

T.C.
İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

YAĞLARIN IŞIK KAYNAKLI OKSİDASYONUNUN
ÖNLENMESİ AMACIYLA BOYUT KONTROLLÜ
OLEAT@ZnO KUANTUM PARTİKÜL SENTEZİ VE
BUNLARIN HİBRİT KAPLAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru AL

İstanbul

Eylül - 2022

T.C.
İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GIDA MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

YAĞLARIN IŞIK KAYNAKLI OKSİDASYONUNUN
ÖNLENMESİ AMACIYLA BOYUT KONTROLLÜ OLEAT@ZnO
KUANTUM PARTİKÜL SENTEZİ VE BUNLARIN HİBRİT
KAPLAMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ebru AL

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN

İstanbul

Eylül - 2022

TEZ ONAYI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Gıda Mühendisliği Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN

Üye

Prof. Dr. Yüksel ABALI

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Merve TOMAŞ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Metin TOPRAK

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım “**Yağların Işık Kaynaklı Oksidasyonunun Önlenmesi Amacıyla Boyut Kontrollü Oleat@ZnO Kuantum Partikül Sentezi ve Bunların Hibrit Kaplamaları**” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

Ebru AL

ÖN SÖZ

Akademik danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN'a mesleki rehberliği, tüm iyi ve kötü noktalarda beni cesaretlendirmesi ve eğitimim boyunca tavsiyeleri için teşekkür ederim. Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bana bir akıl hocası olarak rehberlik ederek sabır ve nezaketle daha iyi bir araştırmacı olmama yardımcı oldu. Ayrıca, tez komitemde görev yaparak çalışmamı değerli kılan yorum, öneri ve yapıcı eleştirilerinden dolayı Sayın hocalarım Prof. Dr. Yüksel ABALI ve Dr. Öğr. Üyesi Merve TOMAŞ'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Gıda Mühendisliği bölümü hocalarımla hepsine eğitim hayatımda bana kazandırdıkları bakış açıları ve yardımları için teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca koşulsuz sevgi ve desteklerini benden esirgemeyen annem Reyhan'a, babam Mustafa'ya ve biricik kardeşim Sümeyye'ye en derin sevgi, özlem ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans hayatımdan yüksek lisansımın sonuna kadar beraber yol aldığım, bu süreçte tüm inişli çıkışlı anlarımda yanımda olan dostum Filiz SAMAN'a, bu yıllar boyunca derinden ihtiyaç duyduğum sabrı ve hayatıma getirdiği neşe için dostum Ayça KUŞ'a teşekkür etmek istiyorum.

Ebru AL

İstanbul- 2022

ÖZET

**YAĞLARIN IŞIK KAYNAKLI OKSİDASYONUNUN
ÖNLENMESİ AMACIYLA BOYUT KONTROLLÜ OLEAT@ZnO
KUANTUM PARTİKÜL SENTEZİ VE BUNLARIN HİBRİT
KAPLAMALARI**

Ebru AL

Yüksek Lisans, Gıda Mühendisliği
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN
Eylül, 2022 - 196 Sayfa

Sıvı yağların sıcak yerlerde depolanması, üretim sırasındaki alet ve ekipmanlarda veya metal ambalajlarda metal kontaminasyonun gerçekleşmesi, güneş ışığına maruz kalacak şekilde muhafaza edilmesi, ambalajının bozularak ağzı açık şekilde saklanması gibi çeşitli nedenlerle oksidatif bozulmalar meydana gelmektedir. Oksidatif bozulmalar için gerekli olan aktivasyon ısı, ışık, nem, oksijen veya metal iyonları ile sağlanmaktadır. Oksidatif bozulma sonucunda toksik yan ürünler, tadında acılaşıma, kokusunda değişiklik, raf ömründe kısalma, besleyici değerinde azalma meydana gelmektedir. Bu çalışmada yağların ışık kaynaklı oksidasyonunu engellemek amacıyla yağ ambalaj materyali olan cam üzerine UV filtresi görevi gören kaplama yapılacaktır. Bu amaçla boyut kontrollü ZnO kuantum partikülleri yüzeyi modifiye bir şekilde sol-jel metodu ile üretilmiştir. Fiziksel ve kimyasal testleri ve analizleri gerçekleştirildikten sonra bu kuantum partikülleri %5, %10 ve %15 oranlarında inorganik-organik hibrit nanokompozit kaplamalara dönüştürülmüş ve spreycaplama metodu ile cam yüzeylere uygulanmıştır. Bu kaplama içinde boyut kontrolü vasıtası ile farklı bir şekilde UV ışığını absorbe edebilen kuantum partiküller olduğundan istenildiğinde selektif bir şekilde UV ışığını kesebilen kaplamalar cam yüzeyler için elde edilmiştir. Bu sayede yağların sağlıklı olmasında en önemli etkenlerden biri olan çifte bağ miktarı UV filtrasyonu ile korunmuştur. Elde edilen nanokompozit kaplamaların UV filtresi veya fotooksidasyonu önleyici bir özellik gösterdiği kanıtlanmış ve zeytinyağının cam ambalaj içerisindeki ömrü boyunca UV kaynaklı oksidasyonu olabildiğince en aza indirmiş olmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yağlarda çifte bağlar, fotooksidasyon, nanoteknoloji, ZnO kuantum partikülleri, sol-jel, nanokompozit kaplama, UV filtre

ABSTRACT

**SIZE-CONTROLLED OLEAT@ZnO QUANTUM PARTICLE
SYNTHESIS AND THEIR HYBRID COATINGS FOR
PREVENTION OF PHOTOOXIDATION OF OLIVE OIL**

Ebru AL

Master of Science, Food Engineering
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Osman ARSLAN
September, 2022 - 196 Pages

Oxidative deterioration in liquid oils or olive oils occurs due to various reasons such as storing liquid oils in hot places, metal contamination and equipment, metal packages during production, false storing which may lead that oil is exposed to sunlight, accidentally occurred leaks by deteriorating their packaging. The activation required for oxidative degradation is provided by heat, light, moisture, oxygen or metal ions. As a result of oxidative deterioration, toxic by-products, bitter taste, change in odor, shortening of shelf life, decrease in nutritional value occur. In this study, a coating that acts as a UV filter will be applied to the glass surfaces, which is the oil packaging material, in order to prevent light-induced oxidation of oils. For this purpose, size-controlled ZnO quantum particles were produced by the sol gel method with a modified surface. After physical and chemical tests and analyzes were carried out and obtained quantum particles were transformed into inorganic organic hybrid nanocomposite coatings at 5%, 10% and 15% ratios and which was applied to glass surfaces by spray coating method. Since there are quantum particles in this coating that can absorb UV light in a different way through size control, coatings that can selectively filter the UV-oxidative light when desired were obtained for glass surfaces. In this way, the amount of double bond, which is one of the most important factors in the health of the oils, is protected by UV filtration. It has been proven that the obtained nanocomposite coatings show a UV filter or photooxidation inhibitory feature and minimize the UV-induced oxidation as much as possible throughout the life of the olive oil in the glass package.

