polilaktik asit (PLA) biyopolimerinin Magnezyum Oksit (MgO) nanoparçacıkları ile güçlendirilmesiyle biyofilm üretilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada, MgO nanoparçacıkları (ağırlıkça %4'e kadar) PLA biyopolimeriyle güçlendirilmiş ve bunların gıda ambalajlama uygulamaları için temel mekanik, bariyer, termal ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Hazırlanan biyokompozit filmler arasında ağırlıkça %2 takviyeli PLA filmler çekme mukavemetinde maksimum gelişme göstermiş ve bozulmamış PLA filmleriyle karşılaştırıldığında oksijen bariyeri özellikleri (sırasıyla %29 ve %25'e kadar) artmıştır. Bununla birlikte, arayüzey davranışı ve MgO nanoparçacıklarının yakınındaki serbest hacimlerin varlığı nedeniyle su buharı bariyer özellikleri yaklaşık %25 oranında azalmıştır. PLA/MgO filmleri ayrıca üstün antibakteriyel etkinlik sergilemiştir. Ağırlıkça % 2'lik biyofilmler, 12 saatlik muameleden sonra E. coli bakteri kültürünün yaklaşık %46'sında ilerleyici hasara ve ölüme neden olduğu rapor edilmiştir. Üretilen filmler şeffaftır, UV ışınlarını perdeleme özelliğine sahiptir ve yüksek antibakteriyel etkinlik sergileyerek onları çok iyi bir gıda ambalaj malzemesi haline getirdiği bildirilmiştir (Swaroop ve Shukla 2018).

Tüm bunlara ek olarak MgO nanoparçacıkları, Şekil 2.24.'de gösterildiği gibi çeşitli diğer tarımsal beklentilerde öne çıkan uygulamalar sunan farklı özelliklere sahiptir (Khot vd. 2012). Nano-MgO'lar, fide gelişimini ve bitki büyümesini artırmakta, onaylı bir gıda katkı maddesi, gıda takviyesi, renk tutucu olarak kullanılmaktadırlar. (Sigh 2019; Ganapathi vd. 2014)



Şekil 2.24. MgO nanoparçacıklarının tarımda kullanılmaları

Jhansi vd. (2017) yaptıkları bir çalışmada; yer fıstığı tohumları, çimlenmeyi, büyümeyi ve fotosentetik pigmentleri destekleyen MgO nanoparçacık dispersiyonuna

olumlu yanıt verdiği bildirilmiştir. Çalışmada yeşil sentez yöntemiyle 20-50 nm boyutlarında MgO nanoparçacıklar elde edilmiş ve bunların bitki üzerindeki etkileri incelenmiştir. Mevcut sonuçlar, nano-MgO süspansiyonunun tohumlara eklenmesinin yer fıstığı bitkilerinde tohum çimlenmesini, biyokütleyi ve klorofil içeriğini arttırdığını doğrulamaktadır. Son olarak MgO nanoparçacıkları, tohum çimlenmesi, biyokütle ve klorofil içeriği açısından yer fıstığı büyümesini belirgin şekilde arttırdığı rapor edilmiştir (Jhansi vd. 2017).

MgO nanoparçacıklarının nano boyutta makro boyuta göre oldukça reaktif olması ve böylelikle bitkinin büyüme ve gelişme aşamasında elzem bir mikro element olan Mg'nin daha verimli şekilde kullanabilmesi zirai alanda büyük önem arz etmektedir. Bitkilerde klorofil yapısında magnezyum bol miktarda bulunan magnezyumun, büyümeyi ve çimlenmeyi artırıcı mikro elementlerden olduğu bilinmektedir. Gübre endüstrisinde genellikle makro ve mikro boyutta çeşitli magnezyum tuzları kullanılmaktadır. Fakat gerek kimyasal formları gerekse parçacık boyutları nedeniyle bitki tarafından verimli şekilde kullanılamamaktadırlar. Nano boyutta geliştirilen gübreler son yıllarda akademik olarak sıkça çalışılan bir konudur. Literatürdeki veriler ışığında nano-MgO'nun gerek kimyasal yapısı gerek parçacık boyutu nedeniyle bitki büyümesi ve çimlenmesini desteklediği görülmektedir. Bunun yanı sıra kusur yapıları ve antibakteriyel/antifungal özelliği nedeniyle bitkileri zararlılarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır.

Çevre ve Tekstil

İklim krizinin etkilerini yoğun bir şekilde göstermeye başlamasıyla dünya ülkeleri iklim değişikliği ile mücadele kapsamında gerek yerel gerek global kapsamda çeşitli eylem planları ortaya koymuşlardır. İklim değişikliği ile ilgili alınan yerel ve bölgesel önlemler yetersiz kalınca, Birleşmiş Milletler öncülüğünde imzalanan küresel ısınmaya yönelik hükümetler arası ilk çevre sözleşmesi (United Nations Framework Convention on Climate Change) yürürlüğe girmiştir. Sözleşme, insan kaynaklı çevresel kirliliklerin iklim üzerinde tehlikeli etkileri olduğunu kabul etmekte ve atmosferdeki sera gazı oranlarını düşürmeyi ve bu gazların olumsuz etkilerini en aza indirerek belli bir seviyede tutmayı amaçlamaktadır. 1994 yılından beri her yıl taraflar arasında büyük ve kapsamlı COP (Conference of the Parties-Taraflar Konferansı) konferansı düzenlenmektedir. 2015 yılında 21. Taraflar Toplantısı'nda (Conference of the Parties / COP21) imzaya açılan Paris İklim Anlaşması ile küresel sıcaklık artışının 2 santigrat derecenin altında tutulması hedefinin karşılanabilmesi için ülkelerden dünya genelinde karbon emisyonunu 2050'ye kadar sıfıra indirilmesi istenmiştir. 2050 net sıfır hedefine ulaşılabilmesi açısından 2016 yılında Birleşmiş Milletler üyesi 193 ülke tarafından 17 ortak amaç içeren ve 2030 sonuna kadar ulaşılması hedeflenen Sürdürülebilir Kalkınma Amaçları yayımlanmıştır. Tüm bu gelişmeler sonucunda, çevre alanındaki çalışmaların artmasının yanı sıra, farklı alanlarda çalışmalar yapan bilim insanların ve şirketler yaptıkları çalışmalarda çevre faktörünü de düşünmek zorunda kalmaktalar.

Nano-MgO, kusurlu ve gözenekli yapısıyla iyi bir adsorban olmasının yanı sıra düşük maliyetli, sürdürülebilir ve yeşil yöntemlerle üretilebilir, doğada bol bulunan bir malzeme olmasıyla da çevre uygulamalarında sıklıkla tercih edilmektedir. Aşağıda nano-MgO'nun çevre alanındaki uygulamalarına yönelik örnekler verilmiştir.

Tekstil endüstrisinden büyük miktarlarda boya atık suyunun deşarjı çevreye onarılamaz zararlara neden olmaktadır. Boya giderimi için çeşitli geleneksel fiziksel ve kimyasal yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi, basitliği ve etkinliği ile öne çıkmaktadır (Katheresan vd. 2018).

Dalvand ve arkadaşları 2020 yılında yaptıkları çalışmada, anyonik boya kirleticilerini (reaktif turuncu ve reaktif sarı) çıkarmak için 26 nm kalınlığında bir MgO nano tabaka kullanmışlardır (Dalvand vd. 2020). Reaktif turuncuya karşı maksimum adsorpsiyon kapasitesinin, reaktif sarıya göre 30 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bu alandaki yaygın görüşün aksine yazar, anyonik boyar maddeler ile MgO yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim yerine $-NH_2$ (boyar molekülde) ile $-OH$ (MgO yüzeyinde) arasında hidrojen bağlarının oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Bu önemli adsorpsiyon farkı, reaktif turuncu ve reaktif sarıların MgO ile farklı yönlendirilmeleri ile açıklanmıştır. Yazar, birincisinin nano boyutlu MgO'nun yüzeyine dik şekilde tutunduğunu, ikincisinin ise yüzeye paralel şekilde bağlandığını ifade etmiştir. Ayrıca, kullanılan MgO adsorbendi, bir fırında kalsine edildikten sonra yeniden kullanılabilir özelliktedir.

Bu alanda pek çok çalışmanın ortak sonucuna göre, nano boyutlu MgO'nun anyonik boyar maddelere karşı adsorpsiyon kapasitesi Reaktif Kırmızı 195 > Reaktif Turuncu > Reaktif Sarı sırasını takip etmektedir (Nassar vd. 2017). Oluşan nano boyutlu MgO'nun yüzeyindeki yük türü, ilk olarak sentez yöntemine bağlıdır.

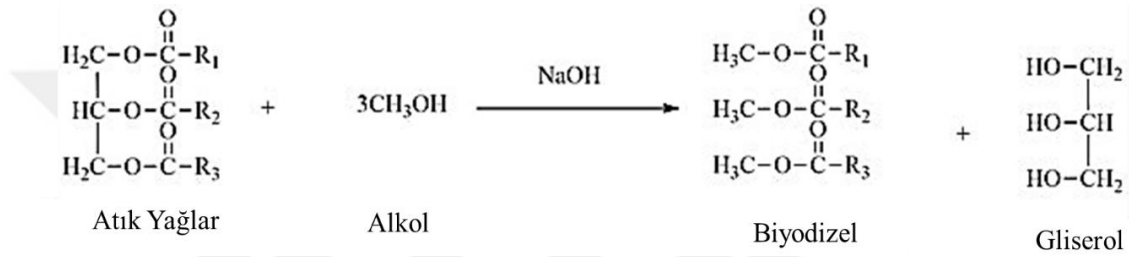
Farklı ağır metaller, Cr^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} gibi, endüstriyel atık sular aracılığıyla çeşitli su sistemlerine deşarj edilmekte ve insanlar için büyük bir sağlık tehlikesi oluşturmaktadırlar (Joseph vd. 2019). Ağır metal iyonlarını uzaklaştırmak için adsorpsiyon yöntemi literatürde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon sürecinde, yüksek özgül yüzey alanına sahip olan adsorbent, fiziksel veya kimyasal yollarla ağır metal iyonlarını yüzeyinde sıkı bir şekilde yakalar ve çözelti ortamından ayrılır. Farklı morfolojilere sahip nano boyutlu MgO, (nanorodlar, nano küreler ve balık kılçığı benzeri fraktal nano yapıları gibi) ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Mahdavi vd. 2013). Çünkü yüzeylerinde zengin kusurlar ve bol düşük koordinasyona sahip bölgeler bulunmaktadır.

Ge ve arkadaşları 2018 yılında yaptıkları bir çalışmada, çöktürme-kalsinasyon yöntemiyle manyetik bir Fe katkılı MgO nanokompozit sentezlemişlerdir. Fe@MgO çekirdek-kabuk nanokompozit, büyük bir özgül yüzey alanına sahip, mezo gözenekli bir yapı ve yüksek manyetik doyma değeri sergilemiş, bu da adsorpsiyon işlemi sonunda manyetik yol ile ayırma işlemini desteklemiştir Fe@MgO nanokompozitin, sırasıyla Pb^{2+} için 1476.4 mg/g ve metil turuncusu için 6947.9 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasiteleri gösterdiği bildirilmiştir (Ge vd. 2018).

Karbon dioksit (CO_2) gazının büyük ölçekli salımı, büyüyen sera etkisi, yükselen küresel sıcaklıklar ve yükselen deniz seviyelerinin başlıca nedenlerindendir (Buntgen vd. 2019). CO_2 'nin yapay olarak yakalanması etkili çözümlerden biridir. MgO, doğada yaygın olarak bulunan Mg içeren minerallerin ekonomik olarak büyük ölçekte MgO'ya dönüştürülebileceği için umut vaat eden bir CO_2 adsorbentidir. Havaya maruz kalan MgO, su ve karbon dioksiti kolayca absorbe etmekte ve alkali magnezyum karbonat haline gelmektedir. Genellikle, saf MgO'nun CO_2 adsorpsiyon kapasitesi sadece ~2 wt%

civarındadır. Yüksek özgül yüzeye ve bazik kusur yapılarına sahip nano boyutlu MgO, termodinamik uygunluk, baziklik ayarlamasının kolaylığı ve genel olarak düşük enerji tüketimi nedeniyle orta sıcaklıklarda CO_2 adsorpsiyonu için daha uygundur (Ding vd. 2015).

Atık yemek yağı, işlenmesi zor bir evsel atıktır. Katalitik transesterifikasyon kullanılarak biyodizele dönüştürülebilir. Transesterifikasyon, atık yağın ester grubu ile bir ek alkol hidroksil grubu arasında, homojen veya heterojen bir katalizörün bulunduğu ortamda gerçekleşen biyodizel üretimi için önemli bir teknolojidir. Transesterifikasyon süreci Şekil 2.25.'de şematize edilmiştir. Homojen katalizörler, korozyon etkileri, yüksek maliyet, sıvı fazın sistemle yüksek etkileşimi ve toksik yan ürünlerden muzdariptirler. Heterojen katalizörler, çoğu bu olumsuzluklardan kaçındıkları için biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Issariyakul vd. 2008).



Şekil 2.25. Transesterifikasyon süreci (Lamichhane vd. 2020)

Son zamanlarda, yüksek yüzey alanına, büyük gözenekliliğe ve zengin yüzey oksijen eksikliğine sahip olan nano boyutlu MgO, heterojen bir katalizör olarak biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılmıştır (Du vd. 2019). MgO'nun orta düzeydeki yüzey bazikliği, diğer asit, nötr veya amfoter taşıyıcılardan ve adsorbanlardan önemli ölçüde farklıdır ve bu da onun çok umut verici bir katalizör veya katalizör taşıyıcısı olabileceğini belirlemektedir. Biyodizel üretim maliyeti, petrol dizelinin fiyatının 1.5 katıdır, bu da daha fazla uygulanmasını sınırlamaktadır. Nano boyutlu MgO gibi alkali katı katalizörler, asit katalizatörlerden daha düşük bir reaksiyon sıcaklığına sahiptir, atmosfer basıncında reaksiyon yapabilir, daha az yan reaksiyona sahiptir ve oksidasyon reaksiyonları yoktur. Bu nedenle, daha düşük maliyetle biyodizel üretebilirler.

Esmaceli ve arkadaşları 2019 yılında yaptıkları çalışmada, moringa ağacı (*Moringa Oleifera*) tohumları yağından nano boyutlu MgO kullanarak transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel ürettiklerini rapor etmişlerdir. En yüksek biyodizel verimliliği, 45°C sıcaklıkta, 4 saat reaksiyon süresinde, metanol-yağ molar oranı 12:1 ve %1 katalizör konsantrasyonunda elde edilmiş ve %93.69'a ulaşmıştır (Esmaceli vd. 2019).

Çizelge 2.5.'te nano-MgO'nun çevre uygulamaları yapı-özellik ilişkisi çizelge haline getirilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere, pozitif yüzey kusurlarına sahip nano-MgO'nun anyonik boyalarda, farklı türde ve zengin yüzey kusurlarına sahip nano-MgO'nun ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda, büyük gözeneklere sahip MgO nanoparçacıklarının ise genellikle CO_2 adsorpsiyonunda iyi özellik sergilemişlerdir.

Çizelge 2.5. Nano-MgO'nun çevre uygulamaları yapı-özellik ilişkisi

Özellik	Parçacık boyutu nm	Morfoloji	Uygulamaların verimliliği	Uygulama	Literatür
Yüksek spesifik yüzey alanı; çok sayıda aktif site; yüzey pozitif yükü	~26	Nano tabaka	Reaktif turuncu için 500,00 mg g ⁻¹	Anyonik boyalar için adsorban	Dalvand vd. 2020
	~500	Pellet şeklinde	Kongo kırmızısı için 227,70 mg g ⁻¹	Anyonik boyalar için adsorban	Xu vd. 2018
	12~89	Altıgen, kübik ve küresel	Reaktif Kırmızı 195 için 207,00 mg g ⁻¹	Anyonik boyalar için adsorban	Nassar vd. 2017
Bol koordineli siteler; zengin yüzey kusurları	12~17	Mezogöze nekli aglomeraller	Cu ²⁺ için 1 saatte %96,00	Ağır metal iyonları için adsorban	Madzokere ve Karthigeyan 2017
	~12	Nano tabaka	Pb ²⁺ için 1476,40 mg g ⁻¹	Ağır metal iyonları için adsorban	Ge vd. 2018
	~20	Küre	Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ için 2983,40 mg g ⁻¹ ve 1824,00 mg g ⁻¹	Ağır metal iyonları için adsorban	Xu vd. 2019
Orta derecede bazlık; geniş yüzeyli temel alanlar; yüksek spesifik yüzey alanı	~8	Mezogöze nekli	1,34 mmol gr ⁻¹	CO ₂ için adsorban	Hiremath vd. 2017
	~8	Elipsoid	0,55gg ⁻¹	CO ₂ için adsorban	Wang vd. 2019
	4~6	Nano tabaka	4,56 mmol CO ₂ g ⁻¹	CO ₂ için adsorban	Guo vd. 2020
Yüksek spesifik yüzey alanı; büyük gözeneklilik, zengin yüzey oksijen boşluğu	~25	Asimetrik	Biyodizel verimi %93,69	Transesterifi kasyon için katalizör	Esmaili vd. 2019

Nanoteknolojiden büyük kazanımlar elde eden imalat sektörlerinden biri de tekstil sektörüdür. Nanoteknolojinin tekstillerde uygulanması, örneğin dayanıklılık, konfor ve

hijyenle ilgili özelliklerin iyileştirilmesi gibi geleneksel tekstillerin kendine özgü özelliklerinin önemli ölçüde çeşitlenmesine ve değiştirilmesine yol açmıştır.

Nanoteknoloji alanında yaygın olarak araştırılan çeşitli malzeme sınıfları arasında, elementel veya oksitler gibi diğer formlardaki metaller, araştırma gruplarının büyük ilgisini çekmiştir (Haji vd. 2013a; Haji vd. 2013b). Metal oksit nanoparçacıkları, elektriksel iletkenlik, termal iletkenlik, antibakteriyel etki, ultraviyole (UV) koruması, kendi kendini temizleme, koku ve leke önleme vb. gibi bir dizi fonksiyonel özellik sergilemektedirler (Anita vd. 2011; Solanki vd. 2011). Karakteristik yüksek yüzey alanı/hacim oranı nedeniyle, metal oksit nanoparçacıkları genellikle istenen işlevselliği sağlamada çok etkili malzemelerdir. Üstelik bu malzemeler, literatürde genel olarak sıkı işleme ve son kullanım koşullarına dayanabilme yetenekleriyle iyi bilinmektedir (Li vd. 2007).

Çinko oksit (ZnO) ve magnezyum oksit (MgO) gibi metal oksit nanoparçacıkların, bu alandaki uygulamaları için çok geniş çapta incelenen tartışmasız en yaygın nanoparçacık olan nano-Ag ile karşılaştırıldığında oldukça düşük bir maliyete sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca bu tür metal oksit nanoparçacıklar, tekstil endüstrisi için faydalı çok işlevli özellikler sergilemektedirler. Örneğin, foto-katalitik ve iyi adsorpsiyon özellikleri nedeniyle nano-ZnO ve nano-MgO, tekstil endüstrisinden gelen boya atıklarının atık su arıtımında (Tan vd. 2015; Tayeb vd. 2019) ve gaz halindeki zararlı maddelerin adsorpsiyonu için (Rajagopalan vd. 2002; Sundarajan vd. 2010) kullanılabilirler. Nano-ZnO ve MgO'nin tekstil sektöründe potansiyel uygulanabilirliğine ilişkin diğer örnekler arasında bu malzemelerin anti-bakteriyel, kendi kendini temizleyen, korozyon önleyici ve antifungal özellikleri yer almaktadır (Tag ve Ly 2014; Esteban vd. 2015; Saad vd. 2016). Ayrıca, bu nanoparçacıkların tekstil kumaşlarına uygulanmasının, ultraviyole koruma faktöründe (Ultraviolet Protection Factor, UPF) önemli iyileşmeye yol açtığı gösterilmiştir (Becheri vd. 2008).

Faisal ve arkadaşları 2022 yılında yaptıkları çalışmada, nano-MgO ve nano-ZnO'nin antibakteriyel, leke çıkarma, UV engelleme, renk giderme gibi özelliklerini incelemişlerdir. Sol-Jel yöntemiyle sentezlenen nano-MgO ve ZnO, pamuklu kumaş üzerine daldırma yöntemiyle kaplanmıştır. Ardından kaplamasız ve kaplamalı pamuklu kumaş numuneleri ketçap damlaları ile lekelenmiş ve 2 kg ağırlığın altında 1 dakika bekletilmiş. Artık leke, hemen, 3 saat, 5 saat sonra ve yıkamadan sonra bir ATCC TM-130 test standardı ile derecelendirildiği bildirilmiştir. ATCC test yöntemine göre, derece 1 önemli miktarda kalıntı lekeyi (zayıf leke çıkarma) belirtirken derece 5, minimum kalıntı lekeyi (tamamen çıkarma) gösterir. Bu bağlamda faydalı bir kumaş, en az 4 puan alan bir kumaş olacaktır. Bu testin ilgili sonuçları Çizelge 2.6.'da gösterilmektedir (Faisal vd. 2021).

Çizelge 2.6. Nano-MgO ve ZnO'in leke çıkarma test sonuçları (Faisal vd. 2021)

Zaman	Kaplamasız	ZnO nanoparçacıkları ile kaplanmış pamuk	MgO nanoparçacıkları ile kaplanmış pamuk
0 saatte	1.derece	2.sınıf	2.sınıf
3 saatte	2.sınıf	3.sınıf	3.sınıf
5 saatte	2.sınıf	4.sınıf	3.sınıf
Yıkama sonrası	3.sınıf	5.sınıf	4.sınıf

Çizelge 2.6'dan da görüleceği üzere nano-MgO ve ZnO iyi leke çıkarma özelliği sergilemektedirler.

Literatürde nano-ZnO ve MgO dahil olmak üzere metal oksit nanoparçacıklarının çoğunun mükemmel UV soğurma özelliğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle yapılan çalışmada, kaplanmış pamuklu kumaşların çoğunlukla niceliksel olarak UPF olarak ifade edilen UV engelleme özelliği sergilemesi beklenmektedir. UPF, korunmasız (örtülmemiş) bir yüzeyin, örneğin cildin ortalama etkili UV ışınımının, koruyucu bir tabakanın (bu durumda kumaş) varlığında bu yüzey üzerindeki etkili UV ışınımına oranı olarak tanımlanmaktadır. 50'den büyük bir UPF genellikle dokuma kumaş gibi bir tabaka malzemenin mükemmel UV engelleme özelliğinin bir göstergesi olarak kabul edilmektedir.

Çalışmada yapılan analizin ilgili sonuçları Çizelge 2.7.'de verilmektedir. Kaplanmamış pamuklu kumaş için elde edilen siyah spektrum yüksek UV geçirgenliği göstermektedir ve buna karşılık gelen UPF 20 olarak bulunmuştur. Buna karşılık ZnO kaplanmış kumaş ve MgO kaplanmış kumaş için UPF değerleri sırasıyla 58 ve 71 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, pamuklu kumaşın sentezlenen ZnO ve MgO nanoparçacıklarıyla kaplanmasının kumaşa UV engelleme işlevselliği kazandırdığı bildirilmiştir (Faisal vd. 2021).

Çizelge 2.7. Nano-MgO ve ZnO'in UV engelleme özelliği (Faisal vd. 2021)

Örnek	UPF	UV Koruma Kategorisi (ASTM D 6603)	UVA (315-400 nm)	UVB (280-315 nm)
Kaplamasız Kumaş	21 (20)	İyi	5.51	4.14
ZnO nanoparçacık kaplı kumaş	58 (50+)	Çok iyi	1.65	1.21
MgO nanoparçacık kaplı kumaş	71 (50+)	Çok iyi	2.04	1.45

Ayrıca MgO nanoparçacıklarının iyi adsorpsiyon özellikleri sayesinde çeşitli (Reaktif Kırmızı 195 (RR195) ve Orange G (OG) v.b.) tekstil boyalarının atık sulardan uzaklaştırılması alanında da literatürde yaygın şekilde çalışılmaktadır (Nassar vd. 2017).

Katma Değeri Yüksek İleri Malzeme Tasarımı

Alev Geciktirici

Yangınlar, günümüzün en büyük problemlerinden biridir ve iklim krizinin de etkisiyle sonuçları gittikçe büyüyecektir. Bu nedenle yangın anında değil yangın öncesinde de önlemlerin alınması hem insan sağlığı hem de çevreyi korumak açısından önem arz etmektedir.

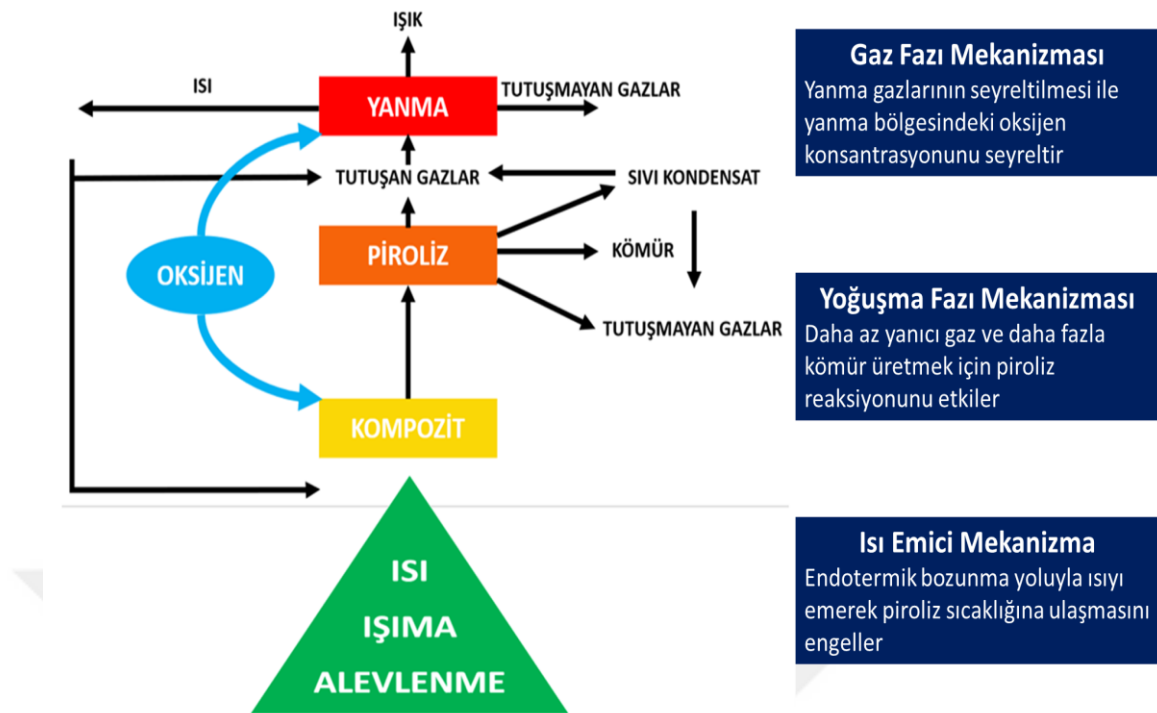
Yangın öncesinde koruyucu bir önlem olarak alev geciktirici malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemeler, kimyasal özelliklerinden dolayı alevlenmeye karşı direnç göstererek herhangi bir yangın durumunda alevlerin iletme hızını düşürüyor, böylece hem bölgedeki canlılara fazladan bir kaçış süresi imkânı sağlıyorlar hem de yangının söndürülmesi aşamasında hızlı ve kolay şekilde söndürülebilmelerine imkan veriyorlar.

Avrupa Birliği Yeşil Mutabakat'ına kadar en yaygın kullanılan geleneksel alev geciktiriciler ucuz ve verimli oldukları için halojenli (Flor, Klor, Brom) bileşiklerdi (Boer vd. 1998). Ancak son yıllarda bu halojenli bileşiklerin yanma sırasında açığa çıkardıkları zehirli gazların çevre ve insan sağlığı üzerine çok ciddi etkilerinin olduğu tespit edilmiş ve kullanımları yasaklanmıştır. Yangına bağlı ölümlerin %90'ından fazlasının alevlerden değil, çoğu yangın geciktiricilerden gelen zehirli ve aşındırıcı gazların emisyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir (Rodolfo ve Mei 2010).

Grafen türevleri, azot içeren kimyasallar ve organofosfor bileşikleri halojensiz alev geciktiriciler olarak piyasaya çıksalar da organik doğalarından dolayı yanma sürecinde yanıcı maddeleri oluşturabilmeleri ve daha da önemlisi zehirli gazlara dönüşebilmeleri sebebiyle kullanımları sınırlıdır (Wang vd. 2012).

Son yıllarda ucuz olmaları ve yangına dayanıklılıklarının yüksek olması nedeniyle metal hidroksit ve metal oksitleri çok aranan halojensiz alev geciktirici bileşikler haline getirmiştir. Ancak bunların da etkinliklerinin yüksek olması için büyük oranlarda kullanım gerekliliği ve bu sebeple de polimer/tekstil/kompozit sistemlerinin mekanik dirençlerini zayıflatmaları önemli bir dezavantaj olarak durmaktadır (Jiang vd. 2014).

Alev geciktirici malzemeler 3 farklı mekanizma ile yangını geciktirebilmektedir; Gaz Fazı, Yoğuşma Fazı, Isı Emici Mekanizma. Bu mekanizmalar Şekil 2.26.'da şematize edilmiştir.



Şekil 2.26. Alev geciktirici mekanizmaları

Nano-MgO, malzemelerde hem yoğunlaşma fazı hem de ısı emici mekanizma üzerinden alev geciktiricilik sağlayabilmektedir.

Jiang ve arkadaşları, 2019 yılında yaptıkları çalışmada 50 nm boyutunda MgO nanopartiküllerinin selüloz asetat üzerindeki alev geciktirici etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada nano-MgO; çiçek şeklinde yapıdaki hidromanyezit (MgO-P) ve magnezyum oksit (MgO) mikro küreleri olarak, kalsinasyonlu ve kalsinasyonsuz çökeltme-yaşlandırma yöntemiyle sentezlenmiş (Jiang vd. 2019).

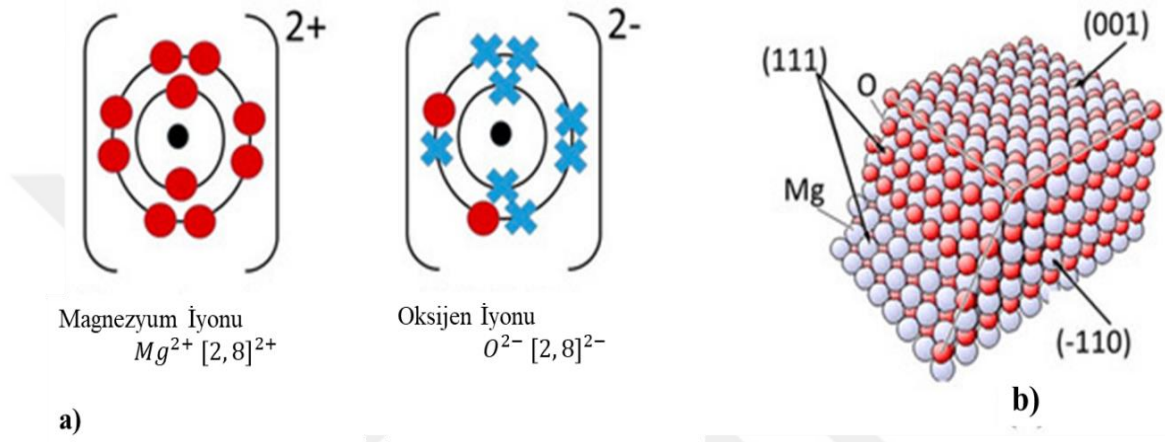
Alev geciktirici mekanizmanın aydınlatılması amacıyla nanolifler ısıtılmış ve ısıtma sırasında nanoliflerin içindeki sıcaklık dağılımını ortaya çıkarmak için kızılötesi termografi görüntüsü de kaydedilmiştir. Selüloz asetat sadece 5 s ısıtıldıktan sonra büzülürken, hem selüloz asetat/3 wt.% MgO-P hem de selüloz asetat/3 wt.% MgO, 20 s'ye kadar ısıtıldıktan sonra bile mükemmel boyut stabilitesi gösterdiği belirtilmiştir. Bu ayrıca nano Mg bazlı pul pul yaprakların alev geciktiriciliği özelliğini göstermektedir.

d^0 Ferromanyetizma

Manyetizma, malzemelerdeki kısmen dolu d-f-bantlarındaki elektronlar arasındaki değişim etkileşimi nedeniyle ortaya çıkan köklü bir olgudur. Dolayısıyla kısmen dolu d-f-orbitalleri olan malzemeler bu fenomeni sergiler (Cullity ve Graham 2011; Qin vd. 2005; Singh vd. 2012). Bunun yanı sıra tamamen dolu veya tamamen boş d-f-kabuklara sahip bazı malzemelerin de manyetik davranışları gözlemlenmekte ve son on yılda araştırmacılar arasında tartışma konusu olmaya devam etmektedir (Chetri vd. 2014; Diaz vd. 2014; Si vd. 2014; Wang vd. 2014).

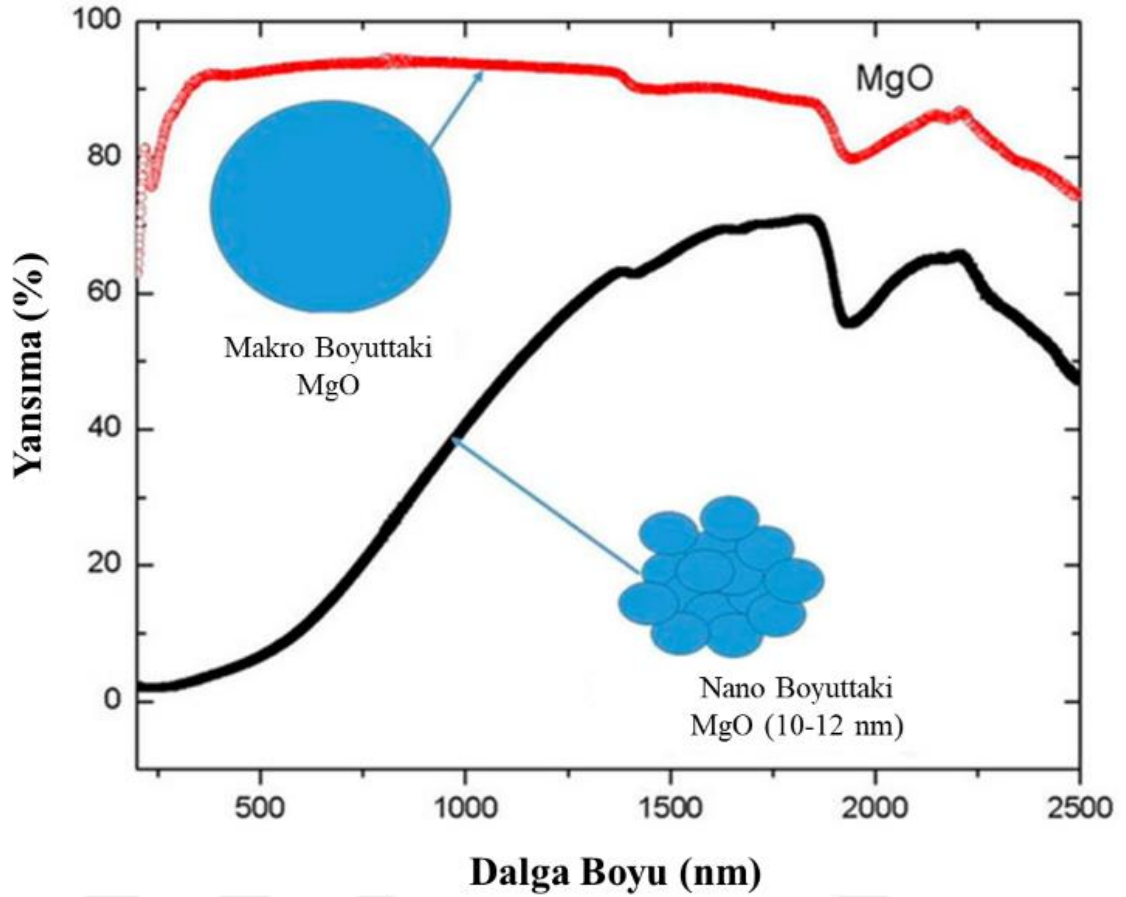
Tamamen dolu veya boş d-/f-orbitallerden dolayı ortaya çıkan manyetizma, d^0 ferromanyetizma olarak bilinmektedir. Genellikle metal oksit gibi inorganik malzemelerin ferromanyetizmaları yüzey kusurlarına atfedilmektedir. Örneğin, saf sodyum klorür parçacıklarındaki oda sıcaklığında ferromanyetizma (Room Temperature Ferromagnetism, RTFM), yüzey kusurlarına atfedilmiştir (Zhang vd. 2013).

Magnezyum oksit iyi bilinen bir inorganik malzemedir. Molar kütlesi 40,31 g/mol ve yoğunluğu $3,58 \text{ g/cm}^{-3}$ 'tür. (Mellor 1924) Bu malzemenin bileşenleri Mg^{2+} ve O^{2-} iyonlarıdır. Bu iyonların elektronik konfigürasyonları sırasıyla $1s^2 2s^2 2p^6$ ve $1s^2 2s^2 2p^6$ 'dır. Şekil 2.27. a) Dolayısıyla bu malzemedeki d-orbitalleri boştur.



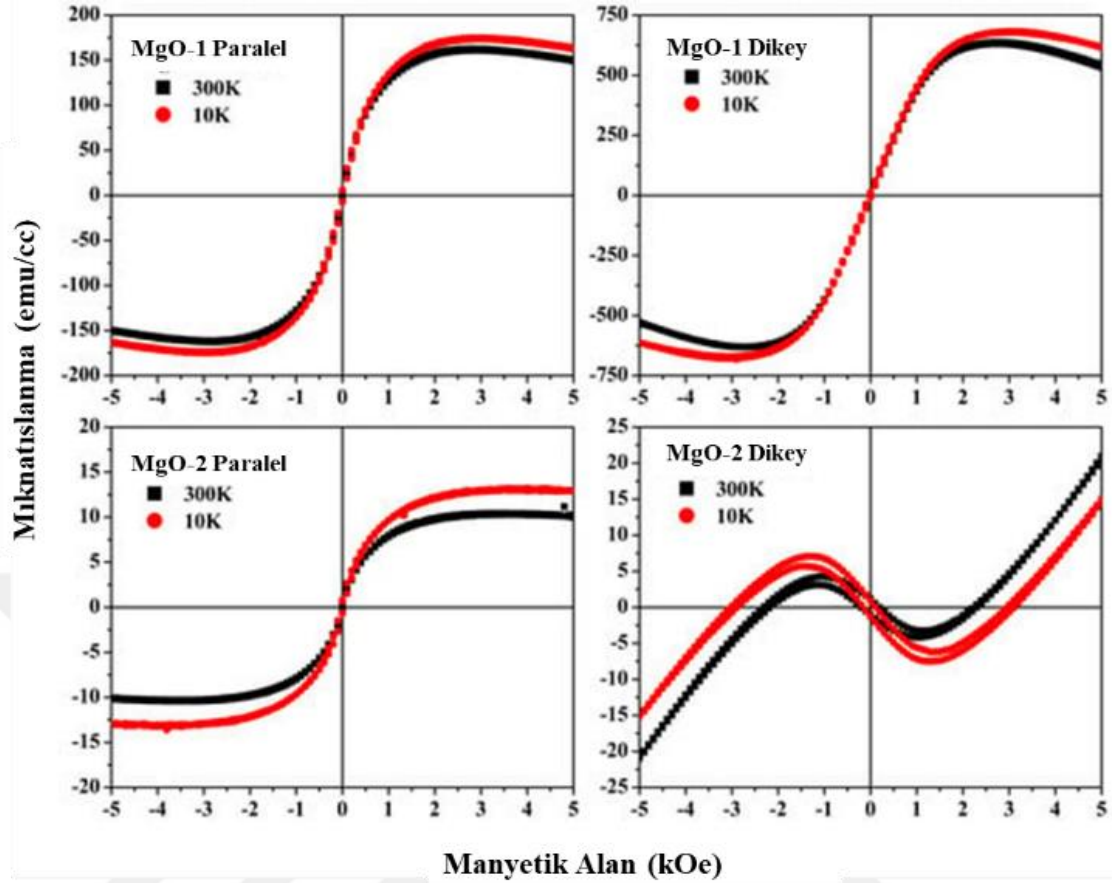
Şekil 2.27. a) Mg^{2+} ve O^{2-} iyonlarının elektronik konfigürasyonu ve **b)** MgO'nun kristal yapısı.

Nano-MgO'nun dielektrik sabitinin, kabuk benzeri nanoyapı morfolojisi için neredeyse üç kat büyüklüğe yükseldiği bildirilmiştir (Liu vd. 2010). MgO nanoparçacıkları, UV-VIS aralığında neredeyse %10 yansıma sergilemektedirler, bu makro boyuttaki MgO için neredeyse %100'dür. Bu yansıma değeri, MgO nanoparçacıkları için 2,8 eV'lik optik bant aralığına karşılık gelmektedir (Singh vd. 2017) (Bkz. Şekil 2.28.).



Şekil 2.28. Nano boyutta ve makro boyuttaki MgO'nun yansımada spektrumları

Nano boyutta değişen dielektrik ve optik davranışın yanı sıra bu malzemede oda sıcaklığında ferromanyetizma (RTFM) da gözlemlenmiştir. Şekil 2.29., 300 K ve 10 K'da 8 (MgO-1) ve 52 nm (MgO-2) kalınlığındaki MgO ince filmlerinin histerezis eğrilerini göstermektedir (Singh vd. 2015). Bu histerezis eğrileri ferromanyetik davranışı yansıtmaktadır. Ayrıca, Fe (001) üzerinde büyütülmüş MgO ince filmleri için spin bağımlı elektron yansıması kuantum girişimi sergilemektedirler (Wu vd. 2006). MgO kapasitörde çok düzeyli anahtarlama özellikleriyle birleşen ferromanyetizma da gözlenir ve bu, spintronik çok bitli veri depolama için yeni bir yöntemin önünü açabilecek potansiyele sahiptir (Jambois vd. 2011).

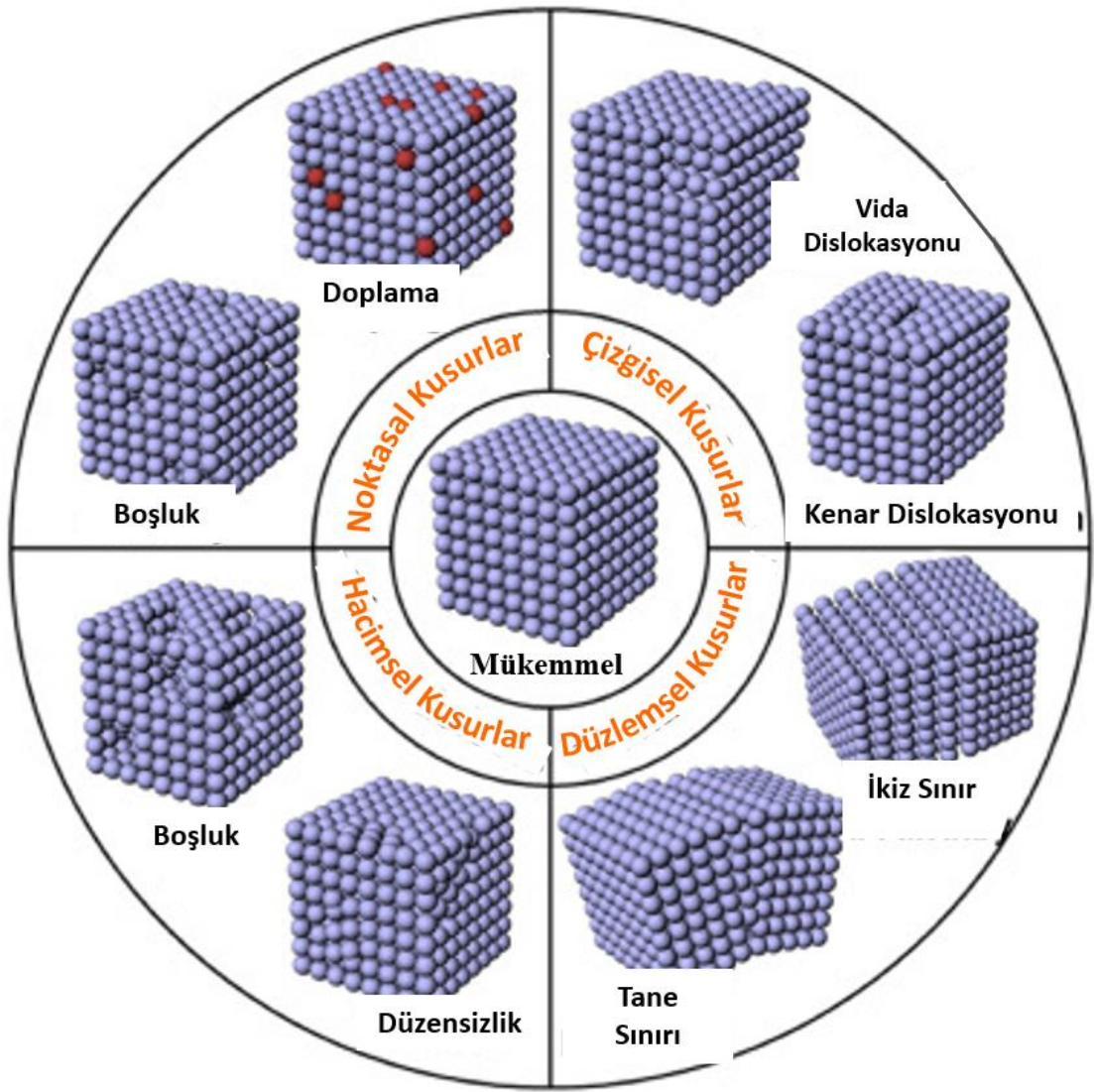


Şekil 2.29. Film yüzeyine dik (dikey) ve paralel (paralel) yönlerde uygulanan manyetik alanda MgO^{1-} ve MgO^{2-} ince filmlerinin 300 K ve 10 K'deki MH eğrileri. MgO^{1-} ve MgO^{2-} 'nin kalınlığı sırasıyla 8 ve 52 nm'dir (Singh vd. 2015)

MgO nanoparçacıklarının d^0 ferrromanyetizması üzerine yapılan teorik simülasyonlar, MgO 'ya Mg boşluklarının eklenmesinin yarı metalik ferromanyetizmanın stabilizasyonunu desteklediğini ortaya koymaktadır (Chen vd. 2014). Geliştirilen sentez yöntemleriyle yapı-özellik ilişkisi kurulabilmekte ve nano- MgO 'daki yapısal kusurların doğası anlaşılabilirse kontrollü şekilde istenen özellikte MgO üretimi de mümkün olacağı belirtilmektedir.