Keywords: Double bonds in oils, photooxidation, nanotechnology, ZnO quantum dots, sol gel, nanocomposite coating, UV filter

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI.....	i
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ	ii
ÖN SÖZ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR LİSTESİ	xvii
SEMBOLLER LİSTESİ	xx
BİRİNCİ BÖLÜM.....	1
GİRİŞ.....	1
İKİNCİ BÖLÜM	4
LİTERATÜR TARAMASI	4
2.1. Zeytinyağı ve Yağ Asidi Kompozisyonu.....	4
2.2. Yağların Oksidasyonu.....	9
2.2.1. Otooksidasyon	9
2.2.1.1. Başlangıç aşaması	11
2.2.1.2. Yayılma aşaması	13
2.2.1.3. Sonlandırma aşaması.....	14
2.2.2. Fotooksidasyon	16
2.2.3. Enzimatik Oksidasyon.....	19
2.3.Nanomateryaller.....	19

2.3.1. Nanoyapıların Boyutları	22
2.3.2. Nanoyapıların Sentez Yöntemleri	24
2.3.3. Kuantum Partiküller ve Sentez Yöntemleri.....	26
2.3.3.1. Sol-Jel Tekniği	31
2.3.3.2. Stöber tekniği	37
2.3.4. Partikül Oluşumunun Termodinamik Temelleri: La-Mer Teorisi.....	38
2.3.5. Partikül Stabilizasyonu	42
2.3.6. Bant Boşluk Enerjisi ve Görünür Işık Emisyonunun Değişimi.....	44
2.3.7. Metal Oksit Kuantum Partikülleri	46
2.3.7.1. ZnO Kuantum Partikül.....	47
2.3.7.2. SiO ₂ Nanopartikül	51
2.3.8. Nanokompozit Kaplamalar.....	52
2.3.8.1. Nanokompozit Kaplama ve Film Oluşturma Metotları	54
ÜÇÜNCÜ BÖLÜM.....	58
ARAŞTIRMA YÖNTEMİ.....	58
3.1. Materyal.....	58
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	58
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	59
3.2. Metot.....	61
3.2.1. Zn(Oleat) ₂ Sentezi	61
3.2.2. Oleat@ZnO Kuantum Partikül Sentezi	62
3.2.3. SiO ₂ Nanopartikül Sentezi.....	63
3.2.4. Cam Yüzeyler için Temizleme Metodu.....	63
3.2.5. Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması	64
3.2.5.1. γ-glisidiloksipropiltrimetoksisilan bileşiğinin ön hidrolizi.....	64

3.2.5.2. Alüminyum trisec-butoksit -HacacOEt (1:1) kompleksi oluşturma	64
3.2.5.3. Bisfenol-A bazlı epoksi reçineler.....	65
3.2.5.4. Nanokompozit kaplamaların eldesi ve uygulaması.....	66
3.2.6. Fotooksidasyon Testleri ve Uygulamaları.....	68
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM.....	70
BULGULAR VE TARTIŞMA	70
4.1. Partikül Sentezi.....	70
4.1.1. Zn(Oleat) ₂ Sentezi	70
4.1.2. Oleat@ZnO Kuantum Partikül Sentezi	71
4.1.3. SiO ₂ Nanopartikül Sentezi.....	81
4.2. Polimerik Matriks Sentezleri	87
4.3. Hibrit Kaplamalar ve Analizleri	93
4.3.1. Partikül içermeyen hibrit kaplama (C0)	93
4.3.2. %5 Oleat@ZnO KP içerikli Kaplama (C1).....	99
4.3.3. %10 Oleat@ZnO içeren Nanokompozit Kaplama (C2).....	105
4.3.4. %15 Oleat@ZnO içeren Nanokompozit Kaplama (C3).....	112
4.4. Fotooksidasyon Testleri ve Uygulamaları	124
SONUÇ.....	142
KAYNAKÇA	144
ÖZGEÇMİŞ.....	171

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1: Zeytinyağı bileşenleri	5
Tablo 2.2: Çeşitli renk verici moleküllerin yapıları	6
Tablo 2.3: Otooksidasyon basamaklarının tanımlanması	10
Tablo 2.4. Oksidasyon sonucu meydana gelen bileşikler	15
Tablo 2.5. Kuantum Partikül Sentez Metotları	27
Tablo 2.6: Karbon KP'lerinin sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları....	29
Tablo 2.7: Yarıiletken KP sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları.....	31
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların kısaltma isimleri ve kimyasal gösterimleri	59
Tablo 3.2: Kaplanan cam yüzeyleri ve ZnO oranları	68
Tablo 4.1: Oleat@ZnO KP EDX incelemesi	72
Tablo 4.2: Oleat@ZnO KP'nin termal analizi sonucu geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen yüzde ağırlık kayıpları	80
Tablo 4.3: SiO ₂ NP EDX incelemesi	82
Tablo 4.4. SiO ₂ NP için XPS ve EDX atom analizlerinin karşılaştırılması.....	87
Tablo 4.5: C0 EDX incelemesi	96
Tablo 4.6: C1 EDX incelemesi	102
Tablo 4.7: C2 EDX incelemesi	109
Tablo 4.8: C3 EDX incelemesi	116
Tablo 4.9. C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının EDX analizlerine ait ağırlıkça atomik yüzdelерinin karşılaştırılması	120
Tablo 4.10: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının XPS analizi ile atomik kompozisyonu	120
Tablo 4.11: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının termal analiz sonucu toplam kaybettiği yüzdece ağırlık kayıpları	123
Tablo 4.12: Fotooksidasyon süresince C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 410 nm'deki absorbans değerleri.....	135

Tablo 4.13: Fotooksidasyon süresince C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 670 nm'deki absorbans değerleri..... 136

Tablo 4.14: Fotooksidasyon testi süresince C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 410 ve 670 nm'deki değişimlerinin istatistiksel analizine ait lineer eğrilerin denklemleri. 137



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Zeytinyağı ambalajlamasında kullanılan malzemeler.....	8
Şekil 2.2: Gıda, ambalaj ve çevre arasındaki olası etkileşimler ve bunların olumsuz sonuçları.....	8
Şekil 2.3: Genel hatlarıyla lipit oksidasyonu	10
Şekil 2.4: Tekli doymamış yağ asitlerinde otooksidasyon mekanizması.....	11
Şekil 2.5: Çoklu doymamış yağ asitlerinde otooksidasyon mekanizması	12
Şekil 2.6: Fotooksidasyon süreci, a) Işığa duyarlı reaksiyonlarda yer alan süreçlerin Jablonski diyagramı b) Tip I ve TİP II aracılığıyla fotooksidasyon reaksiyonlarına genel bakış.....	17
Şekil 2.7: Oksijenin üçlü ($^3\text{O}_2$) ve tekli ($^1\text{O}_2$) halleri	18
Şekil 2.8: Nanomateryallerin hem akademik hem de endüstriyel alanlarda kullanımının ağaç yapısı gösterimi	21
Şekil 2.9: Gıda biliminde nanoteknolojinin uygulama matrisi	22
Şekil 2.10: Düşük boyutlu nano yapıların sınıflandırılması için şema: sıfır boyut (0D), bir boyut (1D), iki boyut (2D) ve üç boyut (3D).....	23
Şekil 2.11: Nano yapıların sentez yöntemleri	25
Şekil 2.12: Sol (a), jel (b) ve soljel (c) monolitik katı.....	32
Şekil 2.13: Sol-Jel tekniğinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.14: Metal alkoksit öncülüğünde sol-jel yönteminin temel reaksiyonları ve oluşan ağın görüntüsü	34
Şekil 2.15: Silikon alkoksi gruplarının hidroliz reaksiyonları ve kullanılan katalizör tipi sonucu türetilmiş ağın nihai yapısı	35
Şekil 2.16: Nanopartiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesi (LaMer diyagramı).....	39
Şekil 2.17: Çekirdek yarıçapına göre Gibbs Serbest enerjisinin değişimi	40
Şekil 2.18: Yüzey kaplama molekülleri tarafından sağlanan üç tipik parçacık arası itme mekanizması. a) Elektrostatik stabilizasyon b) Sterik stabilizasyon c) Elektrosterik stabilizasyon	43