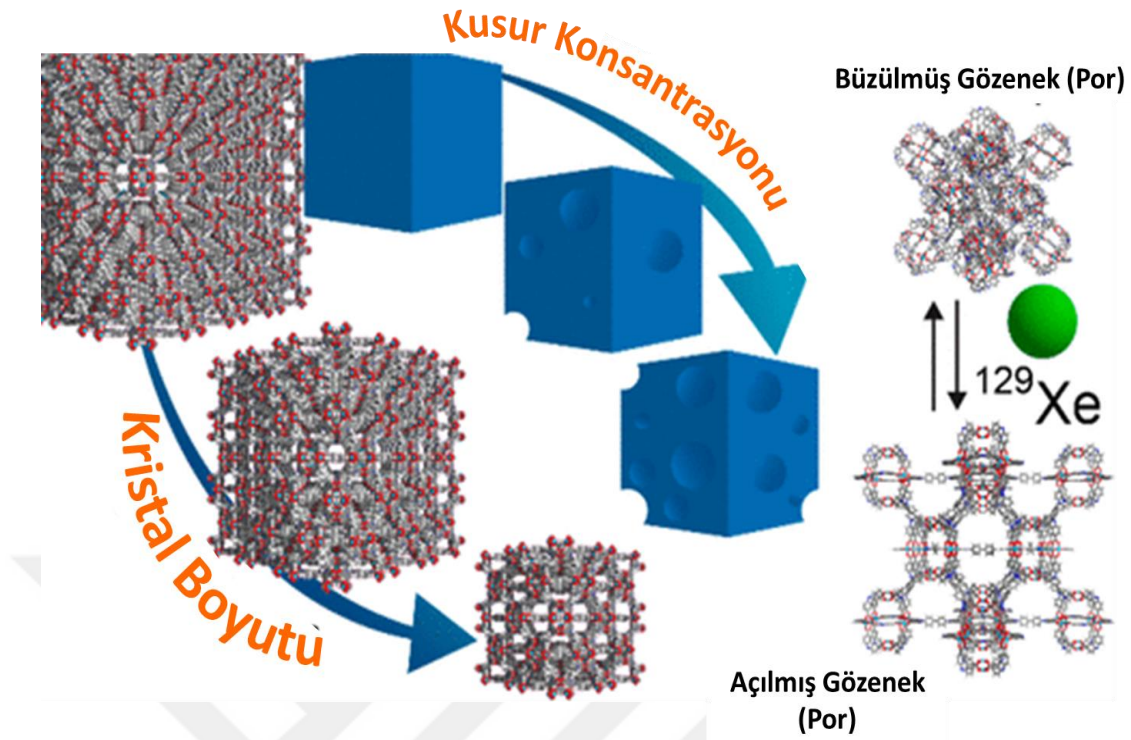
2.3. Nano- MgO 'nun Kristalizasyonu, Kinetik ve Termodinamik İncelemeler

Bölüm 2.2.1.'de de bahsedildiği gibi, MgO nanoparçacıklarının yapısal kusurları, malzemenin pek çok farklı alanda kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Bu nedenle kusurların tespit edilmesi fonksiyonel malzeme tasarımı açısından büyük önem taşımaktadır. Temel kusur yapıları Şekil 2.30.'da gösterilmiştir.



Şekil 2.30. Temel kusur yapıları (Raizada vd. 2021)

Son yıllarda yapılan çalışmalar malzemelerin kristalizasyon süreçlerinin kusur yapısında oldukça büyük önem taşıdığını kanıtlar niteliktedir. Malzeme sentez aşamasında kullanılan başlangıç malzemeleri, reaksiyon ortamı olarak kullanılan çözgen sistemleri, reaksiyon ortamına sağlanan enerjinin türü ve miktarı kristallenme sürecini ve davranışını doğrudan etkileyen faktörlerdir. Malzemenin kristal yapısı, parçacık boyutu, morfolojisi ve malzemede bulunan yapısal kusurlar tüm bu faktörlere göre şekillenmektedir. Kusur konsantrasyonu ve parçacık boyutu ile kristallenme davranışı ilişkisi Şekil 2.31.'de şematize edilmiştir.



Şekil 2.31. Kusur konsantrasyonu ve parçacık boyutu ile kristallenme davranışı ilişkisi (Krause vd. 2020)

Bu tez çalışmasında MgO nanoparçacıklarının kristallenme davranış termokinetik yaklaşım ile incelenerek, farklı ısıtma hızlarında ve farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak yapı-özellik ilişkisi kurulması hedeflenmiştir.

2.3.1. Termal Analiz Yöntemleri

Termodinamik, iki tür reaksiyon tanımlar; Endotermik Reaksiyon, Ekzotermik Reaksiyon. Endotermik reaksiyon, girenlerin ürünlere dönüşebilmesi için enerji girdisi gerektiren reaksiyonlardır. Ekzotermik reaksiyon ise girenlerin ürünlere dönüşmesi sürecinde herhangi bir enerji ihtiyacı duymayan ve hatta enerji çıktısı veren reaksiyonlardır.

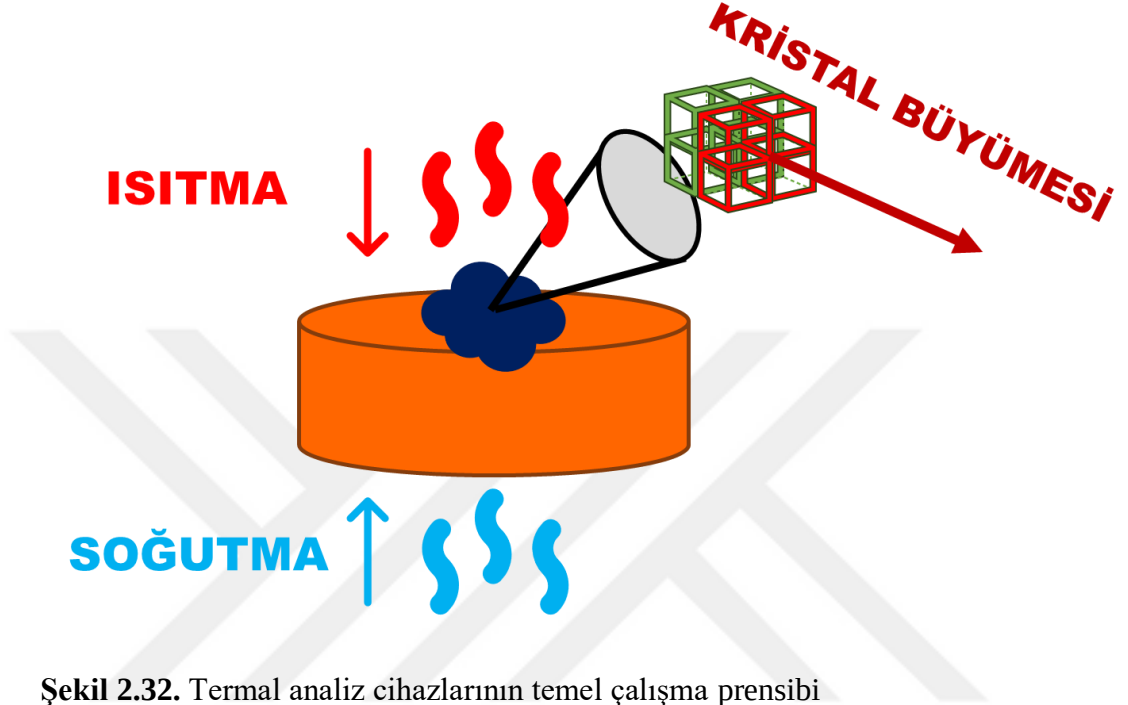
Malzeme sentezinde önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Isı, kontrol edilebilir, etkili bir enerji türüdür. Termal analiz yöntemleri ile malzemenin ısı enerjisiyle kristalizasyonu veya ısı enerjisinin malzemede yarattığı değişimler tespit edilebilmektedir.

Termal analiz yöntemleri ısı enerjisinin doğrudan veya dolaylı olarak malzeme üzerinde yarattığı değişimleri inceleyen ve analiz eden yöntemlerdir.

ICTAC, Ulusal veya Bölgesel Termal Analiz ve Kalorimetri Derneklerinin Konfederasyonudur. ICTAC'ın amacı, uluslararası anlayışı ve termal analiz ile kalorimetri alanındaki iş birliğini uluslararası kongrelerin düzenlenmesi ve bilimsel

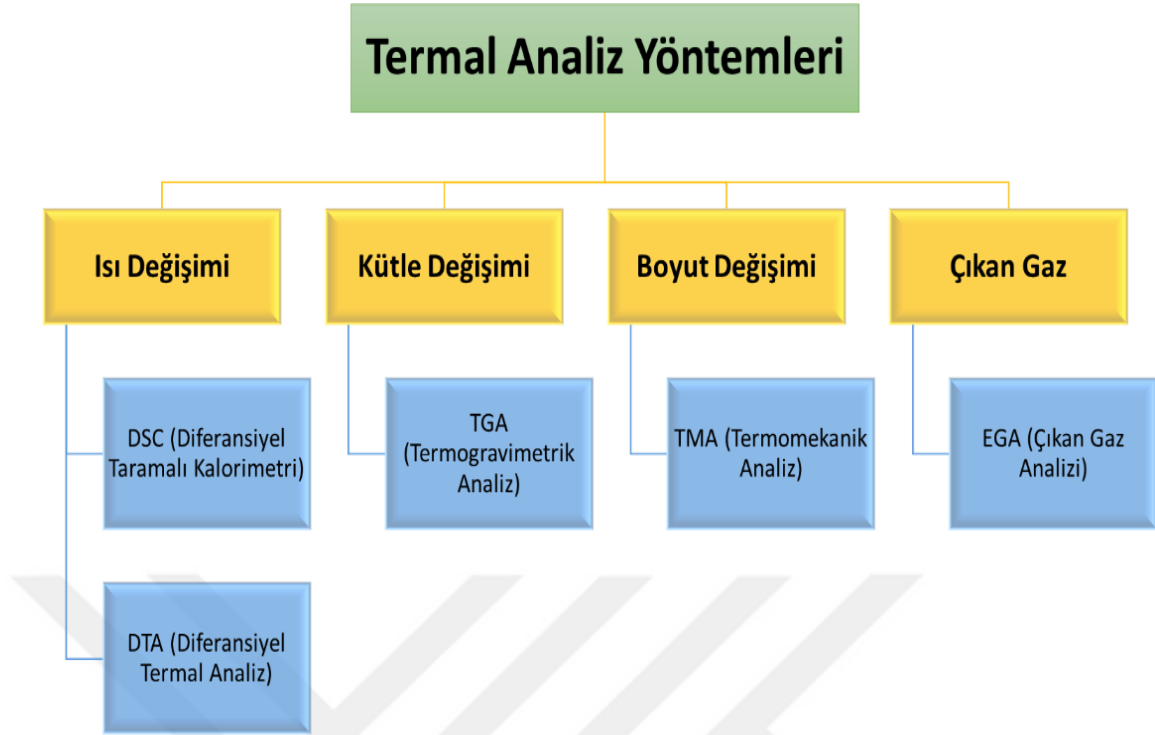
komitelerinin çalışmaları aracılığıyla teşvik etmektir. Bu çalışmada kullanılan cihaz ve yöntemler, ICTAC komitesinin önerileri ve tanımları doğrultusunda belirlenmiştir.

ICTAC komitesinin tanımına göre termal analiz cihazları Şekil 2.32.'de şematize edildiği gibi çalışmaktadır.



Ölçüm cihazına alınan numuneye belirli miktarda ısı enerjisi verilir. Verilen ısıнын neden olduğu kütle değişimi, faz değişimi, enerji değişimi gibi özellikler tespit edilerek pek çok bilgiye ulaşılabilir.

Termal analiz cihazlarının sınıflandırılması Şekil 2.33.'de belirtilmiştir.



Şekil 2.33. Termal analiz cihazlarının sınıflandırılması

Yukarıda özetlenen sınıflandırmaların yanı sıra, termal analiz yöntemleri İzotermal ve İzotermal olmayan şeklinde sınıflandırılmaktadır. İzotermal yöntemde ısıtma işlemi sabit sıcaklıkta yapılmaktadır ve analiz sonucu elde edilen grafiğin x eksenı zamandır. İzotermal olmayan yöntemde ise ısıtma işlemi zamanla lineer şekilde değişen sıcaklık ile yapılmaktadır. Dolayısıyla bu yöntemde bir ısıtma hızı (β) mevcuttur. Analiz sonucu elde edilen grafiğin x eksenı sıcaklıktır.

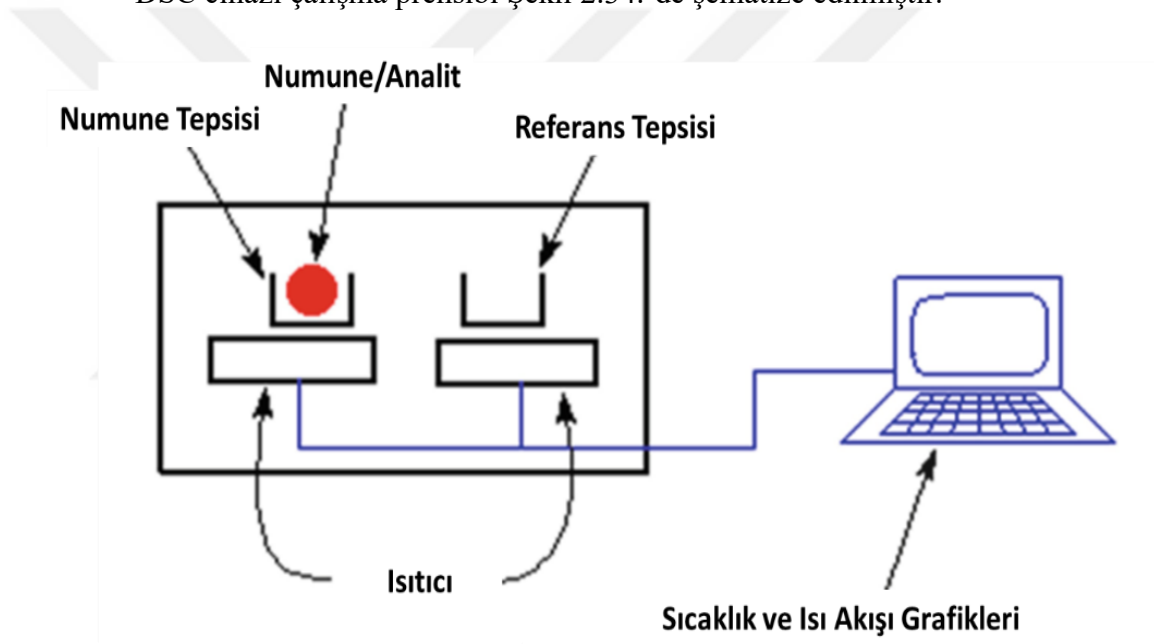
Literatürde en sık kullanılan termal analiz yöntemleri; TGA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ve DTA (Diferansiyel Termal Analiz)'dır. TGA ile sabit sıcaklıkta veya belirli bir ısıtma hızında meydana gelen kütle değişimi incelenmektedir. Analiz sonucunda sıcaklık/zaman-kütle kaybı (%) grafiği elde edilmektedir. TGA grafiğinin eğimi, başka bir deyişle TGA datalarının birinci türevi ile DTG (Diferansiyel Termal Termogravimetrik) grafiği çizilmekte, bu grafik sıcaklık değişimine karşı sıcaklık grafiğidir ve bize, gerçekleşen reaksiyonların endotermik (ısı alan) veya ekzotermik (ısı veren) olması konusunda bilgi vermektedir. DSC ile inert bir referans ve numunenin, sabit sıcaklıkta veya belirli bir ısıtma hızında meydana gelen ısı değişimi/ısı akışı (Heat Flow) incelenmektedir. DSC grafiği ile reaksiyon dinamikleri hakkında bilgi sahibi olabilmekteyiz. DSC analizi sonucu ısı akışı-sıcaklık/zaman grafiği elde edilmektedir. DTA ile inert bir referans ve numunenin, sıcaklık farkı ölçülmekte ve sistemin absorpladığı ısı gözlenmektedir. DTA analizi sıcaklık değişimine karşı zaman grafiği vermektedir.

Yukarıda kısaca bahsedilen termal analiz yöntemleri aşağıda daha detaylı şekilde açıklanmaktadır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

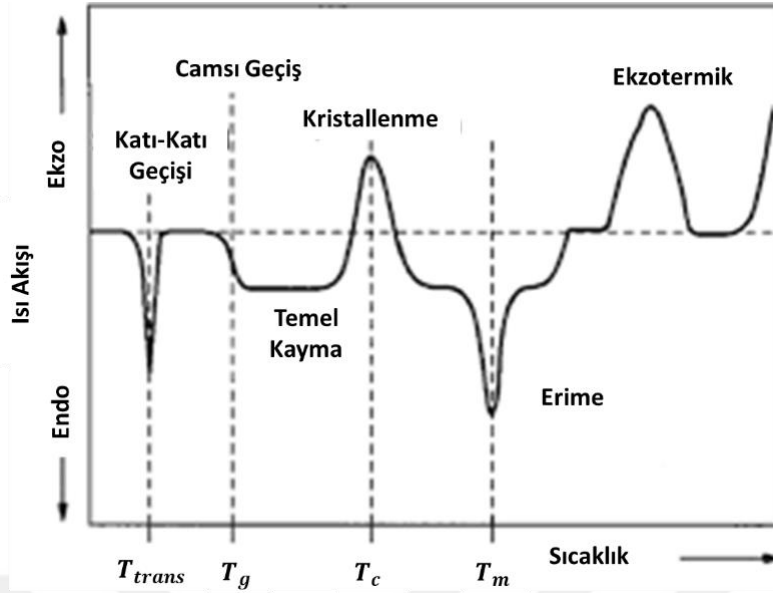
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), termal analiz yöntemlerinden biridir. Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu (ICTAC) Nomenklatür Komitesi'ne göre, DSC, madde ve referans malzemelerin kontrol edilen bir sıcaklık programına tabi tutulurken, sıcaklık fonksiyonu olarak ölçülen bir maddenin enerji girişleri ile referans malzemesine yapılan enerji girişleri arasındaki farkı ölçen analitik bir teknik olarak tanımlanmaktadır (Tan vd. 2015). DSC, çeşitli örneklerin termal özelliklerini doğrudan analiz etmek için bir yöntem sunar ve yağlar dahil olmak üzere yağ ve yağlarla ilgili ürünlerin kalite kontrol prosedürü olarak geliştirilmiştir, hatta lipid bazlı ürünlerin sahteciliğini izlemede kullanılmaktadır (Coni vd. 1994).

DSC cihazı çalışma prensibi Şekil 2.34.'de şematize edilmiştir.



Şekil 2.34. DSC cihazı çalışma prensibi (Akash vd. 2020)

DSC cihazından alınan eğriler Şekil 2.35.'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.35. DSC eğrileri üzerinde karakteristik reaksiyon pikleri (Abd-Elghany vd. 2018)

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetri (TG, tercihen kullanılan kısaltma, ancak TGA da kullanılmaktadır) formal tanımı, Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu (ICTAC) Komitesi tarafından verilmiştir: "Bir maddenin kütlesi, madde bir kontrollü sıcaklık programına tabi tutulurken sıcaklık fonksiyonu olarak ölçülür." (Dunn vd. 2002)

Yukarıdaki tanımda, kontrollü sıcaklık programı, numunenin belirli ve tanımlanmış bir hızda ısıtılması veya soğutulması anlamına gelir. Genellikle tek bir sabit ısıtma veya soğutma hızına sahip olmak yaygın olsa da bazı durumlarda farklı sıcaklık aralıklarında farklı hızlara ve hatta belirli bir sıcaklık aralığında değişen hızlarla da çalışmalar yapılmaktadır.

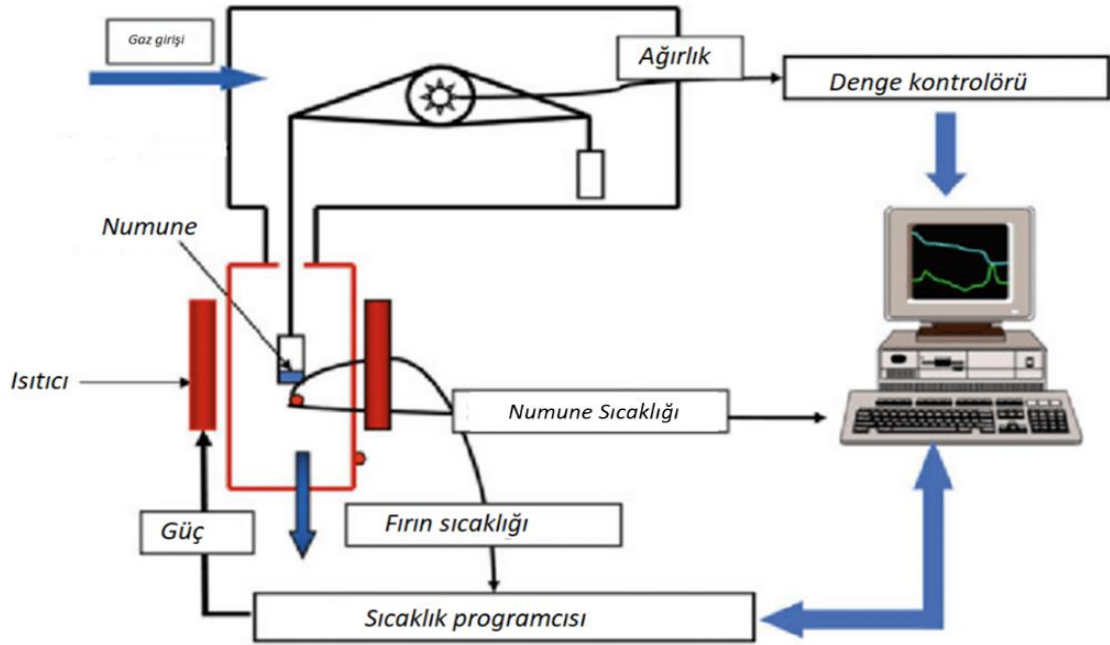
Termobilans adı verilen cihaz, termogravimetrik eğri elde etmek için kullanılmaktadır. Termobilans sayesinde kütleli değişimi içeren bir reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı belirlenebilmektedir. Analit/numune genellikle katı veya nadiren sıvıdır.

Termogravimetrik veriler iki şekilde sunulabilir. TG eğrisi, kütleyi zamana veya sıcaklığa karşı çizilen bir eğridir, bu esnada kütleli kayıp düşey ekseninde aşağıya ve kütleli kazanç yukarıya doğru bir baz çizgisine göre çizilmektedir. Alternatif olarak, veriler türev termogravimetrik (DTG) eğrisi olarak sunulabilir, bu eğri kütlenin zaman veya sıcaklığa göre değişim hızını, zaman veya sıcaklığa karşı çizilmektedir. DTG kütleli kayıpları da aşağıya doğru ve kazançları yukarıya doğru çizilmelidir.

Geleneksel olarak, termal analiz deneyleri sabit bir ısıtma hızında yapılır ve özellik değişimi zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Alternatif bir yaklaşım, özelliğin değişimini ısıtma hızını değiştirerek sabit tutmaktır. TG için, kütleli kaybının hızı ısıtma

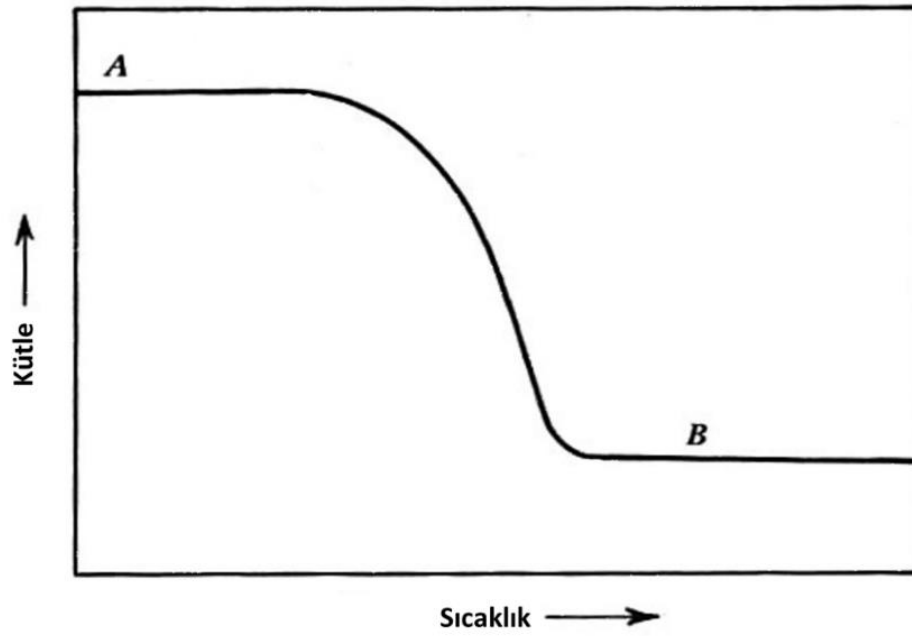
hızındaki değişikliklerle sabit tutulur. Bu amaçla, kütleli değişim izlenir ve kütleli kayıp arttıkça ısıtma hızı azaltılır. Maksimum kütleli kayıp hızında ısıtma hızı minimumdur. Bu, çok dar sıcaklık aralıklarında kütleli kayıplar sağlar ve bazen iki yakın reaksiyonun çözömlenmesine olanak tanır. Bu yöntem, termal bir olay gerçekleşmediğinde hızlı ısıtma hızlarını kullanmanın avantajını sağlar ve bir kütleli değişim devam ettiğinde ısıtma hızını yavaşlatır.

Termogravimetrik analiz cihazının çalışma prensibi, belirli aralıklarla sıcaklık ve kütle gibi özellikleri kaydetmesine dayanır. Şekil 2.36.'da TGA cihazının temel çalışma prensibi şematize edilmiştir.



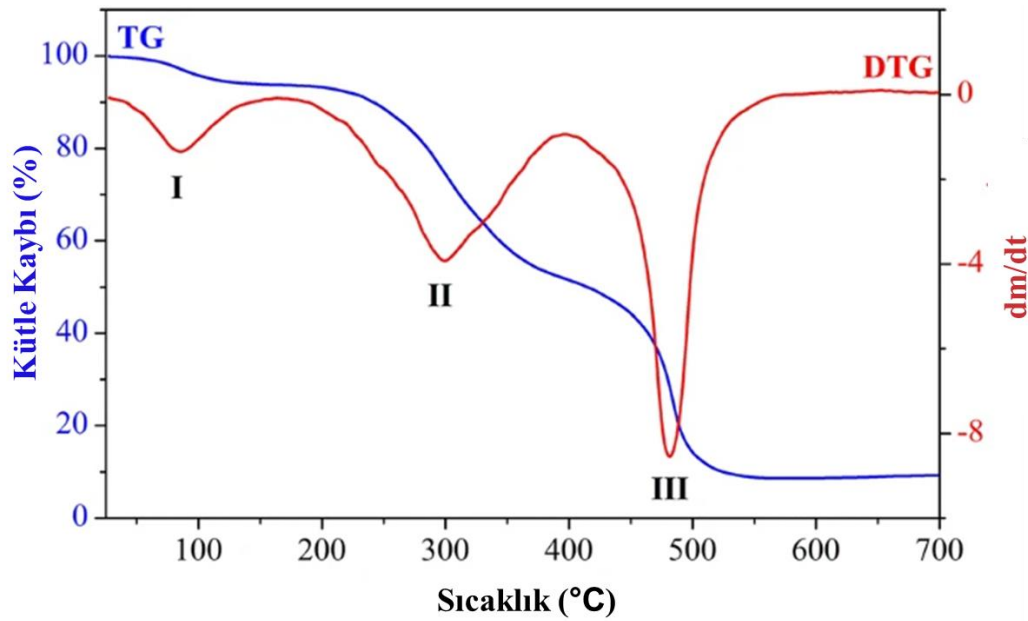
Şekil 2.36. TGA cihazının çalışma prensibi (Mehanny vd. 2020)

Termogravimetrik analizde düzenli ağırlık ölçümleriyle kütle değişimi-sıcaklık veya kütle değişimi-zaman grafik verileri elde edilmektedir. Analiz, sabit sıcaklıkta belirli bir sürede yapılabilir (izotermal) veya sabit bir ısıtma hızında belirli sıcaklık aralığında (izotermal olmayan) yapılabilir. Şekil 2.37.'de TGA grafiği örneği verilmiştir.



Şekil 2.37. TGA grafik örneği

TGA grafiğinin eğimi başka bir deyişle birinci türevi DTG (Diferansiyel Termal Termogravimetrik) grafiği çizilmekte, bu grafik sıcaklık değişimine karşı sıcaklık grafiğidir ve bize, gerçekleşen reaksiyonların endotermik (ısı alan) veya ekzotermik (ısı veren) olması konusunda bilgi vermektedir (bkz. Şekil 2.38.).



Şekil 2.38. Bitkisel tabaklanmış deri TGA ve DTG eğrileri (Badea vd. 2019)

Termal analiz yöntemleri kullanılarak reaksiyon kinetiği ve termodinamiği hakkında pek çok bilgi edinebilmekteyiz. Kinetik hesaplama yöntemleri aşağıdaki bölümlerde detaylı şekilde açıklanmıştır.

Kinetik Yöntemler

Termodinamik, fiziksel ve kimyasal olaylara eşlik eden enerji değişimlerini inceleyen bilim dalıdır. Bir tepkimenin hızı ve mekanizması ile ilgili hiçbir bilgi vermez. Bu tür sorular kimyasal kinetiğin alanıdır.

Kimyasal reaksiyonlar belirli bir hızda gerçekleşmektedirler ve bir molekül ilk anda (veya hemen) reaksiyona girdiği halde, başka bir molekül reaksiyona girmek için saatlerce beklemek durumunda olabilir. Yani, moleküllerin %50'si en az yarılanma süresi kadar beklemek durumundadır. Belli bir gaz için bütün moleküller birbirinin aynı olduğuna göre iki hal düşünülebilmektedir:

- Hiç reaksiyon vermezler
- Moleküller her çarpışmada reaksiyon verirler.

2. halin geçerli olduğunu kabul edersek, çarpışma sayısı çok büyük olduğundan reaksiyonun çok hızlı olması gerekmektedir.

Arrhenius'a göre (1897) her molekül çarpışınca reaksiyon veremez; ancak Aktifleşme enerjisi/Aktivasyon enerjisi denen bir minimum enerjiye veya fazlasına sahip olan moleküller çarpışınca reaksiyon verebilirler. Moleküller termik hareketleri dolayısıyla kendi aralarında gelişi güzel çarpışınca, bazı moleküllerin enerjisi ortalama enerjinin birkaç katı kadar yükselebilir. Enerjisi böylece artmış olan moleküle Aktifleşmiş diyoruz. Aktifleşme/aktivasyon enerjisi her reaksiyon için farklıdır.

Bir reaksiyonda sıcaklık 10°C arttırılırsa, reaksiyon hızının 2-3 kat arttığı deneysel olarak gösterilmiştir. Halbuki 10°C'lik bir artışta %3 kadar bir kinetik enerji artışı bekleriz. Bu örnekten de anlaşılacağı üzere, moleküllerin ortalama enerjisi çok az artmasına rağmen reaksiyon hızı büyük bir artış göstermiştir. Demek ki reaksiyon hızına asıl etki eden, moleküllerin ortalama enerjisi değil, aktivasyon enerjisidir.

Bir denge reaksiyonu düşünelim;



Denge halinde sağa doğru olan reaksiyonun hızı ile sola doğru olan reaksiyonun hızı birbirine eşit olmalıdır. Bu hızlar aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$k a b = k^I c d \quad (2.3.1.3.2)$$

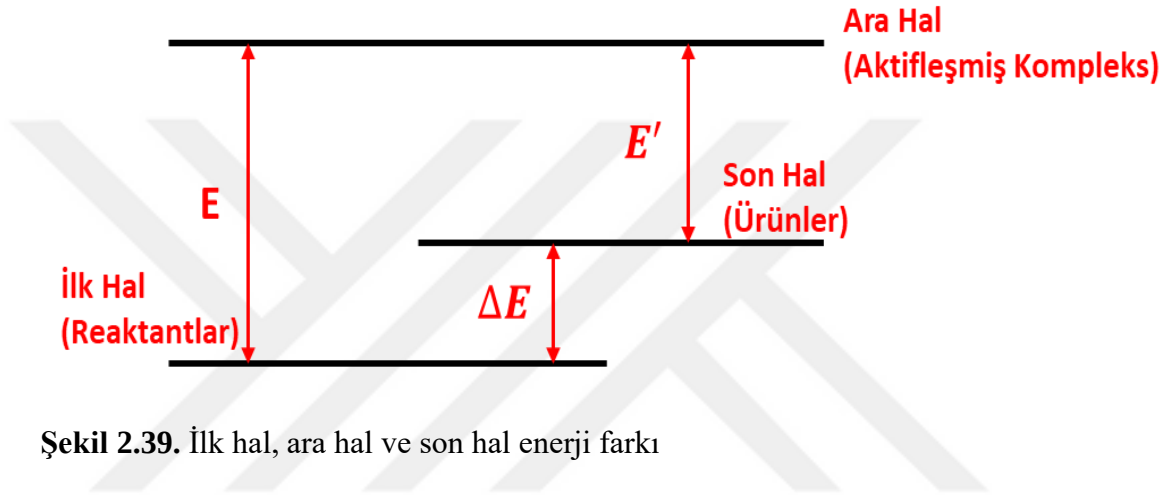
Burada a, b, c, d ile derişimleri gösteriyoruz. k ve k^I ise hız sabitleridir. Buradan,

$$\frac{k}{k^I} = K = \frac{c}{a} \frac{d}{b} \quad (2.3.1.3.3)$$

yazılabilir. k ve k^I birer sabit olduğundan, oranları da sabittir. Bu sabite “Denge Sabiti” adı verilir ve “ K ” ile gösterilir.

Derişimler yerine aktiflikleri kullanarak aynı bağıntıyı yazarak, Termodinamik Denge Sabiti elde edilmektedir.

Aktivasyon enerjisine sahip olan iki molekül çarpıştırlarsa bir Kompleks ya da Ara Hal oluştururlar, bu ara hal reaktantlar ile ürünler arasındaki bir haldir. Şekil 2.39.’da bu haller arasındaki enerji farkı şematize edilmiştir.



Şekil 2.39. İlk hal, ara hal ve son hal enerji farkı

Böylece E , reaktanlar ile ara halin enerji farkını göstermekte ve sağa doğru olan ileri reaksiyonun aktifleşme enerjisidir. E' ise geri reaksiyonun aktifleşme enerjisidir.

Reaksiyonun net enerji değişimi:

$$\Delta E = E - E' \quad (2.3.1.3.4)$$

şeklindedir. Eğer reaksiyonda hacim değişimi meydana gelmiyorsa veya hacim değişimi ihmal edilecek kadar az ise (sabit sıcaklıkta çözeltili reaksiyonlarında olduğu gibi):

$$\Delta E = \Delta H \quad (2.3.1.3.5)$$

$$\Delta H = E - E' \quad (2.3.1.3.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada ΔH entalpi değişimidir. Entalpi, maddenin yapısında depoladığı enerjinin tanımıdır. Sembolü H 'dir. Entalpi, iç enerji, basınç ve hacme bağlıdır.

Reaksiyon hızı, bir tepken ya da ürünün derişiminin zamana göre değişimini gösterir. Yukarıda verilen Denklem 2.3.1.3.1’de tepkime hızı denklemi:

Tepkime Hızı = Tepkenlerin Tükenme Hızı

$$= -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad (2.3.1.3.7)$$

Tepkime Hızı = Ürünlerin Oluşum Hızı

$$= \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (2.3.1.3.8)$$

Denge sabitinin sıcaklıkla nasıl değiştüğünü termodinamikteki Van’t Hoff izokoru (Hacmin aynı olduğu verileri birleştiren eğriler) ile ifade etmekteyiz. Van’t Hoff izokoru ise Gibbs-Helmholtz denkleminden çıkarılmaktadır. Gibbs-Helmholtz denklemi, bir sistemin Gibbs enerjisi içindeki değişikliklerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hesaplamak için kullanılan termodinamik denklemdir. Gibbs-Helmholtz denklemi,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.3.1.3.9)$$

veya

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta H_r^0}{T^2} \quad (2.3.1.3.10)$$

veya

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.3.1.3.11)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada; ΔG^0 standart Gibbs serbest enerjisi, T mutlak sıcaklık, ΔH_r^0 standart reaksiyon entalpisidir. Yeniden düzenlendiğinde Denklem 2.3.1.3.11 elde edilmektedir. Denklem 2.3.1.3.11’in $\ln K$ ’ya göre türevi alındığında,

$$\frac{d \ln K}{dt} = -\frac{1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{dT} \quad (2.3.1.3.12)$$

denklemi elde edilir. Denklem yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{d\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)}{dT} = -R \frac{d \ln K}{dT} \quad (2.3.1.3.13)$$

elde edilmektedir. Denklem 2.3.1.3.13, Gibbs-Helmholtz Denklem 2.3.1.3.10’u kullanılarak yeniden düzenlendiğinde,

$$\frac{Rd\ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{T^2} \quad (2.3.1.3.14)$$

elde edilir. Denklem düzenlenirse,

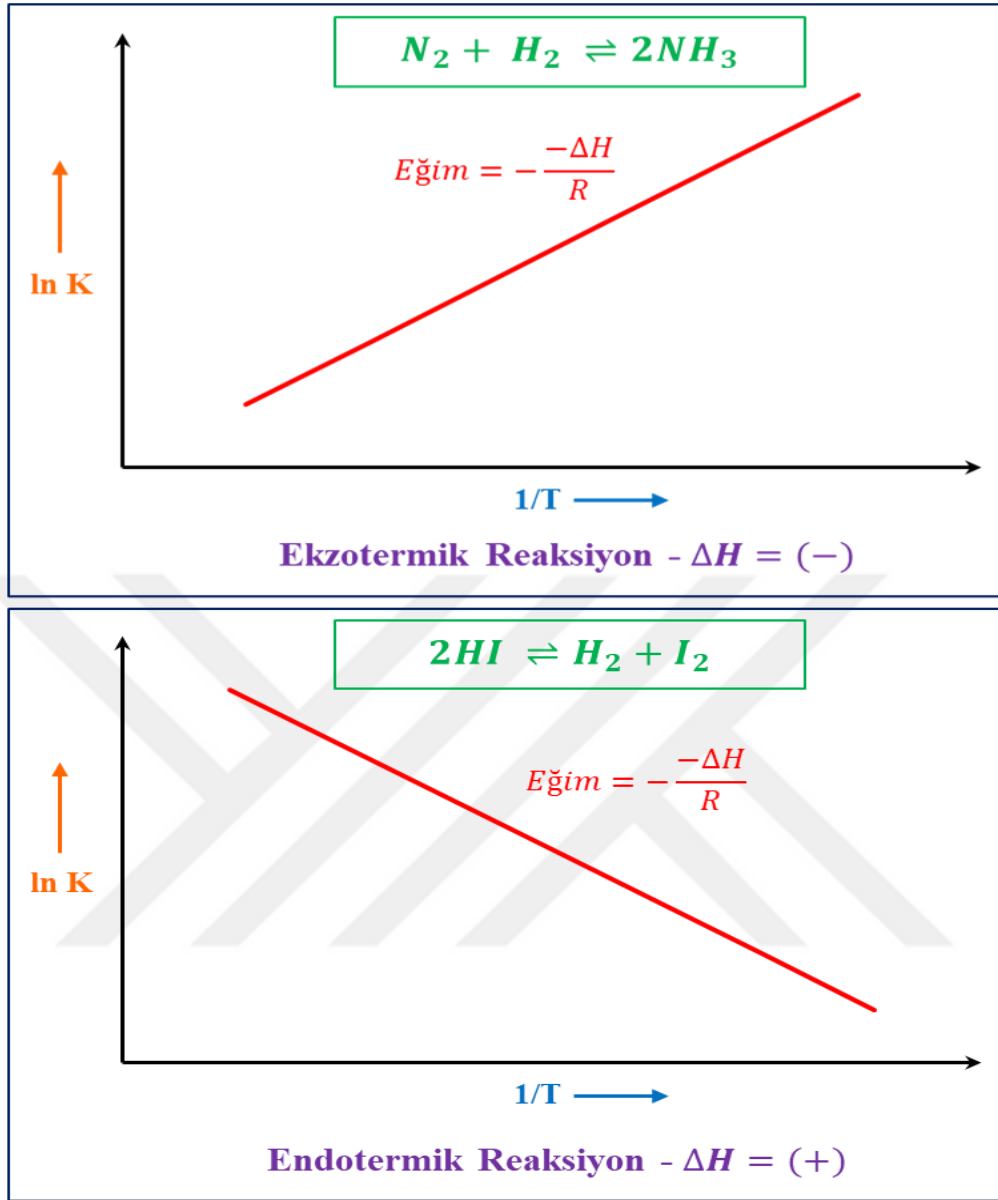
$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (2.3.1.3.15)$$

elde edilmektedir. Bu denklem Van't Hoff denklemi olarak ifade edilmektedir.

Van't Hoff denkleminin bir başka versiyonu da,

$$\ln K = \frac{\Delta H^0}{RT} + c \quad (2.3.1.3.16)$$

gibidir. Van' Hoff izokor örneği Şekil 2.40.'da verilmiştir.



Şekil 2.40. Van't Hoff izokoru

Van't Hoff izokoru,

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (2.3.1.3.17)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada $\Delta H = E - E'$ olduğundan,

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E}{RT^2} - \frac{E'}{RT^2} \quad (2.3.1.3.18)$$

bağıntısı elde edilmektedir. Arrhenius bu son bağıntıyı iki ayrı denklem olarak ifade etmiştir:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + I \quad (2.3.1.3.19)$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E'}{RT^2} + I \quad (2.3.1.3.20)$$

I=sabit ve I=0 olduğu deneysel olarak gösterilmiş olduğundan, hız sabiti k ile sıcaklık arasındaki bağıntı:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2.3.1.3.21)$$

olarak yazılabilmektedir. Denklem düzenlenirse,

$$k = A. e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.3.1.3.22)$$

veya

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.3.1.3.23)$$

elde edilir. Bu denklem Arrhenius denklemi olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal kinetikte kullanılan denklem ve bağıntıların temeli Arrhenius 'un bu ifadesine dayanmaktadır. Burada A, üstel öncesi faktör, frekans faktörü veya Arrhenius sabitidir. E_a , aktivasyon enerjisi; R, ideal gaz sabiti; T, Kelvin cinsinden sıcaklıktır.

Aktivasyon enerjisi, reaktant moleküllerinin ara hali vermeden önce sahip olmaları gereken enerjidir. E_a 'nın tayini için, değişik sıcaklıklardaki k değerlerini deneysel olarak bulmak gerekir. $\ln k$ değerleri $1/T$ 'ye karşı grafiğe alınırsa, eğimi negatif olan bir doğru elde edilir, bu doğrunun eğimi ise $-\frac{E_a}{R}$ olmaktadır. Bunlara ek olarak; $E_a > 0$ ise reaksiyon hızı sıcaklıkla artar, $E_a < 0$ ise reaksiyon hızı sıcaklıkla azalır.

Kimyasal Kinetik ve Termodinamik açısından önemli bir diğer terim ise Dönüşüm Derecesi veya Dönüşüm Fraksiyonu 'dur. Dönüşüm derecesi kısaca t anında dönüşmüş madde miktarıdır. Aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanmaktadır:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_{son})} \quad (2.3.1.3.24)$$

Kimyasal kinetikte hız, üç ana değişkene bağlıdır; Sıcaklık, Dönüşüm Derecesi ve Basınç.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(p) \quad (2.3.1.3.25)$$

Basınç, çoğu hesaplamada ihmal edilmektedir fakat reaktanları ve/veya ürünleri gaz olan reaksiyonların kinetiği üzerinde basınç önemli bir etkidir.

Termal analiz alanında kullanılan kinetik yöntemlerin çoğu, hızı yalnızca sıcaklık ve dönüşüm oranının bir fonksiyonu olarak kabul eder:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2.3.1.3.26)$$

Denklem 2.3.1.3.26 tek basamaklı bir reaksiyon hızını temsil etmektedir.

Dönüşümün derecesi, sürece eşlik eden fiziksel bir özellikteki genel değişimin bir bölümü olarak deneysel olarak belirlenmektedir. Burada dönüşüm derecesi reaksiyona eşlik eden fiziksel özellikle ilişkilidir. (Kütle kaybı, ısı salınımı/soğurulması...) Reaksiyonda incelenen değişim ne olursa olsun, reaksiyon baştan sona doğru ilerledikçe α , 0'dan 1'e yükselir. Bu nedenle α değeri tipik olarak bir reaktantın ürünlere genel dönüşümünün ilerlemesini yansıtmaktadır.

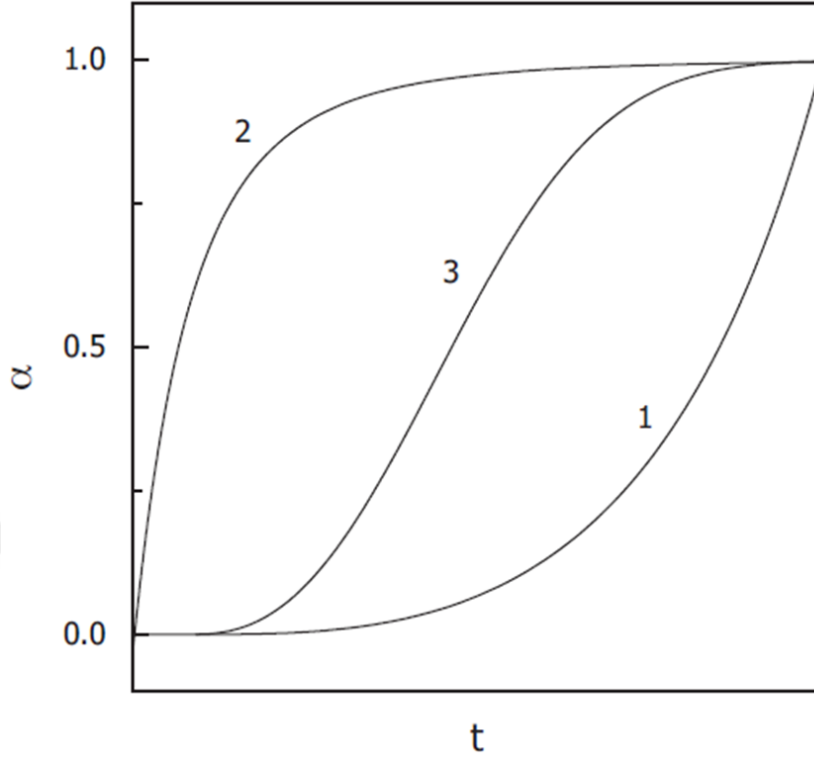
Bir reaksiyonda dönüşüm, birden fazla adımda gerçekleşebilir. Fakat reaksiyon hızını en yavaş basamak belirler. Yani, reaksiyon birden fazla adımda gerçekleşse de tepkime hızı en yavaş basamağa göre belirlenecektir. Reaksiyon hızının sıcaklığa bağımlılığı tipik olarak Arrhenius denklemi aracılığıyla parametrelendirilmektedir.

Sıcaklık, bir operatör tarafından oluşturulan programa göre termal analiz cihazları tarafından kontrol edilir. Sıcaklık programı izotermal, $T = \text{sabit}$ veya izotermal olmayan, $T = T(t)$ olabilir. İzotermal olmayan program, sıcaklığın zamanla doğrusal olarak değiştiği programdır. İzotermal olmayan yöntemler için ısıtma hızı dağıntısı:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = sbt \quad (2.3.1.3.26)$$

şeklindedir.