Şekil 2.19: Metal, yarıiletken ve yalıtkan için bant yapısı.....	44
Şekil 2.20: Yarıiletken için enerji şeması	45
Şekil 2.21: Bant boşluk enerjisi ve görünür ışık emisyonunun değişimi.....	46
Şekil 2.22: ZnO'nun çeşitli kristal yapıları.....	48
Şekil 2.23: Farklı partikül boyutuna sahip partiküllerin farklı UV-Vis absorpsiyonu	49
Şekil 2.24: ZnO KP'ler için UV ve Görünür emisyon mekanizması, (a) Tipik eksiton emisyonu, (b) derinden kapana kısılmış bir delik ile yüzeysel olarak kapana kısılmış bir elektronun rekombinasyonu ve (c) derinden kapana kısılmış bir elektron ile sığ bir şekilde kapana kısılmış bir deliğin rekombinasyonu.....	50
Şekil 2.25: Organik ve inorganik komponentler ve özellikleri.....	53
Şekil 2.26: İç içe geçmiş organik-inorganik kompozitin yapısı.....	54
Şekil 2.27: Sprey kaplama yönteminin mekanizması	55
Şekil 2.28: Substrat üzerinde spin kaplamanın aşamaları	56
Şekil 2.29: Daldırarak kaplama yönteminin şematik bir görünümü	57
Şekil 3.1: Zn(Oleat) ₂ sentezinin şematik gösterimi.....	61
Şekil 3.2: Sol-gel metodu ile ZnO partiküllerinin elde edilmesi	62
Şekil 3.3: SiO ₂ NP'lerinin eldesi için akış şeması.....	63
Şekil 3.4: GPTMS'nin ön hidrolizi	64
Şekil 3.5: Alüminyum- trisec-bütoksit'in ligant (etilasetoasetat) ile kompleksi	65
Şekil 3.6: Bisfenol-A'nın diglisidil eteri.....	66
Şekil 3.7: İnorganik-organik nanokompozit kaplama eldesi için akış şeması	67
Şekil 3.8: Fotooksidasyon testleri uygulamasına ait şematik gösterim	68
Şekil 3.9: Sentezlenen inorganik-organik hibrit kaplamasının cam şişe yüzeyine sprey kaplama metodu ile uygulanması	69
Şekil 4.1: Zn başlatıcı madde olarak sentezlenen Zn(Oleat) ₂ ve Na Oleat FT-IR spektrumu.....	70
Şekil 4.2: Oleat@ZnO KP'ünün sentez sırasındaki UV-Vis absorpsiyon değişimi ..	71

Şekil 4.3: Zn öncüsü ile sentezlenen Oleat@ZnO KP'ünün FT-IR spekturumu.....	72
Şekil 4.4: Oleat@ZnO KP'ünün EDX analizi	73
Şekil 4.5: Karboksilat yapılarının bağlanma tipleri	73
Şekil 4.6: Oleat@ZnO KP'ünün atomik haritalaması.....	74
Şekil 4.7: Oleat@ZnO KP'ünün 50, 30, 10, 5, 2 ve 1 µm'de ölçeklendirilmiş SEM analizi görüntüleri	75
Şekil 4.8: Oleat@ZnO KP'nin geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi.....	76
Şekil 4.9: Oleat@ZnO KP için XRD analizi	77
Şekil 4.10: Oleat@ZnO KP TEM görüntüsü (a) ZnO çekirdek yapısı, b) Oleat kabuk yapısı ve boyutu dağılımı.....	78
Şekil 4.11: Oleat@ZnO KP'ye ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları	79
Şekil 4.12: TEOS ligantı ve SiO ₂ NP'leri FT-IR spektrumları.....	81
Şekil 4.13: SiO ₂ NP'lerinin XRD analizi.....	82
Şekil 4.14: SiO ₂ NP'lerinin EDX analizi	83
Şekil 4.15: SiO ₂ NP'lerinin atomik haritalaması	84
Şekil 4.16: SiO ₂ NP'lerinin 500 ve 100 nm'deki SEM görüntüleri ve partikül boyutu analizi	84
Şekil 4.17: SiO ₂ NP'lerine ait TEM analizi	85
Şekil 4.18: SiO ₂ NP'ye geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi	86
Şekil 4.19: Hidroliz ve kondenzasyondan önce ve sonra GPTMS'nin FT-IR spektrumları.....	87
Şekil 4.20: Al:Kompleks ve şelatlama ajanı HAcacOEt için FT-IR spektrumları	88
Şekil 4.21: Bisfenol-A bazlı epoksi reçineye (DGEBPA) ait FT-IR spekturumu.	89
Şekil 4.22: C0 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spekturumu	90
Şekil 4.23: C1 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spekturumu	91
Şekil 4.24: C2 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spekturumu	92

Şekil 4.25: C3 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spektrumu	93
Şekil 4.26: C0 kaplaması için 10 µm'de üstten ve 5 ve 1 µm'deki enine kesit SEM görüntüleri.....	94
Şekil 4.27: C0 kaplamasına ait atomik haritalama.....	95
Şekil 4.28: C0 kaplaması için EDX analizi	96
Şekil 4.29: C0 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi.....	97
Şekil 4.30: C0 kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları	98
Şekil 4.31: C1 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüsü	99
Şekil 4.32: C1 kaplamasının enine kesit SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.33: C1 kaplamasına ait atomik haritalama.....	101
Şekil 4.34: C1 kaplaması için EDX analizi.....	102
Şekil 4.35: C1 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi.....	103
Şekil 4.36: C1 kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları	104
Şekil 4.37: C1 kaplamasının XRD analizi	105
Şekil 4.38: C2 kaplaması yüzey SEM görüntüsü.....	106
Şekil 4.39: C2 kaplamasına ait enine kesit SEM görüntüleri.....	107
Şekil 4.40: C2 kaplamasına ait atomik haritalama.....	108
Şekil 4.41: C2 kaplaması için EDX analizi.....	109
Şekil 4.42: C2 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi.....	110
Şekil 4.43: C2 kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları	111
Şekil 4.44: C2 kaplamasının XRD analizi	112
Şekil 4.45: C3 kaplamasının enine kesit SEM görüntüsü.....	113
Şekil 4.46: C3 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüsü	114

Şekil 4.47: C3 kaplamasına ait atomik haritalama.....	115
Şekil 4.48: C3 kaplaması için EDX analizi.....	116
Şekil 4.49: C3 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi.....	117
Şekil 4.50: C3 kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları	118
Şekil 4.51: C3 kaplamasının XRD analizi	119
Şekil 4.52: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarına ait geniş spektrumlu XPS grafiklerinin ve Zn, C, O, Si, O ve Al atomlarının yüksek çözünürlüklü piklerinin çakıştırılması	121
Şekil 4.53: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarına ait termal gravimetrik analizlerinin karşılaştırılması	122
Şekil 4.54: C1, C2 ve C3 nanokompozit kaplamalarının XRD analizi.....	123
Şekil 4.55: C0 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlaştırılmış grafiği.....	124
Şekil 4.56: C0 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	125
Şekil 4.57: C0 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	125
Şekil 4.58: C1 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlaştırılmış grafiği.....	126
Şekil 4.59: C1 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	127
Şekil 4.60: C1 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	128
Şekil 4.61: C2 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlaştırılmış grafiği.....	128