Birçok reaksiyon modeli bulunmasına rağmen, hepsi 3 ana türe indirgenebilir; hızlanan, yavaşlayan ve sigmoidal (otokatalitik). Bu reaksiyon türlerinin her birinin karakteristik bir 'reaksiyon profili' veya 'kinetik eğrisi' vardır. Bu izotermal analizlerde $d\alpha$ 'ya t veya T grafiği çizmek hızın tayinini için yeterli olurken, izotermal olmayan yöntemlerde hem $f(\alpha)$ hem de $k(T)$ değiştiğinden hızın tayini için $d\alpha/dT$ grafiği çizilmesi gerekmektedir. Şekil 2.41.'de Reaksiyon profil eğrisi gösterilmektedir. 1 numaralı eğri hızlanan, 2 numaralı eğri yavaşlayan, 3 numaralı eğri ise sigmoidal reaksiyon modelini göstermektedir.



Şekil 2.41. Temel reaksiyon modelleri (Vyazovkin vd. 2011)

Tüm reaksiyon modelleri temelde bir kinetik yasaya dayanır. (Güç Yasası/Hız Yasası)

Hızlanan reaksiyon modelleri:

$$f(\alpha) = n\alpha^{\frac{n-1}{n}} \quad (2.3.1.3.27)$$

denklemleri ile ifade edilirken, yavaşlayan reaksiyon modelleri:

$$f(\alpha)(1 - \alpha)^n \quad (2.3.1.3.28)$$

denklemleri ile ifade edilmektedir. Sigmoidal modeller ise:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (2.3.1.3.29)$$

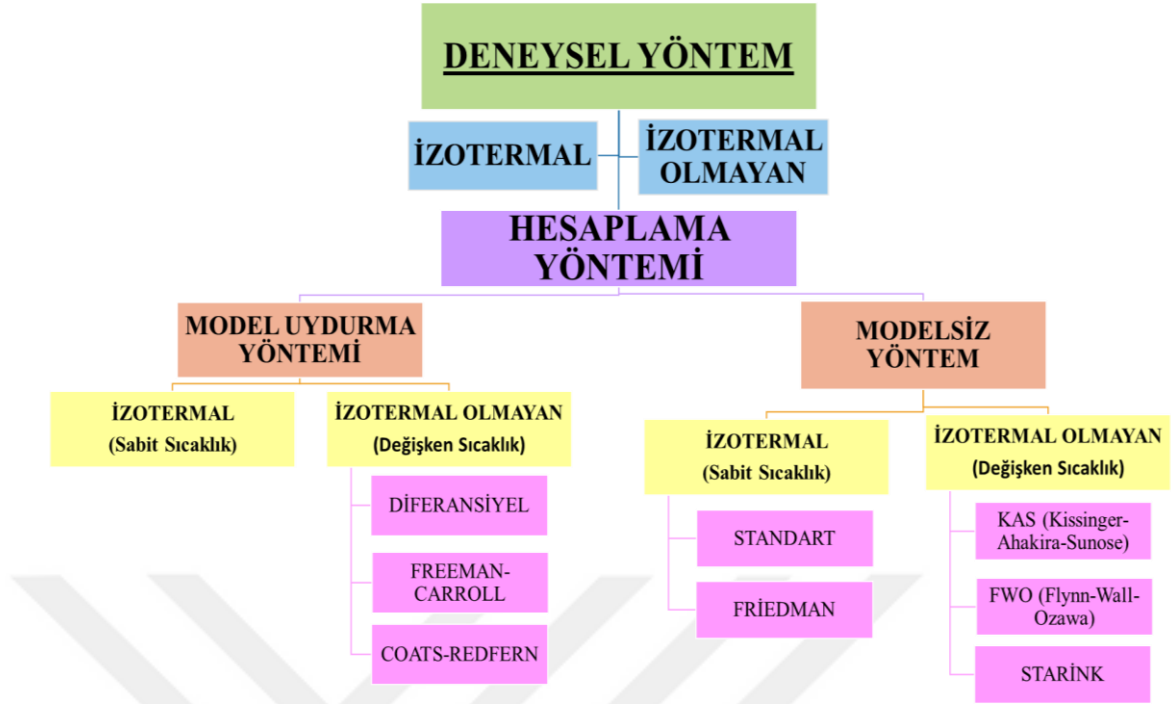
şeklinde. Burada n, reaksiyon sırasıdır. Difüzyon reaksiyon modelleri, yavaşlayan modellerin bir başka sınıfıdır. Sigmoidal modeller, ilk ve son aşamaları sırasıyla hızlanma ve yavaşlama davranışını gösteren süreçleri temsil eder, böylece işlem hızı dönüşüm

kapsamının bazı ara değerlerinde maksimuma ulaşır. Avrami – Erofeev modelleri sigmoidal kinetiğin tipik bir örneğidir. Tüm bu reaksiyon modelleri diferansiyel ve integral denklemleri ($f(\alpha)$ ve $g(\alpha)$) Çizelge 2.8’de ifade edilmiştir.

Çizelge 2.8. Reaksiyon modelleri

MODEL	DİFERANSİYEL FORM $f(\alpha) = \frac{1}{k} \frac{d\alpha}{dt}$	İNTEGRAL FORM $g(\alpha) = kt$
ÇEKİRDEKLENME MODELLERİ		
GÜÇ YASASI (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
GÜÇ YASASI (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
GÜÇ YASASI (P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
AVRAMI-EROFEEV (A2)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
AVRAMI-EROFEEV (A3)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
AVRAMI-EROFEEV (A4)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
GEOMETRİK BÜZÜLME MODELLERİ		
SİLİNDİRİK DARALMA (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$
KÜRESEL DARALMA (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$
DİFÜZYON MODELLERİ		
1-D DİFÜZYON (D1)	$1/(2\alpha)$	α^2
2-D DİFÜZYON (D2)	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
3-D DİFÜZYON-JANDER (D3)	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$(1 - (1-\alpha)^{1/3})^2$
3-D DİFÜZYON-GINSTLING-BROUNSHTEIN (D4)	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3} - 1)]$	$1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$
REAKSİYON DERECESİ MODELLERİ		
BİRİNCİ DERECEDEN REAKSİYON (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
İKİNCİ DERECEDEN REAKSİYON (F2)	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)] - 1$
ÜÇÜNCÜ DERECEDEN REAKSİYON (F3)	$(1-\alpha)^3$	$(1/2)[(1-\alpha)^{-2} - 1]$

Katı hal reaksiyonlarının termokinetik özelliklerinin belirlenmesinde çok çeşitli metotlar ve yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yöntem ve yaklaşımlar Şekil 2.42.’de sınıflandırılmıştır.



Şekil 2.42. Termokinetik yaklaşımlar

Sıcaklık programı izotermal, $T = \text{sabit}$ veya izotermal olmayan, $T = T(t)$ olabilir.

Denklem 2.3.1.3.23 ve Denklem 2.3.1.3.26 birleştirilirse:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.3.1.3.30)$$

denklemini elde edilir. İzotermal olmayan koşullar için denklem:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.3.1.3.31)$$

veya

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2.3.1.3.32)$$

şeklinde. Bu denklemler, diferansiyel kinetik yöntemler için bir temel oluşturmaktadırlar.

İzotermal koşullar için türetilen Denklem 2.3.1.3.30'un integrali:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (2.3.1.3.33)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

İzotermal olmayan koşullar için geliştirilen Denklem 2.3.1.3.32'nin integrali:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.3.1.3.34)$$

şeklinde ifade edilmektedir. $g(\alpha)$, reaksiyon modelinin integral formudur. Denklem 2.36 ve Denklem 2.7.1.3.34, integral yöntemleri için bir temel oluşturmaktadırlar.

Denklem 2.7.1.3.34 'deki integralin analitik bir çözümü olmadığından, çözümler önerilmiş ve bu çözüm yaklaşımları, çeşitli yaklaşık integral çözüm yöntemlerine yol açmıştır. Yaklaşık yöntemler, sayısal entegrasyon için ne bilgisayar ne de yazılımın yaygın olarak kullanılmadığı yıllarda geliştirilmiştir. Modern integral yöntemleri, integrallerin çok yüksek doğrulukta çözülmesine izin veren sayısal entegrasyondan yararlanmaktadır (Vyazovkin vd. 2011).

Hesaplama açısından, termal olarak uyarılan işlemlerin kinetik analizinin amacı, reaksiyon hızı, dönüşüm derecesi ve sıcaklık/zaman arasında matematiksel ilişkiler kurmaktır. Bu, birkaç yolla gerçekleştirilebilir. En basit yol, tek bir A, E ve $f(\alpha)$ veya $g(\alpha)$ kümesini tanımlamak için sıklıkla kullanılan bir terim olan kinetik bir üçlüyü belirlemektir.

Kinetik analizin pratik veya teorik bir amacı olabilir. Önemli bir pratik amaç, işlem hızlarının ve malzeme ömürlerinin tahmin edilmesidir. Tahminler yalnızca sağlam kinetik analiz yöntemleri kullanıldığında güvenilirdir. Kinetik analizin teorik amacı, deneysel olarak belirlenen kinetik üçlülerin yorumlanmasıdır. Bir kinetik üçlünün bileşenlerinin her biri, bazı temel teorik kavramlarla ilişkilidir. E, enerji bariyeri ile, A aktif kompleksin titreşim frekansı ile ve $f(\alpha)$ veya $g(\alpha)$ reaksiyon mekanizması ile ilişkilidir.

Kinetik analiz için ilk şart, yüksek kaliteli verilere sahip olmaktır. Kullanılan cihazların düzenli kalibrasyonu ve bakımı önem taşımaktadır. Sadece iki farklı sıcaklık programından elde edilen verilerden kinetik parametreler belirlenebilse de, ICTAC kinetik komitesi en az 3-5 program kullanılmasını tavsiye etmektedir.

Tüm deneysel verilerde parazit mevcuttur. Bu parazit miktarı, kinetik analiz yönteminin seçimini etkileyebilir. Örneğin, özellikle veri noktaları seyrekse, TGA verilerinin analizi integral metotlarla, DSC veya DTA verilerinin analizi ise diferansiyel metotlarla yapılmalıdır.

a) Modelsiz Yöntemler (Eş Dönüşümlü Yöntemler)

Tüm eş dönüşümlü yöntemler, kökenlerini, sabit dönüşüm derecesindeki reaksiyon hızının yalnızca sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu belirten eş-dönüşüm prensibinden almaktadırlar. Denklem 2.3.1.3.35'te ifade edilen reaksiyon hızının $\alpha = \text{sabit}$ olarak logaritmik türevi alınır:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (2.3.1.3.35)$$

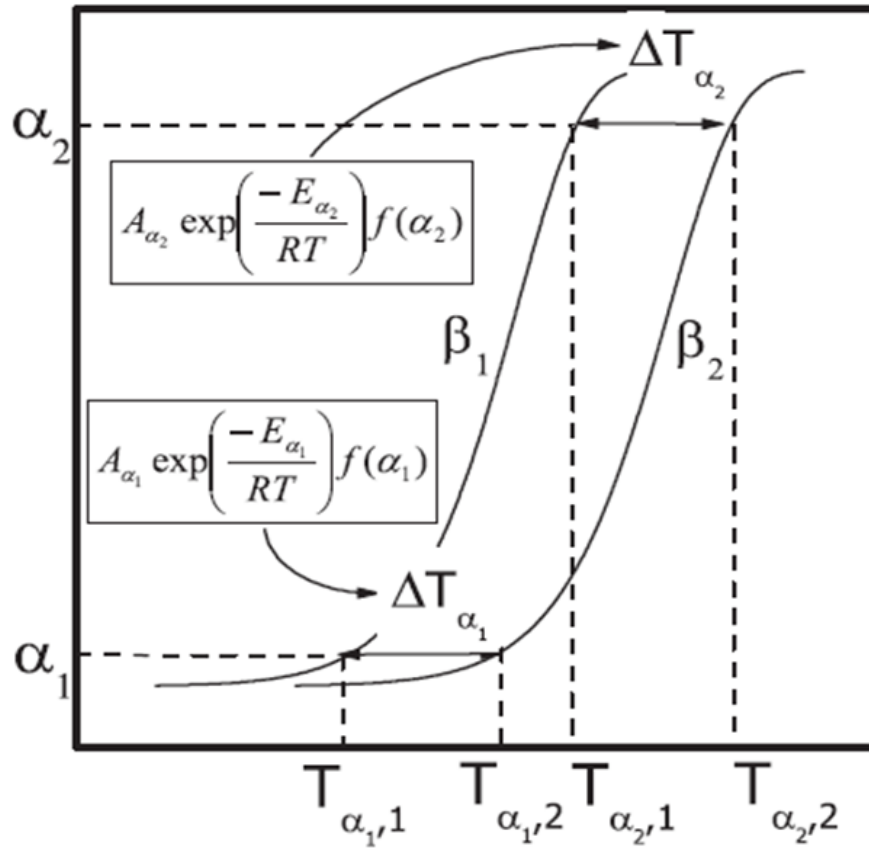
elde edilir. Burada alt simge α eş dönüşümlü değerleri, yani belirli bir dönüşüm derecesiyle ilgili değerleri belirtir. Çünkü $\alpha = \text{sbt}$ 'ta, $f(\alpha)$ da sabittir ve Denklem 2.7.1.3.35'in sağ tarafındaki ikinci terim sıfırdır. Böylece:

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = - \frac{E_{\alpha}}{R} \quad (2.3.1.3.36)$$

Denklem 2.39 'tan anlaşılacağı üzere; eş dönüşümlü hız sıcaklığa bağlı olduğundan reaksiyon modelinin herhangi bir özel formunu varsaymadan veya belirlemeden aktivasyon enerjisinin E_{α} eş dönüşümlü değerlerini hesaplamak için kullanılabilir. Bu nedenle, eş dönüşümlü yöntemler aynı zamanda “modelsiz” yöntemler olarak adlandırılmaktadırlar.

E_{α} 'nın α ile önemli bir varyasyonu, bir sürecin kinetik olarak karmaşık olduğunu göstermektedir, yani tek adımlı bir hız denklemi (Denklem 2.3.1.3.26 ve/veya Denklem 2.3.1.3.30), böyle bir sürecin kinetiğini tüm deneysel dönüşüm ve sıcaklık aralığı boyunca açıklayamaz.

Modelsiz yöntemler, literatürde hala yaygın şekilde kullanılmaktadırlar çünkü eş dönüşümlü yöntemler, her biri belirli bir dönüşüm derecesi ve bu dönüşümle ilgili dar bir sıcaklık aralığı (T) ile ilişkili olan çoklu tek adımlı kinetik denklemler kullanarak proses kinetiğini tanımlamaktadırlar. (Bkz. Şekil 2.43) Nitekim, eş dönüşümlü bir yöntemle değerlendirilen E_{α} bağımlılıkları, anlamlı mekanik ve kinetik analizlerin yanı sıra güvenilir kinetik tahminlere imkân sağlamaktadır. (Vyazovkin vd. 2011)



Şekil 2.43. Dönüşüm derecesi – sıcaklık grafiği

Eş dönüşüm ilkesi, çok sayıda eş dönüşümlü/modelsiz hesaplama yönteminin temelini oluşturmaktadır. Genel olarak iki kategoriye ayrılabilirler: Diferansiyel ve İntegral Yöntemler.

Diferansiyel Modelsiz Yöntemler

En yaygın diferansiyel izokonversiyon yöntemi *Friedman*'ın yöntemidir. Yöntem aşağıdaki denkleme dayanmaktadır:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (2.3.1.3.37)$$

Denklem 2.3.1.3.30'da eşitliğin her iki tarafının $\ln$ 'inin alınmasıyla elde edilmiştir.

İzotermal olmayan analiz için:

$$\ln \left[\beta_i \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (2.3.1.3.38)$$

Burada i , farklı ısıtma hızlarını belirtmektedir.

Diferansiyel eş-dönüşümlü yöntemler herhangi bir yaklaşım kullanmadığından, potansiyel olarak aşağıdaki bölümde ele alınan integral yöntemlerden daha doğrudur.

İntegral Modelsiz Yöntemler

İntegral Modelsiz Yöntemler, eş dönüşüm prensibinin integral denkleme (Denklem 2.3.1.3.33) uygulanmasından kaynaklanır. Denklemdeki integral (Denklem 2.3.1.3.34), rastgele bir sıcaklık programı için analitik bir çözüme sahip değildir. Bununla birlikte, bir izotermal sıcaklık programı için analitik bir çözüm elde edilebilir:

$$g(\alpha) = A \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) t \quad (2.3.1.3.39)$$

Bu denklem yeniden düzenlenirse:

$$\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[\frac{g(\alpha)}{A_\alpha} \right] + \frac{E_\alpha}{RT_i} \quad (2.3.1.3.40)$$

elde edilir. Burada $t_{\alpha,i}$ farklı T_i sıcaklıklarında belirli bir dönüşüm derecesine ulaşma zamanıdır. Bu, izotermal koşullara entegre bir eş dönüşümlü yöntem için bir denklemdir. E_α değeri, $1/T_i$ 'ye karşılık $\ln t_{\alpha,i}$ grafiğinin eğiminden belirlenmektedir.

Yaygın olarak kullanılan sabit ısıtma hızı programı için, Denklem 2.36, analitik bir çözüme sahip olmayan Denklem 2.3.1.3.34'e dönüşmektedir. Bu nedenle, Denklem 2.3.1.3.34'teki sıcaklık integralinin yaklaşıklıkları bakımından farklılık gösteren bir dizi integral eş dönüşümlü yöntem vardır. Bu yaklaşımların çoğu, aşağıdaki genel denklem formunun doğrusal denklemlerine yol açar:

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B} \right) = Const - C \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \right) \quad (2.3.1.3.41)$$

Burada B ve C, sıcaklık integral yaklaşımı tipine göre belirlenen parametrelerdir. Örneğin, Doyle tarafından yapılan çok kaba bir yaklaşım, B = 0 ve C = 1.052 verir, böylece Denklem 2.3.1.3.41, Ozawa ve Flynn ve Wall denklemi olarak da bilinen formu almaktadır:

$$\ln(\beta_i) = Const - 1,052 \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \right) \quad (2.3.1.3.42)$$

FWO metodu:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2.3.1.3.43)$$

Basit sıcaklık integral yaklaşımı, hatalı aktivasyon enerjisi değerlerine neden olmaktadır. Murray ve White tarafından yapılan daha doğru bir yaklaşım, B = 2 ve C = 1'e yol açar ve sıklıkla Kissinger – Akahira – Sunose denklemi olarak adlandırılan başka bir popüler denkleme yol açmaktadır:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^B}\right) = Const - \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (2.3.1.3.44)$$

KAS Metodu:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2.3.1.3.45)$$

FWO yöntemiyle karşılaştırıldığında KAS yöntemi, aktivasyon enerjisi değerlerinin doğruluğunda önemli gelişme sunmaktadır. Starink tarafından geliştirilen denklemde ise, B = 1.92 ve C = 1.0008 olarak kullanıldığında daha doğru aktivasyon enerjisi tahminleri elde edilir, böylece Denklem 2.3.1.3.44 aşağıdaki denkleme dönüşmektedir:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right) = Const - 1.0008\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \quad (2.3.1.3.46)$$

Starink Metodu:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (2.3.1.3.47)$$

Yukarıda bahsedilen Denklem 2.3.1.3.41-2.3.1.3.47'nin doğrusal regresyon analizi uygulanarak çözülmesi eşit derecede kolay olduğundan, Denklem 2.3.1.3.45 ve Denklem 2.3.1.3.47 gibi daha doğru denklemlerin kullanılması tavsiye edilmektedir. KAS, FWO ve Starink metodlarında deneysel (ampirik) farklılar bulunmaktadır. Bu deneysel farklılıklar dolayısıyla reaksiyon aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanmasında kullanılan sabitler farklı değerler almaktadır.

b) Model Uydurma Yöntemleri

İzotermal olmayan analizler için en çok kullanılan model uydurma yöntemlerinden biri Coats-Redfern yöntemidir. CR metodu asimptotik yaklaşıma dayanır:

$$\frac{\ln g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (2.3.1.3.48)$$

Çeşitli katı hal mekanizmaları için $\ln(g(\alpha))$ 'a karşı $1000/T$ grafiğinin eğiminden her bir ısıtma hızı için aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Diğer metotlarda hesaplanan aktivasyon enerjisi hangi reaksiyon mekanizmasına denk gelen aktivasyon enerjisine (yaklaşık olarak) eşitse bizim reaksiyon mekanizmamız o şekilde ilerliyor demektir. (Ahmad vd. 2017)

Aktivasyon enerjisi haricinde A, ΔH , ΔG ve ΔS gibi değerleri de bu sonuçlar paralellinde hesaplamak mümkündür. A, üstel öncesi faktörün hesaplanabilmesi için KAS metoduna göre:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (2.3.1.3.49)$$

denkleminin e üstel fonksiyonu alınır:

$$\frac{\beta}{T^2} = \frac{\frac{AR}{E}}{\exp \left(\frac{E}{RT} \right)} \quad (2.3.1.3.50)$$

denklemi elde edilir. Buradan A üstel öncesi faktöre göre düzenleme yapılırsa:

$$A = \frac{\left(\beta \cdot E \cdot \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right)}{R \cdot T^2} \quad (2.3.1.3.51)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemin çözümünden A hesaplanır.

ΔH entalpi değişimi ise aşağıdaki formülde E yerine aktivasyon enerjisi değerinin yazılmasıyla hesaplanmaktadır:

$$\Delta H = E - RT \quad (2.3.1.3.52)$$

ΔG Gibbs Serbest Enerji değişiminin hesaplanabilmesi için Denklem 2.3.1.3.52 yeniden düzenlenirse:

$$E = \Delta H - RT \quad (2.3.1.3.53)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir. Ardından A faktörünün bir diğer eşitliği ise:

$$A = k_B \cdot \frac{T}{h} e^{\Delta S - RT} \quad (2.3.1.3.54)$$

şeklinde dir. Gibbs serbest enerjisi ise aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.3.1.3.55)$$

Denklem 2.3.1.3.55, Denklem 2.3.1.3.53 ve 2.3.1.3.54'e göre yeniden düzenlenirse:

$$\Delta G = \ln\left(\frac{k_B \cdot T}{h \cdot A}\right) \cdot (E + RT) \quad (2.3.1.3.56)$$

şeklinde hesaplanabilir.

ΔS entropi değişimi ise ΔG denklemi üzerinden (Denklem 2.3.1.3.56) yeniden düzenlerek:

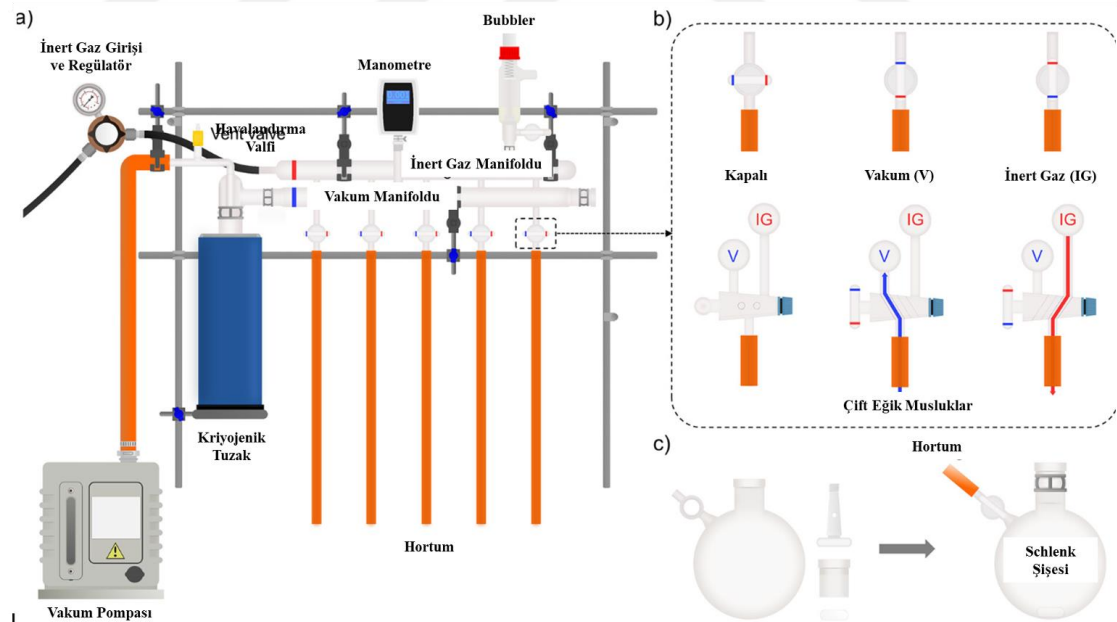
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (2.3.1.3.57)$$

hesaplanabilmektedir.

3. MATERYAL VE METOT

Tüm reaksiyonlar Schlenk teknikleri kullanılarak anaerobik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, kuru azot gazı atmosferi altında veya vakumda ısıtılmış cam balonlarda standart Schlenk teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tetrahidrofuran, Tolüen, Dietileter çözücüler ve Metil İyodür, Magnezyum ile Etil Alkol, Propil Alkol, Bütil Alkol (Merck, Alfa Aesar veya Acros Organics) firmalarından temin edilmiş, kullanımdan önce bölümün başında anlatıldığı şekilde uygun yöntemlerle kurutulduktan sonra absolü olarak kullanılmışlardır.

Havaya karşı duyarlı malzemelerin sentezinde reaksiyonların tamamen vakum ve azot (N_2) altında gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Schlenk hatları ve ilgili aparatlar, hava ve neme duyarlı türlerin güvenli bir şekilde manipülasyonuna izin verdikleri için artık birçok sentetik kimya laboratuvarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar ve bu da benzeri görülmemiş yapılara, bağlara, reaktivitelere ve özelliklere sahip yeni bileşiklerin sentezlenebilmesine olanak sağlamaktadır. Şekil 3.1’de Schlenk hattının şeması verilmiştir. Hattın bir tarafı vakum pompasına diğer tarafı azot tüpüne bağlıdır. Vakum ve azot gazı manifoldlarındaki (dağıtım hattı) musluklar aracılığıyla reaksiyon ortamı kontrol edilmektedir. Verilen azot gazının basınç kontrolü bubbler adı verilen ve içerisinde mineral bir yağ bulunan ekipman ile yapılmaktadır.



Şekil 3.1. a) Tipik schlenk düzeneği **b)** Çift eğik musluklu vananın ön ve yan görünüşleri **c)** Montajdan önce ve sonra tipik schlenk şişesi (Borys, 2023)

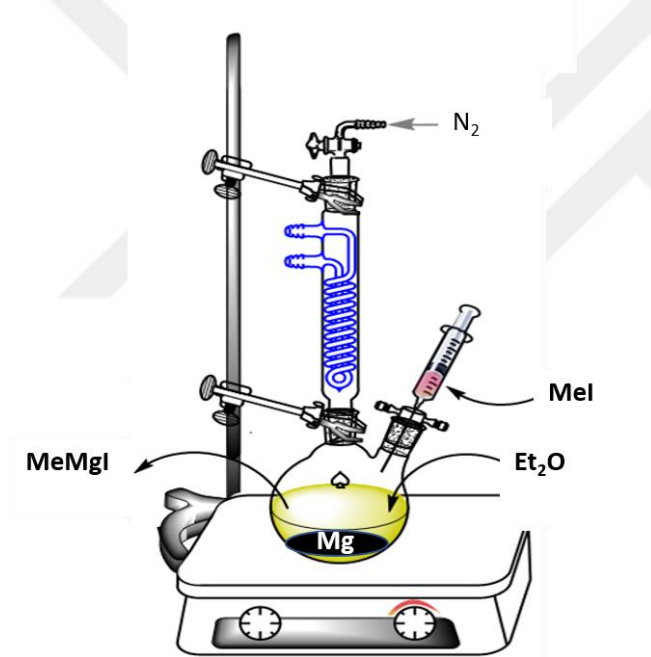
Çözgenler ve alkoller uygun bir su çekici ($CaCO_3$, Na) üzerinde geri soğutucu altında kaynatılarak ve kullanım öncesi inert gaz atmosferinde (N_2) destile edilerek 3Å

gözenek çapına sahip önceden aktifleştirilmiş moleküler elek üzerinde 3 gün azot atmosferi altında bekletilmiştir. Çalışma için gerekli diğer kimyasallar Merck, Alfa Aesar ve AcrosOrganics firmalarından temin edilmiş ve kullanılmadan önce literatürdeki uygun yöntemler (destilasyon, kristalizasyon, ekstraksiyon) kullanılarak saflaştırılıp kurutulmuşlardır.

3.1. Nano-MgO'nun Sentezlenmesi

3.1.1. Metil Magnezyum İyodür (CH_3MgI)'ün Sentezlenmesi

Granül formdaki metalik magnezyum (Mg) bir schlenk balonuna alınarak vakum altında ısıtılıp N_2 ile yıkanarak aktifleştirildikten sonra absöü dietil eter ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$; Et_2O) ile süspansiyon haline getirilmektedir ve reaksiyon ortamı sulu buzla soğutularak 0°C 'ye ayarlanmaktadır. Sabit hızla manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılan bu süspansiyona şırıngayla uygun miktarda metil iyodür (CH_3I) yavaşça damlatılmaktadır (Bkz. Şekil 3.2). Karışımın kendiliğinden oda sıcaklığına gelmesi beklenmektedir ve gerekirse ısıtılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanmaktadır.



Şekil 3.2. Metil magnezyum iyodürün sentezlenmesi

Reaksiyon karışımının zamanla kahverengine dönüşmesi metil magnezyum iyodür (CH_3MgI)'ün oluştuğunu göstermektedir. (Bkz. Şekil 3.3) Bu reaksiyona, Grignard reaksiyonu adı verilmektedir (Bkz. Denklem 3.1.1.1)

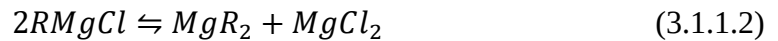


Şekil 3.3. Metil magnezyum iyodürün oluşumu



Grignard reaksiyonu, Victor Grignard'ın 1912'de keşfettiği ve kendisine Nobel ödülü kazandıran organik kimyadaki temel bir reaksiyondur. (Grignard, 1936) 100 yılı aşkın süredir yapılan kapsamlı çalışmalara rağmen, bu reaksiyonun mekanizması, çok az niceliksel bilgi ve eksik fikir birliği nedeniyle tam anlamıyla aydınlatılamamıştır. Bu mekanizmanın aydınlatılmasındaki temel zorluklar, Grignard reaktiflerinin farklı eterik çözeltilerde farklı kimyasal türler oluşturmaları, R ve X'in doğası ve deney koşullarından kaynaklanmaktadır. (Schlenck, 1929) $\text{C}^{\delta-} - \text{Mg}^{\delta+}$ bağının polaritesi Grignard reaktifinin bir nükleofil gibi davrandığını gösterirken, uygun substratların varlığında bir elektron transfer mekanizmasının oluşabileceği ileri sürülmüştür. (Seyferth, 2009)

Denklem 3.1.1.2'de örnek bir grignard reaksiyonu verilmiştir. Bu reaksiyon bu haliyle denge konumundadır. Yani reaksiyon ileri ve geri yönde düzenli bir döngü halindedir. Bu döngüye ve reaksiyona “Schlenk Dengesi” adı verilmektedir. Şekil 3.3'te grignard reaksiyonunun olası mekanizmaları verilmiştir.



Çözgen etkisiyle reaksiyon ortamında $RMgX$ formunda (dengede) bulunan reaktifin R_2Mg ve MgX_2 ürünleri oluşturacak hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için de ortamdaki $RMgX$ derişimi belirlenmelidir. (Bkz. Denklem 3.1.1.3)

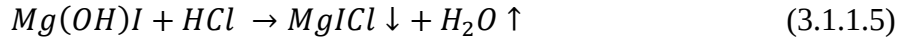


3.1.2. Metil Magnezyum İyodürün Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Üretilen metil magnezyum iyodür ($MeMgI$)'ün konsantrasyonunu tespit etmek için, titrasyon ile nötralizasyon işlemi yapılmaktadır. İçerisinde 100 ml saf su bulunan bir erlene, 4-5 damla metil oranj indikatörü ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S_1$) eklenmekte ve 1 ml metil magnezyum iyodür (yavaş yavaş damlatılarak) erlene eklenerek bozunup oksitlenmesi sağlanmaktadır. Karışıma hafif sarı renge dönüşmektedir ve titrasyon işlemi için hazır duruma gelmektedir. Çözeltideki $MeMgI$ saf suda parçalanarak $Mg(OH)I$ 'e dönüştürülmüş olmaktadır. (Bkz. Denklem 3.1.1.4)

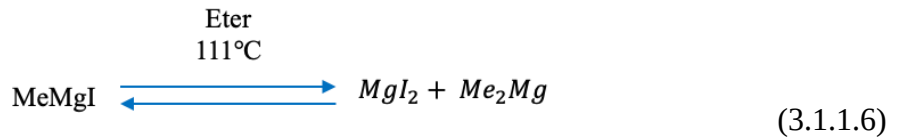


Titrasyon işleminde asit olarak, hidroklorik asit (HCl) kullanılmaktadır. %37,5 HCl 'den 0,5 M HCl elde etmek için, ilk olarak balona biraz saf suyu eklenmektedir sonrasında 4,1 ml HCl balona konup üzerinde 100 ml dolana kadar saf su ile tamamlanmaktadır. Karışım titrasyon büretine eklenip titrasyon işlemi başlatılmaktadır. Karışımın rengi pembe olana kadar titrasyon işlemi devam edilmekte ve sonuçlardan konsantrasyon miktarı hesaplanmaktadır (Bkz. Denklem 3.1.1.5) Reaksiyon verimi, titrasyon sonucu hesaplanan molariteye (M) bağlı olarak hesaplanmaktadır.



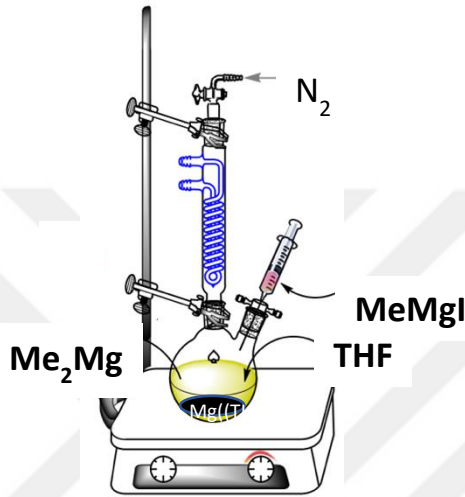
3.1.3. Dimetil Magnezyum $((CH_3)_2Mg)$ 'un Sentezlenmesi

Grignard reaktifleri, polar çözeltilerde Schlenk dengesini oluşturmaktadırlar. (Bkz. Denklem 3.1.1.6) $MeMgI$ (metil magnezyum iyodür) dietil eterde Schlenk dengesini oluşturur ve ortamda MgI_2 (magnezyum iyodür) ve Me_2Mg ($(CH_3)_2Mg$, dimetil magnezyum) ile denge halinde bulunmaktadır.



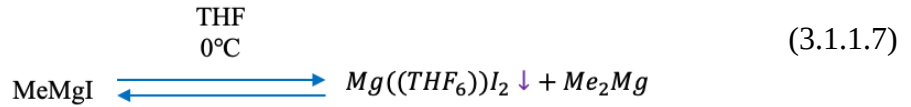
Eşitlik 3.3'ü sol tarafa kaydırmak için çözgen olarak güçlü Lewis bazı olan THF (tetrahidrofuran) kullanıldığında MgI_2 , Lewis asiti, ile ortamda çözünmeyen

$Mg((THF)_6)I_2$ kompleksini oluşturmaktadır. THF saf olduğu için reaksiyon hızlı gerçekleşebilmektedir, bunu yavaşlatabilmek için dietil eter ile seyrettilerek reaksiyon gerçekleştirilmektedir (bakınız şekil 3.4). Le Chatelier prensibi, koşullar değiştirilerek dinamik bir denge bozulursa, dengenin yeniden kurulması için denge konumunun değişime karşı koyacak yönde kayacağını belirtir. Bir kimyasal reaksiyon dengedeysen ve basınçta, sıcaklıkta veya ürünlerin veya reaktanların konsantrasyonunda bir değişiklik meydana gelirse, değişikliği dengelemek için denge ters yönde kayar. Fakat reaksiyon ortamında oluşan ürünlerin konsantrasyonları düşürülürse (örneğin burada yapılan gibi çöktürülerek) reaksiyon dengesi ürünlerin oluşum yönüne kaymaktadır.



Şekil 3.4. Dimetil magnezyum $((CH_3)_2Mg)$ 'un sentezlenmesi

Reaksiyonun sonunda, $Mg((THF)_6)I_2$ çözelti içerisinde çökelti halinde, dimetilmagnezyum ise çözülmüş halde bulunmaktadır. Çöken $Mg((THF)_6)I_2$ süzildikten sonra, süzüntüden çözgen vakum ortamda uzaklaştırılmaktadır. Çözgen THF' in uzaklaştırılmasıyla Me_2Mg beyaz toz şeklinde izole edilmektedir (Bkz. Denklem 3.1.1.7).



Şekil 3.5'te gri renkli katı forma bulunan MgI_2 ve şeffaf çözelti içerisindeki $Mg(CH_3)_2$ gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Dimetil magnezyum sentezi

Ardından süzülerek katı ve sıvı form birbirinden ayrılmaktadır. (Bkz. Şekil 3.6)



Şekil 3.6. Dimetil magnezyum ve magnezyum iyodür süzme işlemi

Ardından dimetil magnezyum vakum ile kurutulmuştur. (Bkz. Şekil 3.7)

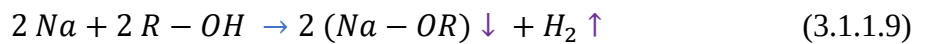
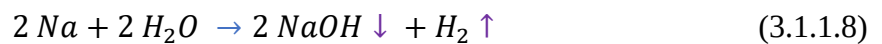


Şekil 3.7. Dimetil magnezyum vakum ile kurutma işlemi

3.1.4. $\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ (R= Et, ⁿPr, ⁿBu) Öncü Bileşiklerin Sentezlenmesi

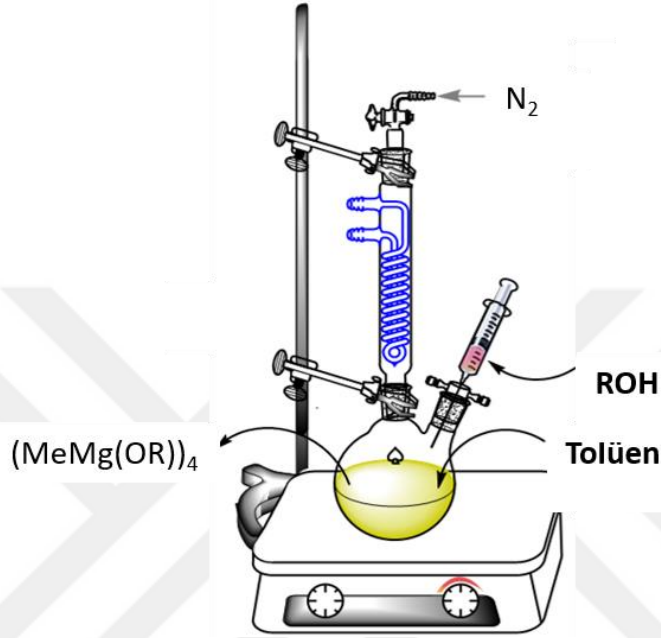
Alkollerin kurutulması

Kullanılan alkollerin 100% saf olması için kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi için inert gaz ortamında soydum (Na) kullanılmıştır. Alkole eklenen Na, ortamdaki su ile tepkimeye girerek sodyum hidroksit (NaOH) ve su tükendikten sonra eklenen alkolle tepkimeye girerek sodyum alkolat (Na-alkolat) oluşturmaktadır (Bkz. Denklem 3.1.1.8 ve 3.1.1.9). Saf alkol inert atmosfer altında destillenip kurutulmuş moleküler elek üzerinde birkaç gün bekletilerek 100% absolüleştirilmektedir.



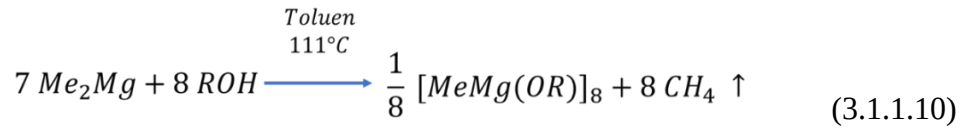
$\text{Me}_6\text{Mg}_7(\mu_3\text{-OR})_8$ Öncü Bileşiklerinin Sentezlenmesi

Belli miktarda Me_2Mg (dimetil magnezyum) yüksek ısı ve vakumda kurutulmuş ve kuru azot gazıyla yıkanmış balona konularak absöü tolüen ile çözülmekte ve reaksiyon ortamı sulu buzla soğutularak $0^\circ C$ 'ye ayarlanmaktadır. Sabit hızla karıştırılan bu çözeltiliye şırıngayla uygun miktarda absöü tolüen içerisinde çözülmüş absöü alkol damlatılmaktadır. Alkol olarak etil alkol ($CH_2CH_3 - OH$), propanol ($CH_2CH_2CH_3 - OH$) ve bütanol ($CH_2CH_2CH_2CH_3 - OH$) kullanılmıştır (bakınız şekil 3.8).



Şekil 3.8. $Me_6Mg_7(\mu_3-OR)_8$ öncü bileşiklerinin sentezlenmesi

Reaksiyon karışımının 48 saat $111^\circ C$ sıcaklığında kaynatıldıktan sonra reaksiyon tamamlanmış olmaktadır. Çözgen tolüen vakum ortamda uzaklaştırılarak ürünler beyaz kristalin toz şeklinde izole edilmektedirler (Bkz. Denklem 3.1.1.10).



3.2. Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1. Termogravimetrik (Thermogravimetric Analysis, TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter, DSC) Analizleri

Termogravimetrik (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri Perkin Elmer STA 8000 analizatörü kullanılarak kuru hava altında ve değişik ısıtma hızlarında yapılmıştır. Magnezyum alkositlerin TGA ile incelenmesi ve elde edilen verilerin değerlendirmesi KAS, FWO, Starink, Friedman ve Vyazovkin yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerin sayısal analizleri için aşağıdaki programlar kullanılmıştır:

EXCEL: Microsoft® Excel® Microsoft 365 için MSO (Sürüm 2207 Derleme 16.0.15427.20182)

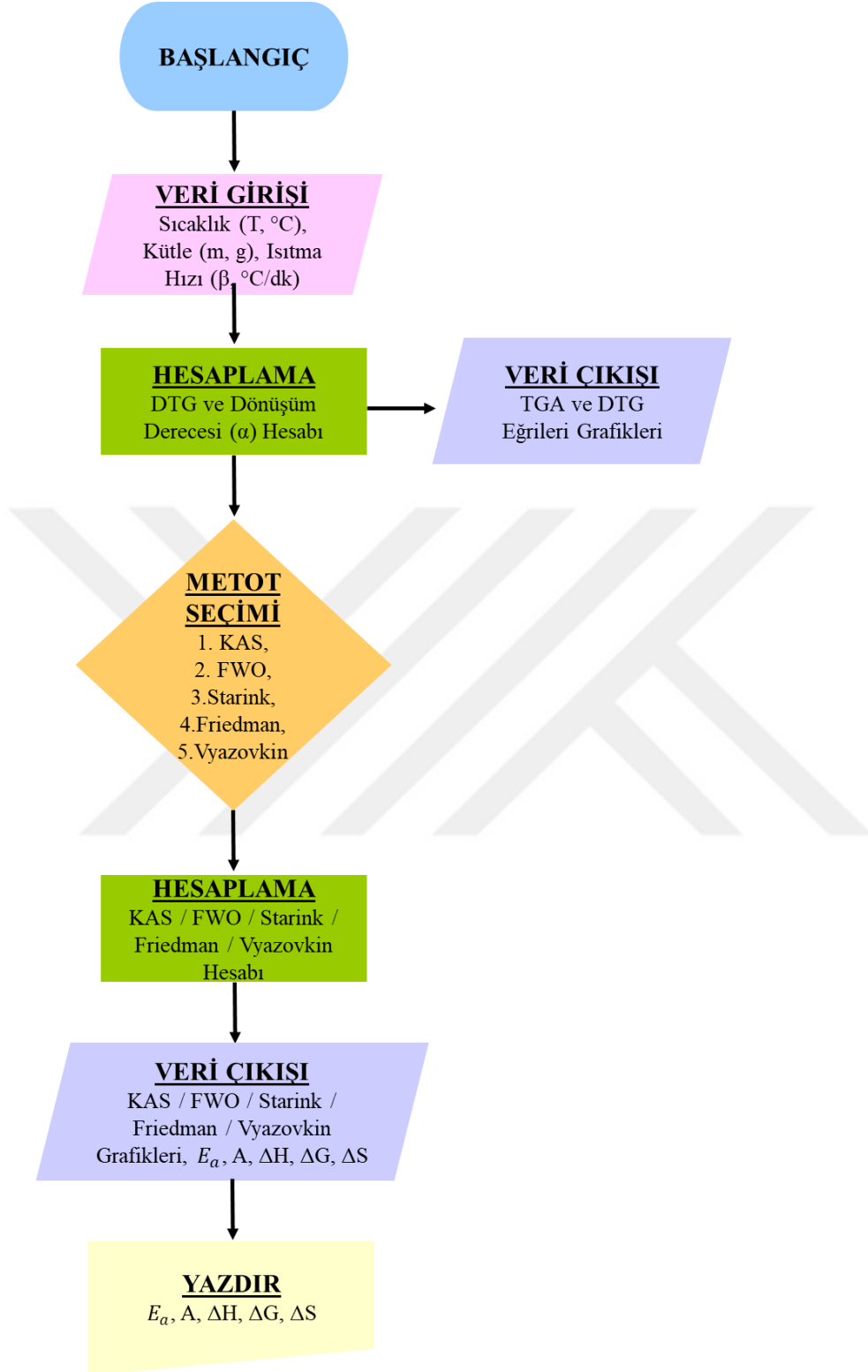
MATLAB: R2021a (Derleme 9.10.0.1602886) programında Matlab programlama dilinde yazılmıştır.

3.2.2. Termokinetik Yöntemlerde Mühendislik Yaklaşımları

Mühendisler; büyük ölçekli, karmaşık sistemleri analiz etmek, geliştirmek ve değerlendirmek için çeşitli sahalarda görev almaktadırlar. Bir başka deyişle mühendislik, belirli bir ihtiyacı karşılamak veya bir sorunu/problemi çözmek için gerekli teknik ürün ve sistemi üretme sürecidir.

Termokinetik yöntem ve yaklaşımların sistemlere uygulanması aşamasında çoğunlukla MS Excel veya Origin gibi grafik uygulamaları kullanılmaktadır. Bu uygulamalar seyrek data içeren durumlarda avantajlı olsa da daha sık veri içeren durumlarda donmalar, sistem ve hesaplama hataları dolayısıyla kullanılamamaktadırlar. Bu nedenle son yıllarda özellikle termokinetik konularında güncel çalışmalarıyla literatüre katkı sunan araştırmacılar tarafından çeşitli yazılımlar geliştirilmiştir. Fakat bu yazılım ve uygulamalar yüksek kullanım ve abonelik ücretine sahip olduğundan yüksek lisans tez projesi bütçesi kapsamında satın alınması pek mümkün değildir. Bu nedenle hesaplamaların yapılabilmesi adına yazılım geliştirilmiş ve tüm hesaplamalar el ile tekrarlanarak yazılımın doğruluğu kontrol edilmiştir.