Şekil 4.62: C2 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	129
Şekil 4.63: C2 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	130
Şekil 4.64: C3 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlaştırılmış grafiği.....	131
Şekil 4.65: C3 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	131
Şekil 4.66: C3 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz	132
Şekil 4.67: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarına ait fotooksidasyon testinin 0. ve 120. dk'ya ait yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri	133
Şekil 4.68: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 410 nm'deki 120 dk'lık absorpsiyon değerlerinin istatistiksel analizlerinin karşılaştırılması	134
Şekil 4.69: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 670 nm'deki 120 dk'lık absorpsiyon değerlerinin istatistiksel analizlerinin karşılaştırılması	134
Şekil 4.70: Düz cam ile C1, C2 ve C3 inorganik-organik hibrit kaplamalarının gün ışığında görsel optik özellikleri	138
Şekil 4.71: C1, C2 ve C3 kaplamalarının partikül miktarına bağlı olarak gün ışığında geçirgenlik özelliklerinin karşılaştırılması	139
Şekil 4.72: Düz cam şişe ile %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyonun uygulandığı cam şişeye ait görsel	139
Şekil 4.73: Kaplanmamış ve %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyon ile kaplanmış cam şişelerinin güneş ışığı altındaki optik özellikleri	140
Şekil 4.74: Kaplanmamış ve %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyon ile kaplanmış cam şişelere 532 nm dalga boyundaki yeşil lazer yansıtılmasının şişeler üzerinde oluşturduğu optik özellikler.....	141

KISALTMALAR LİSTESİ

ATSB	: Alüminyum trisekonderbutoksit
BHA	: Bütillenmiş hidroksianisol
BHT	: Bütillenmiş hidroksitoluen
CB	: Kondüktif Bant
Cm	: Santimetre
Dk	: Dakika
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
EtOH	: Etanol
eV	: Elektron volt
meV	: Mili elektron volt
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi
GPTMS	: γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan
HAcacOEt	: Etilasetoasetat
HCl	: Hidroklorik asit
IPA	: İzopropil alkol
KP	: Kuantum Partikül
kV	: Kilovolt
MeOH	: Metanol
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
Na(Oleat)	: Sodyum oleat
nm	: Nanometre

NP	: Nanopartikül
PL	: Fotolüminesans
rpm	: Dakikada devir sayısı
s	: Saniye
S	: Saat
SEM-EDX	: Taramalı (Scanning) Elektron Mikroskobu-Enerji Yayılımlı X-Işını
SiO ₂	: Silisyum dioksit
TEM	: Geçirgenlikli (Transmission) Elektron Mikroskobu
TEOS	: Tetraetoksiortosilan
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UV	: Ultraviyole
UV-A	: Ultraviyole A bölgesi
UV-B	: Ultraviyole B bölgesi
UV-Vis	: UV-Visible
vd.	: Ve diğerleri
VB	: Valans bandı
vb.	: Ve benzeri
Zn(Oleat) ₂	: Çinko oleat
ZnO	: Çinko oksit
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektrometresi
XRD	: X-Ray Kırınım Spektrometresi
μL	: Mikrolitre

μm	: Mikrometre
$^1\text{O}_2$: Singlet oksijen
$^3\text{O}_2$: Triplet oksijen
0D	: Sıfır boyutlu
1D	: Tek boyutlu
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
GPTMS	: γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan
DGEBPA	: Epoksi reçine
ATSB	: Alüminyum trisekonderbütoksit
HAcacOEt	: Etilasetoasetat
W	: Watt

SEMBOLLER LİSTESİ

$<$: Küçüktür
$^{\circ}$: Derece
2θ	: Bragg açısı
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
E_{em0}	: Emisyon enerjisi
E_{ex}	: Uyarma enerjisi
E_g	: Bant aralığı enerjisinden
γ	: Gama
v	: Hacim
ΔE	: Stokes kayması
ΔG_{cr}	: Serbest enerji değişiminin maksimum bariyeri
Δm	: Toplam ağırlık kaybı
J	: Hız
L	: Uzunluk
S	: Aşırı doygunluk derecesi
T	: Sıcaklık
k_B	: Boltzmann sabiti
r	: Yarıçap
r_{cr}	: Kritik yarıçap
ΔG	: Serbest enerji değişimi

ΔG_s	: Yeni bir yüzey oluşumu için serbest enerji değişimi
ΔG_v	: Toplam serbest enerji değişimi
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Yüzey gerilimi
π	: Pi sayısı
λ	: Lambda



BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Tüketiciler, satın alma ve tüketim arasındaki dönemde yüksek gıda kalitesinin korunmasını giderek daha fazla talep ediyor. Bu beklentiler, yalnızca gıdanın güvenli kalmasına ilişkin birincil gereksinimin değil, aynı zamanda duyu kalitedeki istenmeyen değişiklikleri en aza indirme ihtiyacının bir sonucudur. Sızma zeytinyağının karakteristik aroması, tadı, rengi ve besleyici özellikleri onu diğer yenilebilir bitkisel yağlardan ayırır. Bu nedenle, üretimden şişelemeye ve satın almaya kadar geçen süreçte yağın olumlu özelliklerinin korunması zeytinyağı endüstrisi için büyük bir endişe kaynağıdır (Caponio vd., 2005; Salvador vd., 1999). Buna göre, zeytinyağının depolanması ve nakliyesi sırasında kalitesini etkileyen depolama koşullarının değişmesi yaygındır ve doğal iklim değişikliklerinin yanı sıra kötü depolama tekniklerine bağlanabilir (Kalua vd., 2007; Velasco & Dobarganes, 2002). Şişelenmiş sızma zeytinyağının raf ömrü boyunca, ambalajın acılaşmaya neden olan oksidasyon süreçlerine karşı yeterince koruyucu olması gerekir (Gutiérrez & Fernández, 2002).

Yağların oksidatif stabilitesi, işleme ve depolama sırasında oksidasyona karşı gösterdiği dirençtir (Guillén & Cabo, 2002). Oksidatif stabilite, yağ kalitesini ve raf ömrünü belirlemek için önemli bir göstergedir (Allen & Hamilton, 1994), çünkü oksidasyon sırasında düşük moleküler ağırlıklı aroma bozucu bileşikler üretilir. Tadını bozan bileşikler, yağı tüketiciler için veya bir gıda bileşeni olarak endüstriyel kullanım için daha az kabul edilebilir veya kabul edilemez hale getirir. Yağın oksidasyonu ayrıca esansiyel yağ asitlerini yok eder ve toksik bileşikler ve oksitlenmiş polimerler üretir. Yağın oksidasyonu yemeklik yağların lezzeti, besin kalitesi ve toksisitesi açısından çok önemlidir. Yemeklik yağların işleme ve depolama sırasında oksidasyonundan farklı kimyasal mekanizmalar, otooksidasyon ve ışığa duyarlı oksidasyon (fotooksidasyon) sorumludur.