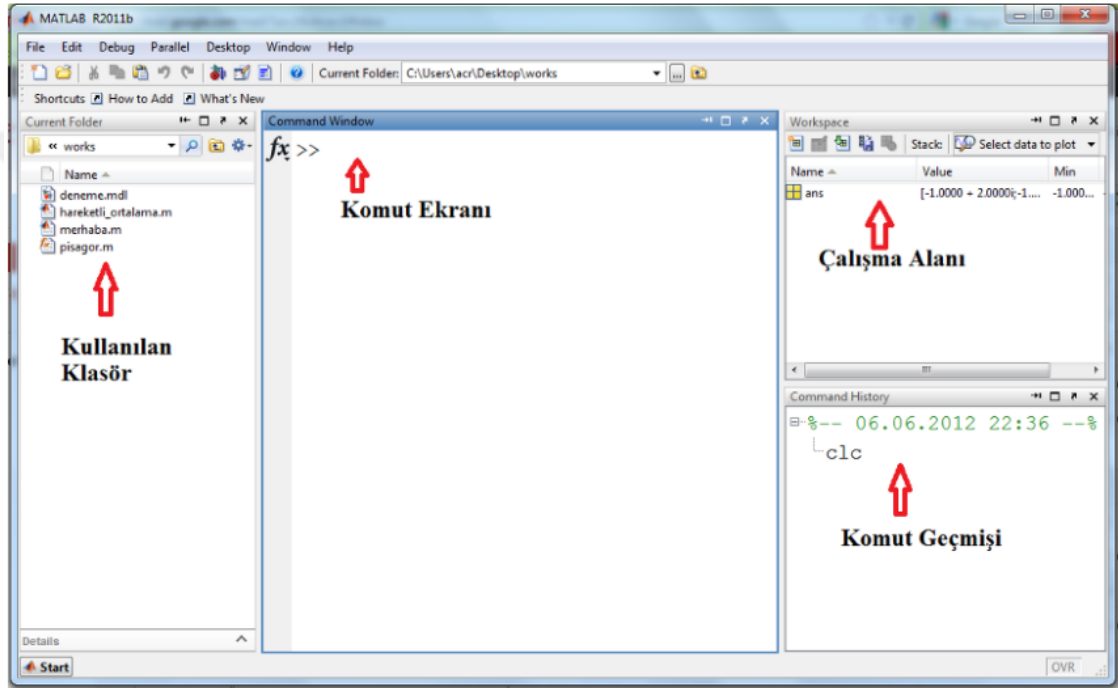
Hazırlanan algoritma basitçe Şekil 3.9’da ifade edildiği gibidir.



Şekil 3.9. Termokinetik yazılım algoritması

Geliştirilen algoritma MATLAB üzerinden yazılmıştır. MATLAB, çok paradigmatlı sayısal hesaplama yazılımı ve dördüncü nesil programlama dilidir.

Dördüncü nesil programlama dilleri, kullanımları çok daha kolay, daha az kod yazarak yönergeler, hazır şablonlar ve sihirbazlar sayesinde belirli ihtiyaçlarda uzmanlaşmış pratik çözümler geliştirmeye yönelik dillerdir. MATLAB kullanıcıya, matris işlemleri, fonksiyon ve veri çizme, algoritma geliştirme, kullanıcı arayüzü oluşturma yanında C, C++ ve Java gibi diğer dillerde yazılmış programlarla birlikte çalışma imkanı sağlamaktadır. Ayrıca, Lineer cebir, istatistik, optimizasyon, nümerik analiz, optimizasyon, fourier analizi gibi pek çok matematiksel hesaplamaları etkili ve hızlı şekilde yapabilmektedir. MATLAB programlama dili aynı zamanda 2D ve 3D grafik çizimi için de kullanılmaktadır. MATLAB kullanıcı arayüzü Şekil 3.10'da gösterildiği gibidir.



Şekil 3.10. MATLAB kullanıcı arayüzü

Tez kapsamında 3 ve 4 ısıtma hızında termokinetik hesaplamalar yapılabilmesi için kod geliştirilmiştir. 3 ısıtma hızı için yazılan bazı kod ekranları şekiller ile açıklanacaktır.

Termokinetik hesaplamalarda temel sorunlardan biri, TGA cihazının analiz verilerini .txt formatında kullanıcıya sunmasıdır. ASCII formatı bulunmadığından dönüşüm de sağlanamamaktadır. Bu nedenle hesaplama yapmadan önce txt verilerini MS Excel formuna dönüştürmek gerekmektedir. Ardından bu çok sayıda veri içeren excel datalarını MATLAB yazılımının tanıması için Şekil 3.11'de gösterilen kod satırları kullanılmıştır.

```

Editor - C:\Users\hpl\Desktop\TGA SOFTWARE\TGAsoftware3isitmahiziEkzotermik.m
TGAsoftware3isitmahiziEkzotermik.m  TGAsoftware3isitmahiziEkzotermik1.m
1  %%%EKGZOTERMİK REAKSİYONLAR İÇİN 3 ADET ISITMA HIZINDA YAPILAN%%%%%%%%
2  %%%TGA DATALARINDAN KİNETİK VE TERMODİNAMİK ANALİZ%%%%%%%%
3  clc;clear all
4  %%%EXCEL DATALARI%%%%%%%%
5  M_1=xlsread('B10.xlsx');
6  A_1=M_1(:,1)';
7  S_1=M_1(:,2)';
8  M_2=xlsread('B20.xlsx');
9  A_2=M_2(:,1)';
10 S_2=M_2(:,2)';
11 M_3=xlsread('B30.xlsx');
12 A_3=M_3(:,1)';
13 S_3=M_3(:,2)';
14 %%%ISITMA HIZLARI SIRASIYLA 1-2-3%%%%%%%%
15 B=[10 20 30];
16

```

Şekil 3.11. MATLAB'a TGA excel verilerinin tanıtılması

Excel'de bulunan 1. Sütunda kütle kaybı (mg cinsinden), 2. Sütunda ise sıcaklık değişimi yer almaktadır. Analiz sırasında kullanılan ısıtma hızları manuel olarak girilmektedir.

TGA ve DTG grafiklerinin çizilebilmesi için 1. Türev temel eğim hesabıyla yapılmaktadır. İlgili kod satırı Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

```

Editor - C:\Users\hpl\Desktop\TGA SOFTWARE\TGAsoftware3isitmahiziEkzotermik.m
TGAsoftware3isitmahiziEkzotermik.m  TGAsoftware3isitmahiziEkzotermik1.m
19 % end
20 %%%EĞİM HESABI%%%%%%%%
21 for i=1:length(A_1)
22     if i==1
23         E_1(i)=(A_1(i+1)-A_1(i))/(S_1(i+1)-S_1(i));
24     elseif i==length(A_1)
25         E_1(i)=(A_1(i)-A_1(i-1))/(S_1(i)-S_1(i-1));
26     elseif i>1 | i<length(A_1)
27         E_1(i)=(A_1(i+1)-A_1(i-1))/(S_1(i+1)-S_1(i-1));
28     end
29 end
30
31 for i=1:length(A_2)
32     if i==1
33         E_2(i)=(A_2(i+1)-A_2(i))/(S_2(i+1)-S_2(i));
34     elseif i==length(A_2)
35         E_2(i)=(A_2(i)-A_2(i-1))/(S_2(i)-S_2(i-1));
36     elseif i>1 | i<length(A_2)
37         E_2(i)=(A_2(i+1)-A_2(i-1))/(S_2(i+1)-S_2(i-1));
38     end
39 end
40

```

Şekil 3.12. TGA verilerinin türev hesabı

Eğim hesabında matematiksel olarak dikkat edilmesi gereken en temel nokta ilk data ve son datada hesaplamının nasıl yapılacağıdır. Aradaki datalarda temel olarak aynı

şekilde hesaplama yapılmaktadır. Eğim hesabı “if” ve “for” döngüleri kullanılarak tüm verilerde yapılmıştır.

Gerekli sabitler program başında girilmiştir. Pik sıcaklıkları ve dönüşüm derecesi hesaplanmış. Her bir ısıtma hızı için dönüşüm derecesi-sıcaklık grafiği üst üste olacak şekilde çizdirilmiştir.

Tez kapsamında, modelsiz yöntemlerden KAS, FWO ve Starink, model uydurma yöntemlerinden ise CR metodu kullanılacağından programda da aynı metotlar seçenek olarak eklenmiştir. TGA, DTG, Dönüşüm derecesi-Sıcaklık grafiği gibi grafiklerin kullanıcıya sunulmasının ardından metot seçim sorusu ekrana yansımaktadır (bkz. Şekil 3.13.).

```

#####METOT SEÇİMİ VE UYGULAMA#####
kinetic_method=input('KAS methodu için 1, FWO methodu için 2, CR methodu için 3, ');
while kinetic_method>4 | kinetic_method<1
    disp('Lütfen geçerli bir metot sayısı giriniz.');
```

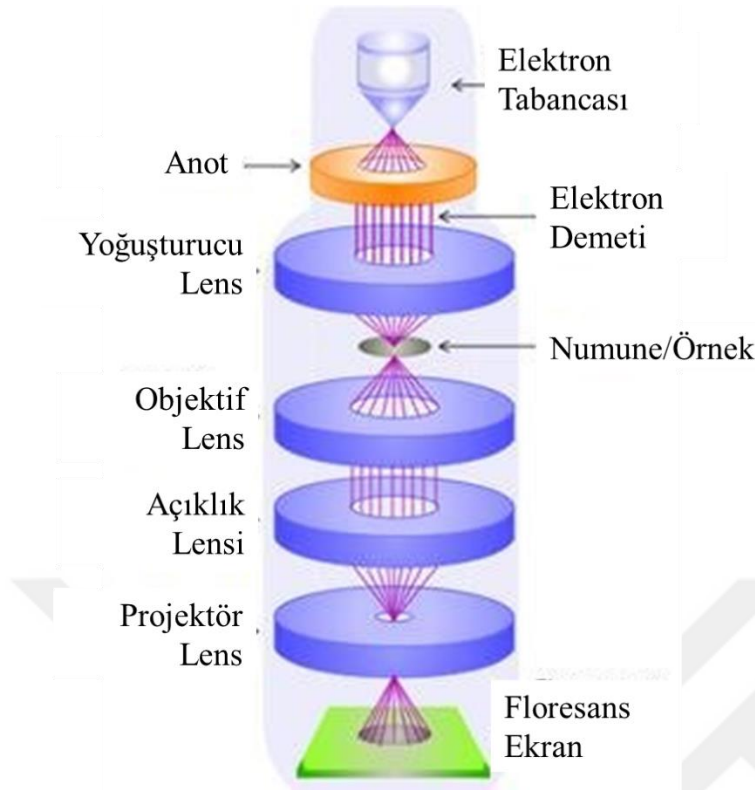
Şekil 3.13. Kinetik metot seçimi

Metot seçiminin ardında yazılım, “While”, “for” ve “if” döngüleriyle her bir dönüşüm derecesi için hesaplamalar yapmakta ve bunları grafik halinde bize sunmaktadır. Ayrıca hesaplama sonuçlarını bizim belirlediğimiz excel dosyasına atarak verilerin takibini kolaylaştırmaktadır.

3.2.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Transmisyon elektron mikroskopları (TEM), numuneleri görselleştirmek ve yüksek oranda büyütülmüş bir görüntü oluşturmak için elektronların parçacık ışınını kullanan mikroskoplardır. TEM'ler nesneleri 2 milyon kata kadar büyütebilmektedir.

TEM cihazlarında bir görüntü oluşturmak için yüksek voltajlı bir elektron ışını kullanılmaktadır. TEM'in tepesindeki bir elektron tabancası, mikroskobun vakum tüpünden geçen elektronları yaymaktadır. TEM, ışığı odaklayan bir cam merceğe sahip olmak yerine (ışık mikroskoplarında olduğu gibi), elektronları çok ince bir ışın halinde odaklayan bir elektromanyetik mercekle kullanılmaktadır. Bu ışın daha sonra çok ince olan numunenin içinden geçerek elektronların saçılmasına veya mikroskobun altındaki floresan ekrana çarpmasına neden olmaktadır. Numunenin yoğunluğuna göre farklı tonlarda gösterilen çeşitli parçalarıyla birlikte görüntüsü ekranda belirmektedir. Bu görüntü daha sonra doğrudan TEM içerisinde incelenebilmekte veya fotoğrafı çekilebilmektedir. Şekil 3.14 bir TEM'in ve temel parçalarının diyagramını göstermektedir. (Zou vd. 2023)



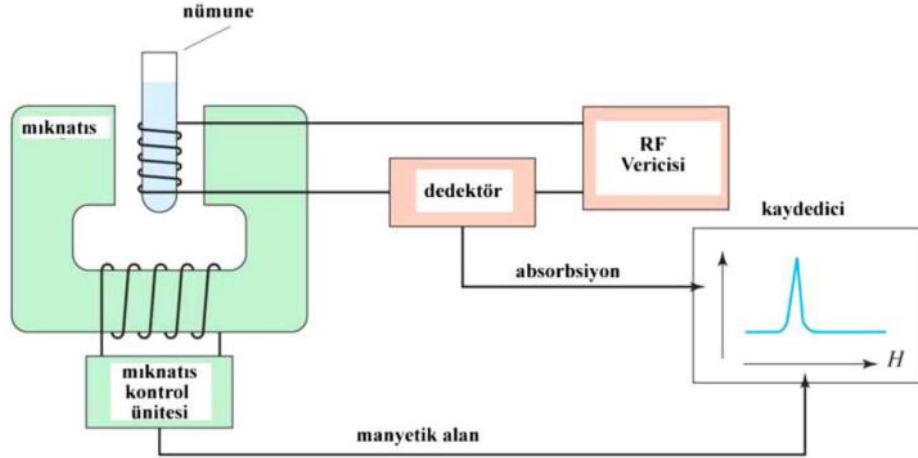
Şekil 3.14. TEM cihazı çalışma şekli (Zou vd. 2023)

Elektronların örnekten geçebilmesi için numunelerin çok ince olması gerekir. Bu, bir ultramikrotom kullanılarak bir numunenin dokusunun çok ince dilimlerinin kesilmesiyle yapılabilmektedir. TEM numuneleri grid adı verilen 3x3 mm'lik yapılar üzerinde görüntülenmektedir.

TEM Görüntüleri HITACHI marka Hitachi HighTech HT7700 model geçirimli elektron mikroskobu kullanılarak alınmışlardır. TEM analizleri DAYTAM'da hizmet alımı şeklinde yapılmıştır.

3.2.4. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi

NMR organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan tekniklerden biridir. Atom numarası tek sayıda olan tüm atomlar nükleer spine sahiptir ve bu nükleer spinler kendi etrafında dönerek (elektrik yüküne sahip çekirdek; proton, ^1H vb.) kendi manyetik alanını yaratırlar. Bu dönen protonlar bir dış manyetik alan içine konulduklarında mıknatıslar gibi davranırlar ve dış alanla ya aynı doğrultuya ya da dış alana tam ters doğrultuya yönelirler. Yeterli miktarda enerji içeren bir fotonun absorblanması ile proton manyetik alanının doğrultusu değişir. (Zia K. vd. 2019)



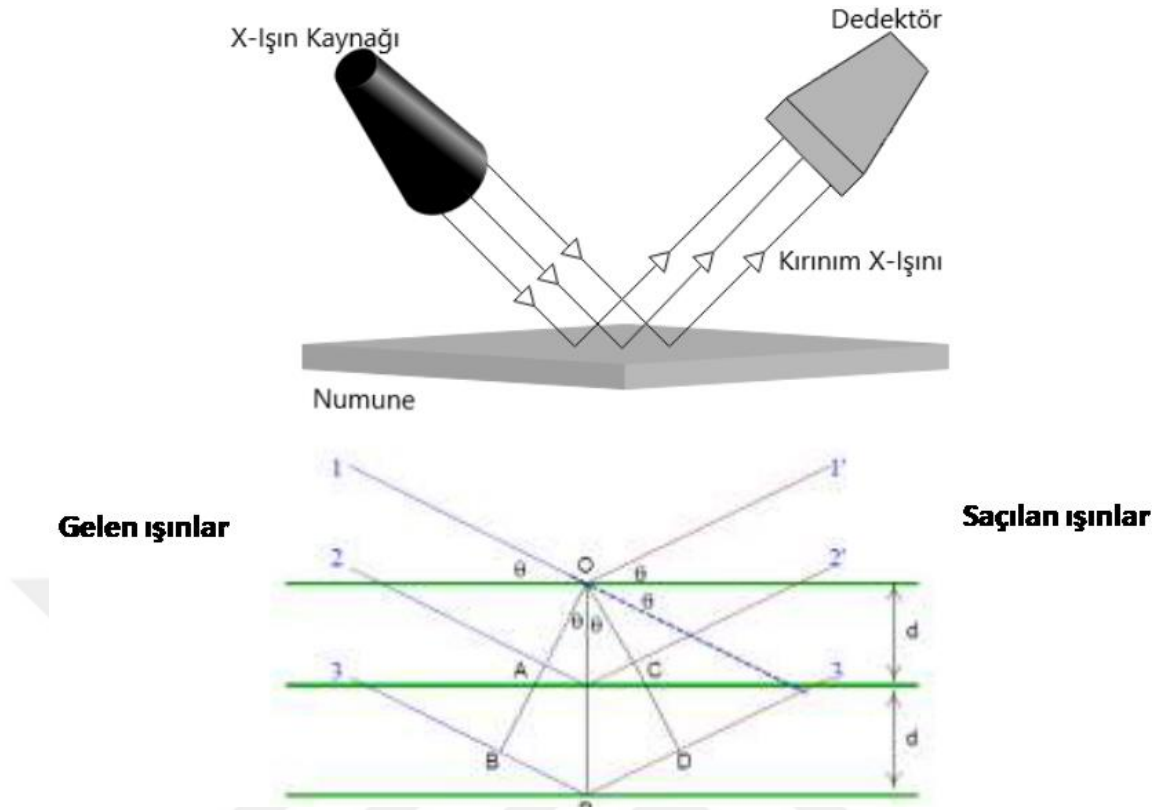
Şekil 3.15. Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi. (Zia K. vd. 2019)

Protonlar dengeye geri gevşerken, enerji, serbest indüksiyon bozunması (FID) adı verilen salınımlı bir elektromanyetik sinyal olarak kaydedilmektedir. Bu, aynı anda vurulduktan sonra çalan bir dizi zile benzer, her bir zilin her frekansı üst üste gelecek ve birlikte bozulacaklardır. Bu karmaşık dalga biçimi (zamana karşı yoğunluk), frekansa karşı bir yoğunluk spektrumu üretmek için normalde Fourier Dönüşümlü grafik ile ölçülmektedir. (Matematiksel olarak bükümsüzdür). (Rankin N. Vd. 2014)

NMR Spektrumları (TMS Standard) BRUKER marka ARX 200 (1H , 200 MHz; ^{13}C , 50 MHz) ve ARX 400 (1H , 400 MHz; ^{13}C , 100.64 MHz) model spektroskoplarla C_6H_6 gibi döteryumlu çözücüler kullanılarak alınmışlardır.

3.2.5. X-Işınları Kırınım Spektroskopisi (X-Ray Diffraction, XRD)

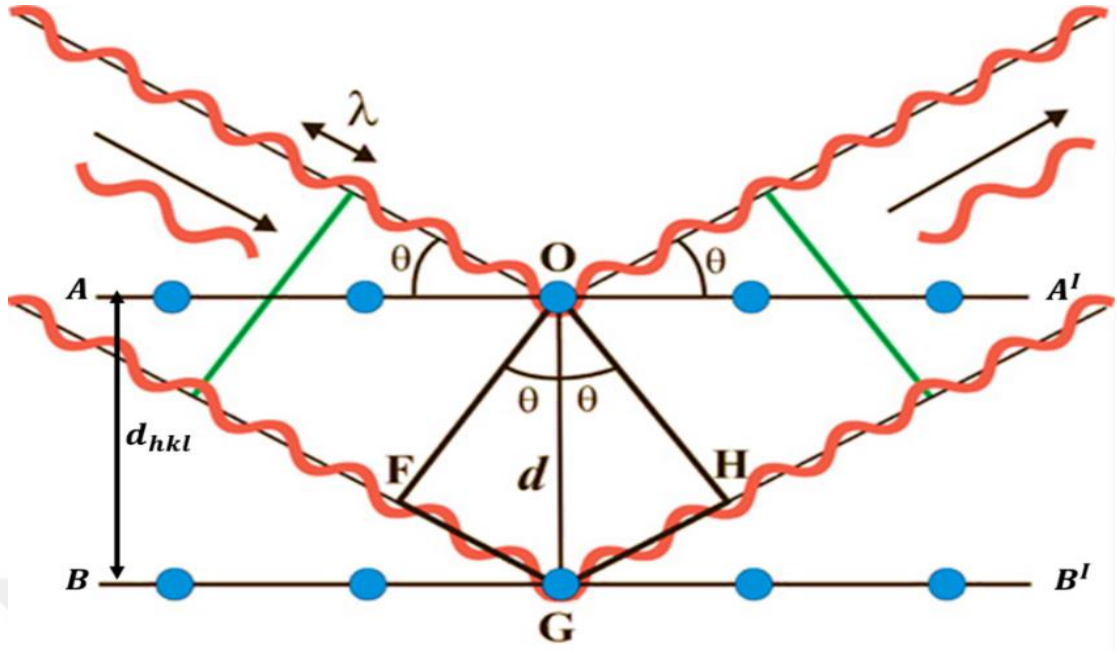
X-Işını Kırınım spektroskopisi, ultraviyole ışıktan daha kuvvetli, gama ışınından daha zayıf enerjili, X-ışını kullanılarak yapılan bir analiz yöntemidir. Malzeme üzerine gönderilen X-ışınları örneğin kristal yapısına göre farklı açılarda ve şiddette kırılmaktadırlar. Kırılma ve dağılma verileri toplanarak hassas bir şekilde analiz yapılmaktadır. Malzemelerin yapıları, tane boyutları, aşamaları, kristallikleri, gerinim ve kristal kusurları gibi parametreler hakkında bilgi vermektedir (Çankaya vd 2021) (Yakut vd 2022)



Şekil 3.16. Genel XRD çalışma prensibi ve X-ışınlarının bir kristal tarafından kırılması. (Yakut vd. 2022) (Çankaya vd. 2021)

X-ışınları katot ışın tüpünde üretilir, monokromatik radyasyon üretmek için filtrelendir, yoğunlaştırılır ve örneğe doğru yönlendirilir. X ışınları kırılır ve kırılan ışınlar tespit edilip işlenir ve Bragg yasasına göre sayılır.

Kırınım ışığın bir özelliğidir. Bir dalga, saçılmasına yol açabilecek bir dizi engelle karşılaştığında kırınımına uğramaktadır. X-ışınlarının kırınım özelliğinden faydalanılarak malzemelerin kristal yapıları hakkında bilgi sahibi olabilmekteyiz. X-ışınlarının dalga boyları katılardaki atomlar arası mesafeler ile aynı mertebededir. X-ışınları bir katı malzemenin yüzeyine çarptığında ışın demetinin bir kısmı katettiği yol üzerinde bulunan atomlar tarafından kırınımına uğratılmaktadır. (bkz. Şekil 3.17.)



Şekil 3.17. X-ışını kırınımı ve Bragg yasası

Bu ışınların kat ettikleri mesafe farkı $\overline{FG} + \overline{HG}$ olduğuna göre, kırınım koşulu;

$$n\lambda = \overline{FG} + \overline{HG} \quad (2.3.1)$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (2.3.2)$$

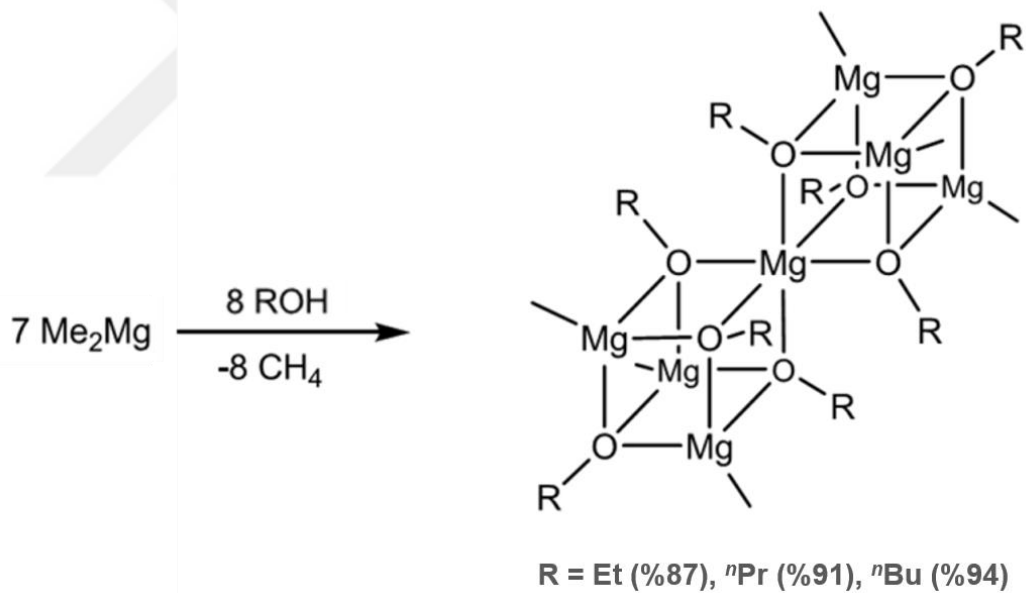
X-ışını dalga boyu ve atomlararası mesafeyi, kırınan ışının açısıyla ilişkilendiren bu basit denklem “Bragg Kanunu” olarak bilinir. (Denklem 2.3.2) İki paralel atom düzlemi arasındaki mesafe (d_{hkl}) h, k ve l miller indislerine ve kafes parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Kristal yapı mükemmel düzenlemeyi temsil etmesine rağmen gerçekte birçok malzeme bu mükemmellikten saparak kusurlu şekilde bulunmaktadır.

Toz X-ışını Kırınımı Difraktogramları (PXRD) Bruker AXS D8 Advance model CuK α ışın kaynağıyla ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) ve duyarlı konum detektörüyle (position sensitive-detector; PSD) donatılmış bir difraktometreyle 25° ile 85° arasındaki 2θ değerlerinde ölçülüp alınmışlardır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Yapılarının Aydınlatılması

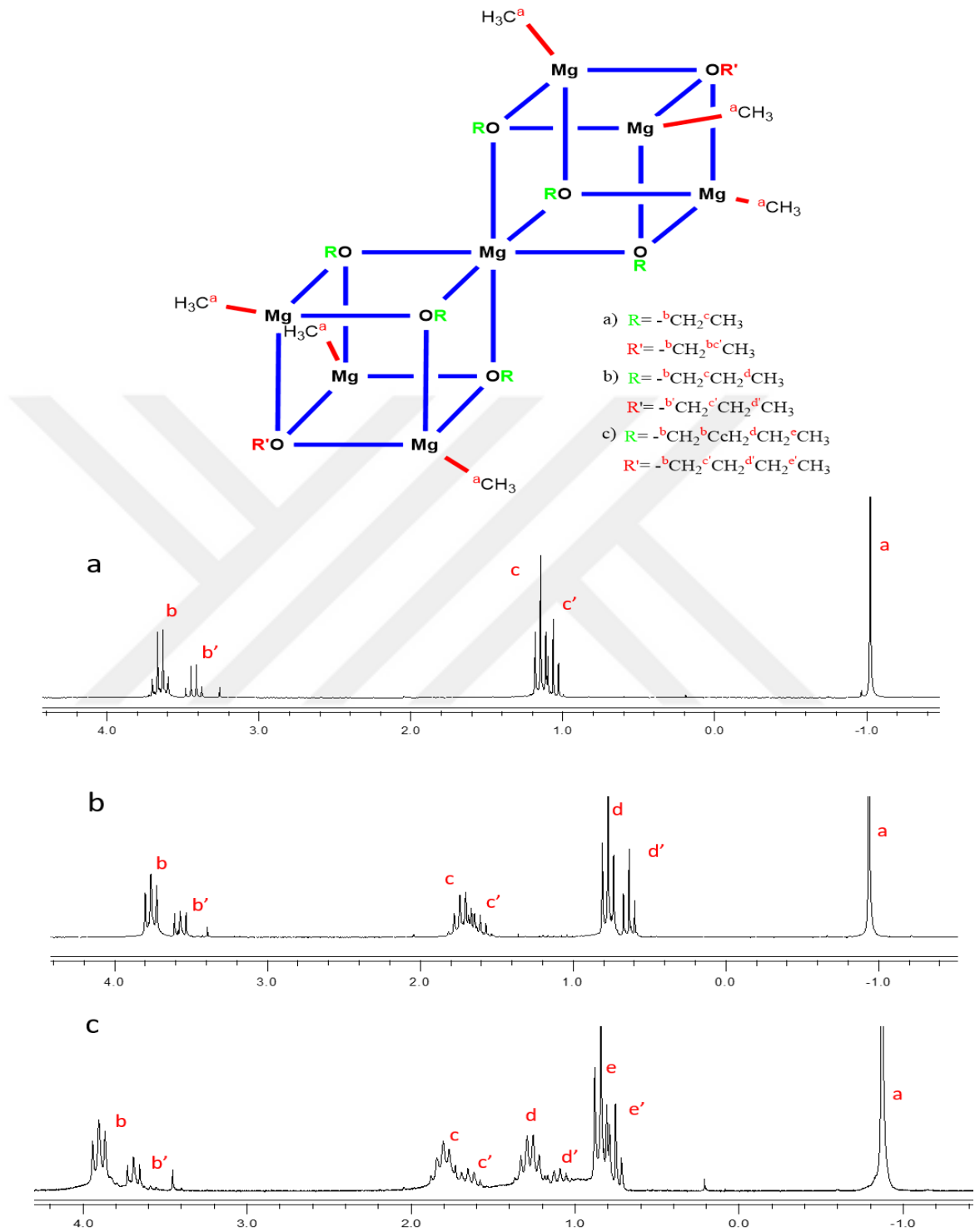
MgO sentezinde kullanılacak olan tek kaynaklı öncü metal alkositler şekil 4.1’ de gösterildiği gibi istenilen miktardaki uygun absolü alkollerin (ROH; R = Et, ⁿPr, ⁿBu) tolüendeki çözeltileri, belli oranlardaki Me_2Mg ’un tolüen içerisindeki süspansiyonlarına -78 °C’ de yavaşça eklenerek hazırlanmışlardır. Reaksiyon karışımı soğukta yaklaşık 2 saat karıştırıldıktan sonra kendiliğinden oda sıcaklığına ulaşınca kadar bekletilmiş ve daha sonra 48 saat boyunca 111 °C’ de kaynatılmıştır. Reaksiyon süreci tamamlandıktan sonra elde edilen karışımı filtre edilerek çözünmeyen tüm safsızlıklardan veya yan ürünlerden arındırılmış ve geriye kalan berrak çözeltideki tüm uçucular vakum altında uzaklaştırılarak magnezyum alkoksitler elde edilmişlerdir. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ (1), $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ (2) ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ (3) bileşikler -20 °C’ de hekzan içerisinde kristalleştirilmeleri sonucunda saf olarak yüksek verimlerde katı renksiz tozlar şeklinde izole edilmişlerdir.



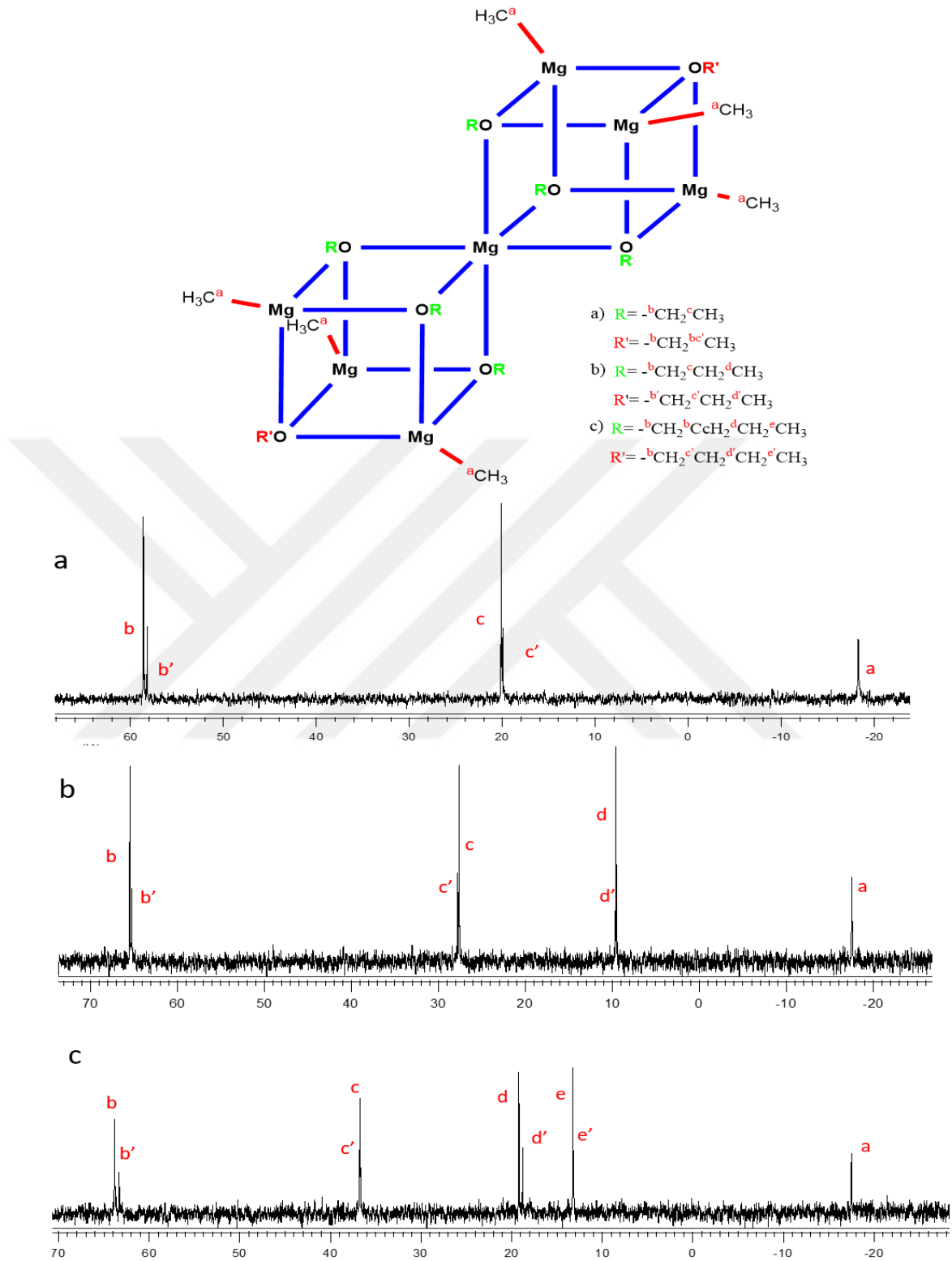
Şekil 4.1. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin sentezi

Sentezlenen 1-3 bileşiklerinin saflıkları ve yapıları nükleer manyetik rezonans spektroskopisi kullanılarak teşhis ve teyit edilmiştir (bakınız şekil 4.2 ve şekil 4.3). Bileşiklerin aşağıda birlikte görülen ¹H-NMR spektrumları (bakınız şekil 4.2) Magnezyuma’ a bağlı metil gruplarının protonlarını yaklaşık -0.9 ile -1.1 ppm aralığında singlet sinyal olarak açıkça göstermektedir. Elektropozitif Magnezyum atomlarının pozitif indüktif etkilerinden (+I) dolayı kendisine bağlı metil gruplarını elektronla

beslenmekte ve protonlarını perdeleyerek yüksek alanda (düşük kimyasal kayma değerlerinde) rezonansa gelmelerine sebep olmaktadır.



Şekil 4.2. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ (a), $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ (b) ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ (c) bileşiklerinin ^1H -NMR spektrumları (200 MHz, C_6D_6)



Şekil 4.3. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ (a), $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ (b) ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ (c) bileşiklerinin $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumları (400 MHz, C_6D_6)

Buna karşın alkosit gruplarının protonları oksijenin yüksek elektronegativitesinden (negatif indüktif etki, -I) dolayı $[Me_6Mg_7(OEt)_8]$, $[Me_6Mg_7(O^iPr)_8]$ ve $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ bileşikleri daha az perdelenmektedirler ve düşük manyetik alanda (yüksek kimyasal kayma değerlerinde) rezonansa gelmektedirler. Bisküban yapısındaki magnezyum alkositlerin yapısına dikkatlice bakıldığında 8 adet alkosit gruplarının hepsinin kimyasal çevreleri gereği özdeş olmadıkları görülmektedir. Ortak merkez Magnezyum atomuna bağlı 6 adet alkosit grubu kendi arasında özdeş olurken, merkez Magnezyum atomuna bağlı olmayıp dış köşelerde kalan 2 adet alkosit grubu da kendi aralarında özdeşler. Tüm 1H -NMR spektrumlarında bu alkosit grupların protonlarının farklılıkları muhtelif kayma ve integral değerleri (3:1) şeklinde kendisini belli etmektedir. Buna göre $[Me_6Mg_7(OEt)_8]$ 'in yapısındaki etoksi gruplarının $-CH_2-$ protonları kuartet şeklinde ve 3:1 oranında 3.4-3.8 ppm arasında görülürken terminal CH_3- grupları triplet halinde yine 3:1 oranında 1.0 ile 1.2 ppm arasında rezonansa uğramaktadırlar. Benzer şekilde $[Me_6Mg_7(O^iPr)_8]$ 'in propoksit protonları oksijen atomuna en yakın olanları en yüksek kayma değerlerinde görülmektedirler, $-OCH_2CH_2CH_3$ triplet (3.6-3.9 ppm), $-OCH_2CH_2CH_3$ sekstet (1.6-1.8 ppm) ve $-OCH_2CH_2CH_3$ triplet (0.6-0.9 ppm). Aynı şekilde $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ triplet (3.6-4.0 ppm), $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ pentet (1.6-1.95 ppm), $OCH_2CH_2CH_2CH_3$ sekstet (1.1-1.6 ppm) ve $OCH_2CH_2CH_2CH_3$ triplet (-0.7-1.0 ppm) kimyasal kayma değerlerini vermektedir.

$[Me_6Mg_7(OEt)_8]$, $[Me_6Mg_7(O^iPr)_8]$ ve $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ bileşiklerinin $^{13}C\{^1H\}$ -NMR spektrumları benzer şekilde kayma değerleri vererek 1H -NMR spektrumlarıyla birebir örtüşmektedirler. Magnezyumlara bağlı metil grupları -17.0 il2 -16 ppm arasında tek sinyal olarak görülürken, alkosit gruplarının karbon atomları 9.1 – 65.0 ppm arasında çift sinyal şeklinde rezonansa uğramaktadırlar.

4.2. $[Me_6Mg_7(OEt)_8]$, $[Me_6Mg_7(O^iPr)_8]$ ve $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ Bileşiklerinin Termogravimetrik (TGA, DTG) Analizleri

$[Me_6Mg_7(OR)]_8$ (R= Et, iPr , iBu) bileşikleri havaya ve neme karşı oldukça duyarlıdır. Bu nedenle sentez aşamasından analiz aşamasına kadar tüm çalışmaların inert atmosfer altında (N_2) gerçekleştirilmiştir. $[Me_6Mg_7(OR)]_8$ bileşiklerinden TGA numunesi alıp analizöre götürebilmek için “MS-Kreuz” adı verilen Schlenk aygıtı kullanılmıştır. MS-Kreuz, genellikle havaya ve neme karşı duyarlı kimyasalların Kütle Spektrometrisiyle incelemesi çalışmalarında numune taşımak için kullanılmaktadır.

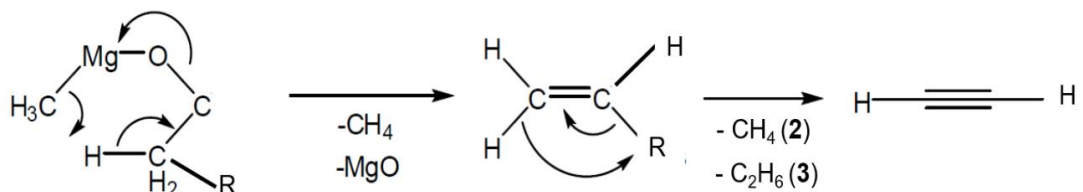
TGA analizlerini yapabilmek için TGA krozelerinin rahatça oturabilecek hale getirilip uyarlanmıştır. İnert ortamda TGA numunesi Şekil 4.4'te gösteriliği biçimde gerçekleştirilmektedir. Kısaca 3 değişik bağlantısı olan Schlenk aygıtına A tarafından numuneye içeren küçük bir Schlenk tüp bağlanırken, B kısmından bir zeptum yardımıyla numuneye uzanacak kadar uzun bir spatula bağlanmaktadır. Spatulayla A kısmındaki numuneye yavaşça ulaşp küçük miktarlar alınarak C kısmında bulunan TGA kapsülüne doldurulmaktadır. Yeteri kadar numune alındıktan sonra A ve B bağlantıları kuvvetli azot gazı (N_2) akışı altında kaldırılmakta ve numuneye dolu kapsül inert atmosferde hapsedilmektedir. Numune bu şekilde gazdan ayrılarak azot gazı altında TGA analizatörüne kadar taşınabilmektedir. Kapağının açılıp numune kapsülünün cihaza yerleştirilmesi en çok 1-2 saniye sürmektedir ve numune sadece bu kısa sürede havaya

maruz kalmaktadır. Tüm bileşiklerin TGA ölçümleri için numuneleri bu şekilde hazırlanmışlardır.



Şekil 4.4. $[Me_6Mg_7(OR)_8]$, ($R = Et, ^nPr, ^nBu$) bileşiklerinden azot gazı (N_2) altında termogravimetrik analiz (TGA) için numune alma işlemi

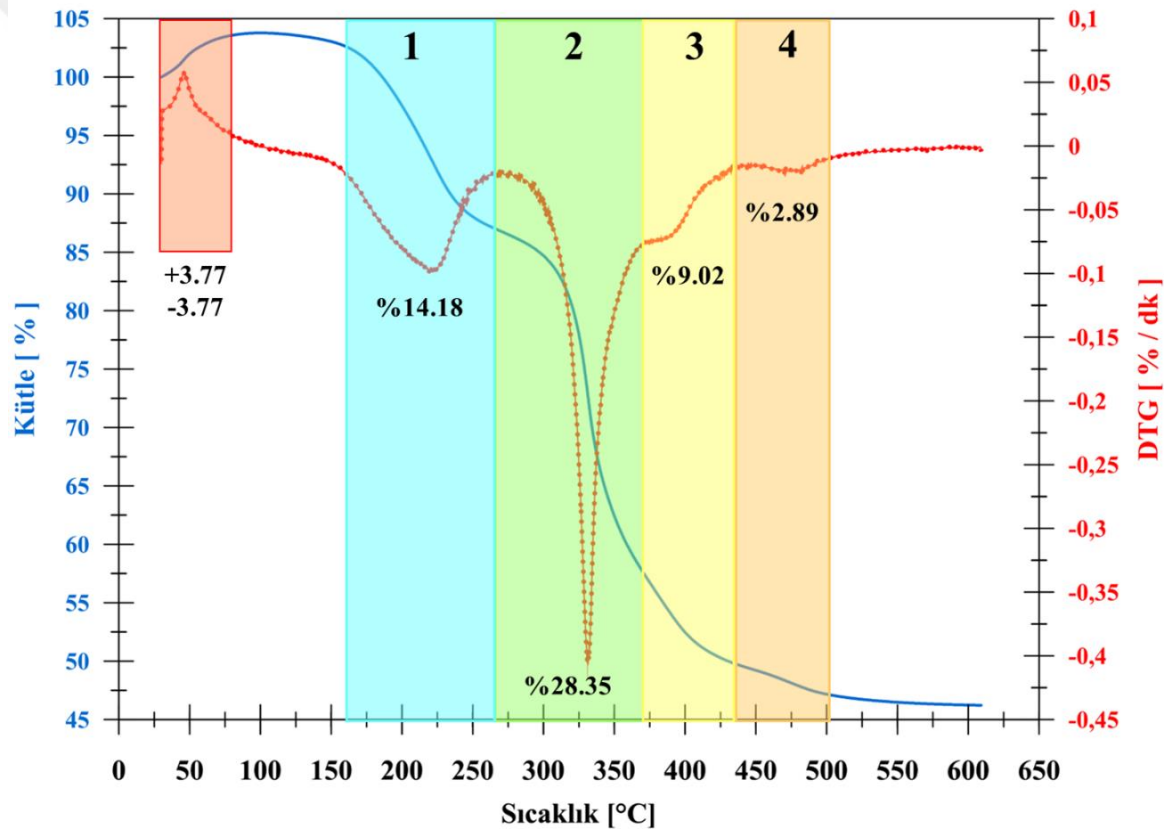
Metal alkoksitlerin termogravimetrik olarak parçalanmasının kimyasal mekanizmaları çok araştırılmamış olmakla beraber genel olarak β -hidrit eliminasyonu üzerinden alkan ve alkoksi grubuna karşılık gelen alken (1 için $CH_2=CH_2$, 2 için $CH_3CH_2=CH_2$ ve 3 için $CH_3CH_2CH_2=CH_2$) oluşumu üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Oluşan alken ortamdan hemen uzaklaşmadığı durumlarda tekrar bir β -hidrit eliminasyonu geçirerek alkan ve ilgili alkin ürünlerine parçalanmaktadırlar (bakınız şekil 4.5).