Tarih öncesi çağlardan beri, insan daha iyi gıda koruma teknikleri geliştirmeye ve tasarlamaya çalışmaktadır (Pradhan vd., 2015). Gıda kalitesi ve güvenliği her zaman büyük bir endişe konusu olmuştur. Sağlıklı bir nüfus fikrini akılda tutarak, araştırmacılar gıda kalitesini ve güvenliğini artırmak için yenilikçi teknolojiler

bulmaya çalışıyorlar. Nanoteknolojinin beslenme alanına girmesi, daha iyi çözünürlük, termal stabilite ve oral biyoyararlanımı olan yeni gıdaların tasarlanmasına ve geliştirilmesine yol açmıştır (Semo vd., 2007). Nanobilimini gıda endüstrisine uygulama stratejileri, nanoteknolojinin bu daha geleneksel uygulamalarından oldukça farklıdır (Weiss vd., 2006). Gıda biliminde olduğu gibi nanoteknoloji çeşitli şekillerde uygulanır; gıda kalitesinin ve güvenliğinin iyileştirilmesinde kullanılabilecek çok fazla potansiyele sahiptir. Raf ömrünün arttırılmasından gıda depolamasının iyileştirilmesine, kirleticilerin izlenmesine ve gıdaya antibakteriyel veya sağlık takviyelerinin eklenmesine kadar, nanoteknoloji gıda bilimi alanında hayati bir rol oynamaktadır (Neo vd., 2013). Fonksiyonel unsurları gıdalara dahil etmek, çok uzun süredir araştırmaların yapıldığı bir alandır. Nanoteknoloji bu fikrin yolunu açmış ve bu da nanokompozitlerin geliştirilmesine yol açmıştır (Avella vd., 2005). Polimer nanokompozit, gıda ambalaj endüstrisinde en fazla ilgiyi çeken nanoteknoloji alanıdır. Endüstriyel ve akademik düzeyde kapsamlı araştırmalar yapılmasına rağmen, gıda ambalajlarında polimer nanoteknoloji henüz gelişme aşamasındadır. Polimer nanokompozit ambalaj, gıda kalitesini ve güvenliğini korumak ve paketlenmiş gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak için yenilikçi bir gıda ambalaj teknolojisi olarak büyük bir potansiyele sahiptir (S. Shankar & Rhim, 2016).

Gıda ambalajı sadece bir kap olarak uygulanmaz, aynı zamanda çeşitli gelişmiş işlevlerle koruyucu bir bariyer görevi görür. Buna ek olarak, tüketicinin daha yüksek kaliteli gıda ihtiyacını güvenli, kolay ve sürdürülebilir bir şekilde karşılamak için yenilikçi ambalaj malzemelerinin talepleri giderek artmaktadır. Bu anlamda, gıda ambalajlama endüstrisi, yeni teknolojilerin gelişmesini sağlayan dinamik ve fütürist bir sektördür (Shankar & Rhim, 2016).

Gıda ambalajının temel işlevleri, üretimden tüketim zamanına kadar olan süreçte mikrobiyal bozulma, kimyasal kirleticiler, sıcaklık değişimi, oksijen, nem ve ışık gibi dış kuvvetin neden olduğu olumsuz değişiklikleri önleyerek paketlenmiş gıdaların raf ömrünü uzatmak ve gıda ürünlerinin kalitesini ve güvenliğini dış ortamdan korumaktır. Nanoteknolojinin gıdaya entegrasyonu da, gıdaların raf ömrü uzatılabilir ve gıda bozulmalarının boyutu azaltılabilir, bu sayede sağlıklı gıdalar kitlelere ulaşarak insanların sağlığını iyileştirebilir ve aynı zamanda gıda kıtlığı sorununun azaltılmasına da yardımcı olabilir (Shankar & Rhim, 2016).

Bu alışmada ZnO kuantum partikülü (KP) ve SiO₂ nanopartikülü katkılı inorganik-organik nanokompozit malzemesi sentezlenerek zeytinyağlarında ışık kaynaklı oksidasyonun engellenmesi için Anti-UV yapı kazanan cam malzeme üretmek amaçlanmaktadır. Sentezlenen ZnO KP'lerin farklı oranlarda katılanmasının Anti-UV yapı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Anti-UV yapı gıda sektörünün en çok kullanılan ambalaj malzemelerinden biri olan cam materyal üzerine spreycaplama metodu ile gerçekleştirilmiştir. Sentezi gerçekleştirilen ZnO KP'leri, SiO₂ nanopartikülleri ve Anti-UV özelliği kazandırılmış cam materyalin fiziksel, kimyasal ve yapısal analizleri gerçekleştirilmiş ve başta zeytinyağlarında olmak üzere gıdalar için ışık kaynaklı oksidasyonu engelleyen koruyucu yapı meydana getirilmiştir.



İKİNCİ BÖLÜM

LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Zeytinyağı ve Yağ Asidi Kompozisyonu

Zeytinyağı, zeytin ağacının (*Olea europaea* L.) meyvelerinden, yağda herhangi bir değişikliğe neden olmayan koşullarda mekanik veya diğer fiziksel yollarla elde edilir. Zeytinyağının karakteristik aroması, tadı ve rengi onu diğer tüm yenilebilir bitkisel yağlardan ayırır. Zeytinyağı, Akdeniz'i çevreleyen ülkelerde diyetin önemli bir bileşenidir. Bu ülkelerde yaşayanlar için zeytinyağı, mutfaklarındaki ana yağ kaynağıdır. Zeytinyağı son birkaç yılda Kuzey Avrupa, ABD, Kanada ve diğer ülkelerdeki tüketiciler arasında daha popüler hale gelmiştir (Boskou, 2011; Salvador ve ark., 1999).

Zeytinyağı temel olarak bazı serbest yağ asitleri, mono- ve di-asilgliseroller ve gliseridik olmayan bileşenlerle (% 0,5-1,5) triasilgliserollerin bir karışımıdır. Serbest yağ asidi içeriği zeytinyağının cinsine göre değişir ve kaliteyi belirlemede önemli bir kalite kriteridir (Boskou, 2011). Zeytinyağının yağ asidi bileşimi (Tablo 2.1) %56-83 oleik asit, %7,5-20 palmitik asit, %0,5-5 stearik asit, %0,3-3,5 palmitoleik asit, %3,5-20 linoleik asit ve %0-1,5 linolenik asit arasında değişmektedir. Miristik, heptadekanoik ve eikosanoik asitler sadece eser miktarlarda bulunur (Kiritsakis & Min, 1989; Boskou, 2011).