Şekil 4.5. $[Me_6Mg_7(OEt)_8]$, $[Me_6Mg_7(O^iPr)_8]$ ve $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ bileşiklerinin termal olarak bozunmalarının muhtemel mekanizması (1 için $R = H$, 2 için $R = CH_3$ ve 3 için $R = CH_2CH_3$)

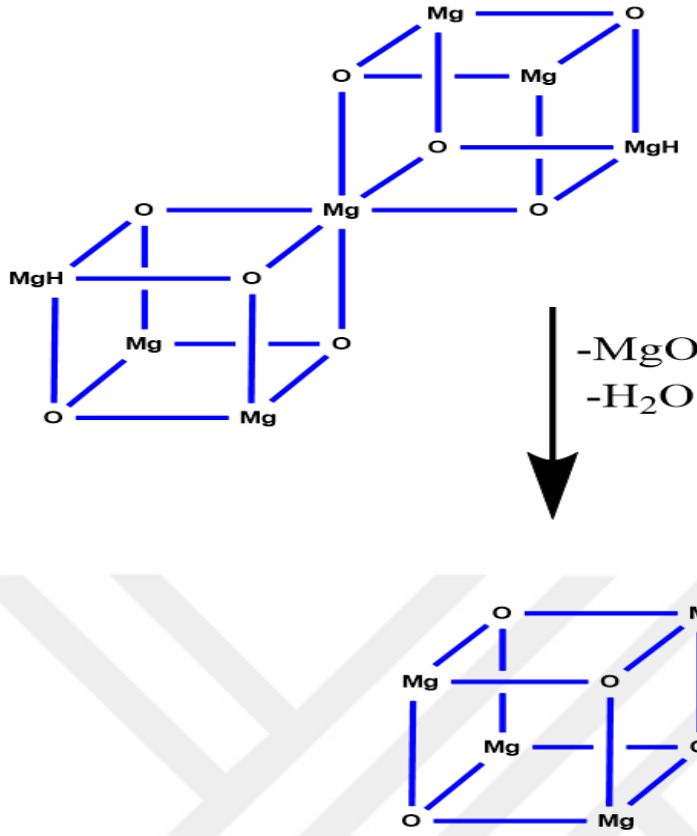
1-3 bileşikleri 20 mL/dakika kuru hava akımı koşullarında 30 °C ile 710 °C arasında 2 °C /dk, 5 °C /dk, 7 °C /dk ve 10 °C /dk ısıtma hızlarıyla oksidasyona uğratarak incelenmişlerdir. Şekil 4.6 $[Me_6Mg_7(OEt)_8]$ 'in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk hızında yapılan termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ve bu TGA grafiğinin türevinden elde edilen diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) eğrilerini

göstermektedir. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ 'in termogramından görüldüğü gibi oksidasyon sürecinin başlıca dört bölgedeki endotermik reaksiyonların üzerinden gerçekleşmektedir. Başlangıçtaki hafif kütle artışı numunenin kuru hava ile temas ettiğinde adsorplanan gaz miktarını göstermektedir. Emilen bu hava numune ısıtılmaya başlandığında hemen geri verilmektedir. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ yapısındaki tüm metil ve eten gruplarını β -hidrit eliminasyonu geçirerek bir kerede dışarıya vermek yerine muhtemelen sıcaklık artırıldıkça en kolay kopacak olanlardan başlayarak en kararlı olanları en son vermektedir. Buna göre şekil 4.6'daki 1 numaralı bölgedeki (186.22-286.33 °C arası) %14.18'lik kütle kaybı 2CH_4 ve $2\text{CH}_2=\text{CH}_2$ çıkışına karşılık gelmektedir. 2 numaralı bölge (286.33-371.11 °C arası) %28.35'lik kütle kaybı 4CH_4 ve $4\text{CH}_2=\text{CH}_2$ çıkmasına işaret ederken 3 numaralı bölge (371.11-468.30 °C arası) %9.02 kütle kaybıyla geriye kalan son 2 adet etil grubunun $2\text{CH}_2=\text{CH}_2$ şeklinde ortamdan uzaklaşmasını göstermektedir. 4 numaralı bölge (468.30-568.00 °C arası) %2.89'luk kütle kaybı geriye kalan Mg ve O kafesinden su (H_2O) çıkışını temsil etmektedir (bakınız şekil 4.6 ve çizelge 4.1).



Şekil 4.6. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG termogramları

Şekil 4.7'de $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin organik gruplarından kurtulduktan sonra muhtemel bozunma mekanizması verilmiştir.



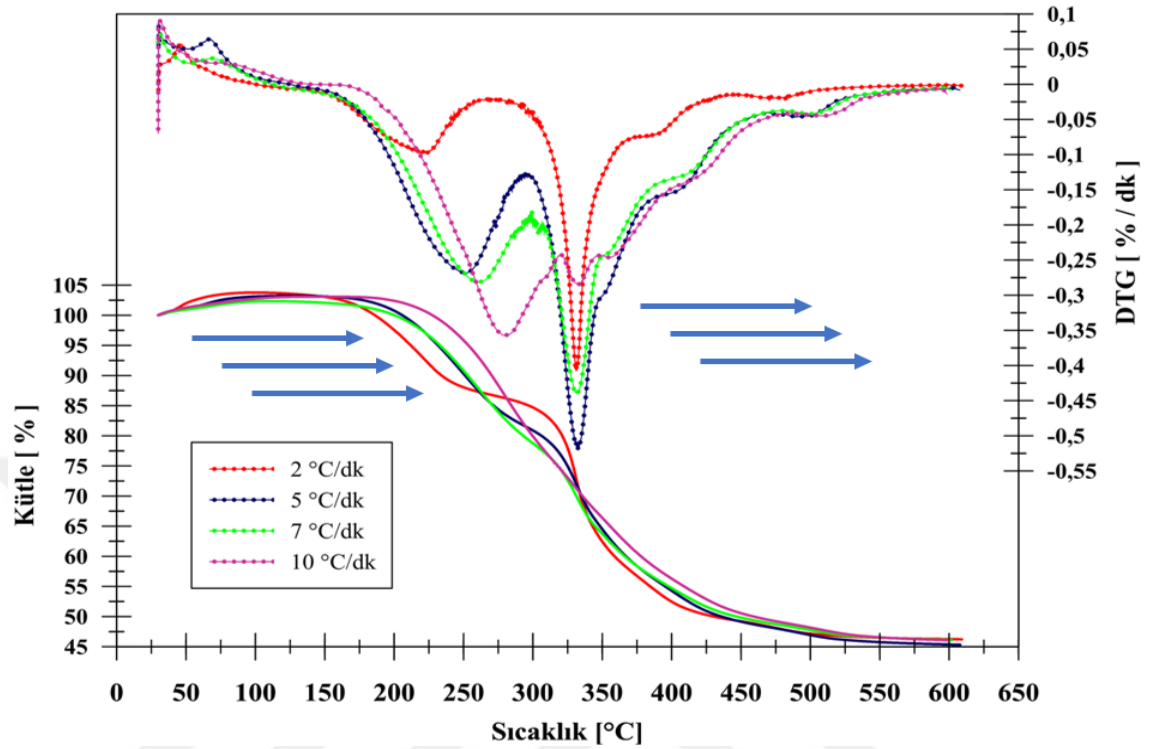
Şekil 4.7. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ 'in organik gruplarından kurtulduktan sonra muhtemel bozunma mekanizması

Çizelge 4.1. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin TGA ve DTG termogramlarından elde edilen kütle kaybı değerleri ve sıcaklık aralıkları

Bozunma Bölgesi	Sıcaklık (°C) (min)	Sıcaklık (°C) (max)	Kalan Kütle (%)	Kütle Kaybı (%)
1	186.22	286.33	85.82	14.18
2	286.33	371.11	57.47	28.35
3	371.11	468.30	48.45	9.02
4	468.30	568.00	45.56	2.89

Isıtma hızları arttırıldığında özellikle iki husus dikkat çekmektedir: yüksek ısıtma hızlarında dönüşüm aralıkları daha yüksek sıcaklık aralıklarına kayarken düşük sıcaklıklardaki β -hidrit eliminasyon reaksiyonlarının sayısı başka bir deyişle kütle kayıpları daha yüksek değerlerde olmaktadır. Ancak deneysel olarak bozunma sona erdikten sonra elde kalan MgO 'in miktarları (%45.56) teorik olarak hesaplanan son ürün miktarlarıyla (%47.70) örtüşmektedirler. Aradaki küçük farklar, özellikle yüksek

sıcaklıklarda oluşabilecek uçucu magnezyum içeren ara bileşiklerin hızlıca ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (bakınız şekil 4.8 ve çizelge 4.2).



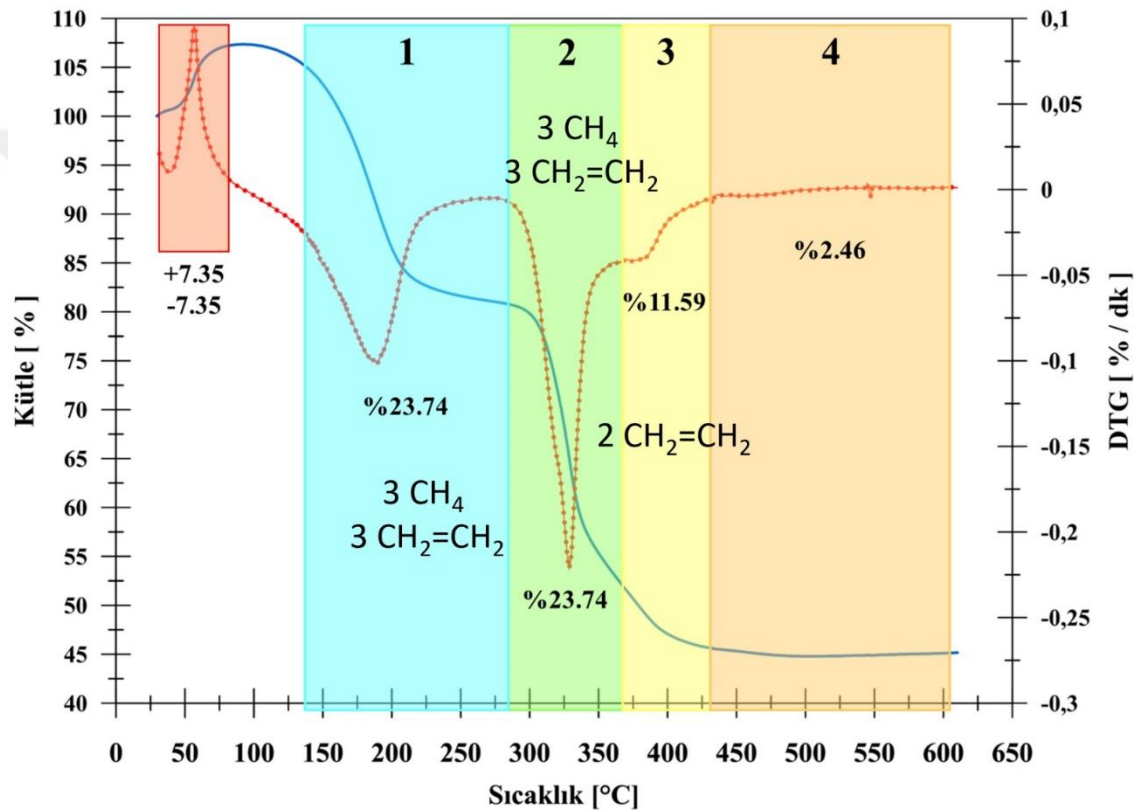
Şekil 4.8. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları

Çizelge 4.2. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki bozunmalarından sonra elde edilen deneysel ve teorik son ürün miktarları

Isıtma Hızı (°C/dk)	Kalan MgO (%) (teorik)	Kalan MgO (%) (deneysel)
2	47.70	45.56
5	47.70	45.32
7	47.70	46.11
10	47.70	46.10

Şekil 4.9 $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ 'in 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk hızında yapılan termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ve bu TGA grafiğinin türeviden elde edilen diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) termogramlarını göstermektedir.

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ 'in termogramı $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinde görüldüğü gibi bozunma sürecinin başlıca dört bölgedeki endotermik reaksiyonlar üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ 'den farklı olarak bu bölgelerde β -hidrit eliminasyonu üzerinden ortamdan ayrılan metan ve propen gruplarının miktarıdır. Şöyle ki şekil 4.9'daki 1 (164.33-312.98 °C arası) ve 2 (312.98-364.65 °C arası) numaralı bölgelerde birbirilerine eşit miktarda %23.74'lik kütle kayıplarıyla 3'er CH_4 ve 3'er $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$ çıkışı temsil ederken 3 numaralı bölge (364.65-527.01 °C arası) %11.59 kütle kaybıyla geriye kalan son 2 adet propil gruplarının 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$ şeklinde ortamdan uzaklaşmasını göstermektedir. 4 numaralı bölge (527.01-603.49 °C arası) %2.46'luk kütle kaybı geriye kalan Mg ve O kafes bileşiğinden su çıkışına işaret etmektedir (bakınız çizelge 4.3).



Şekil 4.9. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2°C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG eğrileri

Termal bozunma sona erdikten sonra elde kalan MgO 'in miktarları (%38.47) teorik olarak hesaplanan son ürün miktarlarıyla (%40.38) çok iyi örtüşmektedirler. Aradaki küçük farklar, özellikle yüksek sıcaklıklarda oluşabilecek uçucu magnezyum içeren ara bileşiklerin hızlıca ortamdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (bakınız çizelge 4.4).

Çizelge 4.3. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin TGA ve DTG termogramlarından elde edilen kütle kaybı değerleri ve sıcaklık aralıkları

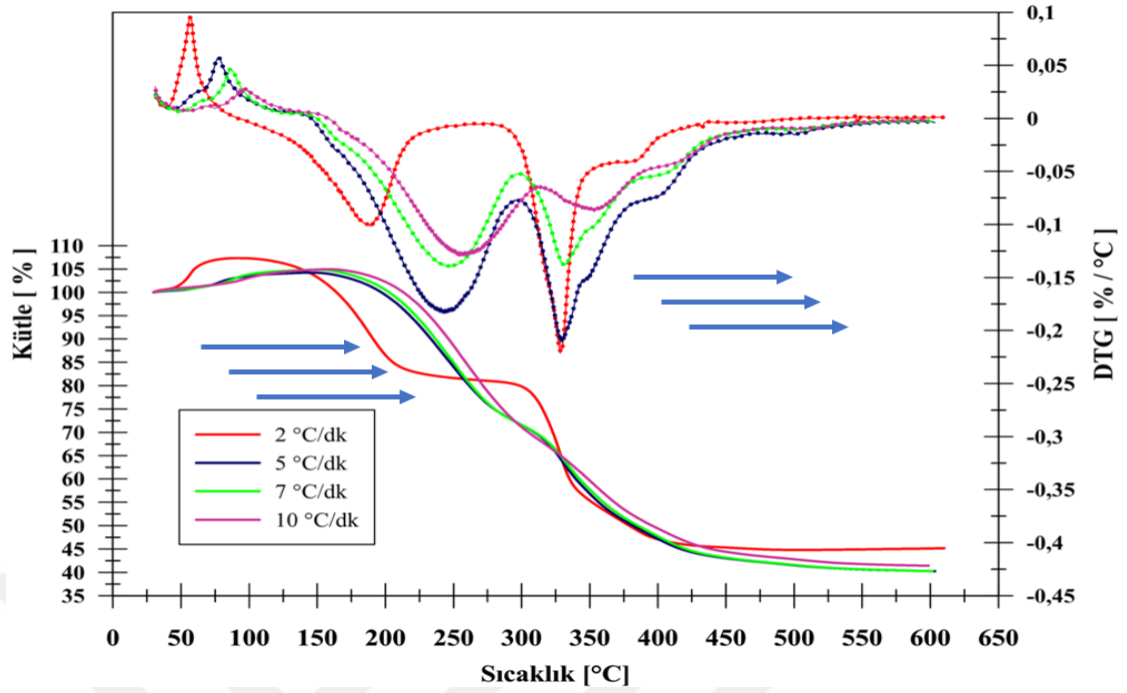
Bozunma Bölgesi	Sıcaklık (°C) (min)	Sıcaklık (°C) (max)	Kalan Kütle (%)	Kütle Kaybı (%)
1	164.33	312.98	76.26	23.74
2	312.98	364.65	52.52	23.74
3	364.65	527.01	40.93	11.59
4	527.01	603.49	38.47	2.46

Çizelge 4.4. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki bozunmalarından sonra elde edilen deneysel ve teorik son ürün miktarları

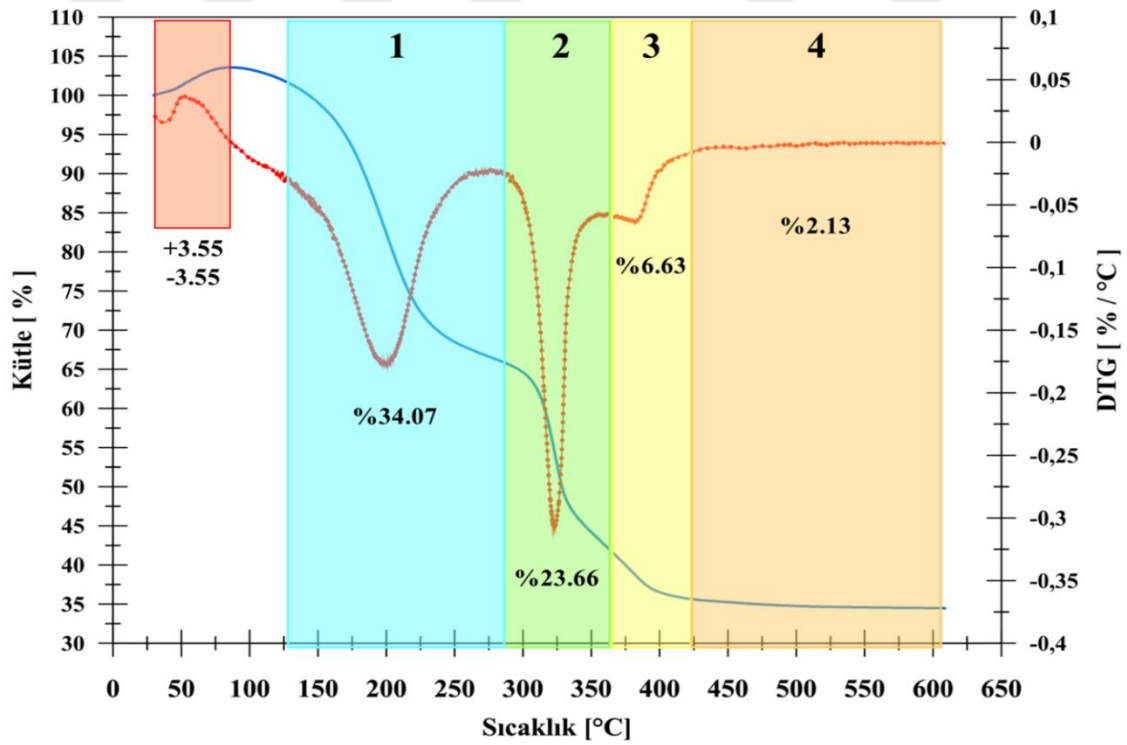
Isıtma Hızı (°C/dk)	Kalan MgO (%) (teorik)	Kalan MgO (%) (deneysel)
2	40.38	38.47
5	40.38	39.56
7	40.38	40.31
10	40.38	40.55

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ daha yüksek ısıtma hızlarında bozundurmaya uğratıldığında $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ 'de görüldüğü gibi yüksek ısıtma hızlarında dönüşüm aralıkları daha yüksek sıcaklık aralıklarına kayarken düşük sıcaklıklardaki β -hidrit eliminasyon reaksiyonlarının sayısı daha yüksek değerlerde olmaktadır (bakınız şekil 4.10).

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ 'in şekil 4.11'de görülen termogramı **1** ve **2**'nin bozunmalarına paralellik göstermektedir. Dört bozunma basamağı şu şekilde meydana gelmektedir: 1 (143.36-285.39 °C arası) %34.07'lik kütle kaybıyla 4 CH_4 ve 4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 2 (285.39-361.56 °C arası) %23.66'lik kütle kaybıyla 2 CH_4 ve 3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$ numaralı bölgelerde birbirlerine eşit miktarda %23.74'lik kütle kayıplarıyla 3'er CH_4 ve 3'er $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$ çıkışını temsil ederken 3 numaralı bölge (361.56-423.03 °C arası) %6.63 kütle kaybıyla geriye kalan son 1 adet butil grubunun 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$ şeklinde ortamdan uzaklaşmasını göstermektedir. 4 numaralı bölge (423.03-608.80 °C arası) %2.13'lük kütle kaybı geriye kalan Mg ve O kafes bileşiğinden su çıkışına işaret etmektedir (bakınız çizelge 4.5). Termal bozunma sona erdikten sonra elde kalan MgO 'in miktarları (%38.47) teorik olarak hesaplanan son ürün miktarlarıyla (%40.38) çok iyi örtüşmektedirler (bakınız çizelge 4.6). $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ 'in, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ gibi daha yüksek ısıtma hızlarında dönüşüm aralıkları daha yüksek sıcaklık aralıklarına kayarken, düşük sıcaklıklarda daha fazla β -hidrit eliminasyon reaksiyonları oluşmaktadır (bakınız şekil 4.12).



Şekil 4.10. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları



Şekil 4.11. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2 °C/dk ısıtma hızındaki TGA ve DTG termogramları

Çizelge 4.5. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinin TGA ve DTG termogramlarından elde edilen kütle kaybı değerleri ve sıcaklık aralıkları

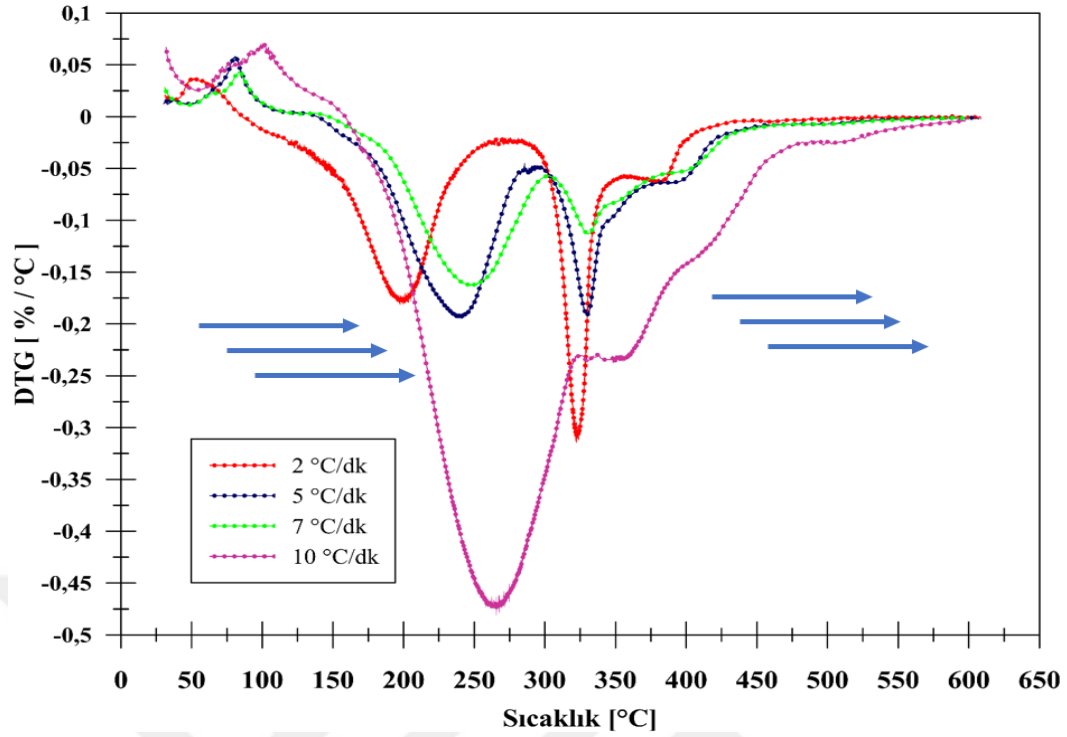
Bozunma Bölgesi	Sıcaklık (°C) (min)	Sıcaklık (°C) (max)	Kalan Kütle (%)	Kütle Kaybı (%)
1	143.36	285.39	65.93	34.07
2	285.39	361.56	42.27	23.66
3	361.56	423.03	35.64	6.63
4	423.03	608.80	33.51	2.13

Çizelge 4.6. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki bozunmalarından sonra elde edilen deneysel ve teorik son ürün miktarları

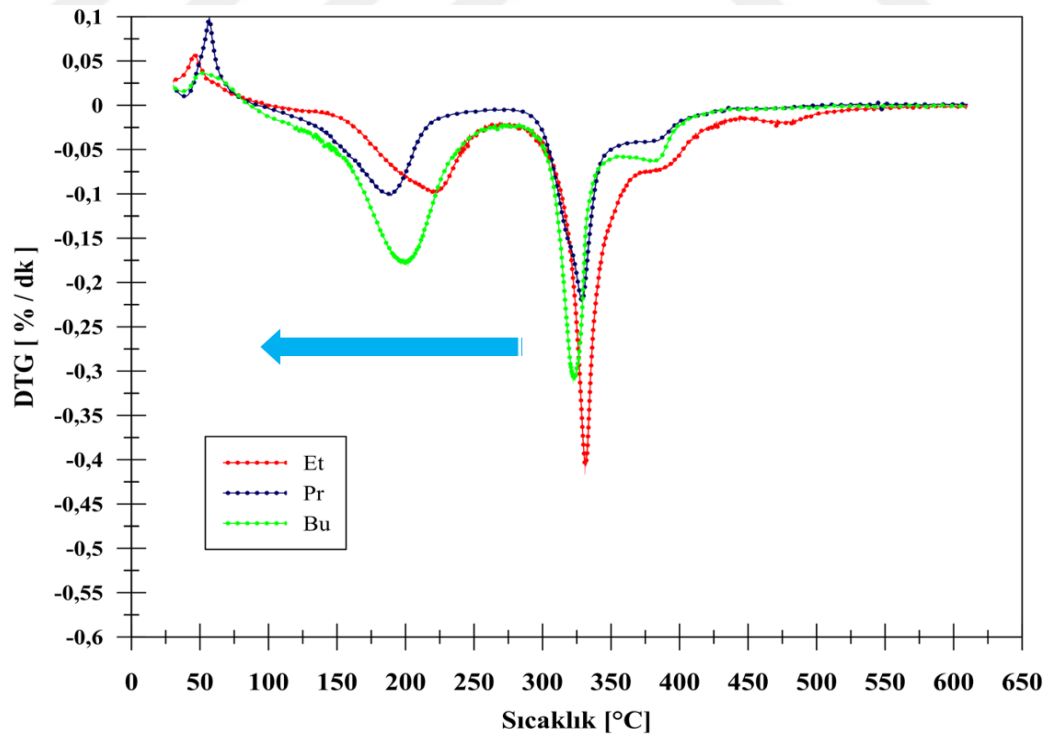
Isıtma Hızı (°C/dk)	Kalan MgO (%) (teorik)	Kalan MgO (%) (deneysel)
2	34.46	33.51
5	34.46	33.64
7	34.46	34.01
10	34.46	34.23

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşikler için 2, 5, 7 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarında, kuru hava akımı altında yapılan TGA ve DTG analiz sonuçları sırasıyla 4.13 ve çizelge 4.7’de verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi bileşiklerdeki alkoksit grubundaki alkil grupları büyüdükçe ($[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinden $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğine doğru gidildikçe) bozunma sıcaklıkları düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Bunun en önemli nedeni sterik olarak daha büyük olan ligandların kimyasal yapıdaki kübik kafeslere baskı yaparak bu kübik yapıyı mono klinik veya daha büyük ligandlar triklinik yapıya çevirmeleridir. Triklinik kübik yapılar mono klinik yapılardan onlar da kübik yapılardan daha kararsızdırlar ve termogravimetrik şartlar altında bu nedenle triklinik yapılar monoklinik yapılardan daha düşük sıcaklıklarda daha fazla bozunmaya uğrayarak kübik kafesdeki baskı azaltma yoluna gitmektedirler. Bu tespit TGA ve DTG verileriyle birebir örtüşmektedir

Çizelge 4.7’den de görüldüğü üzere 2. bölgelerde meydana gelen ayrışma reaksiyonlarının 5 ve 7 °C/dk ısıtma hızlarında birbirine yakın sıcaklıklarda gerçekleşmesi, reaksiyon hızının artan sıcaklıkla kısmen azaldığını ifade etmektedir. Bu gözlem $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinden $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğine doğru gidildikçe yani ligandın karbon sayısının artışıyla orantılı olarak büyümektedir. Bozunma reaksiyonlarındaki bu hız düşmelerinin muhtemel sebepleri bu olgunun aktivasyon enerjisi ve buna bağlı olarak hesaplanan diğer termodinamik büyüklükleri (ΔH , ΔG ve ΔS) nasıl etkilediği tespit edilerek daha da detaylandırılacaktır.



Şekil 4.12. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10 $^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları



Şekil 4.13. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin kuru hava atmosferi altında 2 $^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızlarındaki TGA ve DTG termogramları

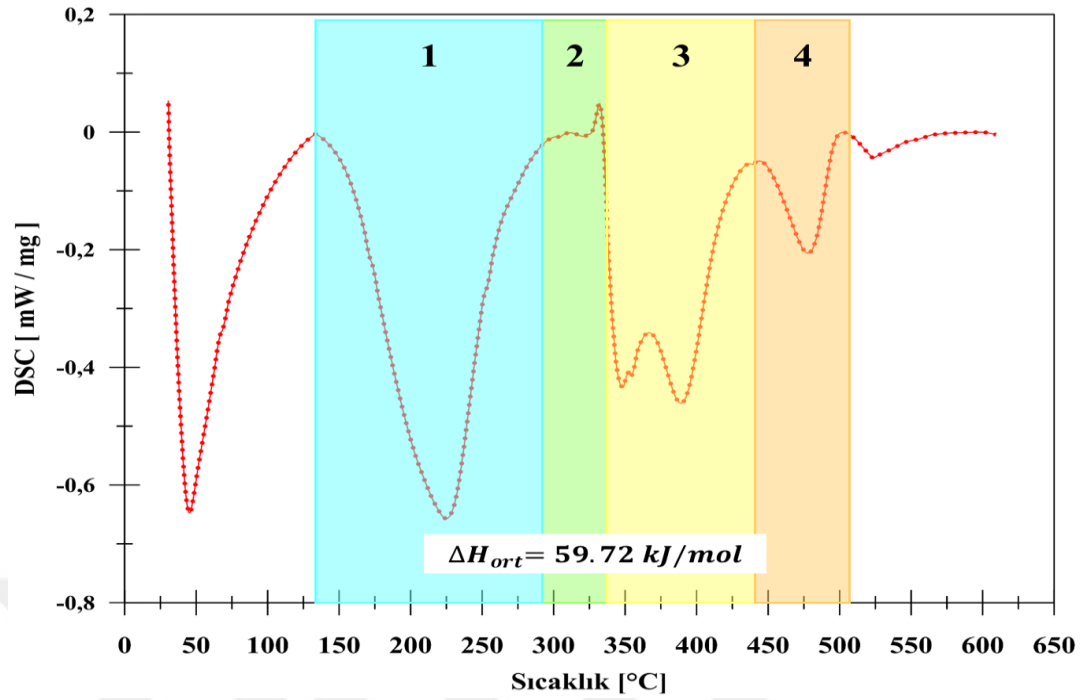
Çizelge 4.7. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin DTG pik zirveleri

	Rx	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$	
		Sıcaklık (°C)	DTG (%/dk)	Sıcaklık (°C)	DTG (%/dk)	Sıcaklık (°C)	DTG (%/dk)
2 °C/dk	1	228.59	-0.090	189.45	-0.101	200.57	-0.177
	2	331.75	-0.402	329.74	-0.217	323.16	-0.310
	3	394.33	-0.066	352.71	-0.040	383.64	-0.062
	4	477.04	-0.019				
5 °C/dk	1	252.32	-0.271	246.03	-0.181	240.04	-0.191
	2	331.81	-0.540	329.74	-0.209	330.00	-0.191
	3	405.67	-0.150	401.060	-0.073	395.95	-0.062
	4	499.55	-0.048				
7 °C/dk	1	261.13	-0.281	247.55	-0.139	247.23	-0.162
	2	331.73	-0.440	331.73	-0.138	330.30	-0.113
	3	417.45	-0.118	403.44	-0.053	397.59	-0.053
	4	503.89	-0.041				
10 °C/dk	1	280.24	-0.357	257.91	-0.127	263.51	-0.472
	2	333.29	-0.285	354.61	-0.086	355.29	-0.234
	3	418.00	-0.132	417.43	-0.039	417.33	-0.123
	4	503.72	-0.445				

4.3. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri

Şekil 4.14'te $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 2°C/dk ısıtma hızındaki diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) termogramı verilmiştir.

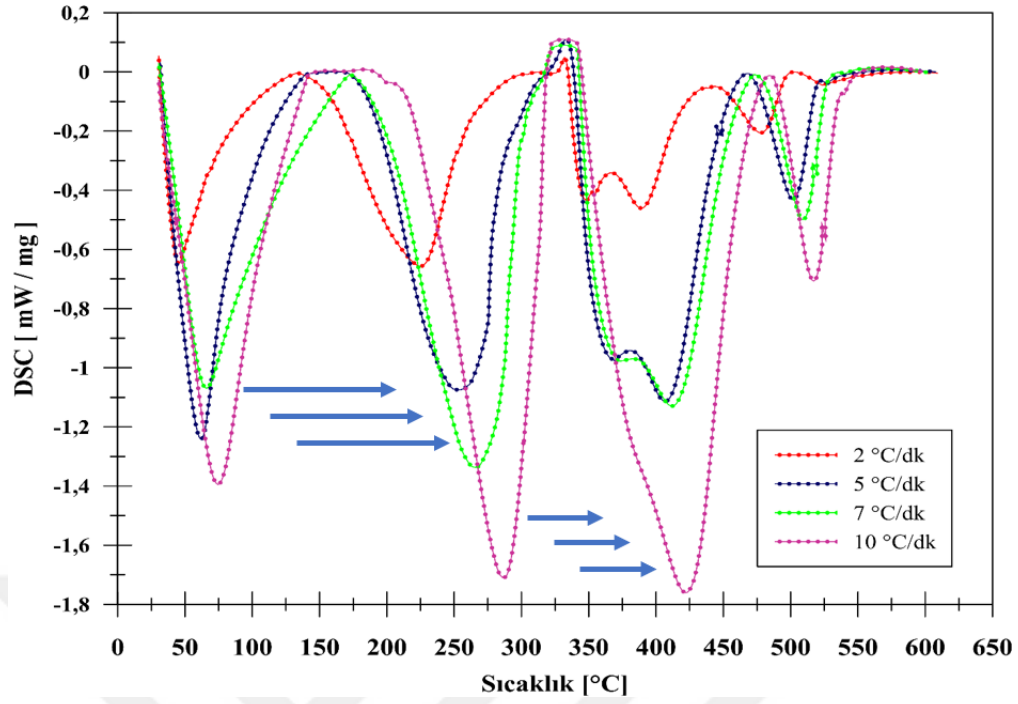
Şekil 4.14'ten görüldüğü gibi $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin bozunması 3 adet endotermik (1., 3. ve 4. bölgeler) ve 1 adet ekzotermik (2. bölge) olmak üzere 4 farklı reaksiyon basamağı üzerinden gerçekleşmektedir. Bu parçalanma süreci TGA-DTG analiz sonuçlarıyla çok iyi bir şekilde örtüşmektedir. Genel olarak endotermik bir şekilde ilerleyen bozunma süreci 3. bölgede (290°C -375 °C arasında) ekzotermik bir reaksiyonla ilerlemektedir. Bu ekzotermik sürecin tam olarak neye karşılık geldiği daha sonraki bölümlerde ayrıca tartışılacaktır. DSC termogramı eğrilerinin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri 59.72 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer monoklinik kristal yapısındaki $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin organik ligandlarından kurtularak kübik kristal yapısındaki MgO dönüşmesi için harcanması gereken ısı enerjisine karşılık gelir.



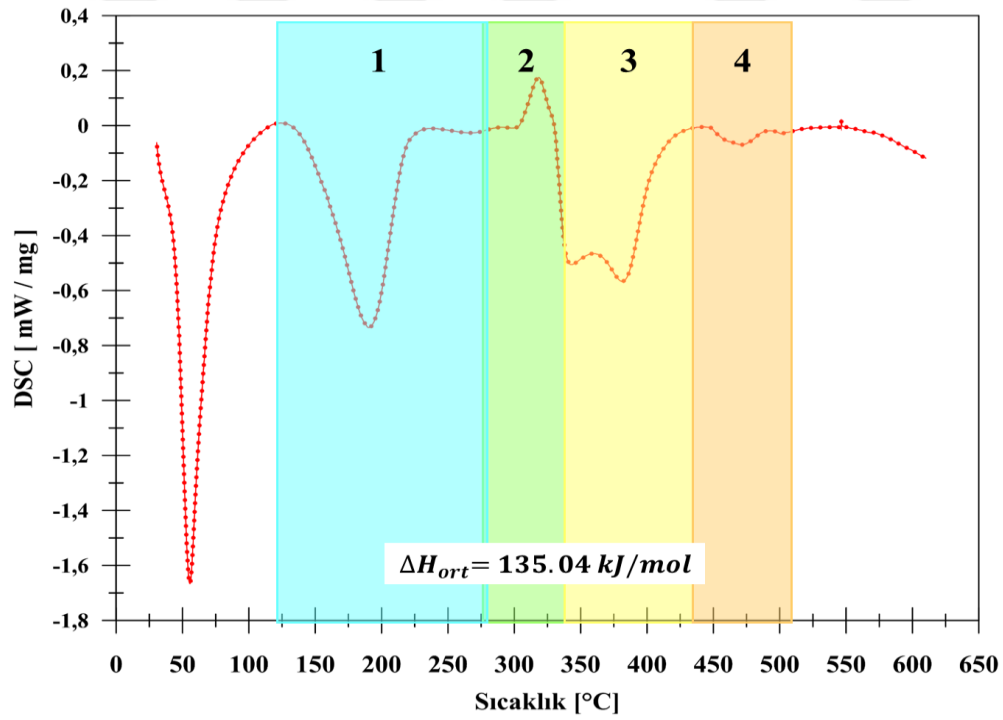
Şekil 4.14. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızındaki DSC termogramı ve bu eğrilerin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri

Şekil 4.15'te $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin farklı ısıtma hızları için kaydedilen DSC termogramları görülmektedir. 1.bölge reaksiyonu endotermik şekilde $225\text{-}300^\circ\text{C}$ arasında, 2. bölge reaksiyonu ekzotermik şekilde 331°C 'de sabit sıcaklıkta ve 3. ile 4. bölge reaksiyonları endotermik şekilde $375\text{-}550^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşmektedir. Reaksiyon pik zirvelerinin artan ısıtma hızlarıyla yüksek sıcaklıklara kaydıkları ve buna paralel olarak DSC sinyallerinin büyüüp genişlediği görülmektedir. Bu gözlem artan ısıtma hızlarıyla yükselen kütle kayıplarını kaydeden TGA-DTG analiz sonuçlarıyla uyum içerisinde. Burada dikkat çeken husus genellikle ekzotermik reaksiyonlar üzerinden organik gruplarını kaybeden $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ 331°C civarında ekzotermik bir dönüşüme uğramasıdır. Monoklinik yapıdaki $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ organik ligandlarını kaybettikçe sterik baskı yavaş yavaş ortadan kalkmaktadır ve bisküvik kafes yapısı monoklinik yapıdan daha kararlı olan kübik yapıya dönüşmeye başlamaktadır. Bu dönüşüm ekzotermiktir ($\Delta H = -221,65 \text{ kJ/mol}$), sıcaklıktan bağımsız görünmektedir, daha çok $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ yapısındaki ligandların konsantrasyonlarının azalmasıyla paralellik göstermektedir.

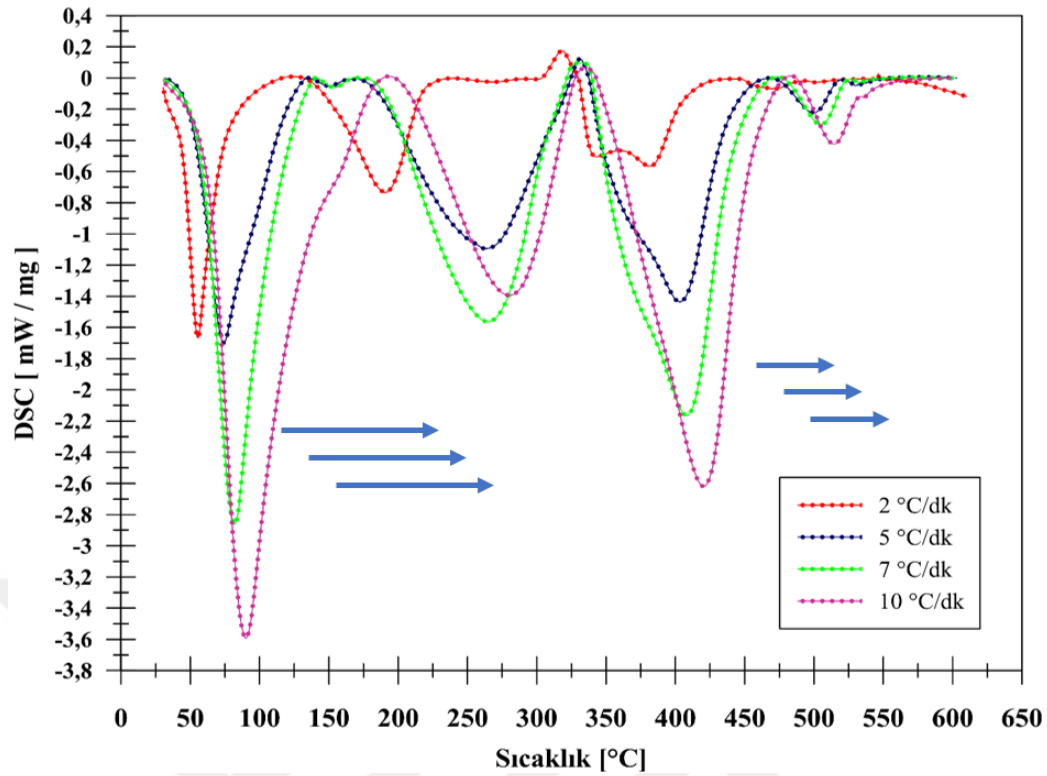
Şekil 4.16 ve şekil 4.17'de $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ve farklı ısıtma hızlarındaki diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) termogramları verilmiştir.



Şekil 4.15. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarında DSC termogramları



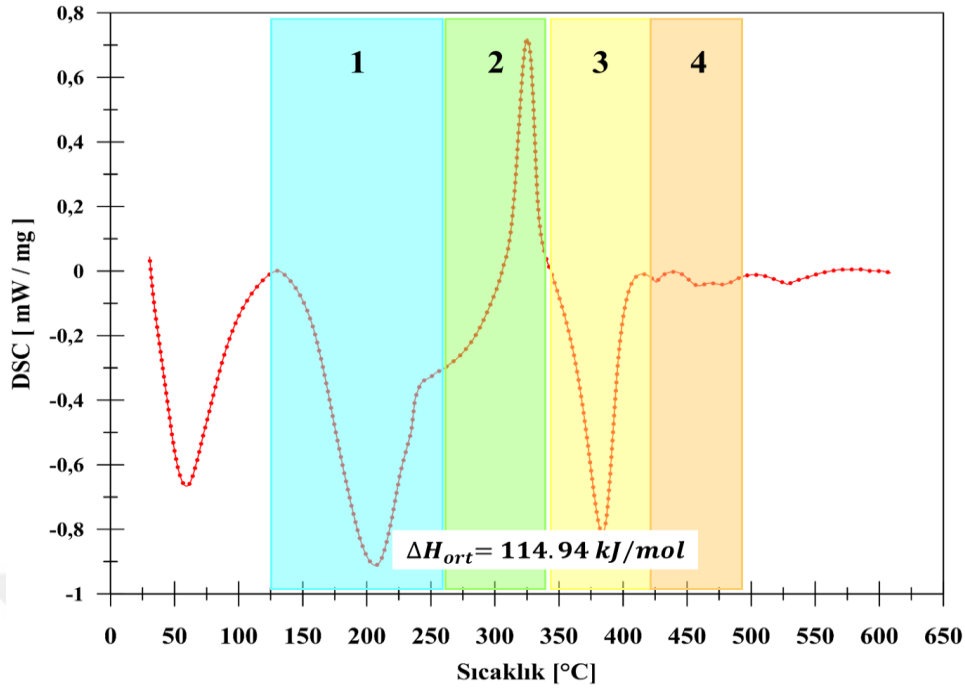
Şekil 4.16. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}'\text{Pr})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2 °C/dk ısıtma hızındaki DSC termogramı ve bu eğrilerin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri



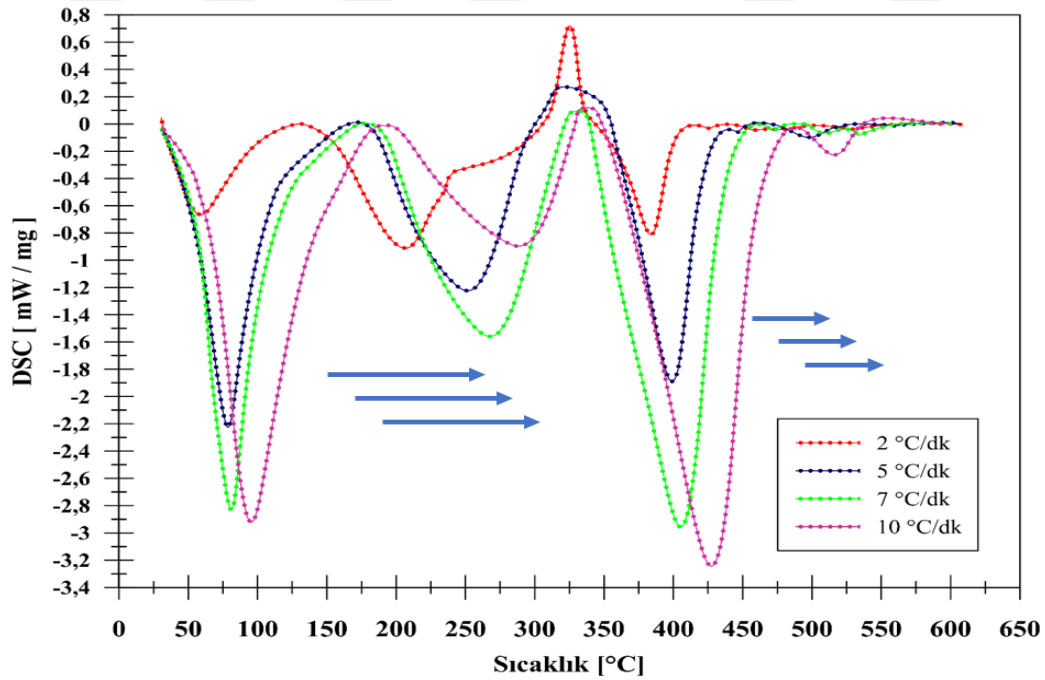
Şekil 4.17. $[Me_6Mg_7(O^nPr)_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı altında 2, 5, 7 ve 10°C/dk ısıtma hızlarındaki DSC termogramları

Şekil 4.18 ve şekil 4.19’da $[Me_6Mg_7(O^nBu)_8]$ bileşiğinin 2°C/dk ve farklı ısıtma hızlarındaki diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) termogramları verilmiştir.

Şekil 4.18’de $[Me_6Mg_7(O^nBu)_8]$ bileşiğinin 2 °C/dk ısıtma hızlarındaki diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) termogram eğrileri verilmiştir. $[Me_6Mg_7(O^nBu)_8]$ bileşiğinin bozunması $[Me_6Mg_7(O^nPr)_8]$ ’in bozunma şemasına benzer şekilde 3 adet endotermik (1., 3. ve 4. bölgeler) ve 1 adet ekzotermik (2. bölge) olmak üzere 4 farklı reaksiyon basamağı üzerinden yürümektedir. Bu kimyasal ayrışma süreci TGA-DTG analiz sonuçlarıyla uyum içerisinde. Genel olarak endotermik bir şekilde ilerleyen bozunma süreci 3. bölgede (270°C -330 °C arasında) ekzotermik bir reaksiyonla ilerlemektedir. Triklirik yapıdaki $[Me_6Mg_7(O^nBu)_8]$ organik ligandlarını kaybettikçe sterik baskı yavaş yavaş ortadan kalkmaktadır ve biskübik kafes yapısı triklirik yapıdan daha kararlı olan monoklinik yapıya oradan da en kararlı olan kübik yapıya dönüşmeye başlamaktadır. Bu dönüşüm ekzotermiktir ($\Delta H = -162,24$ kJ/mol), sıcaklıktan daha çok $[Me_6Mg_7(O^nBu)_8]$ yapısındaki ligandların konsantrasyonlarının azalmasıyla ivme kazanmaktadır. DSC termogramı eğrilerinin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri 135.04 kJ/mol olarak kaydedilmiştir. Bu değer triklirik kristal yapısının kübik yapıya dönüşmesinin daha fazla enerji gerektirdiğini göstermektedir. Aslında sterik olarak daha büyük olan propil gruplarının bu dönüşümü kolaylaştırması beklenirken, etil gruplarının ihtiyaç duyduğu enerjiden daha yüksektir. Muhtemelen triklirik yapının kübik yapıya dönüşmesi süreci ligand etkisinin önüne geçmektedir.