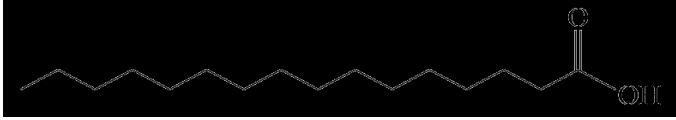
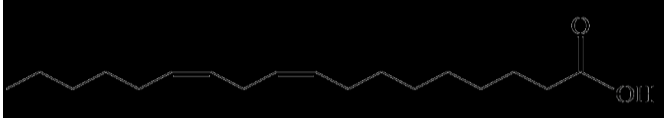
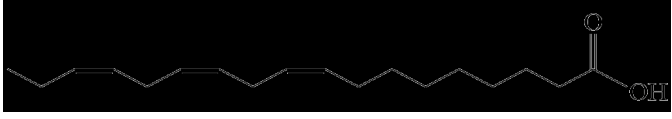
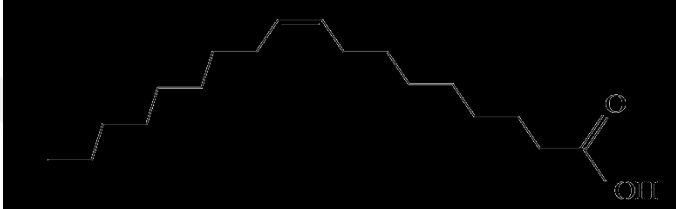
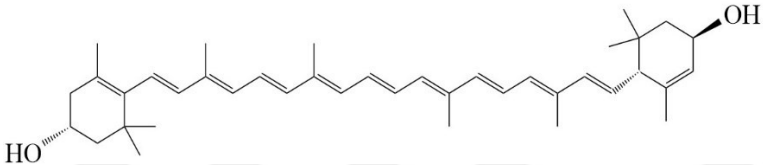
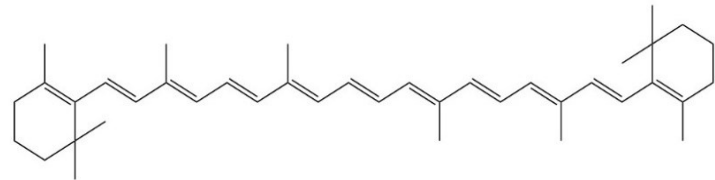
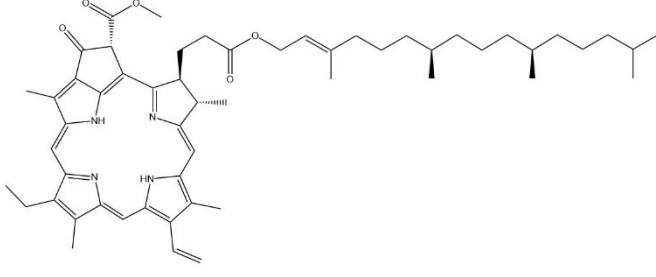
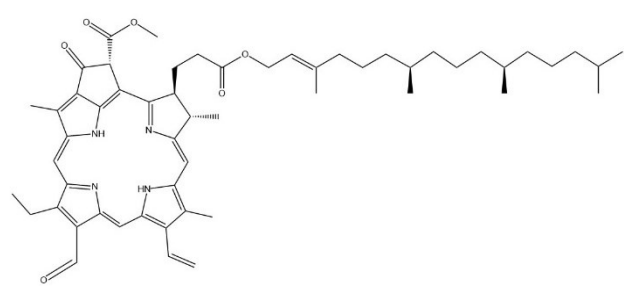
Sabunlaşabilen kısım, esas olarak trigliseritleri içeren zeytinyağının yaklaşık %98'ini oluşturur. Trigliseritlerin bir parçası olan yağ asitleri arasında oleik asit, bu kısmın %56 ila %83'ü arasında en yaygın olanıdır. Bu, zeytinyağı ile diğer yağlar arasındaki farklardan biridir, zeytinlerden elde edilen yağlardan yüksek oranda tekli doymamış yağ asitleri içerir. Zeytinyağı ayrıca diyetimizde en önemli yağ asidi olan %3,5 ila %20 arasında linoleik asit içerir. Bununla birlikte, zeytinyağının sağlık özellikleri, yalnızca yağ asidi bileşiminden değil, aynı zamanda sabunlaşmayan kısım içinde yer alan renk, aroma ve oksidatif stabilite gibi sızma zeytinyağının spesifik özelliklerinden sorumlu bileşenlerin bulunması gerçeğinden kaynaklanmaktadır. Bunlar arasında (Tablo 2.2) fenoller, klorofil ve karotenoidler, E vitamini (α -tokoferol dahil), β -sitosterol ve skualen bulunmaktadır (Bermúdez vd., 2004).

Tablo 2.1: Zeytinyağı bileşenleri

Majör Bileşenler (Sabunlaşan Maddeler) %98		Minör Bileşenler (Sabunlaşmayan Maddeler) %2	
Yağ Asitleri	Oleik asit %56-83	α- tokoferol	
	Linoleik asit %3.5-20	Stereoller	β -sitosterol %96
	Linolenik asit %0-1.5		Stigmasterol %1
	Stearik asit %0.5-5		Kampasterol %3
	Palmitoleik asit %0.3-3.5	Fenolik Bileşikler	Tirozol
	Palmitik asit %7.5-20		Hidroksitirozol
		Hidrokarbonlar	
		Squalen	
		β- Karoten	
		Triterpenik Alkoller	
		Siklo-artenol	
		Alifatik Alkoller	
		Fosfolipitler	
		Renk Vericiler	Klorofiller
			Feofitinler
		Koku Bileşenleri	

Kaynak: Kiritsakis & Min, 1989

Tablo 2.2: Çeşitli renk verici moleküllerin yapıları

	Palmitik asit
	Linoleik asit
	Linolenik asit
	Oleik asit
	Lutein
	β -Karoeten
	Feofitin a
	Feofitin b

Zeytinyağı tüketiminin koroner arter hastalığı riskini başlıca üç düzeyde azalttığı genel olarak kabul edilmektedir (Zampelas & Kafakos, 2004):

1. Zeytinyağının kolesterol seviyelerini düşürdüğünü ve muhtemelen plazma HDL kolesterol seviyelerini arttırdığını (Williams vd., 1999),
2. LDL'nin oksidasyonunu daha fazla arttırarak faydalı etkileri olduğunu (Hargrove vd., 2001) ve E vitamini, polifenoller (flavonoit tipi) ve skualen gibi zeytinyağı antioksidanlarının bileşimi oksidasyona karşı direnci ek olarak arttırdığını (Visioli & Galli, 2002),
3. Zeytinyağının antitrombotik özellik göstererek plazmadaki trombojenik faktörlerin seviyelerini azalttığı gösterilmiştir (Lopez-Segura vd., 1996; Roche vd., 1998).

Bütün bunların yanında yapılan çalışmalara göre zeytinyağında bulunan polifenollerin kolorektal kanserin önlenmesinde (Owen vd., 2000), zeytinyağında bulunan β -sitosterolün insan meme kanseri hücrelerinde tümör istilasını ve hücre büyümesini %70 oranında inhibe ettiği (Awad vd., 2001), zeytinyağının inflamatuvar süreçleri azaltmaya neden olduğu (Dorantes-Alvarez vd., 2012), diyabetes mellitus ve inflamatuvar bağırsak hastalığı olan hastaların enteral beslenmesine zeytinyağının dahil edilmesinin faydalı etki gösterdiği (Mangas-Cruz vd., 2004; Middleton vd., 1995), bağırsak bariyerinin bütünlüğünü koruma yeteneği gibi hastalarda çeşitli faydalı etkileri olduğu (Garnacho-Montero vd., 1999) kanıtlanmıştır.

Tüketicilerin mevcut en az işlenmiş gıdaları seçme eğilimi ile birlikte mükemmel organoleptik ve besleyici özellikleri, tüketicilerin diyetlerindeki varlığını artırmıştır (Salvador vd., 1999). Bununla birlikte, zeytinyağlarının kalitesi, sağlığı geliştirici etkileri olan diğer küçük bileşenlerin de kısmi kaybına neden olan ışık kaynaklı oksidatif bozunmaların bir sonucu olarak zamanla azalır (Manna vd., 1997; Visioli & Galli, 1998). Bu sorunun farkında olunmasına rağmen pazarlama açısından çekici bir malzeme olması nedeniyle, şeffaf ambalaj kullanımı giderek artmaktadır. Ambalaj, koruduğunu satmalıdır; ancak, sattığını korumaya devam edip etmediği oldukça şüphelidir (Huvaere & Skibsted, 2015). Üretimden şişelemeye ve satın almaya kadar geçen süreçte yağın olumlu özelliklerini koruması zeytinyağı endüstrisi için büyük bir endişe kaynağıdır (Salvador vd., 1999).