Şekil 4.18. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^\text{n}\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı 2 °C/dk ısıtma hızındaki DSC termogramı bu eğrilerin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri



Şekil 4.19. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^\text{n}\text{Bu})_8]$ bileşiğinin 20 mL/dakika kuru hava akımı 2, 5, 7 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarındaki DSC termogramları

Şekil 4.19’da $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiği için farklı ısıtma hızlarında verilen DSC eğrileri incelendiğinde, 1. reaksiyonun endotermik (ısı alan) şekilde 141-245°C arasında gerçekleştiği görülmektedir. Reaksiyon pik zirvelerinin artan ısıtma hızıyla yüksek sıcaklıklara kaydığı gözlenmektedir. 2. bölge reaksiyonu ekzotermik ($\Delta H = -52,97$ kJ/mol) şekilde değişken sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. 3. ve 4. bölge reaksiyonları reaksiyonları ise 1. bölge reaksiyonuna benzer şekilde endotermik olarak 370-500°C arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. DSC termogramı eğrilerinin altındaki alanlardan hesaplanan ortalama ΔH değeri 114.94 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ’de olduğu gibi triklinik kristal yapısının kübik yapıya dönüşmesinin daha fazla enerji gerektirdiğini göstermekle beraber $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşiğinin gerektirdiği enerjiden daha düşüktür. Büyük olasılıkla $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiğinde sterik ligand etkisi biraz daha baskın gelerek dönüşümü kolaylaştırmaktadır.

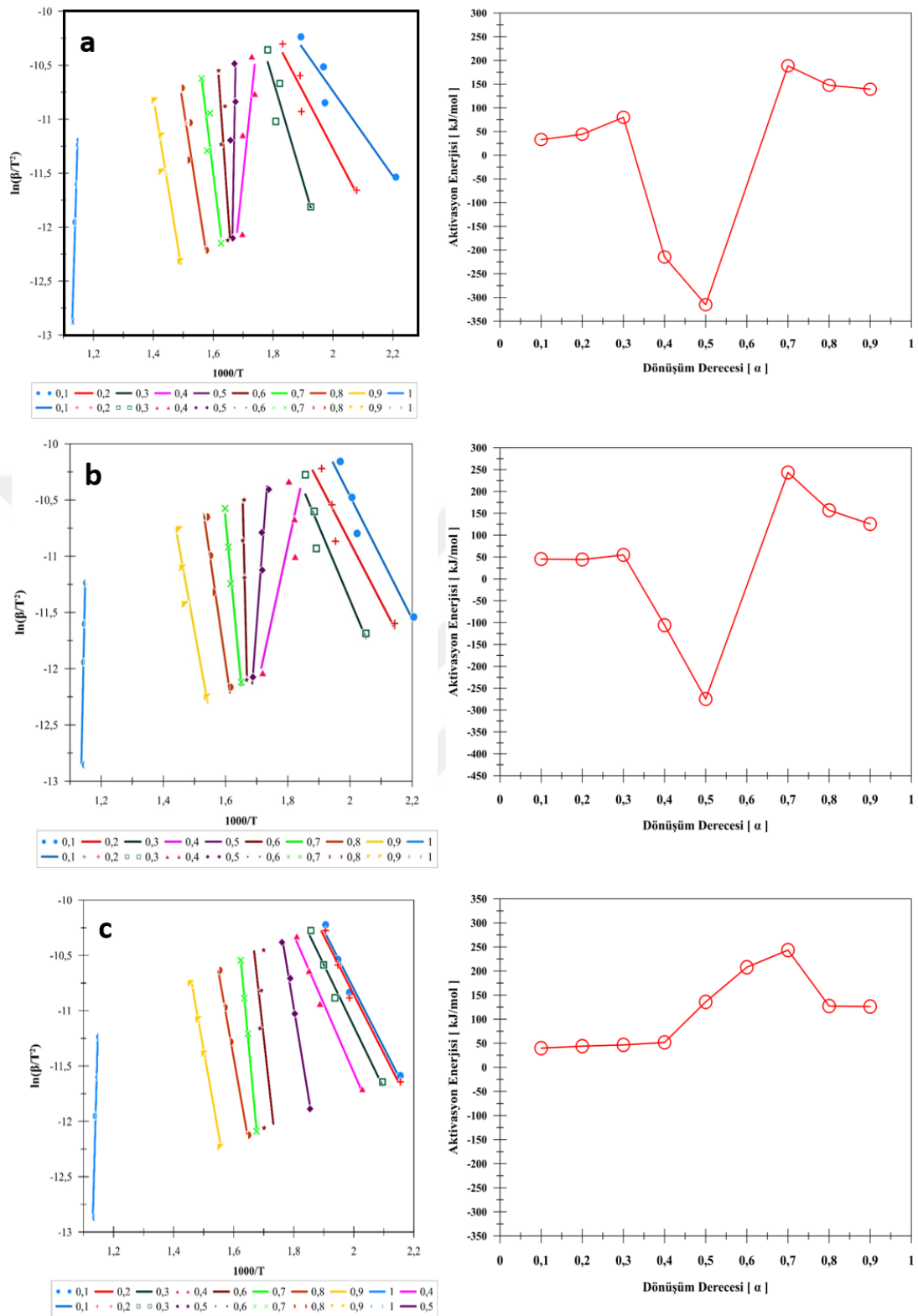
4.4. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin İncelenmesi

Bileşiklerin kinetik analizi için KAS, FWO, Starink, Friedmann ve Vyzovkin yöntemleri kullanılmıştır. Tüm kinetik hesaplamalar MATLAB programında yazılan yazılım programı üzerinden yapılmıştır. Program, tüm ısıtma hızları için sıcaklık ve kütle verilerini Excel dosyasından otomatik olarak çekerek TGA, DTG, Dönüşüm Derecesi gibi hesaplamaları ve grafikleri verdikten sonra kullanıcıya hangi modeli kullanmak istediğini sormaktadır. Kullanıcının cevabına göre seçilen yöntemin grafiğini, her bir dönüşüm derecesi değeri için aktivasyon enerjisi, entalpi değişimi, entropi değişimi, Gibbs serbest enerjisi, Arrhenius sabiti değerlerini Excel formatında kullanıcıya sunmaktadır. Ek olarak ortalama aktivasyon enerjisi, entalpi değişimi, entropi değişimi, Gibbs serbest enerjisi, Arrhenius sabiti değerlerini de aynı Excel dosyasında vermektedir.

4.4.1. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin KAS Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi

Bileşiklerin KAS yönteminde kinetik analizinin yapılabilmesi için Materyal ve Yöntem bölümünde ayrıntılarıyla anlatıldığı şekilde $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ ’ye karşı $\frac{1000}{T}$ grafiği çizilmektedir ve bu grafikte elde edilen değişim doğrusunun eğimi bize E_a aktivasyon enerjisini vermektedir. Bu grafik her bir dönüşüm derecesi değeri için ayrı ayrı çizilmektedir ve elde edilen verilerden tüm bozunma sürecini temsil edecek olan ortalama E_a aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır. Böylelikle reaksiyon dönüşüm derecesi ile aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki aydınlatılabilmektedir.

Şekil 4.20’de $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin KAS yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkilerini gösteren grafikler görülürken, çizelge 4.8 ile çizelge 4.9 kinetik analiz sonucunda elde edilen kinetik parametre değerlerini vermektedirler.



Şekil 4.20. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin KAS yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkileri

Şekil 4.20’de tüm bileşiklerin bozunması sürecinin ortalama olarak pozitif aktivasyon enerjilere sahipken $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşikler 0,4 ve 0,5 dönüşüm derecesi ve 305-330 °C sıcaklık aralığında çizilen eğrilerin eğiminin negatif bir aktivasyon enerjisi değerleri verdiği görülmektedir. Literatürde negatif aktivasyon enerjisinin mevcudiyeti ile ilgili pek çok farklı görüş vardır. Bu hesaplamalardan çıkan negatif aktivasyon enerjisi değerleri bir enerjiye karşılık gelmekten ziyade bileşiklerin parçalanma süreçlerinin kinetiği ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.8. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin KAS yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri_1

Dönüşüm Derecesi	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$	
	Ea[kJ/mol]	A	Ea[kJ/mol]	A	Ea[kJ/mol]	A
0.10	32.98	7.05×10^5	45.30	14.6×10^5	39.83	11.1×10^5
0.20	44.16	9.46×10^5	44.15	14.2×10^5	43.99	12.3×10^5
0.30	79.94	17.2×10^5	54.74	17.7×10^5	46.53	13×10^5
0.40	-214.72	-44×10^5	-105.80	-33×10^5	51.70	14.5×10^5
0.50	-315.20	-63×10^5	-274.75	-81×10^5	135.89	38.8×10^5
0.60	322.86	72.7×10^5	973.85	40.2×10^5	207.82	60.4×10^5
0.70	188.54	41.5×10^5	243.27	82.5×10^5	243.49	71.3×10^5
0.80	147.66	32.2×10^5	156.89	52.0×10^5	127.25	36.3×10^5
0.90	139.23	30.3×10^5	125.55	41.3×10^5	126.18	36×10^5
1.00	-	-	-	-	-	-
Ortalama	47.27	-	140.36	-	113.63	-

Çizelge 4.9. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin KAS yöntemiyle analizi sonucu elde edilen termodinamik parametre değerleri_2

Dön. Der.	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$			$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$			$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
0.10	27.44	253.42	-339.40	41.59	188.59	-330.02	35.58	206.10	-333.42
0.20	38.62	262.97	-336.96	40.45	187.54	-330.24	39.74	209.83	-332.58
0.30	74.40	295.43	-331.97	51.04	197.33	-328.43	42.28	212.13	-332.11
0.40	-220.26	-4.40	-324.19	-109.51	34.50	-323.31	47.45	216.85	-331.22
0.50	-320.79	-106.96	-321.15	278.46	-137.82	-315.75	131.64	296.85	-323.02
0.60	317.33	530.39	-320.00	970.15	1104.85	-302.43	203.57	366.90	-319.35
0.70	183.00	399.17	-324.67	239.57	380.14	-315.60	239.24	401.86	-317.96
0.80	142.13	359.69	-326.76	153.18	295.47	-319.44	122.99	288.49	-323.59
0.90	133.70	351.60	-327.26	121.85	264.99	-321.37	121.93	287.46	-323.66
1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ort.	41.73	260.15	-328.04	204.98	279.51	320.73	109.38	276.27	-326.32

Değerlerin doğruluğunun anlaşılabilmesi $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin bozunma süreçlerine ait kinetik akış FWO, Starink, Friedman ve Vyazovkin yöntemleri kullanılarak da incelenmiştir.

4.4.2. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin FWO Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi

Bileşiklerin FWO yöntemi ile kinetik analizinin yapılabilmesi için $\ln(\beta)$ 'ya karşı $(1000/T)$ grafiği çizilmekte ve grafiğin eğimi bize E_a aktivasyon enerjisini vermektedir. Bu grafik her bir dönüşüm derecesi değeri için ayrı ayrı çizilmektedir. Böylelikle reaksiyon dönüşüm derecesi ile aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki aydınlatılabilmektedir.

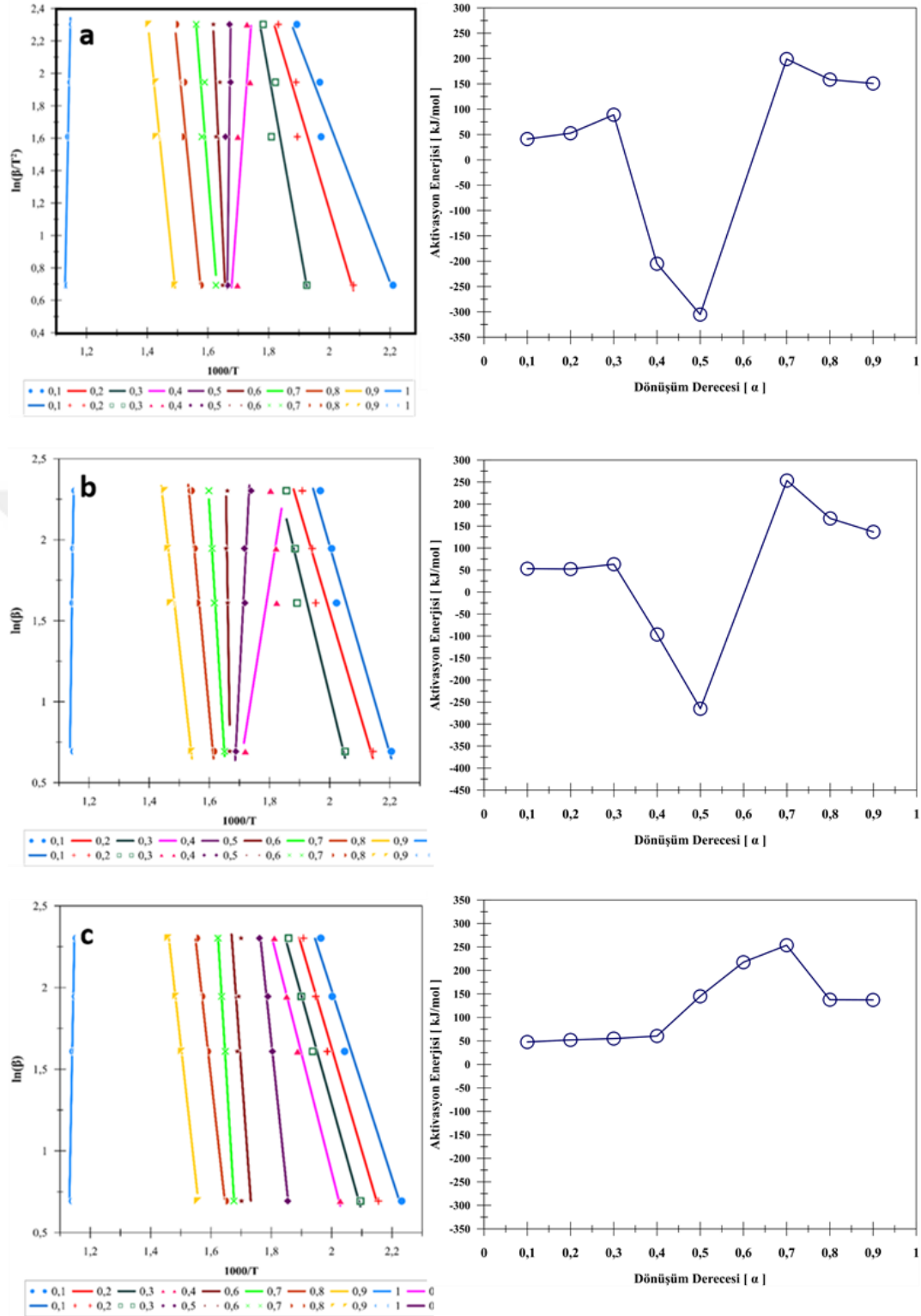
Şekil 4.21'de $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşikleri için FWO yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkilerini göstermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen kinetik ve termodinamik parametre değerleri çizelge 4.10 ve çizelge 4.11'de verilmiştir.

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşikleri FWO yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik ve termodinamik parametre değerlerinin KAS yöntemiyle uyumlu olduğu ve elde edilen sonuçların tutarlı olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.21'de tüm bileşiklerin bozunması sürecinin ortalama olarak pozitif aktivasyon enerjilere sahipken KAS yönteminde tespit edilen duruma benzer şekilde $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ bileşikleri FWO yöntemindeki hesaplamalar sonucunda yine 0,4 ve 0,5 dönüşüm derecesi ve 305-330 °C sıcaklık aralığında çizilen eğrilerin eğiminin negatif bir aktivasyon enerjisi değerleri verdiği görülmektedir. Bu hesaplamalardan çıkan negatif aktivasyon enerjisi değerleri bileşiklerin parçalanma süreçlerinin kinetiği ile ilgili oldukları düşünülmektedir ve ileride ayrıntısıyla tartışılacaktır.

4.4.3. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin Starink Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi

Bileşiklerin Starink yöntemi ile kinetik analizinin yapılabilmesi için $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right)$ 'ye karşı $\frac{1000}{T}$ grafiği çizilmekte ve grafiğin eğimi bize E_a aktivasyon enerjisini vermektedir. Bu grafik her bir dönüşüm derecesi değeri için ayrı ayrı çizilmektedir. Böylelikle reaksiyon dönüşüm derecesi ile aktivasyon enerjisi arasındaki ilişki aydınlatılabilmektedir. Şekil 4.22'te $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Starink yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkilerini göstermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen kinetik ve termodinamik parametre değerleri çizelge 4.12 ve çizelge 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.21. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O } ^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O } ^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin FWO yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkileri

Çizelge 4.10. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin FWO yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri_1

Dönüşüm Derecesi	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$	
	Ea[kJ/mol]	A	Ea[kJ/mol]	A	Ea[kJ/mol]	A
0.10	41.04	74.7×10^5	53.23	14.5×10^5	47.73	11.3×10^5
0.20	52.62	96×10^5	52.33	14.3×10^5	52.15	12.4×10^5
0.30	88.88	163.1×10^5	63.23	17.4×10^5	54.92	13×10^5
0.40	-205.04	-35.7×10^5	-96.41	-25.4×10^5	60.34	14.3×10^5
0.50	-305.27	-52.2×10^5	-265.04	-66.6×10^5	145.08	35.3×10^5
0.60	333.04	63.8×10^5	983.86	34.6×10^5	217.63	53.9×10^5
0.70	198.96	37.2×10^5	253.49	73.3×10^5	253.57	63.3×10^5
0.80	158.48	29.5×10^5	167.42	47.3×10^5	137.63	33.4×10^5
0.90	150.69	27.9×10^5	136.64	38.2×10^5	137.19	33.3×10^5
1.00	-	-	-	-	-	-
Ortalama	57.04	-	149.86	-	122.92	-

Çizelge 4.11. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin FWO yöntemiyle analizi sonucu elde edilen termodinamik parametre değerleri_2

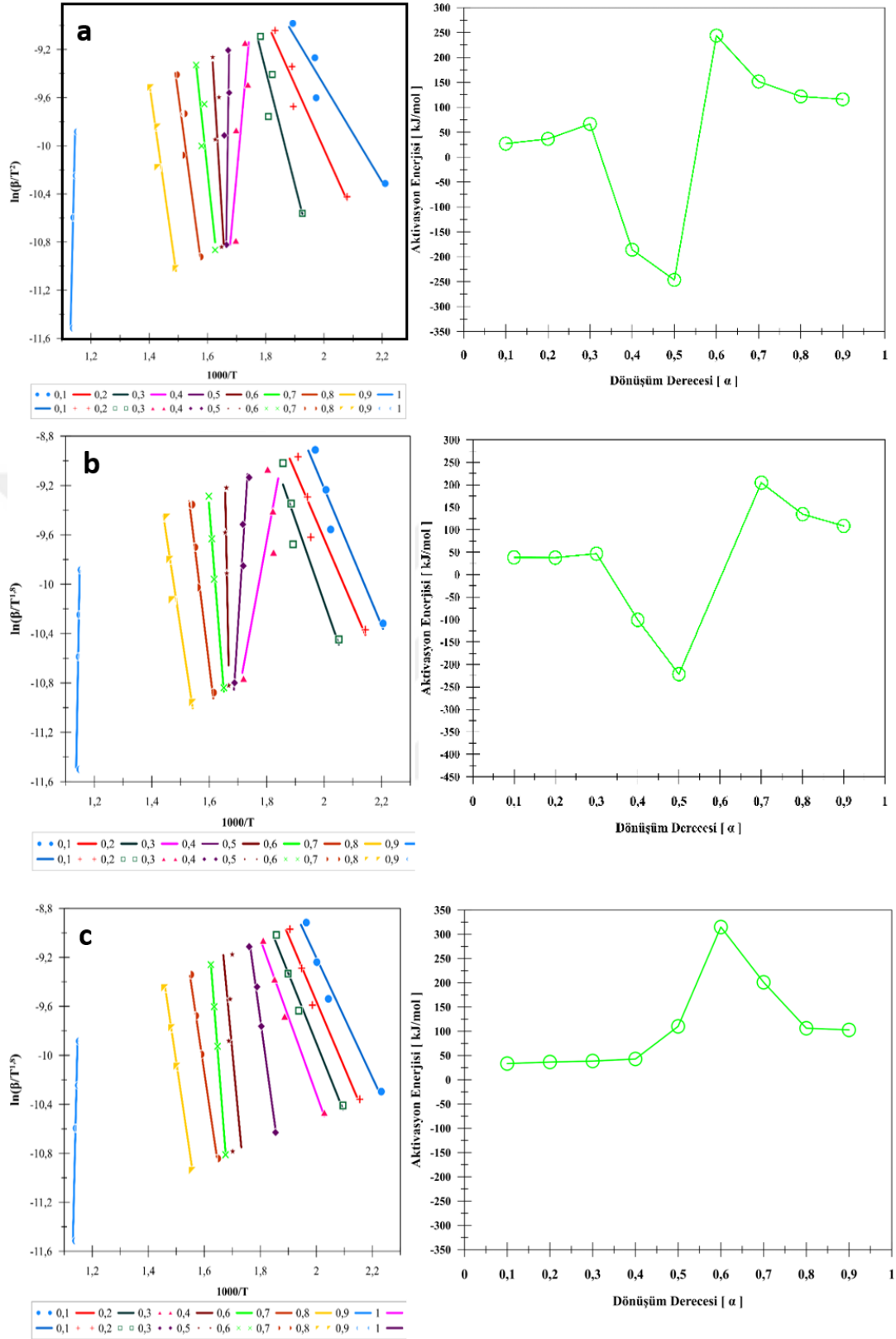
Dönüşüm Derecesi	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$			$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$			$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
0.10	35.51	248.42	-319.77	49.53	187.99	-310.87	43.48	204.12	-314.10
0.20	47.08	258.61	-317.69	48.6	187.15	-311.01	47.90	208.16	-313.36
0.30	83.34	291.93	-313.28	59.53	197.34	-309.42	50.66	210.70	-312.92
0.40	-210.57	-6.32	-306.77	-100.11	36.30	-306.27	56.08	215.72	-312.13
0.50	-310.81	-108.66	-303.61	-268.75	-135.91	-298.24	140.83	296.64	-304.67
0.60	327.51	528.54	-301.93	980.15	1106.8	-284.53	213.38	367.40	-301.15
0.70	193.42	397.44	-306.41	249.79	382.27	-297.44	249.31	402.65	-299.81
0.80	152.94	358.26	-308.37	163.72	297.82	-301.09	133.37	289.43	-305.12
0.90	145.15	350.75	-308.80	132.93	267.82	-302.84	132.94	289.00	-305.15
1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ortalama	51.50	257.66	-309.63	146.15	280.84	-302.41	118.66	275.98	-307.60

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin KAS, FWO ve Starink yöntemleriyle hesaplanan kinetik ve termodinamik parametrelerinin birbirleriyle tutarlı oldukları tespit edilmiştir. Tüm yöntemlerde 305-330°C sıcaklık aralığında ve 0,4-0,5 dönüşüm derecesi aralığında aktivasyon enerjisinin negatif değer aldığı gözlenmiştir. Negatif aktivasyon enerjisi değeri, belirli bir bölgede reaksiyon hızının artan sıcaklık ile ters orantılı davrandığını başka bir deyişle azaldığını ifade edebilmektedir. Literatüre göre negatif aktivasyon enerjisi değerinin 3 farklı nedeni olabilmektedir:

- Reaksiyon faz değişim reaksiyonudur
- Reaksiyon difüzyon kontrollü ilerliyordur
- Reaksiyon içerisinde kararsız bir ara hal oluşumu mevcuttur.

Reaksiyonun difüzyon kontrollü olmadığı bilindiğinden faz değişim ve ara hal oluşumu nedenleri üzerinde durulmaktadır. Bileşiklerin TGA-DTG ve DSC analizleri tartışılırken $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ (1), $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^i\text{Pr})_8]$ (2) ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ (3) bileşiklerin kristal yapıları odak noktasına konulmuştur. Her üç bileşik de katı toz halinde oldukça kristalin karakterlidirler ve hepsinin kimyasal yapısı tek kristal XRD yöntemiyle daha önceki çalışmalarda aydınlatılmıştır. 1 monoklinik kübik yapıda kristallenirken, 2 ve 3 triklinik kübik yapıda kristallenmektedirler. Bu bileşiklerin kristal yapılarının ideal kübik yapıdan sapmalarının sebebi taşıdıkları alkosit ligandlarıdır. Mg_4O_4 kafeslerinden oluşmuş bileşiklerin etrafındaki bu sterik ligandlar kafes yapılarına baskı uygulayarak deforme olmalarına ve ideal kübik yapıdan 1 için monoklinik kübik 2 ve 3 için triklinik kübik yapılarına dönüşmelerine sebep olmaktadır. Bileşiklerin kuru hava atmosferinde bozunmaya uğratıldıkları süreç boyunca ligandların peş peşe bis-küban yapısından ayrılmasıyla kafesler üzerindeki baskı azalmaktadır ve yapılar ideal kübik kristal yapısına daha çok benzemektedir. İdeal kübik yapı en kararlı yapı olduğu için monoklinik ve triklinik yapıların şartlar uygun olduğunda ideal kübik yapıya dönüşme eğilimleri istemlidir, adeta bir enerji boşalması süreciyle gerçekleşmektedirler. Bu kristal faz dönüşümü sıcaklıktan bağımsızdır ve bozunma sürecinin kinetik akışıyla daha çok ilgilidir. Bozunma sürecine paralel olarak gerçekleşmektedir ve faz dönüşümü meydana geldikçe daha kararlı bir yapıya dönen bileşikler bozunmaya daha yavaş uğramaktadırlar.

KAS, FWO ve Starink gibi yöntemler kullanılarak farklı dönüşüm derecelerinde (α) hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_α) değerlerinin birbirleriyle tutarlı olduğu gözlenmiştir. E_α kullanılarak entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu termodinamik parametreler farklı dönüşüm dereceleri için yorumlandığında, 0,1-0,3 dönüşüm derecesi aralığında pozitif ΔH , pozitif ΔG ve negatif ΔS değeri, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için belirli bir enerjinin gerektiğini ve kendiliğinden gerçekleşmediğini ifade etmektedir. Buna karşın 0,4-0,5 dönüşüm derecesi aralığında negatif ΔH , negatif ΔG ve negatif ΔS değeri, reaksiyonun düşük sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir. 0,6-1 dönüşüm derecesi aralığı ise 0,1-0,3 dönüşüm derecesi aralığı ile benzer davranış sergilemektedir.



Şekil 4.22. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Starink yöntemi ile kinetik analizi ve dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi ilişkileri

Çizelge 4.12. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Starink yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri_1

Dönüşüm Derecesi	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$	
	Ea [kJ/mol]	A	Ea[kJ/mol]	A	Ea [kJ/mol]	A
0.10	27.02	49×10^5	38.32	10.4×10^5	33.42	79.2×10^5
0.20	36.45	66.3×10^5	37.64	10.2×10^5	36.67	87×10^5
0.30	66.64	12.2×10^5	46.81	12.8×10^5	38.63	91.7×10^5
0.40	-185.94	32.5×10^5	-100.79	-26.5×10^5	42.81	10.1×10^5
0.50	-246.45	42.6×10^5	-221.76	-56.4×10^5	110.11	26.5×10^5
0.60	243.86	46.0×10^5	926.41	32.1×10^5	315.00	79.7×10^5
0.70	151.67	28.1×10^5	204.69	58.4×10^5	201.09	49.6×10^5
0.80	121.91	22.5×10^5	134.59	37.6×10^5	106.32	25.6×10^5
0.90	115.94	21.4×10^5	108.30	30.1×10^5	102.79	24.7×10^5
1.00	-	-	-	-	-	-
Ortalama	36.79	-	130.47	-	109.65	-

Çizelge 4.13. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Starink yöntemiyle analizi sonucu elde edilen termodinamik parametre değerleri_2

Dönüşüm Derecesi	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$			$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$			$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$		
	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
0.10	21.48	236.73	-323.27	34.61	174.31	-313.64	29.17	191.34	-317.09
0.20	30.91	244.49	-320.77	33.93	173.70	-313.79	32.42	194.19	-316.31
0.30	61.11	271.31	-315.71	43.11	182.05	-311.95	34.37	195.93	-315.88
0.40	-191.47	13.30	-307.55	-104.49	31.76	-305.91	38.56	199.67	-315.01
0.50	-251.99	-48.71	-305.30	-225.46	-92.01	-299.62	105.86	262.89	-307.03
0.60	238.32	441.17	-304.65	922.71	1049.7	-285.16	310.75	463.10	-297.89
0.70	146.13	351.70	-308.74	200.99	334.32	-299.33	196.84	351.21	-301.84
0.80	116.37	323.18	-310.60	130.89	265.83	-302.97	102.07	259.24	-307.33
0.90	110.40	317.49	-311.03	104.60	240.38	-304.84	98.53	255.86	-307.62
1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ortalama	31.25	238.96	-311.96	126.77	262.23	-304.13	105.40	263.71	-309.56

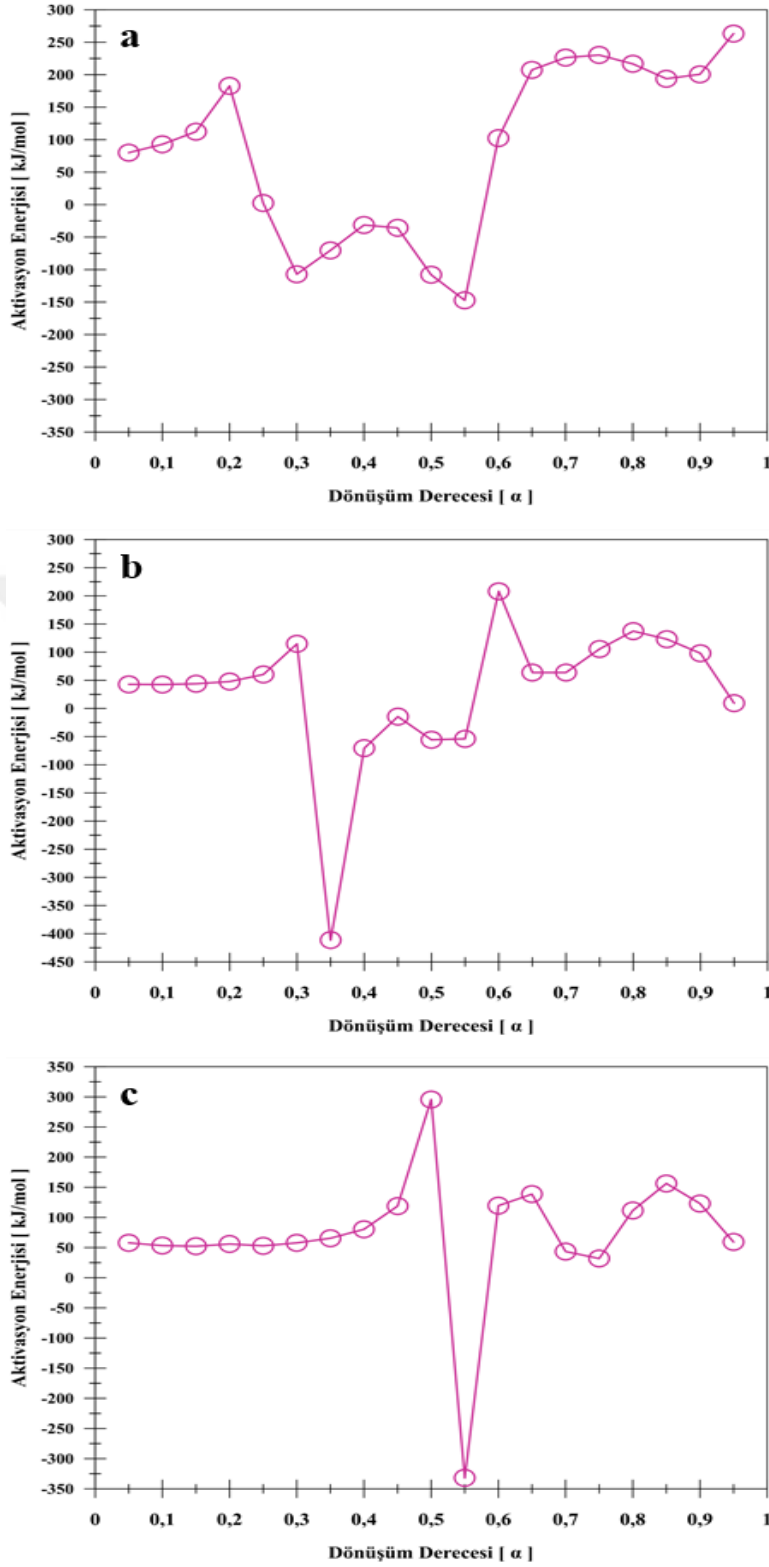
4.4.4. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin Friedman Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi

KAS, FWO ve Starink gibi integral eşdönüşüm yöntemleri, A ve E_a 'nin sabit olduğu basit işlemler için doğrudur. Karmaşık reaksiyonlarda (örneğin, ileri-geri reaksiyonlar veya bir reaksiyonun birden fazla ürün/ara ürüne dönüşmesi v.b.) ise matematiksel olarak bazen yanlış sonuç verebilmektedirler. (Simon vd. 2023) Bu gibi durumlarda yani karmaşık reaksiyonlarda arttırımlı yöntemlerin kullanımı

önerilmektedir. Vyazovkin (Vyazovkin 2001) integral metotlar arasında, Friedman (Friedman 1964) ise diferansiyel metotlar arasında artırılmış yöntemlerden en güncel olanıdır. Bu nedenle her iki yöntem de tez kapsamında kullanılmıştır. Şekil 4.23'te $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Friedman yöntemiyle elde edilen dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi grafiği çizelge 4.14'te de kinetik sonuç değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.14 $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Friedman yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri

Dönüşüm Derecesi	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$	
	E_a [kJ/mol]	$\ln(A \cdot f)$	E_a [kJ/mol]	$\ln(A \cdot f)$	E_a [kJ/mol]	$\ln(A \cdot f)$
0.05	80.02	15.53	42.86	42.86	57.82	57.82
0.10	92.87	18.28	42.50	42.50	53.33	53.33
0.15	112.38	22.44	43.87	43.87	52.21	52.21
0.20	182.82	37.83	47.79	47.79	55.96	55.96
0.25	2.51	-3.49	60.34	60.34	52.97	52.97
0.30	-107.08	-26.90	114.74	114.74	57.79	57.79
0.35	-70.41	-18.58	-411.40	-411.40	65.53	65.53
0.40	-31.34	-10.01	-70.59	-70.59	80.38	80.38
0.45	-35.77	-10.52	-14.42	-14.42	118.83	118.83
0.50	-108.00	-24.73	-55.61	-55.61	295.59	295.59
0.55	-147.29	-32.31	-53.86	-53.86	-332.05	-332.05
0.60	102.40	16.76	208.09	208.09	119.54	119.54
0.65	207.46	36.58	63.83	63.83	138.60	138.60
0.70	226.33	39.37	63.85	63.85	43.54	43.54
0.75	230.32	39.07	105.69	105.69	31.84	31.84
0.80	216.71	35.39	137.38	137.38	111.42	111.42
0.85	193.85	30.20	123.07	123.07	156.37	156.37
0.90	200.65	29.82	97.99	97.99	123.08	123.08
0.95	263.23	36.89	9.32	9.32	59.30	59.30
Ortalama	84.82	-	29.24	29.24	70.64	70.64



Şekil 4.23. a) [Me₆Mg₇(OEt)₈], b) [Me₆Mg₇(OⁱPr)₈] ve c) [Me₆Mg₇(O^tBu)₈] bileşiklerinin Friedman yöntemiyle dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi grafiği

Friedman ile yapılan analizler sonucunda 0.3 ila 0.55 dönüşüm derecesi değerleri arasında aktivasyon enerjisi değerinin negatif olduğu görülmüştür. Friedman ile yapılan kinetik analiz sonucunun KAS, FWO ve Starink analizleri ile tutarlı olduğu görülmektedir. Fakat termogravimetrik analiz bir integral analiz yöntemidir. Bu nedenle Friedman gibi bir diferansiyel yöntemden ziyade Vyazovkin gibi bir integral yöntemin kullanımı daha uygun olabileceği düşünüldüğü için bu yöntemle de hesaplamalar yapılmıştır.

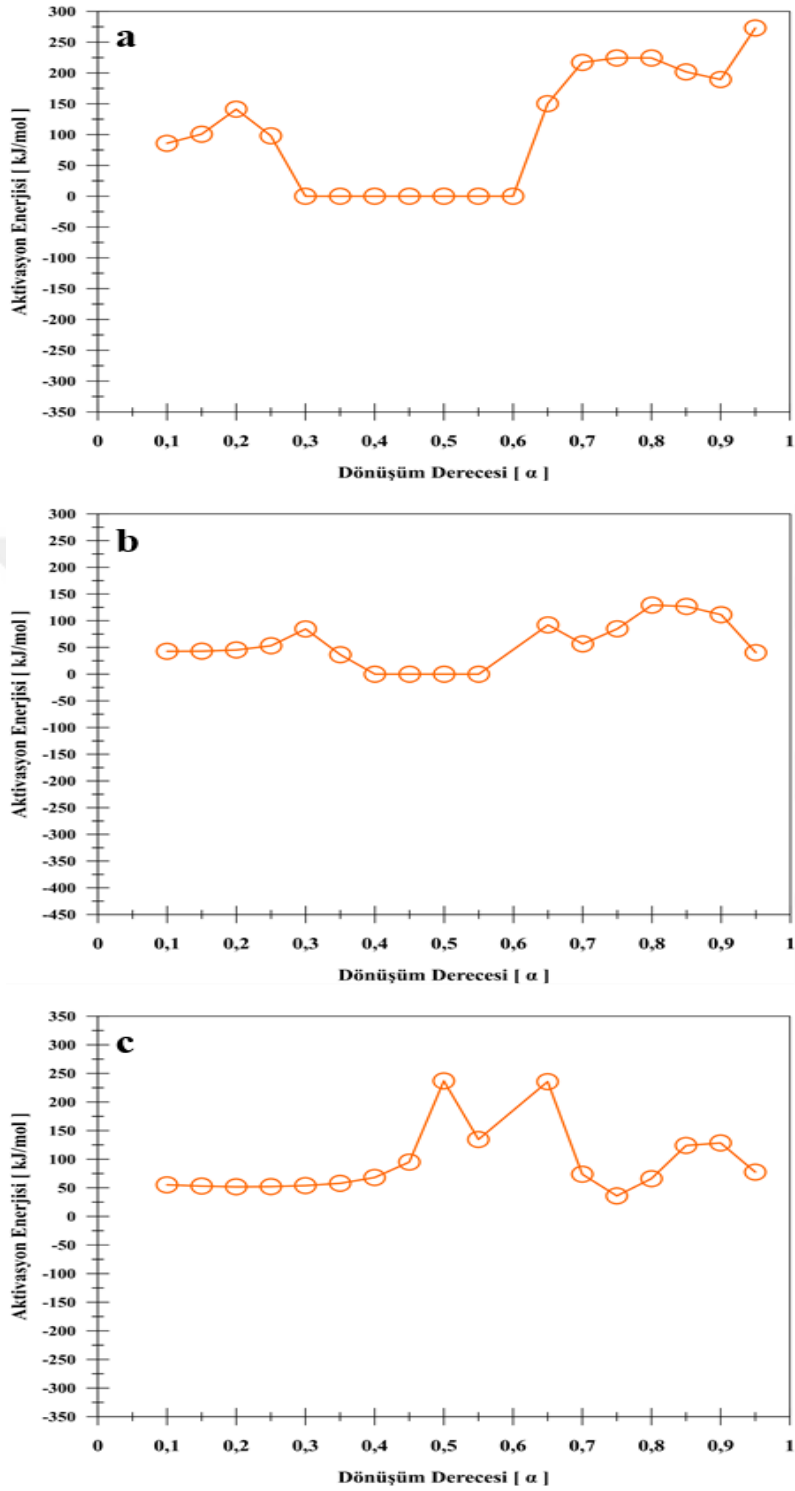
4.4.5. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altında Farklı Isıtma Hızlarında Kinetik Parametrelerinin Vyazovkin Yöntemi Kullanılarak Analiz Edilmesi

Çizelge 4.15'te $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Vyazovkin yönteminin kinetik sonuç değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.15. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Vyazovkin yöntemiyle analizi sonucu elde edilen kinetik parametre değerleri

Dönüşüm Derecesi	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$		$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$	
	Ea[kJ/mol]	ln(A*f)	Ea[kJ/mol]	ln(A*f)	Ea[kJ/mol]	ln(A*f)
0.10	85.94	16.66	42.66	7.14	57.82	10,26387
0.15	100.70	19.82	42.94	7.14	53.33	9,641392
0.20	141.23	28.57	45.23	7.57	52.21	9,253062
0.25	98.07	16.14	53.13	9.25	55.96	9,23314
0.30	< 0	-3.64	84.59	16.19	52.97	9,4848
0.35	< 0	-2.70	36.41	1.72	57.79	10,20809
0.40	< 0	-2.08	< 0	-3.38	65.53	12,24552
0.45	< 0	-1.66	< 0	-2.11	80.38	17,81223
0.50	< 0	-1.39	< 0	-1.77	118.83	47,70783
0.55	< 0	-1.34	< 0	-1.62	295.59	22,64451
0.60	< 0	-1.58	350.78	67.04	-332.05	-2,60149
0.65	150.11	25.47	92.10	15.05	119.54	44,04059
0.70	217.14	37.80	56.51	7.82	138.60	11,23566
0.75	224.43	38.28	84.79	12.95	43.54	3,56662
0.80	224.44	37.17	129.26	20.75	31.84	9,040813
0.85	201.79	32.01	126.66	19.39	111.42	19,17163
0.90	189.40	28.58	111.26	15.83	156.37	19,08819
0.95	272.86	39.31	40.22	2.24	123.08	9,063223
Ortalama	173.28	-	92.60	-	59.30	10,26387

Şekil 4.24'te $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Vyazovkin yönteminin dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.24. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin Vyazovkin yöntemi ile dönüşüm derecesi-aktivasyon enerjisi grafiği

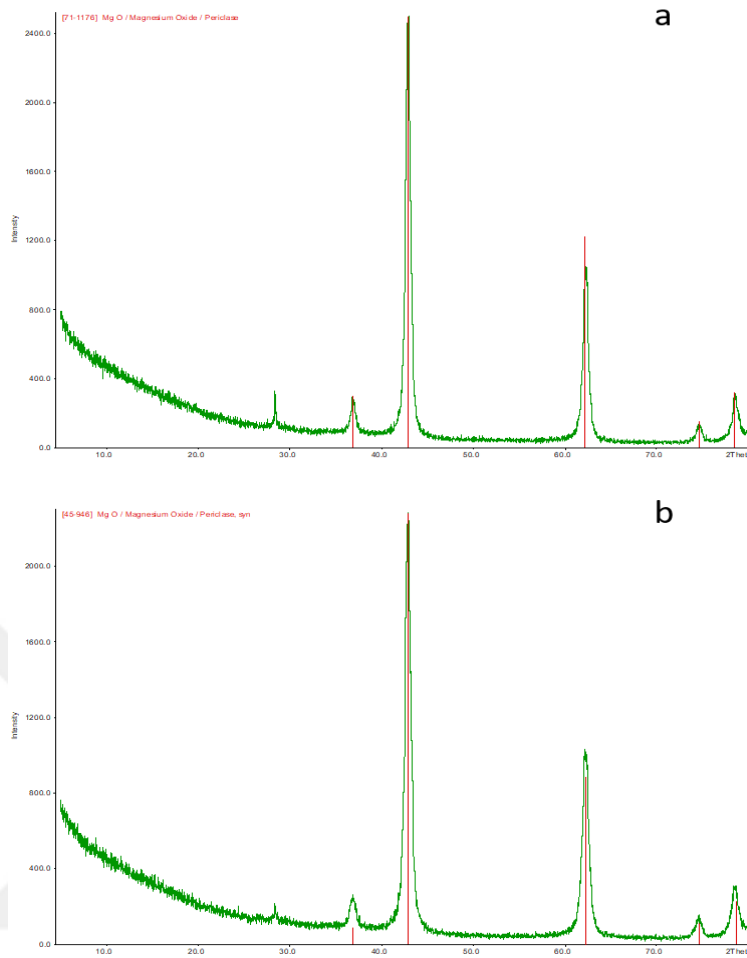
Vyazovkin yöntemi ile yapılan analiz sonucunda da Friedman yöntemiyle bulunışuna benzer bir şekilde 0.30 ila 0.60 dönüşüm dereceleri değeri arasında aktivasyon enerjisi değeri negatif olduğu görülmektedir.

Tüm kinetik analiz yöntemleri, 300-400 °C aralığında 0.30-0.60 dönüşüm derecesi aralığında reaksiyon aktivasyon enerjisini negatif yapacak bir ara faz veya kristal yapısı dönüşümünün olduğu gözlenmektedir. Önceki bölümlerde tartışıldığı gibi 1-3 bileşiklerinin Mg_4O_4 temel kafes yapılarının etrafındaki ligandların kafes yapılarına uyguladıkları sterik etkiler sonucunda ideal kübik yapıdan 1 için monoklik kübik 2 ve 3 için triklinik kübik yapılarına dönüşmelerine sebep olmaktadır. Bileşiklerin kuru hava atmosferinde ısıtılmalarıyla ligandların yavaş yavaş bis-küban yapısından ayrılarak Mg_4O_4 kafesler üzerindeki sterik etkiyi azalmaları yapıların ideal kübik kristal yapısına dönüşümünü kolaylaştırmaktadır. İstemli olan bu dönüşüm daha kararlı bir duruma geçişi temsil ettiği için sanki büyük bir enerji boşalması suretiyle gerçekleşmektedir. Bozunma sürecinin kinetik akışıyla ilgili olan bu geçiş sıcaklıktan bağımsız görünmektedir, termal ayrışmaya paralel olarak gerçekleşmektedir ve negatif aktivasyon enerji değeri başlıca nedenidir.

Friedman ve Vyazovkin yöntemleriyle hesaplanan diğer termodinamik büyüklükler KAS, FWO ve Starink gibi yöntemler kullanılarak hesaplananlarla paralellik göstermektedirler. Tüm yöntemlerde farklı dönüşüm derecelerinde (α) hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_α) değeri birbiriyle tutarlı olduğu gözlenmiştir. E_α kullanılarak hesaplanan entalpi değeri (ΔH), entropi değeri (ΔS) ve gibbs serbest enerji değeri (ΔG) gibi termodinamik parametreler de uyum içindedir.

4.4.6. $[Me_6Mg_7(OEt)_8]$, $[Me_6Mg_7(O^iPr)_8]$ ve $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının X Işınları Kırınımı (XRD) ile Analiz Edilmesi

$[Me_6Mg_7(OEt)_8]$, $[Me_6Mg_7(O^iPr)_8]$ ve $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ bileşiklerinin kuru hava altında 2 °C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerin kristal kompozisyonu, X ışınları kırınımı kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.25'te $[Me_6Mg_7(OEt)_8]$ ve $[Me_6Mg_7(O^iBu)_8]$ bileşiklerinden elde edilen MgO ürünlerinin XRD difraktogramları görülmektedir. Ölçülen tüm kırınım kübik magnezyum oksit yapısıyla birebir örtüşmektedir (ICCD Verileri 78-430) (Şekil 4.25). $MgCO_3$ veya $Mg(OH)_2$ gibi olası safsızlıklara ait herhangi bir kırınım rastlanmamıştır. Difraktogramdaki kırınım sinyalleri nispeten geniştir ve bu da bileşiklerin termal ayrışması sırasında nano boyutta küçük kristallerin oluştuğunu düşündürmektedir.