Cam

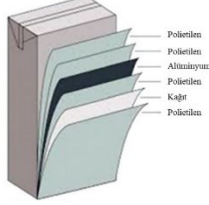


Plastik



Metal

Tetra Brik Aseptik (TBA) Ambalaj Komponentleri



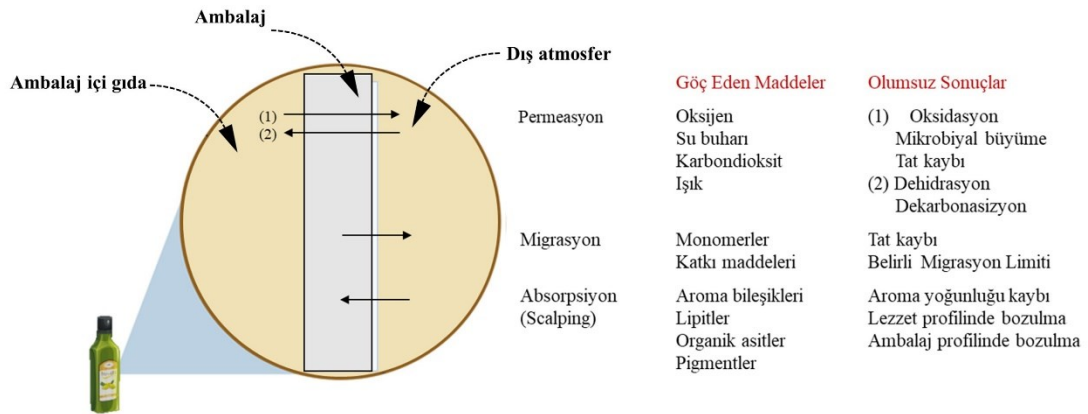
Kompozit Ambalaj



Kompozit Ambalaj

Şekil 2.1: Zeytinyağı ambalajlamasında kullanılan malzemeler

Zeytinyağının doğru ambalajlanması ve şişelenmesi, tüketilmeden önce kalitesinin bozulmasını önlemek için çok önemli kabul edilir. Zeytinyağı kalitesini korumak için çeşitli perakende ambalaj malzemelerinin uygunluğu konusunda son on yılda önemli araştırmalar yapılmıştır. Bu amaç için kullanılan başlıca ticari ambalaj malzemeleri (Şekil 2.1) arasında cam, metaller (alüminyum, teneke levha ve paslanmaz çelik), plastikler (çoğunlukla PET) ve kompozitler (Tetra Brik/Tetra Prisma, kutu içinde torba ve tek kullanımlık çok katmanlı poşetler) bulunur (Kontominas, 2017).



Şekil 2.2: Gıda, ambalaj ve çevre arasındaki olası etkileşimler ve bunların olumsuz sonuçları

Kaynak: Adams vd., 2019; Muncke, 2021

Birbirinden farklı opsiyonlar sunan bu ambalaj çeşitlerinde ortak olarak rastlanan temel sorun gıda, ambalaj ve çevre arasındaki olası etkileşimler ve bunların olumsuz sonuçlarıdır (Şekil 2.2). Gıdadan ambalaja madde geçişi absorpsiyon, ambalajdan gıdaya madde geçişi migrasyon olarak adlandırılırken, çevre-gıda ya da gıda-çevre etkileşimi permeasyon olarak adlandırılır. Çevre etkisi ile gıdada meydana gelen sorunlardan birisi de oksidasyondur (Adams vd., 2019; Muncke, 2021).

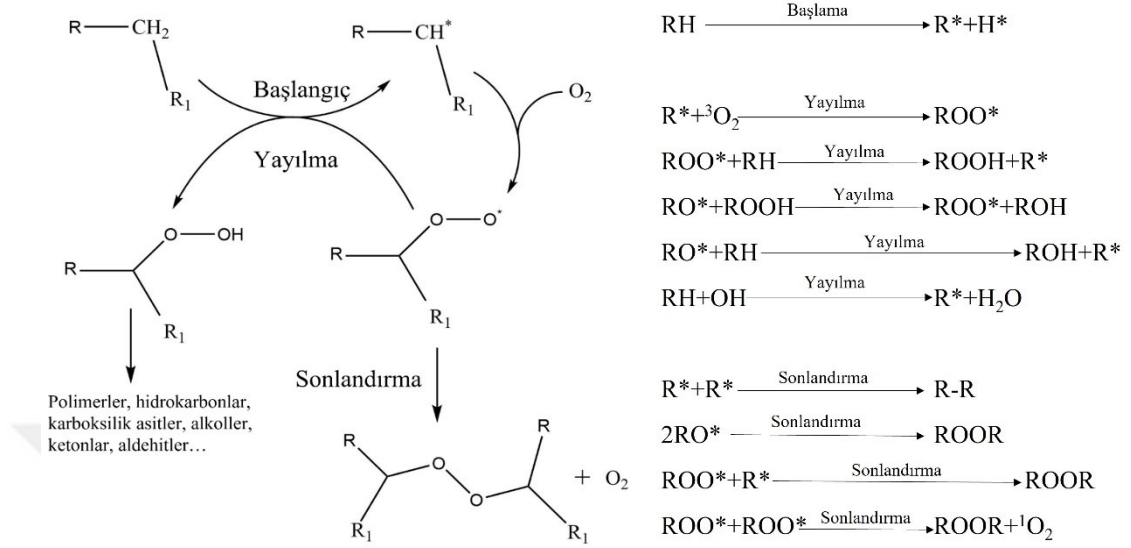
2.2. Yağların Oksidasyonu

Lipitler beslenmemizde hayati bir rol oynar. Enerji, esansiyel yağ asitleri, yağda çözünen vitaminler ve hormon öncüleri sağlayarak beslenme işlevine ve ayrıca gıdanın dokusuna ve lezzetine katkıda bulunarak duyuşsal bir işleve sahiptirler. Lipitlerle ilgili temel sorun, kolayca oksitlenmeleridir ve bu oksitlenme gıda bozulmalarının temel nedenlerindedir. Çoğu durumda, hoş olmayan tatlar veya kokular yayan ve yaygın olarak acılaşıma olarak adlandırılan bileşiklerin üretimi istenmeyen bir durumdur (Jeantet vd., 2016). Oksidasyon hızı doymamışlık derecesine bağlıdır ve yağ asitlerinin çift bağındaki artışla artar. Oksijen doymamış lipitlerle reaksiyona girdiğinde, lipit peroksidasyonu ile çok çeşitli oksidasyon ürünleri üretilir (Kerrihard vd., 2015). Lipit oksidasyon ürünleri mutajen, kanserojen ve sitotoksik özelliklere sahiptir ve insan sağlığı için risk faktörü olarak kabul edilmektedir (Keller vd., 2015). Bu metabolitler, yağ asitlerinin hidroksitleri sitotoksik olduğundan, lipit peroksidasyonu yoluyla tümör hücrelerinin büyümesi gibi ciddi sağlık sorunlarına neden olur. Uzun zincirli yağ asitlerinin oksidasyonu hem bebeklerde hem de yetişkinlerde nöromiyopatik hastalığa neden olur (Olpin, 2005). Lipit oksidasyonu, temel çoklu doymamış yağ asitlerinin içeriğini sınırlayarak birçok karmaşık gıda ürününün raf ömrünü ve gıdanın besleyici değerini azaltır (Böttcher vd., 2015).

2.2.1. Otooksidasyon

Lipit otooksidasyonu, otokatalitik bir radikal zincir reaksiyonudur. Otooksidasyon reaksiyonu, lipitlerin parçalanmasına ve çok çeşitli oksidasyon ürünlerinin oluşmasına yol açar. Yağ asidi molekülünün aktivasyonuna karşılık gelen bir başlatma aşaması, bir yayılma aşaması ve sonlandırma reaksiyonlarını içeren bir dizi, lipit otooksidasyonunu açıklamak için önerilmiştir (Şekil 2.3) (Kubow, 1992; Jeantet vd.,

2016). Bir yağ asidi zincirinden bir hidrojen atomunun çıkarılmasıyla lipid oksidasyonu başlatıldığında, üç grup reaksiyon (Tablo 2.3) aynı anda gerçekleşir (Jeantet vd., 2016).