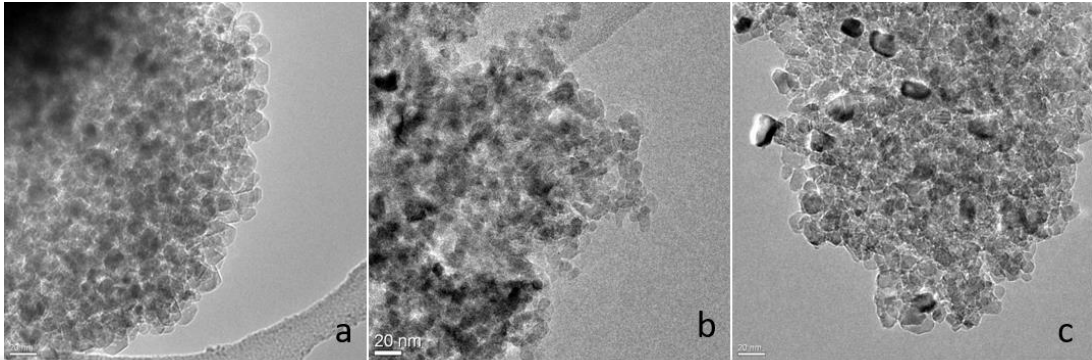


Şekil 4.25. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ve b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinden elde edilen MgO kristallerine ait difraktogramlar

4.4.7. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ile Analiz Edilmesi

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin kuru hava altında 2°C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin TEM görüntüleri, parçacık kümelerinin çok sayıda nanokristalitten oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.26). Yüksek spesifik yüzey alanına sahip nanoparçacıkların aglomerasyona uğramaları bilinen bir olgudur ve nanoparçacıkların tipik bir özelliğidir. Nanoparçacıklar aglomerasyona uğrayarak, örneğin kuvvetli Van der Waals bağlama kuvvetleri ile bir araya gelerek küçülürken artan yüzey enerjilerini düşürmeye çalışmaktadırlar. Ayrıca magnezyum oksit nanoparçacıklarının yüzeyindeki hidroksil gruplarının moleküller arası hidrojen bağları da topaklaşmaya katkıda bulunabilmektedir. Kullanılan öncüye bağlı olarak ortalama parçacık boyutu yaklaşık 18 ila 25 nm arasında değişmektedir. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ den elde edilen MgO nanoparçacıklar 25 nm boyutunda bulunurken $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ ’ den elde edilenlerin boyutları sırasıyla 21 nm ve 18 nm olarak tespit edilmiştir. Bileşiklerdeki alkoksit ligandları sterik olarak büyüdükçe

elde edilen nanoparçacıkların boyutları da küçülmektedir. Nanokristalitlerin düzensiz, bazen küresel bir morfolojiye sahip oldukları görülmektedir. TEM görüntülerinde farklı öncüllerden alınan örnekler arasında önemli bir morfolojik fark gözlenememiştir. (Bkz. Şekil 4.26)



Şekil 4.26. a) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, b) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve c) $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin 2°C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin TEM görüntüleri

4.4.8. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının Parçacık Boyutlarının İncelenmesi

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin kuru hava altında 2°C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin etil alkol içerisinde disperse edilmesiyle elde edilen MgO koloidlerin parçacık büyüklük dağılımları çizelge 4.16’da verilmiştir.

Çizelge 4.16. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin kuru hava altında 2°C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin etil alkol içerisinde disperse edilmesiyle elde edilen MgO koloidlerin parçacık büyüklük dağılımları

Ölçüm	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ’den Elde edilen MgO-NP	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ’den Elde edilen MgO-NP	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ’den Elde edilen MgO-NP
1	18.3 nm	14.5 nm	10.2 nm
2	18.1 nm	13.1 nm	11.1 nm
3	17.7 nm	14.7 nm	11.7 nm
4	16.8 nm	12.8 nm	12.0 nm

[Me₆Mg₇(OEt)₈], [Me₆Mg₇(OⁿPr)₈] ve [Me₆Mg₇(OⁿBu)₈] bileşiklerinin elde edilen MdO-NP'ların boyutları TEM analizlerinden bulunanlarla uyushmaktadır ve büyüyen öncü bileşik alkoksit ligantlarıyla küçölerek benzer bir eğilim göstermektedirler.

4.4.9. [Me₆Mg₇(OEt)₈], [Me₆Mg₇(OⁿPr)₈] ve [Me₆Mg₇(OⁿBu)₈] Bileşiklerinin Kuru Hava Altındaki Bozunmalarından Elde Edilen MgO Nanoparçacıklarının Fotolüminesans ile İncelenmeleri

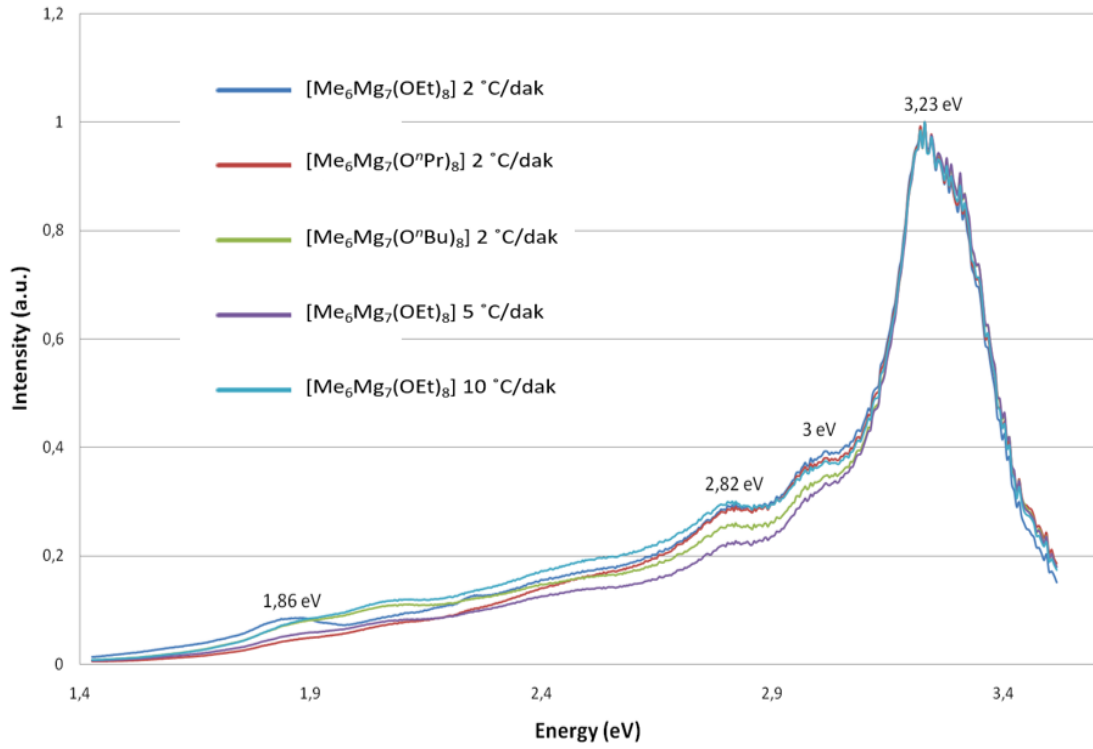
[Me₆Mg₇(OEt)₈], [Me₆Mg₇(OⁿPr)₈] ve [Me₆Mg₇(OⁿBu)₈] bileşiklerinin kuru hava altında 2 °C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin yüzey kusurlarını karakterize etmek için hazırlanan numunelerin fotolüminesans spektrumları analiz edilmiştir. Fotolüminesans spektroskopisi (PLS), azaltılmış koordinasyon sayılarına (O²⁻_{lc}) sahip oksit iyonlarını tespit etmek için kullanılabilir. Platolar (O_{5c}), kenarlar (O_{4c}), köşeler (O_{3c}) ve kıvrımlar (O_{3c}) arasında bir ayırım yapılabilir. UV ışığının spesifik yüzeyi yüksek olan magnezyum oksit tarafından emilmesi, yüzey eksitonlarının oluşumuna yol açmaktadır. Işık, eksitonların rekombinasyonu yoluyla tekrar yayılmaktadır.

Yüzey iyonunun koordinasyon sayısı ne kadar düşük olursa, Madelung sabiti ve bant aralığı ve dolayısıyla lüminesans bandının enerjisi de o kadar düşük olmaktadır. Magnezyum oksit numuneleri, bir He-Cd lazerin odaklanmış UV ışığı (λ_{max}=325 nm; 3,8 eV) ile uyarılarak fotolüminesans spektrumları alınmıştır. Elde edilen PL spektrumları şekil 4.27'de gösterilmektedir.

[Me₆Mg₇(OEt)₈], [Me₆Mg₇(OⁿPr)₈] ve [Me₆Mg₇(OⁿBu)₈] bileşiklerinin kuru hava altında 2 °C ısıtma hızlarla bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin yüzey kusurlarını karakterize etmek için hazırlanan numunelerin fotolüminesans spektrumları analiz edilmiştir. Fotolüminesans spektroskopisi (PLS), azaltılmış koordinasyon sayılarına (O²⁻_{lc}) sahip oksit iyonlarını tespit etmek için kullanılabilir. Platolar (O_{5c}), kenarlar (O_{4c}), köşeler (O_{3c}) ve kıvrımlar (O_{3c}) arasında bir ayırım yapılabilir. UV ışığının spesifik yüzeyi yüksek olan magnezyum oksit tarafından emilmesi, yüzey eksitonlarının oluşumuna yol açmaktadır. Işık, eksitonların rekombinasyonu yoluyla tekrar yayılmaktadır.

Tüm numunelerde 3,2 eV'da (384 nm) geniş bir lüminesans bandının yanı sıra 3,0 eV (413 nm) ve 2,8 eV'da (440 nm) iki küçük omuz tespit edilebilmiştir. Magnezyum oksidin 3-6 eV (400-200 nm) aralığındaki ışıkla uyarılmasının, 3,1 eV (400 nm) ve 2,7 eV (460 nm) emisyon bantlarıyla sonuçlandığını bilinmektedir. Bu bantlar, (Mg²⁺_{4c}O²⁻_{4c}) veya (Mg²⁺_{3c}O²⁻_{3c}) üzerindeki eksitonların rekombinasyonunu temsil etmektedir. Öte yandan 3,0 eV'daki sinyal muhtemelen düşük koordinasyona sahip hidroksillenmiş oksit iyonlarından kaynaklanmaktadır.

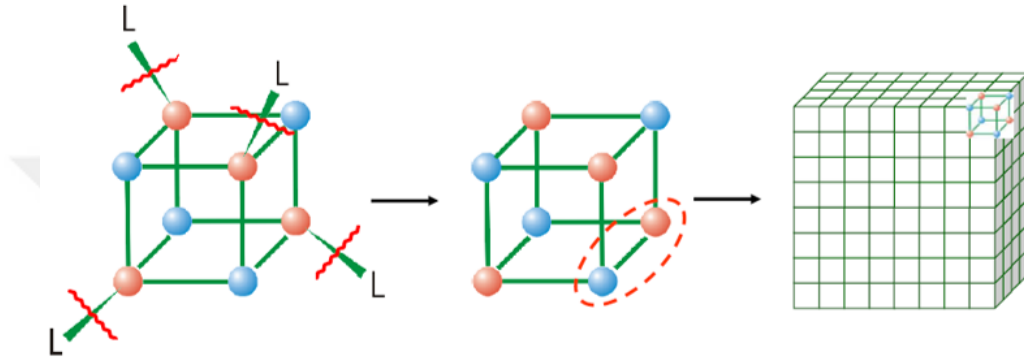
İlginç bir şekilde, bantlar arasındaki ilişki, ayrışma koşullarının değiştirilmesinden etkilenebilir. Daha yüksek bir oksijen konsantrasyonu, 3,0 ve 2,8 eV'daki sinyallerde bir azalmaya yol açarken, daha uzun kalsinasyon süreleri önemli bir artışa yol açmaktadır. Kullanılan öncü de bir rol oynamaktadır. Sterik olarak zorlu alkoksit gruplarına sahip öncüllerden elde edilen magnezyum oksit, sterik olarak daha az talepkar gruplara sahip alkoksitlerden elde edilen magnezyum oksitten 3,0 ve 2,8 eV'da daha yoğun bantlar göstermektedir. (Bkz. Şekil 4.27)



Şekil 4.27. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin $2\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ve ısıtma hızlarla ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ bileşiğinin değişik ısıtma hızlarla ısıtılmalarıyla bozundurulmaları sonucunda elde edilen MgO numunelerinin forölünisans spektrumları

5. SONUÇLAR

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^i\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşikler sentezlenmiş ve tek kaynaklı öncü bileşenler (SSP, Single Source Precursor) olarak MgO nanoparçacıklarının sentezlenmesinde kullanılmışlardır. Kimyasal hazırlama yöntemleri arasında, tek kaynaklı öncü bileşik yaklaşımı (şekil 5.1) çok bileşenli sistemlere göre birçok avantaj sunan, nanometrik boyutlarındaki metal oksitlerin hazırlanması alanında benzersiz ve değerli bir aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) sentez metodunu temsil etmektedir.



Şekil 5.1. Tek kaynaklı öncü bileşenler (SSP, Single Source Precursor) yaklaşımıyla moleküler boyutta malzeme hazırlama yaklaşımı

Metal-organik SSP'ler, gerekli tüm elementleri bünyesinde doğru oranda içeren küçük moleküler yapı bloklarından oluşmaktadırlar. Çoğunlukla polar kovalent bağlarla kenetlenmiş metal-ametal gruplarından meydana gelmişlerdir. Bu metal-organik gruplar arasındaki bağlar çok kararlı olmadıkları için özellikle sert birer Lewis bazı olan havadaki O_2 veya H_2O molekülleriyle çok istemli bir şekilde reaksiyona girerek metal oksitleri oluşturabilmektedirler.

Tek kaynaklı öncü bileşenlerin nadide örneklerinden olan $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^i\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin MgO'ye termal dönüşümleri TGA-DTA-DSC analizlerinden de açıkça görüldüğü gibi $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında %100'e yakın tamamlanmaktadır.

- Geleneksel yöntemlerle nanoparçacık sentezlenmesi için gereken sıcaklıklardan çok çok düşük olan bu sıcaklıklar daha yumuşak koşullar altında tüm elementlerin yüksek atomik dağılımına, yüksek yüzey alanına ve dokusal/periodyk gözenekli bir yapıya sahip metal oksit nanoparçacık ve ince filmleri üretmeyi kolaylaştıracaktır.

TGA-DTA-DSC analizleri net bir şekilde açığa koymuştur-ki bis-küban yapısına sahip **1-3** öncü bileşiklerinin yapılarındaki alkoksit grupları hacimce büyüdükçe MgO'e dönüşme sıcaklıkları da düşmektedir.

- $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ öncü bileşiklerinin yapılarındaki alkoksit ligandlarının daha büyük olanlarıyla değiştirilmesi yoluyla MgO dönüşme sıcaklıklarının daha da düşürülebileceği düşünülmektedir. Bu şekilde sadece termal olarak değil farklı yumuşak ıslak kimya yöntemleriyle de nano MgO temelli malzemelerin hazırlanmasının önü açılmış olacaktır.

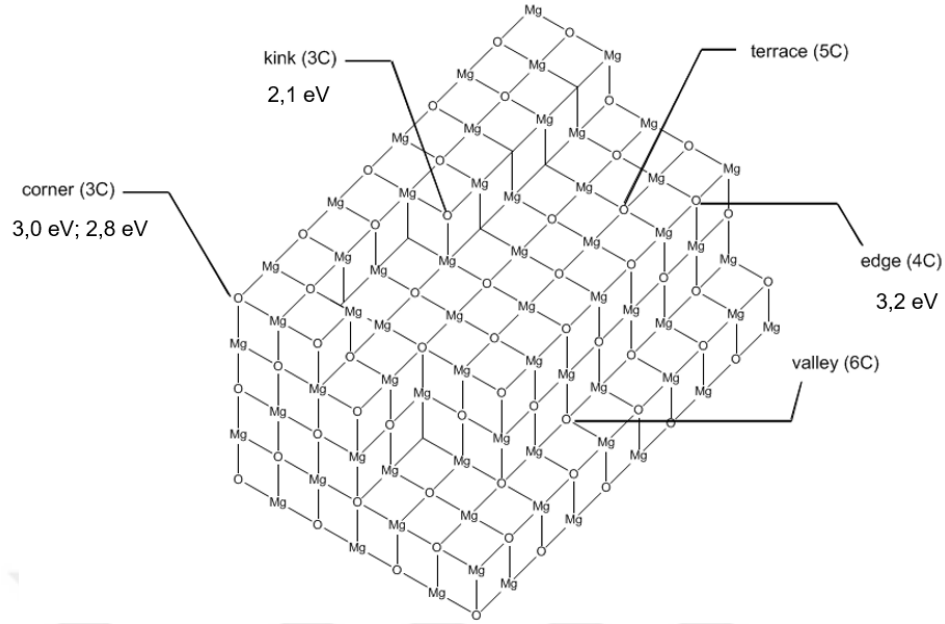
P-XRD ve TEM analizleri 1-3'ün bozundurulmasıyla elde edilen MgO nanoparçacıklarının yüksek saflıkta ve oldukça kristalin olduklarını göstermektedir. MgO nanoparçacıklarının tanecik büyüklüklerinin kullanılan öncü bileşiğe ve daha doğrusu bileşikteki matriks veya stabilizatör görevi yapan alkoksit gruplarının hacimsel büyüklükleriyle doğru orantılı olarak küçüldükleri tespit edilmiştir (çizelge 5.1)

Çizelge 5.1. $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin bozundurulmalarıyla elde edilen MgO numunelerinin etil alkol içerisinde disperse edilmesiyle elde edilen MgO koloidlerin ve toz MgO numunelerin ortalama parçacık büyüklük dağılımları

Ölçüm	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ' den Elde edilen MgO-NP	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ' den Elde edilen MgO_NP	$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$ ' den Elde edilen MgO-NP
Nano Sizer	17.5 nm	13.7 nm	11.4 nm
TEM	25.1 nm	20.3 nm	18.0 nm

- $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ öncü bileşiklerinin liganları çeşitlendirilerek elde edilecek MgO nanoparçacıklarının boyutları hatta morfolojileri daha da kolay kontrol edilebilecektir. Dönüşüm hızlarının da buna farklı katkılarda bulunacağı öngörülmektedir.

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ öncü bileşiklerinin fotoluminesans analizlerinden de görüldüğü gibi ligand farklılıkları nedeniyle farklı şekilde kristallenmekte ve bu nedenle farklı kusur yapılarına sahip nano-MgO kristalleri oluşturulmasına olanak sağlamaktadırlar (şekil 5.2). Ligand farklılıklarının yanı sıra farklı ısıtma hızlarında MgO nanoparçacıklarının sentezlenmesiyle de yüzey kusur konsantrasyonları arasında farklılıklar tespit edilmiştir.



Şekil 5.2. MgO nanoparçacıklarının yüzey kusurları

- Literatürde MgO üzerine yapılan teorik hesaplamalı çalışmalarda 12 farklı yüzey kusurunun oluşabileceği öngörülmüştür. Oksijen veya Magnezyum odaklı olan bu kusurların her birisinin enerjisi farklı olduğu için aktif olacağı fonksiyonlar da farklılık gösterecektir. 1-3 bileşiklerinin fotoluminesans analizleri ligand ve ısıtma hızı varyasyonları kullanılarak bu kusurlardan en az 5 tanesinin konsantrasyon olarak kontrol edilebileceğini göstermiştir. MgO'nun yüzey kusurlarının konsantrasyon olarak kontrol edilebilmesi daha etkin katalizörler, anti-kanser etkili veya yüksek manyetik özellikler gösteren malzemelerin hazırlanması için daha kolay ve düşük maliyetli bir alternatif olabilir.

[Me₆Mg₇(OEt)₈], [Me₆Mg₇(OⁿPr)₈] ve [Me₆Mg₇(OⁿBu)₈] öncü bileşiklerinin termogravimetrik ve kinetik incelemelerinde birbirleriyle paralel bir şekilde örtüşen E_a, ΔH, ΔG ve ΔS değerleri elde edilmiştir. Tüm kinetik parametreleri hesaplama yöntemlerinde belli ve aynı dönüşüm aralıklarında negatif E_a enerji değerlerinin bulunmuş olması oldukça kayda değerdir. Bulgular bölümünde de değinildiği gibi bu negatif değerler negatif bir enerjiyi temsil etmelerinden ziyade bozunma reaksiyonlarının kinetik sürecinin bir yavaşlamaya uğradığına işaret ettiği düşünülmektedir. Mono- ve triklinik kübik yapıya sahip 1-2, ligandlarının peş peşe kopmasıyla azalan sterik etkiden dolayı daha kararlı olan ideal kübik yapısına dönüşmektedirler. İdeal kübik yapıda azalan ligan sayısı ile beraber kafes yapısı üzerindeki stres azalmış ve böylelikle bileşiklerin bu kısmi kararlı durumlarını korumak için daha yavaş bozunmaya başladıkları öngörülmektedir. Mekanizmanın daha ayrıntılı araştırmalar yapılarak açıklanması gerekmektedir.

- $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ öncü bileşiklerinin ligandlarının özel olarak tasarlanması durumunda belli reaksiyon şartları altında reversibl bir bozunma ve tekrar birleşme süreci sağlanarak mono ve triklinik kristal yapılarından ideal kübik yapılarına dönüşüm kontrol edilebilir ve kristal yapısı hafızalı malzemelerin hazırlanmasında kolaylıkla kullanılabilir.

$[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ öncü bileşikleri %100' yakın saf oldukları için gerek termogravimetrik analizler ve gerekse bunlara bağlı olarak yürütülen kinetik hesaplamalar kullanılan tüm yöntemlerde birbirleriyle uyumlu sonuçlar vermektedir. 1-3 β hidrit eliminasyonu üzerinden tüm organik gruplarından ayrılarak çok saf MgO' dönüşmektedir. Bu parçalanmanın daha da detaylı incelenmesiyle daha kontrol edilebilir olacak ve yeni fonksiyonel MgO temelli malzemelerin hazırlanmasını kolaylaştıracaktır. Bu bağlamda grubumuzdaki bir doktora çalışması çerçevesinde yürütülen $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{OEt})_8]$, $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Pr})_8]$ ve $[\text{Me}_6\text{Mg}_7(\text{O}^n\text{Bu})_8]$ bileşiklerinin ESI-MS analizleriyle parçalanma mekanizmalarının incelenmesi çalışmalarının ilk sonuçları bu tezde bulunan verilerle örtüşmesi cesaret vericidir ve bu alanda daha da çalışmayı teşvik etmektedir.

6. KAYNAKÇA

- Abd-Elghany, M. and Klapötke, T. M. (2018). A review on differential scanning calorimetry technique and its importance in the field of energetic materials. *Physical Sciences Reviews*, 3(4), 20170103.
- Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *International journal of hydrogen energy*, 46(1), 726-765.
- Anaee, R. A. M., & Abdulmajeed, M. H. (2016). Tribocorrosion. *Advances in Tribology*.
- Abeykoon, C. (2014). Improving the performance of shell-and-tube heat exchangers by the addition of swirl. *International Journal of Process Systems Engineering*, 2(3), 221-245.
- Abinaya, S., Kavitha, H. P., Prakash, M., & Muthukrishnaraj, A. J. S. C. (2021). Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 19, 100368.
- Abo-zeid, Y., & Williams, G. R. (2020). The potential anti-infective applications of metal oxide nanoparticles: A systematic review. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 12(2), e1592.
- Adam, F., Chew, T. S., & Andas, J. (2011). A simple template-free sol–gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass. *Journal of sol-gel science and technology*, 59, 580-583.
- Afrand, M., Farahat, S., Nezhad, A. H., Ali Sheikhzadeh, G., & Sarhaddi, F. (2014). 3-D numerical investigation of natural convection in a tilted cylindrical annulus containing molten potassium and controlling it using various magnetic fields. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 46(4), 809-821.
- Ahmad, M. S., Mehmood, M. A., Taqvi, S. T. H., Elkamel, A., Liu, C. G., Xu, J., ... & Gull, M. (2017). Pyrolysis, kinetics analysis, thermodynamics parameters and reaction mechanism of *Typha latifolia* to evaluate its bioenergy potential. *Bioresource technology*, 245, 491-501.
- Akash, M. S. H., Rehman, K., Akash, M. S. H., & Rehman, K. (2020). Differential scanning calorimetry. *Essentials of pharmaceutical analysis*, 199-206.
- Akin, S., & Sonmezoglu, S. (2018). Metal oxide nanoparticles as electron transport layer for highly efficient dye-sensitized solar cells. In *Emerging materials for energy conversion and storage* (pp. 39-79). Elsevier.
- Alexander, L., & Klug, H. P. (1950). Determination of crystallite size with the X-Ray spectrometer. *Journal of applied physics*, 21(2), 137-142.
- Alfaro, A., León, A., Guajardo-Correa, E., Reuquen, P., Torres, F., Mery, M., ... & Orihuela, P. A. (2019). MgO nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-Methoxyestradiol anticancer drug. *PLoS One*, 14(8), e0214900.
- Al-Hakkani, M. F. (2020). Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review. *SN Applied Sciences*, 2(3), 505.

- Ali, K., Khan, S. A., & Jafri, M. Z. M. (2014). Structural and optical properties of ITO/TiO₂ anti-reflective films for solar cell applications. *Nanoscale research letters*, 9, 1-6.
- Alim, S., Vejayan, J., Yusoff, M. M., & Kafi, A. K. M. (2018). Recent uses of carbon nanotubes & gold nanoparticles in electrochemistry with application in biosensing: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 121, 125-136.
- Al-Kayiem, H. H., Lin, S. C., & Lukmon, A. (2013). Review on nanomaterials for thermal energy storage technologies. *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 3(1), 60-71.
- Almontasser, A., Parveen, A., & Azam, A. (2019, November). Synthesis, Characterization and antibacterial activity of Magnesium Oxide (MgO) nanoparticles. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 577, No. 1, p. 012051). IOP Publishing.
- Anita, S., Ramachandran, T., Rajendran, R., Koushik, C. V., & Mahalakshmi, M. (2011). A study of the antimicrobial property of encapsulated copper oxide nanoparticles on cotton fabric. *Textile Research Journal*, 81(10), 1081-1088.
- Anonim 1: Simyadan kimyaya havanın keşfedilmesi. <https://bilimvegelecek.com.tr/index.php/2017/09/01/simyadan-kimyaya-havain-kesfedilmesi/> [Son erişim tarihi: 01.12.2023].
- Anonim 2: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-023-12711-2> [Son erişim tarihi: 01.12.2023].
- Arndt, S., Laugel, G., Levchenko, S., Horn, R., Baerns, M., Scheffler, M., ... & Schomäcker, R. (2011). A critical assessment of Li/MgO-based catalysts for the oxidative coupling of methane. *Catalysis Reviews*, 53(4), 424-514.
- Ashok, C. H., Venkateswara, R. K., & Shilpa-Chakra, C. H. (2015). Synthesis and characterization of MgO/TiO₂ nanocomposites. *Nanomed. Nanotechnol*, 6, 2-5.
- Atkins, P. W., Yıldız, S., Yılmaz, H., Kılıç, E., & De Paula, J. (2001). *Fizikokimya. Bilim yayıncılık*. ss:924 Basım:9.
- Austin, R. H., & Lim, S. F. (2008). The Sackler Colloquium on promises and perils in nanotechnology for medicine. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(45), 17217-17221.
- Azharuddin, M., Zhu, G. H., Das, D., Ozgur, E., Uzun, L., Turner, A. P., & Patra, H. K. (2019). A repertoire of biomedical applications of noble metal nanoparticles. *Chemical Communications*, 55(49), 6964-6996.
- Badea, E., Carşote, C., Hadîmbu, E., Şendrea, C., & Lupaş, M. C. (2019). The effect of halloysite nanotubes dispersions on vegetable-tanned leather thermal stability. *Heritage Science*, 7, 1-14.
- Balakrishnan, G., Velavan, R., Batoo, K. M., & Raslan, E. H. (2020). Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles. *Results in Physics*, 16, 103013.
- Baykara, T. (2020). *İleri Malzemeler Bilim ve Teknolojileri*. Nobel Yayınları. Ekim 1. Baskı Yayın No: 3007

- Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P., & Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10, 679-689.
- Belenguer, A. M., Lampronti, G. I., Cruz-Cabeza, A. J., Hunter, C. A., & Sanders, J. K. (2016). Solvation and surface effects on polymorph stabilities at the nanoscale. *Chemical Science*, 7(11), 6617-6627.
- Bérardan, D., Franger, S., Dragoe, D., Meena, A. K., & Dragoe, N. (2016). Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 10(4), 328-333.
- Berekaa, M. M. (2015). Nanotechnology in food industry; advances in food processing, packaging and food safety. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci*, 4(5), 345-357.
- Berger, C. N., Sodha, S. V., Shaw, R. K., Griffin, P. M., Pink, D., Hand, P., & Frankel, G. (2010). Fresh fruit and vegetables as vehicles for the transmission of human pathogens. *Environmental microbiology*, 12(9), 2385-2397.
- Blasco, C., & Pico, Y. (2011). Determining nanomaterials in food. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(1), 84-99.
- Boakye-Yiadom, K. O., Kesse, S., Opoku-Damoah, Y., Filli, M. S., Aquib, M., Joelle, M. M. B., ... & Wang, B. (2019). Carbon dots: Applications in bioimaging and theranostics. *International journal of pharmaceutics*, 564, 308-317.
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., ... & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 1-21.
- Borys, A. M. (2023). An Illustrated Guide to Schlenk Line Techniques. *Organometallics*, 42(3), 182-196.
- Bradley, D. C. (1958). A structural theory for metal alkoxide polymers. *Nature*, 182(4644), 1211-1214.
- Bradley, E. L., Castle, L., & Chaudhry, Q. (2011). Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. *Trends in food science & technology*, 22(11), 604-610.
- Büntgen, U., Krusic, P. J., Piermattei, A., Coomes, D. A., Esper, J., Myglan, V. S., ... & Körner, C. (2019). Limited capacity of tree growth to mitigate the global greenhouse effect under predicted warming. *Nature communications*, 10(1), 2171.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. D. (2013). *Malzeme bilimi ve mühendisliği*. Nobel.
- Calzoni, E., Cesaretti, A., Polchi, A., Di Michele, A., Tancini, B., & Emiliani, C. (2019). Biocompatible polymer nanoparticles for drug delivery applications in cancer and neurodegenerative disorder therapies. *Journal of functional biomaterials*, 10(1), 4.
- Cao, S., Peng, L., Han, T., Liu, B., Zhu, D., Zhao, C., ... & He, S. (2020). Hydrothermal synthesis of nanoparticles-assembled NiO microspheres and their sensing properties. *Physica E: low-dimensional systems and nanostructures*, 118, 113655.
- Carney, R. P., Kim, J. Y., Qian, H., Jin, R., Mehenni, H., Stellacci, F., & Bakr, O. M. (2011). Determination of nanoparticle size distribution together with density or

- molecular weight by 2D analytical ultracentrifugation. *Nature communications*, 2(1), 335.
- Catauro, M., Tranquillo, E., Dal Poggetto, G., Pasquali, M., Dell’Era, A., & Vecchio Cipriotti, S. (2018). Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method. *Materials*, 11(12), 2364.
- Chae, S., Lee, H., Pikhitsa, P. V., Kim, C., Shin, S., Kim, D. H., & Choi, M. (2017). Synthesis of terraced and spherical MgO nanoparticles using flame metal combustion. *Powder Technology*, 305, 132-140.
- Chan, W. C. (2006). Bionanotechnology progress and advances. *Biology of Blood and Marrow Transplantation*, 12(1), 87-91.
- Chandrasekar, M., Suresh, S., & Bose, A. C. (2010). Experimental investigations and theoretical determination of thermal conductivity and viscosity of Al₂O₃/water nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 34(2), 210-216.
- Chavali, M. S., & Nikolova, M. P. (2019). Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN applied sciences*, 1(6), 607.
- Chen, J., Ding, R., Li, Y., Lin, X., Chen, Y., Luo, X., & Yang, Z. (2019). Application of a vapor-liquid separation heat exchanger to the air conditioning system at cooling and heating modes. *International Journal of Refrigeration*, 100, 27-36.
- Chen, W., Wang, X., Tao, Q., Wang, J., Zheng, Z., & Wang, X. (2013). Lotus-like paper/paperboard packaging prepared with nano-modified overprint varnish. *Applied surface science*, 266, 319-325.
- Chen, X., & Selloni, A. (2014). Introduction: titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chemical reviews*, 114(19), 9281-9282.
- Chen, X., Wang, R. Z., & Du, S. (2017). Heat integration of ammonia-water absorption refrigeration system through heat-exchanger network analysis. *Energy*, 141, 1585-1599.
- Chen, Y., Yang, J., Mi, W., Song, Q., & Yan, H. (2014). Ferromagnetism in Cu-doped MgO: Density-functional calculations. *Solid state communications*, 194, 1-5.
- Chetri, P., Choudhury, B., & Choudhury, A. (2014). Room temperature ferromagnetism in SnO₂ nanoparticles: An experimental and density functional study. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(43), 9294-9302.
- Choi, S. U., & Eastman, J. A. (1995). Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles (No. ANL/MSD/CP-84938; CONF-951135-29). Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States).
- Choudhury, B., & Choudhury, A. (2014). Microstructural, optical and magnetic properties study of nanocrystalline MgO. *Materials Research Express*, 1(2), 025026.
- Chouke, P. B., Shrirame, T., Potbhare, A. K., Mondal, A., Chaudhary, A. R., Mondal, S., ... & Chaudhary, R. G. (2022). Bioinspired metal/metal oxide nanoparticles: A road map to potential applications. *Materials Today Advances*, 16, 100314.

- Cid, A., & Simal-Gandara, J. (2020). Synthesis, characterization, and potential applications of transition metal nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(4), 1011-1032.
- Coluccia, S., Deane, A. M., & Tench, A. J. (1978). Photoluminescent spectra of surface states in alkaline earth oxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 74, 2913-2922.
- Coni, E., Di Pasquale, M., Coppolelli, P., & Bocca, A. (1994). Detection of animal fats in butter by differential scanning calorimetry: A pilot study. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(8), 807-810.
- Cuenya, B. R. (2010). Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*, 518(12), 3127-3150.
- Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.
- Cuong, H. N., Pansambal, S., Ghotekar, S., Oza, R., Hai, N. T. T., Viet, N. M., & Nguyen, V. H. (2022). New frontiers in the plant extract mediated biosynthesis of copper oxide (CuO) nanoparticles and their potential applications: A review. *Environmental Research*, 203, 111858.
- Cushen, M., Kerry, J., Morris, M., Cruz-Romero, M., & Cummins, E. (2012). Nanotechnologies in the food industry—Recent developments, risks and regulation. *Trends in food science & technology*, 24(1), 30-46.
- ÇANKAYA, N., & SÖKMEN, Ö. (2021). Polimerler-Kil Nanokompozitlerinde Kullanılan Bazı Yüzey Analiz Yöntemleri. *Teknik Bilimler Dergisi*, 11(1), 20-32.
- Dabhane, H., Ghotekar, S., Tambade, P., Pansambal, S., Oza, R., & Medhane, V. (2021). MgO nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications as a catalyst for organic transformations. *European Journal of Chemistry*, 12(1), 86-108.
- Dalvand, R., Kianpour, E., Tahzibi, H., & Azizian, S. (2020). MgO nano-sheets for adsorption of anionic dyes from aqueous solution: Equilibrium and kinetics studies. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100722.
- Dalvand, R., Kianpour, E., Tahzibi, H., & Azizian, S. (2020). MgO nano-sheets for adsorption of anionic dyes from aqueous solution: Equilibrium and kinetics studies. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100722.
- Dang, D., Yu, D., & Wang, E. (2019). Conjugated Donor–Acceptor Terpolymers Toward High-Efficiency Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 31(22), 1807019.
- Darabdhara, G., Das, M. R., Singh, S. P., Rengan, A. K., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2019). Ag and Au nanoparticles/reduced graphene oxide composite materials: synthesis and application in diagnostics and therapeutics. *Advances in colloid and interface science*, 271, 101991.
- Das, S. K., Putra, N., Thiesen, P., & Roetzel, W. (2003). Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids. *J. Heat Transfer*, 125(4), 567-574.

- Dastidar, D. G., Saha, S., & Chowdhury, M. (2018). Porous microspheres: Synthesis, characterisation and applications in pharmaceutical & medical fields. *International Journal of Pharmaceutics*, 548(1), 34-48.
- De Boer, J., Wester, P. G., Klammer, H. J., Lewis, W. E., & Boon, J. P. (1998). Do flame retardants threaten ocean life?. *Nature*, 394(6688), 28-29.
- Deshmukh, S. M., Tamboli, M. S., Shaikh, H., Babar, S. B., Hiwarale, D. P., Thate, A. G., ... & Bamane, S. R. (2021). A facile urea-assisted thermal decomposition process of TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity. *Coatings*, 11(2), 165.
- Diachenko, O., Opanasuyk, A., Kurbatov, D., Opanasuyk, N., Kononov, O., Nam, D., & Cheong, H. (2016). Surface morphology, structural and optical properties of MgO films obtained by spray pyrolysis technique. *Acta Physica Polonica A*, 130(3), 805-810.
- Diaz-Gallifa, P., Fabelo, O., Pasan, J., Canadillas-Delgado, L., Lloret, F., Julve, M., & Ruiz-Perez, C. (2014). Two-dimensional 3d-4f heterometallic coordination polymers: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of six new Co (II)-Ln (III) compounds. *Inorganic Chemistry*, 53(12), 6299-6308.
- Din, M. I., & Rehan, R. (2017). Synthesis, characterization, and applications of copper nanoparticles. *Analytical Letters*, 50(1), 50-62.
- Ding, Y. D., Song, G., Liao, Q., Zhu, X., & Chen, R. (2016). Bench scale study of CO₂ adsorption performance of MgO in the presence of water vapor. *Energy*, 112, 101-110.
- Dobrucka, R. (2018). Synthesis of MgO nanoparticles using *Artemisia abrotanum* herba extract and their antioxidant and photocatalytic properties. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 42, 547-555.
- Dobrucka, R. *Iran J. Sci. Technol. Trans. Sci.* 2016, 42 (2), 547-555.
- Dobrucka, R. Synthesis of MgO Nanoparticles Using *Artemisia abrotanum* Herba Extract and Their Antioxidant and Photocatalytic Properties *Iran J. Sci. Technol. Trans. Sci.* 2016, 42 (2), 547-555.
- Du, L., Li, Z., Ding, S., Chen, C., Qu, S., Yi, W., ... & Ding, J. (2019). Synthesis and characterization of carbon-based MgO catalysts for biodiesel production from castor oil. *Fuel*, 258, 116122.
- Duan, Z., Li, X., & Deng, B. (2022). Recent development in the environmental application of nano-sized MgO. *Bulletin of Materials Science*, 45(4), 204.
- Duangthongsuk, W., & Wongwises, S. (2009). Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of TiO₂-water nanofluids. *Experimental thermal and fluid science*, 33(4), 706-714.
- Dunn, J. G. (2002). Characterization of materials: Thermogravimetric analysis.
- Durán, N., Marcato, P. D., Alves, O. L., De Souza, G. I., & Esposito, E. (2005). Mechanistic aspects of biosynthesis of silver nanoparticles by several *Fusarium oxysporum* strains. *Journal of nanobiotechnology*, 3, 1-7.

- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., & Soleimanian-Zad, S. (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), 742-748.
- Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M., & Soleimanian-Zad, S. (2011). Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice. *Food control*, 22(3-4), 408-413.
- Esfandiari, K., Banihashemi, M., & Soleimani, P. (2020). Influence of impressed current cathodic protection systems on chemical characteristics of underground water. *Water Environment Research*, 92(12), 2105-2111.
- Esfe, M. H., Afrand, M., Karimipour, A., Yan, W. M., & Sina, N. (2015). An experimental study on thermal conductivity of MgO nanoparticles suspended in a binary mixture of water and ethylene glycol. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 67, 173-175.
- Esfe, M. H., Saedodin, S., Mahian, O., & Wongwises, S. (2014). Efficiency of ferromagnetic nanoparticles suspended in ethylene glycol for applications in energy devices: effects of particle size, temperature, and concentration. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 58, 138-146.
- Esmaili, H., Yeganeh, G., & Esmailzadeh, F. (2019). Optimization of biodiesel production from *Moringa oleifera* seeds oil in the presence of nano-MgO using Taguchi method. *International Nano Letters*, 9(3), 257-263.
- Esteban-Tejeda, L., Prado, C., Cabal, B., Sanz, J., Torrecillas, R., & Moya, J. S. (2015). Antibacterial and antifungal activity of ZnO containing glasses. *PLoS One*, 10(7), e0132709.
- F. Cauduro, A. L., Dos Reis, R., Chen, G., Schmid, A. K., Méthivier, C., Rubahn, H. G., ... & Madsen, M. (2017). Crystalline molybdenum oxide thin-films for application as interfacial layers in optoelectronic devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(8), 7717-7724.
- Faisal, S., Naqvi, S., Ali, M., & Lin, L. (2021). Comparative study of multifunctional properties of synthesised ZnO and MgO NPs for textiles applications. *Pigment & Resin Technology*, 51(3), 301-308.
- Fang, F., Xu, F., & Lai, M. (2015). Size effect in material removal by cutting at nano scale. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 80, 591-598.
- Fernandez, A., Picouet, P., & Lloret, E. (2010). Reduction of the spoilage-related microflora in absorbent pads by silver nanotechnology during modified atmosphere packaging of beef meat. *Journal of food protection*, 73(12), 2263-2269.
- Fetting, C. (2020). The European green deal. ESDN report, 53.
- Feynman, R. P. (1959). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5).
- Fındık, F. (2008). Malzeme seçimi ve uygulamaları. Sakarya Yayıncılık.
- Fierro, J. L. G. (Ed.). (2005). Metal oxides: chemistry and applications. CRC press.

- França, J. M., Nieto de Castro, C. A., Lopes, M. M., & Nunes, V. M. (2009). Influence of thermophysical properties of ionic liquids in chemical process design. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(9), 2569-2575.
- Franke, M. E., Koplin, T. J., & Simon, U. (2006). Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter?. *Small*, 2(1), 36-50.
- Fredj, D., Alkarsifi, R., Pourcin, F., Liu, X., Boudjada, N. C., Pierron, P., ... & Ackermann, J. (2019). New Antimony-Based Organic–Inorganic Hybrid Material as Electron Extraction Layer for Efficient and Stable Polymer Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 11(47), 44820-44828.
- Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In *Journal of polymer science part C: polymer symposia* (Vol. 6, No. 1, pp. 183-195). New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.
- Fu, J., Park, B., Siragusa, G., Jones, L., Tripp, R., Zhao, Y., & Cho, Y. J. (2008). An Au/Si hetero-nanorod-based biosensor for Salmonella detection. *Nanotechnology*, 19(15), 155502.
- Gade, A. K., Bonde, P. P., Ingle, A. P., Marcato, P. D., Duran, N., & Rai, M. K. (2008). Exploitation of *Aspergillus niger* for synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2(3), 243-247.
- Ganguly, A., Trinh, P., Ramanujachary, K. V., Ahmad, T., Mugweru, A., & Ganguli, A. K. (2011). Reverse micellar based synthesis of ultrafine MgO nanoparticles (8–10 nm): characterization and catalytic properties. *Journal of colloid and interface science*, 353(1), 137-142.
- Ge, L., Wang, W., Peng, Z., Tan, F., Wang, X., Chen, J., & Qiao, X. (2018). Facile fabrication of Fe@ MgO magnetic nanocomposites for efficient removal of heavy metal ion and dye from water. *Powder Technology*, 326, 393-401.
- Ge, Y. T., Li, L., Luo, X., & Tassou, S. A. (2017). Modelling of plate heat exchangers and their associated CO2 transcritical power generation system. *Energy Procedia*, 105, 1821-1826.
- Gedanken, A. (2004). Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics sonochemistry*, 11(2), 47-55.
- George, J. M., Antony, A., & Mathew, B. (2018). Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review. *Microchimica Acta*, 185, 1-26.
- Gerloff, K., Albrecht, C., Boots, A. W., Förster, I., & Schins, R. P. (2009). Cytotoxicity and oxidative DNA damage by nanoparticles in human intestinal Caco-2 cells. *Nanotoxicology*, 3(4), 355-364.
- Gerloff, K., Boots, A. W., Winter, M., Förster, I., Albrecht, C., & Schins, R. P. (2009). Oxidative DNA damage by nanoparticles in human intestinal Caco-2 cells in the presence or absence of neutrophils. *Toxicology Letters*, (189), S185.
- Ghandi, K. (2014). A review of ionic liquids, their limits and applications. *Green and sustainable chemistry*, 2014.

- Ghani, S., Gamaledin, S. M. A., Rashwan, M. M., & Atieh, M. A. (2018). Experimental investigation of double-pipe heat exchangers in air conditioning applications. *Energy and Buildings*, 158, 801-811.
- Giamello, E.; Ugliengo, P.; Garrone, E. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1989, 85, 1373.
- Goutam, S. P., Saxena, G., Roy, D., Yadav, A. K., & Bharagava, R. N. (2020). Green synthesis of nanoparticles and their applications in water and wastewater treatment. *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety: Volume I: Industrial Waste and Its Management*, 349-379.
- Grignard, V. (1936). Prof. Viktor Grignard. *Nature*. 07 November 1936.
- Gu, X., Tong, C. J., Wen, B., Liu, L. M., Lai, C., & Zhang, S. (2016). Ball-milling synthesis of ZnO@ sulphur/carbon nanotubes and Ni (OH) 2@ sulphur/carbon nanotubes composites for high-performance lithium-sulphur batteries. *Electrochimica Acta*, 196, 369-376.
- Guo, Y., Tan, C., Sun, J., Li, W., Zhang, J., & Zhao, C. (2020). Biomass ash stabilized MgO adsorbents for CO₂ capture application. *Fuel*, 259, 116298.
- Gv, S. (1982). *The Oxide Handbook*. IFI/Plenum, New York.
- Haji, A., Barani, H., Qavamnia, S. S. (2013a). In situ synthesis and loading of silver nanoparticles on cotton fabric. *Industria Textila*, 64(1), 8-12.
- Haji, A., Barani, H., Qavamnia, S. S. (2013b). In situ synthesis of silver nanoparticles onto cotton fibres modified with plasma treatment and acrylic acid grafting. *Micro & Nano Letters*, 8(6), 315-318.
- Haruta, M. (2004). Nanoparticulate Gold Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *ChemInform*, 35(48), no-no.
- Hashim, A., & Hadi, A. (2017). Synthesis and characterization of novel piezoelectric and energy storage nanocomposites: biodegradable materials–magnesium oxide nanoparticles. *Ukrainian Journal of Physics*, (62, № 12), 1050-1056.
- Hiremath, V., Shavi, R., & Seo, J. G. (2017). Mesoporous magnesium oxide nanoparticles derived via complexation-combustion for enhanced performance in carbon dioxide capture. *Journal of colloid and interface science*, 498, 55-63.
- Hornak, J. (2021). Synthesis, properties, and selected technical applications of magnesium oxide nanoparticles: a review. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(23), 12752.
- Hothar, M., Wu, Z., & Sundén, B. (2022). Thermal Conductivity of Ionic Liquid-Based Nanofluids Containing Magnesium Oxide and Aluminum Oxide Nanoparticles. *Heat Transfer Engineering*, 43(21), 1806-1819.
- Hu, L., Hecht, D. S., & Gruner, G. (2010). Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications. *Chemical reviews*, 110(10), 5790-5844.
- Hu, S., Zhou, Y., Yuan, C., Wang, W., Hu, J., Li, Q., & He, J. (2020). Surface-modification effect of MgO nanoparticles on the electrical properties of polypropylene nanocomposite. *High Voltage*, 5(3), 249-255.

- Hu, X., Gong, J., Zhang, L., & Yu, J. C. (2008). Continuous size tuning of monodisperse ZnO colloidal nanocrystal clusters by a microwave-polyol process and their application for humidity sensing. *Advanced Materials*, 20(24), 4845-4850.
- Huang, L., Li, D. Q., Lin, Y. J., Wei, M., Evans, D. G., & Duan, X. (2005). Controllable preparation of Nano-MgO and investigation of its bactericidal properties. *Journal of inorganic biochemistry*, 99(5), 986-993.
- Huang, S., Kang, B., Duan, L., & Zhang, D. (2021). Highly efficient inverted polymer solar cells by using solution processed MgO/ZnO composite interfacial layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 583, 178-187.
- Huang, S., Tang, Y., Dang, Y., Xu, X., Dong, Q., Kang, B., & Silva, S. R. P. (2018). Low-temperature solution-processed Mg: SnO₂ nanoparticles as an effective cathode interfacial layer for inverted polymer solar cell. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 6(5), 6702-6710.
- Huang, S., Wang, Y., Shen, S., Tang, Y., Yu, A., Kang, B., ... & Lu, G. (2019). Enhancing the performance of polymer solar cells using solution-processed copper doped nickel oxide nanoparticles as hole transport layer. *Journal of colloid and interface science*, 535, 308-317.
- Huang, S., Yu, A., Wang, Y., Tang, Y., Shen, S., Kang, B., ... & Lu, G. (2019). Nickel oxide and polytetrafluoroethylene stacked structure as an interfacial layer for efficient polymer solar cells. *Electrochimica acta*, 299, 366-371.
- Huang, Z., He, M., Yu, M., Click, K., Beauchamp, D., & Wu, Y. (2015). Dye-Controlled Interfacial Electron Transfer for High-Current Indium Tin Oxide Photocathodes. *Angewandte Chemie*, 127(23), 6961-6965.
- Hutchings, G. J., Scurrall, M. S., & Woodhouse, J. R. (1989). Oxidative coupling of methane using oxide catalysts. *Chemical Society Reviews*, 18, 251-283.
- Indris, S., Amade, R., Heitjans, P., Finger, M., Haeger, A., Hesse, D., ... & Becker, K. D. (2005). Preparation by high-energy milling, characterization, and catalytic properties of nanocrystalline TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(49), 23274-23278.
- Iravani, S. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2638-2650.
- Issariyakul, T., Kulkarni, M. G., Meher, L. C., Dalai, A. K., & Bakhshi, N. N. (2008). Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 77-85.
- Jadoun, S., Arif, R., Jangid, N. K., & Meena, R. K. (2021). Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 355-374.
- Jambois, O., Carreras, P., Antony, A., Bertomeu, J., & Martínez-Boubeta, C. (2011). Resistance switching in transparent magnetic MgO films. *Solid state communications*, 151(24), 1856-1859.
- Jebasingh, B. E., & Arasu, A. V. (2020). A comprehensive review on latent heat and thermal conductivity of nanoparticle dispersed phase change material for low-temperature applications. *Energy Storage Materials*, 24, 52-74.

- Jeong, C. Li, Y. Kwon, J. Lee, S. Hyung Kim, R. Yun Particle shape effect on the viscosity and thermal conductivity of ZnO nanofluids *Int. J. Refrig.*, 36 (2013), pp. 2233-2241.
- Jeong, Y. U., & Manthiram, A. (2002). Nanocrystalline manganese oxides for electrochemical capacitors with neutral electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(11), A1419.
- Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M. H., & Kim, J. H. (2019). A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*, 9(12), 1719.
- Jhansi, K., Jayarambabu, N., Reddy, K. P., Reddy, N. M., Suvarna, R. P., Rao, K. V., ... & Rajendar, V. (2017). Biosynthesis of MgO nanoparticles using mushroom extract: effect on peanut (*Arachis hypogaea* L.) seed germination. *3 Biotech*, 7, 1-11.
- Jiang, L., Li, K., Yang, H., Liu, X., Xu, W., & Deng, B. (2019). Significantly improved flame-retardancy of cellulose acetate nanofiber by Mg-based nano flaky petal. *Cellulose*, 26, 5211-5226.
- Jiang, S. D., Bai, Z. M., Tang, G., Song, L., Stec, A. A., Hull, T. R., ... & Hu, W. Z. (2014). Synthesis of mesoporous silica@ Co–Al layered double hydroxide spheres: layer-by-layer method and their effects on the flame retardancy of epoxy resins. *ACS applied materials & interfaces*, 6(16), 14076-14086.
- Jin, T., & Gurtler, J. B. (2011). Inactivation of *Salmonella* in liquid egg albumen by antimicrobial bottle coatings infused with allyl isothiocyanate, nisin and zinc oxide nanoparticles. *Journal of applied microbiology*, 110(3), 704-712.
- John, Ł., & Sobota, P. (2010). Alkoxide molecular precursors for nanomaterials: a one step strategy for oxide ceramics. *Ceramic materials*, 69.
- Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., & Jasiuk, I. (2005). Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials science and engineering: A*, 393(1-2), 1-11.
- Jose, R., Thavasi, V., & Ramakrishna, S. (2009). Metal oxides for dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(2), 289-301.
- Joseph, L., Jun, B. M., Flora, J. R., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142-159.
- Jung, J. C., Lee, Y., Min, D., Jung, M., & Oh, S. (2017). Practical synthesis of chalcone derivatives and their biological activities. *Molecules*, 22(11), 1872.
- Karthik, K., Dhanuskodi, S., Kumar, S. P., Gobinath, C., & Sivaramakrishnan, S. (2017). Microwave assisted green synthesis of MgO nanorods and their antibacterial and anti-breast cancer activities. *Materials Letters*, 206, 217-220.
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4676-4697.

- Keerthana, B. G. T., Solaiyammal, T., Muniyappan, S., & Murugakoothan, P. (2018). Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures prepared using different solvents. *Materials Letters*, 220, 20-23.
- Kessler, R. 2011. "Engineered Nanoparticles in Consumer Products: Understanding a New Ingredient." *Environ Health Perspect* 119(3):A120–A125.
- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian journal of chemistry*, 12(7), 908-931.
- Khodashenas, B., & Ghorbani, H. R. (2019). Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 1823-1838.
- Khot, L. R., Sankaran, S., Maja, J. M., Ehsani, R., & Schuster, E. W. (2012). Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: a review. *Crop protection*, 35, 64-70.
- Kim, D. H., Park, M. R., Lee, H. J., & Lee, G. H. (2006). Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 253(2), 409-411.
- Kim, H. H., & Ogata, A. (2011). Nonthermal plasma activates catalyst: from current understanding and future prospects. *The European Physical Journal Applied Physics*, 55(1), 13806.
- Kim, H., Gilmore, A. C., Pique, A., Horwitz, J. S., Mattoussi, H., Murata, H., ... & Chrisey, D. B. (1999). Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of applied physics*, 86(11), 6451-6461.
- Koga, N., Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Favergeon, L., Muravyev, N. V., Pérez-Maqueda, L. A., ... & Sánchez-Jiménez, P. E. (2023). ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of thermal decomposition kinetics. *Thermochimica Acta*, 719, 179384.
- Kolhatkar, A. G., Jamison, A. C., Litvinov, D., Willson, R. C., & Lee, T. R. (2013). Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International journal of molecular sciences*, 14(8), 15977-16009.
- Krause, S., Reuter, F. S., Ehrling, S., Bon, V., Senkovska, I., Kaskel, S., & Brunner, E. (2020). Impact of defects and crystal size on negative gas adsorption in DUT-49 analyzed by in situ ¹²⁹Xe NMR spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 32(11), 4641-4650.
- Krishnamoorthy, K., Moon, J. Y., Hyun, H. B., Cho, S. K., & Kim, S. J. (2012). Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells. *Journal of materials chemistry*, 22(47), 24610-24617.
- Kulkarni, A., Jena, A. K., Chen, H. W., Sanehira, Y., Ikegami, M., & Miyasaka, T. (2016). Revealing and reducing the possible recombination loss within TiO₂ compact layer by incorporating MgO layer in perovskite solar cells. *Solar Energy*, 136, 379-384.
- Kumar, D., Lashari, N., Ganat, T., Ayoub, M. A., Soomro, A. A., & Chandio, T. A. (2022). A review on application of nanoparticles in cEOR: Performance,

- mechanisms, and influencing parameters. *Journal of Molecular Liquids*, 353, 118821.
- Lakshminarayanan, S., Shereen, M. F., Niraimathi, K. L., Brindha, P., & Arumugam, A. (2021). One-pot green synthesis of iron oxide nanoparticles from *Bauhinia tomentosa*: Characterization and application towards synthesis of 1, 3 diolein. *Scientific Reports*, 11(1), 8643.
- Lamichhane, G., Khadka, S., Adhikari, S., Koirala, N., & Poudyal, D. P. (2020). Biofuel production from waste cooking oils and its physicochemical properties in comparison to petrodiesel. *Nepal Journal of Biotechnology*, 8(3), 87-94.
- Lee, K., Chae, A., In, I., Lee, H., & Park, S. Y. (2018). Progress in internal/external stimuli responsive fluorescent carbon nanoparticles for theranostic and sensing applications. *Journal of materials chemistry*, 6(8).
- Lee, S. H., & Jun, B. H. (2019). Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International journal of molecular sciences*, 20(4), 865.
- Lewis, D. W., & Catlow, C. R. A. (1994). A computational study of the role of chlorine in the partial oxidation of methane by MgO and Li/MgO. *Topics in Catalysis*, 1, 111-121.
- Li, C. H., & Peterson, G. P. (2007). The effect of particle size on the effective thermal conductivity of Al₂O₃-water nanofluids. *Journal of applied physics*, 101(4).
- Li, F. T., Ran, J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. (2015). Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. *Nanoscale*, 7(42), 17590-17610.
- Li, H., Li, F., Wang, L., Sheng, J., Xin, Z., Zhao, L., ... & Hu, Q. (2009). Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd). *Food chemistry*, 114(2), 547-552.
- Li, H., Liu, G., Liu, B., Chen, W., & Chen, S. (2007). Dielectric properties of polyimide/Al₂O₃ hybrids synthesized by in-situ polymerization. *Materials Letters*, 61(7), 1507-1511.
- Li, H., Wang, L., He, Y., Hu, Y., Zhu, J., & Jiang, B. (2015). Experimental investigation of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol based ZnO nanofluids. *Applied Thermal Engineering*, 88, 363-368.
- Li, J., Rao, J., & Pu, K. (2018). Recent progress on semiconducting polymer nanoparticles for molecular imaging and cancer phototherapy. *Biomaterials*, 155, 217-235.
- Li, Q., Chen, S. L., & Jiang, W. C. (2007). Durability of nano ZnO antibacterial cotton fabric to sweat. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 412-416.
- Li, Z., Zhong, W., Ying, L., Liu, F., Li, N., Huang, F., & Cao, Y. (2019). Morphology optimization via molecular weight tuning of donor polymer enables all-polymer solar cells with simultaneously improved performance and stability. *Nano Energy*, 64, 103931.
- Lin, Y., Genzer, J., & Dickey, M. D. (2020). Attributes, fabrication, and applications of gallium-based liquid metal particles. *Advanced Science*, 7(12), 2000192.

- Liu, C., Tan, Y., Li, C., Wu, F., Chen, L., & Chen, Y. (2015). Enhanced power-conversion efficiency in inverted bulk heterojunction solar cells using liquid-crystal-conjugated polyelectrolyte interlayer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(34), 19024-19033.
- Liu, J., Wang, W., Guo, Z., Zeng, R., Dou, S., & Chen, X. (2010). Peashell-like nanostructure—a new kind of one-dimensional nanostructure: the case of magnesium oxide. *Chemical communications*, 46(22), 3887-3889.
- Liu, L., Yao, Z., Deng, Y., Gao, F., Liu, B., & Dong, L. (2011). Morphology and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of CuO/CeO₂ for NO reduction by CO. *ChemCatChem*, 3(6), 978-989.
- Liu, W. T. (2006). Nanoparticles and their biological and environmental applications. *Journal of bioscience and bioengineering*, 102(1), 1-7.
- Liu, X., Chen, C., Zhao, Y., & Jia, B. (2013). A review on the synthesis of manganese oxide nanomaterials and their applications on lithium-ion batteries. *Journal of Nanomaterials*, 2013.
- Liu, Z., Yin, Z., Cox, C., Bosman, M., Qian, X., Li, N., ... & Nocera, D. G. (2016). Room temperature stable CO x-free H₂ production from methanol with magnesium oxide nanophotocatalysts. *Science Advances*, 2(9), e1501425.
- Llorens, A., Lloret, E., Picouet, P. A., Trbojevich, R., & Fernandez, A. (2012). Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 24(1), 19-29.
- Loureiro, J., Santos, J. R., Nogueira, A., Wyczisk, F., Divay, L., Reparaz, S., ... & Ferreira, I. (2014). Nanostructured p-type Cr/V 2 O 5 thin films with boosted thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(18), 6456-6462.
- Lu, H., Tang, S. Y., Yun, G., Li, H., Zhang, Y., Qiao, R., & Li, W. (2020). Modular and integrated systems for nanoparticle and microparticle synthesis—a review. *Biosensors*, 10(11), 165.
- Lu, H., Wright, D. S., & Pike, S. D. (2020). The use of mixed-metal single source precursors for the synthesis of complex metal oxides. *Chemical Communications*, 56(6), 854-871.
- Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A. R., Ding, C., Huang, H., & Tang, J. (2018). Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. *Environmental Pollution*, 233, 54-63.
- Ma, C., Liu, M., Chen, C., Lin, Y., Li, Y., Horwitz, J. S., ... & Zhang, Q. (2013). The origin of local strain in highly epitaxial oxide thin films. *Scientific reports*, 3(1), 3092.
- Ma, J., Yang, G., Qin, M., Zheng, X., Lei, H., Chen, C., ... & Fang, G. (2017). MgO nanoparticle modified anode for highly efficient SnO₂-based planar perovskite solar cells. *Advanced Science*, 4(9), 1700031.
- Madzokere, T. C., & Karthigeyan, A. (2017). Heavy metal ion effluent discharge containment using magnesium oxide (MgO) nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 4(1), 9-18.

- Magdalane, C. M., Kaviyarasu, K., Siddhardha, B., & Ramalingam, G. (2021). Synthesis and characterization of CeO₂ nanoparticles by hydrothermal method. *Materials Today: Proceedings*, 36, 130-132.
- Mahdavi, S., Jalali, M., & Afkhami, A. (2013). Heavy metals removal from aqueous solutions using TiO₂, MgO, and Al₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Communications*, 200(3), 448-470.
- Mahmoodi, M., Esfe, M. H., Akbari, M., Karimipour, A., & Afrand, M. (2015). Magneto-natural convection in square cavities with a source-sink pair on different walls. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 47(1), 21-32.
- Malhotra, B. D., & Ali, M. A. (2018). Nanomaterials in biosensors: Fundamentals and applications. *Nanomaterials for biosensors*, 1.
- Marsh, K. N., Boxall, J. A., & Lichtenthaler, R. (2004). Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid phase equilibria*, 219(1), 93-98.
- Martins, C., Sousa, F., Araujo, F., & Sarmento, B. (2018). Functionalizing PLGA and PLGA derivatives for drug delivery and tissue regeneration applications. *Advanced healthcare materials*, 7(1), 1701035.
- McHugh, K. J., Jing, L., Behrens, A. M., Jayawardena, S., Tang, W., Gao, M., ... & Jaklenec, A. (2018). Biocompatible semiconductor quantum dots as cancer imaging agents. *Advanced Materials*, 30(18), 1706356.
- Mehanny, S., Ibrahim, H., Darwish, L., Farag, M., El-Habbak, A. H. M., & El-Kashif, E. (2020). Effect of environmental conditions on date palm fiber composites. *Date Palm Fiber Composites: Processing, Properties and Applications*, 287-320.
- Mehra, S., Bergerud, A., Milliron, D. J., Chan, E. M., & Salleo, A. (2016). Core/shell approach to dopant incorporation and shape control in colloidal zinc oxide nanorods. *Chemistry of Materials*, 28(10), 3454-3461.
- Mejias, J. A., Marquez, A. M., Sanz, J. F., Fernandez-Garcia, M., Ricart, J. M., Sousa, C., & Illas, F. (1995). On modelling the interaction of CO on the MgO (100) surface. *Surface science*, 327(1-2), 59-73.
- Mellor, J.W. (1924). *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*; Longmans: London, UK. pp. 280–284.
- Meng, F., Ma, W., Duan, C., Liu, X., Chen, Z., Wang, M., ... & Zhang, Z. (2019). High efficient degradation of levofloxacin by edge-selectively Fe@ 3D-WS₂: Self-renewing behavior and Degradation mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 252, 187-197.
- Mia, M. N. H., Pervez, M. F., Hossain, M. K., Rahman, M. R., Uddin, M. J., Al Mashud, M. A., ... & Hoq, M. (2017). Influence of Mg content on tailoring optical bandgap of Mg-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method. *Results in physics*, 7, 2683-2691.
- Miller, G., & Senjen, R. (2008). Out of the Laboratory and onto our Plates: Nanotechnology in Food & Agriculture. A report prepared for Friends of the Earth Australia. Friends of the Earth Europe and Friends of the Earth United States and supported by Friends of the Earth Germany Friends of the Earth Australia Nanotechnology Project, Australia, 1-63.

- Mirtalebi, S. S., Almasi, H., & Khaledabad, M. A. (2019). Physical, morphological, antimicrobial and release properties of novel MgO-bacterial cellulose nanohybrids prepared by in-situ and ex-situ methods. *International journal of biological macromolecules*, 128, 848-857.
- Mitsugi, F., Nakamura, A., Kodama, Y., Ohkubo, T., & Nomoto, Y. (2007). Preparation of inorganic solid state thin film for electrochromic application. *Thin solid films*, 515(9), 4159-4165.
- Mohandes, F., Davar, F., & Salavati-Niasari, M. (2010). Magnesium oxide nanocrystals via thermal decomposition of magnesium oxalate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(12), 1623-1628.
- Moharam, M. M., El Shazly, A. N., Anand, K. V., Rayan, D. E. R. A., Mohammed, M. K., Rashad, M. M., & Shalan, A. E. (2021). Semiconductors as effective electrodes for dye sensitized solar cell applications. *Topics in Current Chemistry*, 379, 1-17.
- Moorthy, S. K., Ashok, C. H., Rao, K. V., & Viswanathan, C. (2015). Synthesis and characterization of MgO nanoparticles by Neem leaves through green method. *Materials Today: Proceedings*, 2(9), 4360-4368.
- Morris, V. J., Woodward, N. C., & Gunning, A. P. (2011). Atomic force microscopy as a nanoscience tool in rational food design. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(12), 2117-2125.
- Muhulet, A., Miculescu, F., Voicu, S. I., Schütt, F., Thakur, V. K., & Mishra, Y. K. (2018). Fundamentals and scopes of doped carbon nanotubes towards energy and biosensing applications. *Materials today energy*, 9, 154-186.
- Muszyfaga-Staszuk, M., Starowicz, Z., Panek, P., Socha, R., & Gawlińska-Nęcek, K. (2020, April). The influence of material parameters on optical and electrical properties of indium-tin oxide (ITO) layer. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1534, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.
- Nassar, M. Y., Mohamed, T. Y., Ahmed, I. S., & Samir, I. (2017). MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: an efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 730-740.
- Negrescu, A. M., Killian, M. S., Raghu, S. N., Schmuki, P., Mazare, A., & Cimpean, A. (2022). Metal Oxide Nanoparticles: Review of Synthesis, Characterization and Biological Effects. *Journal of Functional Biomaterials*, 13(4), 274.
- Nemade, K. R., & Waghuley, S. A. (2014). Synthesis of MgO nanoparticles by solvent mixed spray pyrolysis technique for optical investigation. *International Journal of Metals*, 2014, 1-4.
- Niederberger, M., & Pinna, N. (2009). *Metal oxide nanoparticles in organic solvents: synthesis, formation, assembly and application*. Springer Science & Business Media. London.
- Nijalingappa, T. B., Veeraiah, M. K., Basavaraj, R. B., Darshan, G. P., Sharma, S. C., & Nagabhushana, H. (2019). Antimicrobial properties of green synthesis of MgO

- micro architectures via Limonia acidissima fruit extract. *Biocatalysis and agricultural biotechnology*, 18, 100991.
- Orante-Barrón, V. R., Oliveira, L. C., Kelly, J. B., Milliken, E. D., Denis, G., Jacobsohn, L. G., ... & Yukihara, E. G. (2011). Luminescence properties of MgO produced by solution combustion synthesis and doped with lanthanides and Li. *Journal of luminescence*, 131(5), 1058-1065.
- Orts-Gonzalez, P. L., Zachos, P. K., & Brighenti, G. D. (2019). The impact of heat exchanger degradation on the performance of a humid air turbine system for power generation. *Applied Thermal Engineering*, 149, 1492-1502.
- Owen, J.; Brus, L. Chemical synthesis and luminescence applications of colloidal semiconductor quantum dots. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 10939–10943.
- Pacchioni, G., & Freund, H. (2013). Electron transfer at oxide surfaces. The MgO paradigm: from defects to ultrathin films. *Chemical reviews*, 113(6), 4035-4072.
- Pacchioni, G., Ricart, J. M., & Illas, F. (1994). Ab initio cluster model calculations on the chemisorption of CO₂ and SO₂ probe molecules on MgO and CaO (100) surfaces. A theoretical measure of oxide basicity. *Journal of the American Chemical Society*, 116(22), 10152-10158.
- Pacchioni, G., Sousa, C., Illas, F., Parmigiani, F., & Bagus, P. S. (1993). Measures of ionicity of alkaline-earth oxides from the analysis of ab initio cluster wave functions. *Physical Review B*, 48(16), 11573.
- Pansambal, S., Oza, R., & Borgave, S. (2022). Bioengineered cerium oxide (CeO₂) nanoparticles and their diverse applications: a review. *Appl Nanosci*.
- Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J. G., Noh, H. J., Kim, J. Y., ... & Hyeon, T. (2004). Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature materials*, 3(12), 891-895.
- Patil, D. S., Arakerimath, R. R., & Walke, P. V. (2018). Thermoelectric materials and heat exchangers for power generation—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 95, 1-22.
- Patil, K. C., Aruna, S. T., & Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current opinion in solid state and materials science*, 6(6), 507-512.
- Peltzer, R. M., Gauss, J., Eisenstein, O., & Cascella, M. (2020). The Grignard reaction—unraveling a chemical puzzle. *Journal of the American Chemical Society*, 142(6), 2984-2994.
- Petrović, S., Rožić, L., Grbić, B., Radić, N., Stefanov, P., Stojadinović, S., ... & Lamovec, J. (2019). Effect of high energy ball milling on the physicochemical properties of TiO₂–CeO₂ mixed oxide and its photocatalytic behavior in the oxidation reaction. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 127, 175-186.
- Pilarska, A. A., Klapiszewski, Ł., & Jesionowski, T. (2017). Recent development in the synthesis, modification and application of Mg (OH)₂ and MgO: A review. *Powder Technology*, 319, 373-407.

- Plóciennik, P., Guichaoua, D., Zawadzka, A., Korcala, A., Strzelecki, J., Trzaska, P., & Sahraoui, B. (2016). Optical properties of MgO thin films grown by laser ablation technique. *Optical and Quantum Electronics*, 48, 1-12.
- Poole, C. P., & Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. Wiley, Hoboken.
- Qin, J., Nogués, J., Mikhaylova, M., Roig, A., Munoz, J. S., & Muhammed, M. (2005). Differences in the magnetic properties of Co, Fe, and Ni 250– 300 nm wide nanowires electrodeposited in amorphous anodized alumina templates. *Chemistry of materials*, 17(7), 1829-1834.
- Rafique, M., Shaikh, A. J., Rasheed, R., Tahir, M. B., Bakhat, H. F., Rafique, M. S., & Rabbani, F. (2017). A review on synthesis, characterization and applications of copper nanoparticles using green method. *Nano*, 12(04), 1750043.
- Raghunath, A., & Perumal, E. (2017). Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future. *International journal of antimicrobial agents*, 49(2), 137-152.
- Rahman, I. A., & Padavettan, V. (2012). Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review. *Journal of nanomaterials*, 2012, 8-8.
- Raizada, P., Soni, V., Kumar, A., Singh, P., Khan, A. A. P., Asiri, A. M., ... & Nguyen, V. H. (2021). Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment. *Journal of Materiomics*, 7(2), 388-418.
- Raj, A. M. E., Jayachandran, M., & Sanjeeviraja, C. (2010). Fabrication techniques and material properties of dielectric MgO thin films—A status review. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2(2), 92-113.
- Rajagopalan, S., Koper, O., Decker, S., & Klabunde, K. J. (2002). Nanocrystalline metal oxides as destructive adsorbents for organophosphorus compounds at ambient temperatures. *Chemistry—A European Journal*, 8(11), 2602-2607.
- Ramimoghadam, D., Bin Hussein, M. Z., & Taufiq-Yap, Y. H. (2013). Hydrothermal synthesis of zinc oxide nanoparticles using rice as soft biotemplate. *Chemistry Central Journal*, 7, 1-10.
- Rankin, N. J., Preiss, D., Welsh, P., Burgess, K. E., Nelson, S. M., Lawlor, D. A., & Sattar, N. (2014). The emergence of proton nuclear magnetic resonance metabolomics in the cardiovascular arena as viewed from a clinical perspective. *Atherosclerosis*, 237(1), 287-300.
- Rao, B. G., Mukherjee, D., & Reddy, B. M. (2017). Novel approaches for preparation of nanoparticles. In *Nanostructures for novel therapy* (pp. 1-36). Elsevier.
- Rao, K. G., Ashok, C. H., Rao, K. V., & Chakra, C. S. (2014). Structural properties of MgO nanoparticles: synthesized by co-precipitation technique. *International Journal of Science and Research*, 3(12), 43-46.
- Rath, S. S. (2016). Comparison of CPFEM and spectral solution methods in prediction of strains near grain boundaries in a uniaxially loaded oligocrystalline tensile specimen. Michigan State University.

- Raveesha, H. R., Nayana, S., Vasudha, D. R., Begum, J. S., Pratibha, S., Ravikumara, C. R., & Dhananjaya, N. (2019). The electrochemical behavior, antifungal and cytotoxic activities of phytofabricated MgO nanoparticles using *Withania somnifera* leaf extract. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(1), 57-65.
- Reddy, M. C. S., & Rao, V. V. (2013). Experimental studies on thermal conductivity of blends of ethylene glycol-water-based TiO₂ nanofluids. *International communications in heat and mass transfer*, 46, 31-36.
- Revell, L. E. & Williamson, B. E. (2013) Why are some reactions slower at higher temperatures? *Journal of Chemical Education*, 90(8), 1024-1027.
- Rodolfo Jr, A., & Innocentini Mei, L. H. (2010). Poly (vinyl chloride)/metallic oxides/organically modified montmorillonite nanocomposites: fire and smoke behavior. *Journal of applied polymer science*, 116(2), 946-958.
- Rout, T. K., & Gaikwad, A. V. (2015). In-situ generation and application of nanocomposites on steel surface for anti-corrosion coating. *Progress in Organic Coatings*, 79, 98-105.
- Roy, B., Roy, A. S., Panda, A. B., Islam, S. M., & Chattopadhyay, A. P. (2016). Nano-structured Magnesium Oxide as Efficient Recyclable Catalyst for Knoevenagel and Claisen-Schmidt Condensation Reactions. *ChemistrySelect*, 1(15), 4778-4784.
- Saad, S. R., Mahmed, N., Abdullah, M. M. A. B., & Sandu, A. V. (2016). Self-cleaning technology in fabric: A review. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 133, No. 1, p. 012028). IOP Publishing.
- Saeed, S., Khalil, M., & Ahmad, Z. J. (2009). *Macromol Sci Part A. Pure Appl Chem*, 46, 152.
- Sahooli, M., & Sabbaghi, S. (2013). Investigation of thermal properties of CuO nanoparticles on the ethylene glycol–water mixture. *Materials Letters*, 93, 254-257.
- Salah, N., Habib, S. S., Khan, Z. H., Memic, A., Azam, A., Alarfaj, E., ... & Al-Hamedi, S. (2011). High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material. *International journal of nanomedicine*, 863-869.
- Salata, O. V. (2004). Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1), 1-6.
- Sbihi, H. M., Nehdi, I. A., Tan, C. P., & Al-Resayes, S. I. (2015). Characteristics and fatty acid composition of milk fat from Saudi Aradi goat. *Grasas y Aceites*, 66(4), e101-e101.
- Schlenk, W., & Schlenk, W. (1929). Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 62(4), 920-924.
- Schneider, J., Akbar, M. I., Dutroncy, J., Kiesler, D., Leins, M., Schulz, A., ... & Stroth, U. (2009). Silicon oxide barrier coatings deposited on polymer materials for applications in food packaging industry. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S700-S704.

- Seyferth, D. (2009). The grignard reagents. *Organometallics*, 28(6), 1598-1605.
- Shan, D., Deng, S., Zhao, T., Wang, B., Wang, Y., Huang, J., ... & Wiesner, M. R. (2016). Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling. *Journal of hazardous materials*, 305, 156-163.
- Sharma, H., Kumar, K., Choudhary, C., Mishra, P. K., & Vaidya, B. (2016). Development and characterization of metal oxide nanoparticles for the delivery of anticancer drug. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 44(2), 672-679.
- Si, M. S., Gao, D., Yang, D., Peng, Y., Zhang, Z. Y., Xue, D., ... & Zhang, G. P. (2014). Intrinsic ferromagnetism in hexagonal boron nitride nanosheets. *The Journal of Chemical Physics*, 140(20).
- Sierra-Pallares, J., Huddle, T., García-Serna, J., Alonso, E., Mato, F., Shvets, I., ... & Lester, E. (2016). Understanding bottom-up continuous hydrothermal synthesis of nanoparticles using empirical measurement and computational simulation. *Nano Research*, 9, 3377-3387.
- Silvestre, C., Duraccio, D., & Cimmino, S. (2011). Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in polymer science*, 36(12), 1766-1782.
- Simon, P., Dubaj, T. & Cibulkova, Z. (2023). An alternative to concept of variable activation energy. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-10.
- Sinar Mashuri, S. I., Ibrahim, M. L., Kasim, M. F., Mastuli, M. S., Rashid, U., Abdullah, A. H., ... & Yun Hin, T. Y. (2020). Photocatalysis for organic wastewater treatment: From the basis to current challenges for society. *Catalysts*, 10(11), 1260.
- Singh, J. P., & Chae, K. H. (2017). d Ferromagnetism of magnesium oxide. *Condensed Matter*, 2(4), 36.
- Singh, J. P., Chen, C. L., Dong, C. L., Prakash, J., Kabiraj, D., Kanjilal, D., ... & Asokan, K. (2015). Role of surface and subsurface defects in MgO thin film: XANES and magnetic investigations. *Superlattices and Microstructures*, 77, 313-324.
- Singh, J. P., Dixit, G., Srivastava, R. C., Agrawal, H. M., & Kumar, R. (2013). Raman and Fourier-transform infrared spectroscopic study of nanosized zinc ferrite irradiated with 200 MeV Ag¹⁵⁺ beam. *Journal of alloys and compounds*, 551, 370-375.
- Singh, J. P., Dixit, G., Srivastava, R. C., Agrawal, H. M., Reddy, V. R., & Gupta, A. (2012). Observation of bulk like magnetic ordering below the blocking temperature in nanosized zinc ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324(16), 2553-2559.
- Singh, J. P., Kim, S. H., Won, S. O., Lee, I. J., & Chae, K. H. (2018). Atomic-scale investigation of MgO growth on fused quartz using angle-dependent NEXAFS measurements. *RSC advances*, 8(55), 31275-31286.
- Singh, J. P., Kim, S. H., Won, S. O., Lim, W. C., Lee, I. J., & Chae, K. H. (2016). Covalency, hybridization and valence state effects in nano-and micro-sized ZnFe₂O₄. *CrystEngComm*, 18(15), 2701-2711.

- Singh, J. P., Won, S. O., Lim, W. C., Shim, C. H., & Chae, K. H. (2017). Optical behavior of MgO nanoparticles investigated using diffuse reflectance and near edge X-ray absorption spectroscopy. *Materials Letters*, 198, 34-37.
- Singh, R. P. (2019). Utility of nanomaterials in food safety. In *Food Safety and Human Health* (pp. 285-318). Academic Press.
- Soga, T. (Ed.). (2006). *Nanostructured materials for solar energy conversion*. Elsevier.
- Solanki, P. R., Kaushik, A., Agrawal, V. V., & Malhotra, B. D. (2011). Nanostructured metal oxide-based biosensors. *NPG Asia Materials*, 3(1), 17-24.
- Somasundaram, G., Rajan, J., Sangaiya, P., & Dilip, R. (2019). Hydrothermal synthesis of CdO nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial activities. *Results in Materials*, 4, 100044.
- Song, H., Kim, T., Kang, S., Jin, H., Lee, K., & Yoon, H. J. (2020). Ga-Based liquid metal micro/nanoparticles: recent advances and applications. *Small*, 16(12), 1903391.
- Stankic, S., Bernardi, J., Diwald, O., & Knözinger, E. (2006). Optical surface properties and morphology of MgO and CaO nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(28), 13866-13871.
- Stankic, S., Müller, M., Diwald, O., Sterrer, M., Knözinger, E., & Bernardi, J. (2005). Size-dependent optical properties of MgO nanocubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(31), 4917-4920.
- Stankic, S., Sternig, A., Finocchi, F., Bernardi, J., & Diwald, O. (2010). Zinc oxide scaffolds on MgO nanocubes. *Nanotechnology*, 21(35), 355603.
- Sternig, A., Stankic, S., Müller, M., Bernardi, J., Knözinger, E., & Diwald, O. (2008). Photoluminescent nanoparticle surfaces: the potential of alkaline earth oxides for optical applications. *Advanced Materials*, 20(24), 4840-4844.
- Steuber, F., Staudigel, J., Stössel, M., Simmerer, J., & Winnacker, A. (1999). Reduced operating voltage of organic electroluminescent devices by plasma treatment of the indium tin oxide anode. *Applied physics letters*, 74(23), 3558-3560.
- Su, H. W., & Chen, W. C. (2008). High refractive index polyimide–nanocrystalline-titania hybrid optical materials. *Journal of Materials Chemistry*, 18(10), 1139-1145.
- Suganthi, K. S., Vinodhan, V. L., & Rajan, K. S. (2014). Heat transfer performance and transport properties of ZnO–ethylene glycol and ZnO–ethylene glycol–water nanofluid coolants. *Applied energy*, 135, 548-559.
- Sun, Y., Hu, X., Luo, W., & Huang, Y. (2012). Porous carbon-modified MnO disks prepared by a microwave-polyol process and their superior lithium-ion storage properties. *Journal of Materials Chemistry*, 22(36), 19190-19195.
- Sun, Y., Wang, S., & Zheng, J. (2019). Biosynthesis of TiO₂ nanoparticles and their application for treatment of brain injury-An in-vitro toxicity study towards central nervous system. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 194, 1-5.

- Sundar, L. S., Singh, M. K., & Sousa, A. C. (2013). Investigation of thermal conductivity and viscosity of Fe₃O₄ nanofluid for heat transfer applications. *International communications in heat and mass transfer*, 44, 7-14.
- Sundar, L. S., Singh, M. K., & Sousa, A. C. (2013). Thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based Fe₃O₄ nanofluid. *International communications in heat and mass transfer*, 49, 17-24.
- Sundarrajan, S., Chandrasekaran, A. R., & Ramakrishna, S. (2010). An update on nanomaterials-based textiles for protection and decontamination. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(12), 3955-3975.
- Suryanarayana, C. (1998). *Powder, Metal, Technologies and Applications: ASM Handbook*. ASM International, Materials Park, OH, 80-90.
- Susarova, D. K., Akkuratov, A. V., Kukharensko, A. I., Cholakh, S. O., Kurmaev, E. Z., & Troshin, P. A. (2017). ITO modification for efficient inverted organic solar cells. *Langmuir*, 33(39), 10118-10124.
- Sutradhar, N., Sinhamahapatra, A., Pahari, S. K., Pal, P., Bajaj, H. C., Mukhopadhyay, I., & Panda, A. B. (2011). Controlled synthesis of different morphologies of MgO and their use as solid base catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(25), 12308-12316.
- Swaroop, C., & Shukla, M. (2018). Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 729-736.
- Tan, K. B., Vakili, M., Horri, B. A., Poh, P. E., Abdullah, A. Z., & Salamatina, B. (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and purification technology*, 150, 229-242.
- Tang, Z. X., & Lv, B. F. (2014). MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 591-601.
- Tang, Z. X., & Shi, L. E. (2008). Preparation of nano-MgO using ultrasonic method and its characteristics. *Eclética Química*, 33, 15-20.
- Taniguchi, N. (1974). On the basic concept of 'nano-technology'. In *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, 1974*. Japan Society of Precision Engineering.
- Taurian, O. E., Springborg, M., & Christensen, N. E. (1985). Self-consistent electronic structures of MgO and SrO. *Solid state communications*, 55(4), 351-355.
- Tayeb, A. M., Tony, M. A., & Ismaeel, E. K. (2019). Engineered nanostructured ZnO for water remediation: operational parameters effect, Box-Behnken design optimization and kinetic determinations. *Applied Water Science*, 9, 1-11.
- Teng, T. P., Hung, Y. H., Teng, T. C., Mo, H. E., & Hsu, H. G. (2010). The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity. *Applied Thermal Engineering*, 30(14-15), 2213-2218.
- Tian, N., Zhou, Z. Y., Sun, S. G., Ding, Y., & Wang, Z. L. (2007). Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *science*, 316(5825), 732-735.

- Tohidiyan, Z., Hashemi, S., & Boroujeni, K. P. (2019). Facile microwave-assisted synthesis of NiO nanoparticles and its effect on soybean (*Glycine max*). *IET nanobiotechnology*, 13(2), 101-106.
- Uboldi, C., Giudetti, G., Broggi, F., Gilliland, D., Ponti, J., & Rossi, F. (2012). Amorphous silica nanoparticles do not induce cytotoxicity, cell transformation or genotoxicity in Balb/3T3 mouse fibroblasts. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 745(1-2), 11-20.
- Varma, A., Mukasyan, A. S., Rogachev, A. S., & Manukyan, K. V. (2016). Solution combustion synthesis of nanoscale materials. *Chemical reviews*, 116(23), 14493-14586.
- Vikesland, P. J., & Wigginton, K. R. (2010). Nanomaterial enabled biosensors for pathogen monitoring-a review. *Environmental science & technology*, 44(10), 3656-3669.
- Vyazovkin, S. (2001). Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. *Journal of Computational Chemistry*, 22(2), 178-183.
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica acta*, 520(1-2), 1-19.
- Wagner, A. M., Knipe, J. M., Orive, G., & Peppas, N. A. (2019). Quantum dots in biomedical applications. *Acta biomaterialia*, 94, 44-63.
- Wahab, R., Ansari, S. G., Dar, M. A., Kim, Y. S., & Shin, H. S. (2007, October). Synthesis of magnesium oxide nanoparticles by sol-gel process. In *Materials Science Forum* (Vol. 558, pp. 983-986). Trans Tech Publications Ltd.
- Wallhäußer, E., Hussein, M. A., & Becker, T. (2012). Detection methods of fouling in heat exchangers in the food industry. *Food Control*, 27(1), 1-10.
- Wang, F., Qin, X. F., Meng, Y. F., Guo, Z. L., Yang, L. X., & Ming, Y. F. (2013). Hydrothermal synthesis and characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3), 802-806.
- Wang, K., Zhao, Y., Clough, P. T., Zhao, P., & Anthony, E. J. (2019). Structural and kinetic analysis of CO₂ sorption on NaNO₂-promoted MgO at moderate temperatures. *Chemical Engineering Journal*, 372, 886-895.
- Wang, Q., Yu, Y., & Liu, J. (2018). Preparations, characteristics and applications of the functional liquid metal materials. *Advanced Engineering Materials*, 20(5), 1700781.
- Wang, W. W., Zhu, Y. J., & Ruan, M. L. (2007). Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 419-426.
- Wang, X., Song, L., Yang, H., Xing, W., Lu, H., & Hu, Y. (2012). Cobalt oxide/graphene composite for highly efficient CO oxidation and its application in reducing the fire hazards of aliphatic polyesters. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8), 3426-3431.

- Wang, Y., Li, L., Prucnal, S., Chen, X., Tong, W., Yang, Z., ... & Zhou, S. (2014). Disentangling defect-induced ferromagnetism in SiC. *Physical Review B*, 89(1), 014417.
- Wasserscheid, P., & Welton, T. (Eds.). (2008). *Ionic liquids in synthesis* (Vol. 1, p. 145). Weinheim: Wiley-Vch.
- Whited, R. C., Flaten, C. J., & Walker, W. C. (1973). Exciton thermoreflectance of MgO and CaO. *Solid State Communications*, 13(11), 1903-1905.
- Wright, S. J., Dixon-Hardy, D. W., & Heggs, P. J. (2018). Aircraft air conditioning heat exchangers and atmospheric fouling. *Thermal Science and Engineering Progress*, 7, 184-202.
- Wu, C. C., Cao, X., Wen, Q., Wang, Z., Gao, Q., & Zhu, H. (2009). A vinyl acetate sensor based on cataluminescence on MgO nanoparticles. *Talanta*, 79(5), 1223-1227.
- Wu, H. L., Li, X. B., Tung, C. H., & Wu, L. Z. (2019). Semiconductor quantum dots: an emerging candidate for CO₂ photoreduction. *Advanced Materials*, 31(36), 1900709.
- Wu, Y. Z., Schmid, A. K., & Qiu, Z. Q. (2006). Spin-dependent quantum interference from epitaxial MgO thin films on Fe (001). *Physical review letters*, 97(21), 217205.
- Xiao, W., Chen, J. S., Lu, Q., & Lou, X. W. (2010). Porous spheres assembled from polythiophene (PTh)-coated ultrathin MnO₂ nanosheets with enhanced lithium storage capabilities. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(27), 12048-12051.
- Xu, C., Yu, Z., Yuan, K., Jin, X., Shi, S., Wang, X., ... & Jiang, H. (2019). Improved preparation of electrospun MgO ceramic fibers with mesoporous structure and the adsorption properties for lead and cadmium. *Ceramics International*, 45(3), 3743-3753.
- Xu, J., Xu, D., Zhu, B., Cheng, B., & Jiang, C. (2018). Adsorptive removal of an anionic dye Congo red by flower-like hierarchical magnesium oxide (MgO)-graphene oxide composite microspheres. *Applied Surface Science*, 435, 1136-1142.
- Xu, R., Wang, D., Zhang, J., & Li, Y. (2006). Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene. *Chemistry—An Asian Journal*, 1(6), 888-893.
- Xu, X., Feng, K., Bi, Z., Ma, W., Zhang, G., & Peng, Q. (2019). Single-junction polymer solar cells with 16.35% efficiency enabled by a platinum (II) complexation strategy. *Advanced materials*, 31(29), 1901872.
- Yadav, T. P., Yadav, R. M., & Singh, D. P. (2012). Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(3), 22-48.
- Yahiro, J., Oaki, Y., & Imai, H. (2006). Biomimetic synthesis of wurtzite ZnO nanowires possessing a mosaic structure. *Small*, 2(10), 1183-1187.
- YAKUT, M., KUM, M., Şendoğdular Topçu, S., & Şendoğdular, L. (2022). *Nanoteknolojide Karakterizasyon Teknikleri*.

- Yamamoto, T., Adkar, N., Okano, Y., Ujihara, T., & Dost, S. (2017). Numerical investigation of the transport phenomena occurring in the growth of SiC by the induction heating TSSG method. *Journal of Crystal Growth*, 474, 50-54.
- Yan, J., Lu, Y., Chen, G., Yang, M., & Gu, Z. (2018). Advances in liquid metals for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 47(8), 2518-2533.
- Yang, M., Kostov, Y., & Rasooly, A. (2008). Carbon nanotubes based optical immunodetection of Staphylococcal Enterotoxin B (SEB) in food. *International journal of food microbiology*, 127(1-2), 78-83.
- Yao, H., Bai, F., Hu, H., Arunagiri, L., Zhang, J., Chen, Y., ... & Yan, H. (2019). Efficient all-polymer solar cells based on a new polymer acceptor achieving 10.3% power conversion efficiency. *ACS Energy Letters*, 4(2), 417-422.
- Yerragunta, V., Suman, D., Anusha, V., Patil, P., & Samhitha, T. (2013). A review on chalcones and its importance. *PharmaTutor*, 1(2), 54-59.
- Yu, W., Xie, H., Li, Y., Chen, L., & Wang, Q. (2012). Experimental investigation on the heat transfer properties of Al₂O₃ nanofluids using the mixture of ethylene glycol and water as base fluid. *Powder Technology*, 230, 14-19.
- Zhang, G., Wang, B., Li, X., Shi, W., & Cao, Y. (2019). Review of experimentation and modeling of heat and mass transfer performance of fin-and-tube heat exchangers with dehumidification. *Applied Thermal Engineering*, 146, 701-717.
- Zhang, H., & Minnich, A. J. (2015). The best nanoparticle size distribution for minimum thermal conductivity. *Scientific reports*, 5(1), 8995.
- Zhang, J., Gao, D., Si, M., Zhu, Z., Yang, G., Shi, Z., & Xue, D. (2013). Origin of the unexpected room temperature ferromagnetism: formation of artificial defects on the surface in NaCl particles. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(39), 6216-6222.
- Zhang, J., Huang, F., & Lin, Z. (2010). Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale*, 2(1), 18-34.
- Zhang, Z., Hou, Y., & Kulacki, F. A. (2018). Theoretical analysis of a transcritical double-stage nitrous oxide refrigeration cycle with an internal heat exchanger. *Applied Thermal Engineering*, 140, 147-157.
- Zhao, X., Hilliard, L. R., Mechery, S. J., Wang, Y., Bagwe, R. P., Jin, S., & Tan, W. (2004). A rapid bioassay for single bacterial cell quantitation using bioconjugated nanoparticles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(42), 15027-15032.
- Zhuang, C., Zhang, W., Sheng, C., Zhang, W., Xing, C., & Miao, Z. (2017). Chalcone: a privileged structure in medicinal chemistry. *Chemical reviews*, 117(12), 7762-7810.
- Zia, K., Siddiqui, T., Ali, S., Farooq, I., Zafar, M. S., & Khurshid, Z. (2019). Nuclear magnetic resonance spectroscopy for medical and dental applications: a comprehensive review. *European journal of dentistry*, 13(01), 124-128.
- Zou, X., Hovmöller, S., & Oleynikov, P. (2011). *Electron crystallography: electron microscopy and electron diffraction (Vol. 16)*. Oxford University Press

7. ÖZGEÇMİŞ

BÜŞRA ATKESEN

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2020-2023	Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Antalya
Lisans	Atatürk Üniversitesi
2015-2019	Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Erzurum