Şekil 2.3: Genel hatlarıyla lipid oksidasyonu

Kaynak: Jeantet vd., 2016

Başlatma, yayılma ve sonlandırma mekanizmalarıyla hidroperoksitler (ROOH) adı verilen birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumuna yol açar (Keller vd., 2015). Bu birincil oksidasyon ürünleri kararlı değildir ve aldehit, ketonlar ve alkol gibi karbonil bileşiklerine daha fazla parçalanır (Tirosh vd., 2015). Yayılma döngüsünün uzunluğu, lipid doymamışlığının derecesi ile doğru orantılıdır (Kubow, 1992).

Tablo 2.3: Otoksidasyon basamaklarının tanımlanması

Başlangıç	Serbest radikal türlerin oluşumu.
Yayılma	Serbest radikal türlerini içeren zincir reaksiyonları.
Sonlandırma	Radikal olmayan ürünlerin oluşumu.

Kaynak: Kerrihard vd., 2015

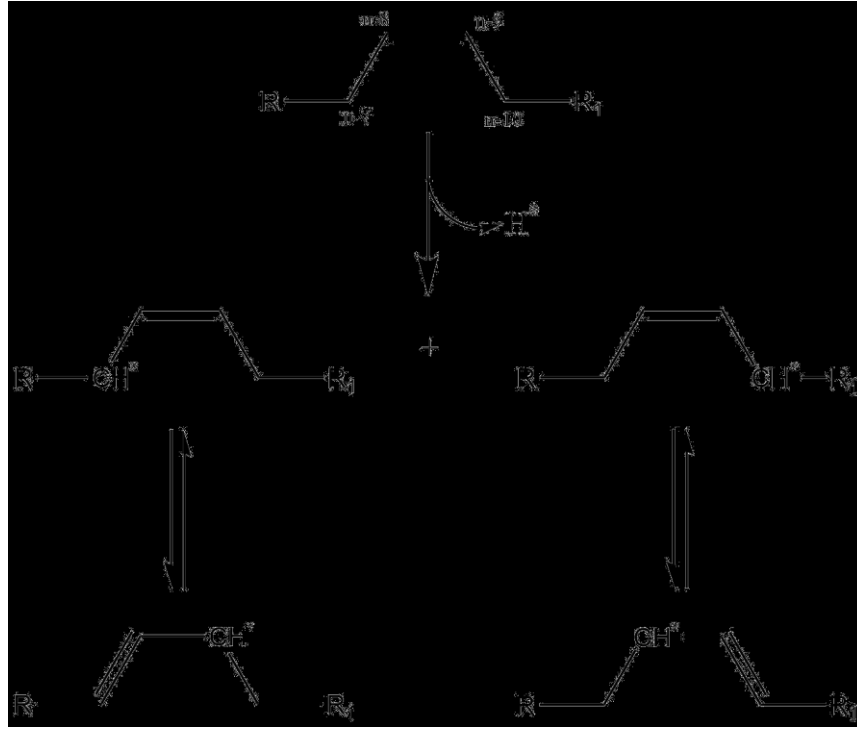
2.2.1.1. Başlangıç aşaması

Reaksiyonun başlatılması, genellikle doymamış olan bir yağ asidi zincirinden bir hidrojen atomunun çıkarılmasıyla bir serbest radikal oluşumunu (Denklem 2.1) içerir (Jeantet vd., 2016):



Düşük başlama hızı nedeniyle lipit oksidasyonu başlangıçta çok yavaştır. Bir hidrojen atomunun çıkarılması, reaksiyonun yüksek aktivasyon enerjisi nedeniyle aslında pek olası değildir (Jeantet vd., 2016). Bununla birlikte;

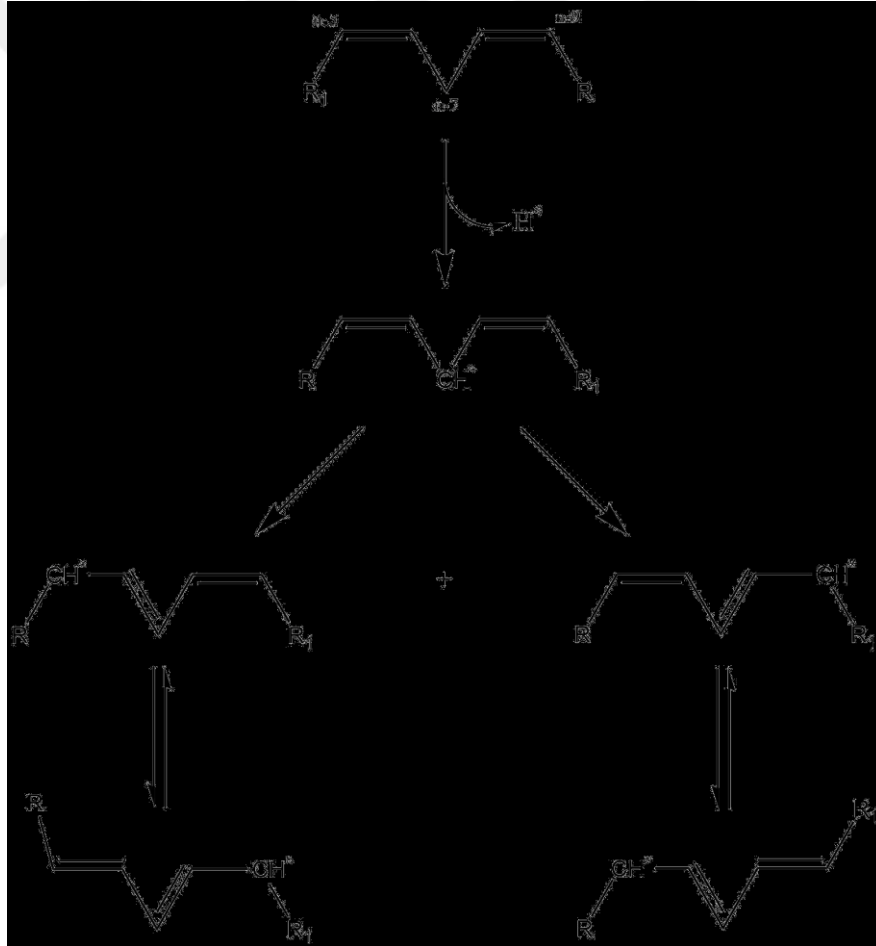
- Isı (termoliz),
- Işık (fotoliz),
- İyonlaştırıcı radyasyon,
- Serbest veya organik moleküllere bağlı çok değerlikli metal iyonlarının varlığı,
- Belirli enzimler (lipoksijenaz) gibi etkenlere maruz kaldığında bir hidrojen atomu çıkarılmış olur (Jeantet vd., 2016; J. Lee vd., 2004).



Şekil 2.4: Tekli doymamış yağ asitlerinde otooksidasyon mekanizması

Kaynak: Jeantet vd., 2016

Hidrojen atomu bir çift bağıın α konumundan çıkarıldığında, radikal yapının eşleşmemiş elektronu rezonans ile stabilize edilir. Oleik asit durumunda (Şekil 2.4), radikal n-7 veya n-10 konumunda oluşturulur. Eşleşmemiş elektronun rezonans ile delokalizasyonu nedeniyle, dört yağ asidi serbest radikali (pozisyonel izomerler) elde edilir. n-7 ve n-10 pozisyonlarındaki yağ asidi radikalleri, n-8 ve n-9 pozisyonlarındaki yağ asidi radikallerinden biraz daha fazladır. Bununla birlikte, her bir yağ asidi radikalinin nispi oranı sıcaklığa göre değişir. Sıcaklık artışı, radikal popülasyonları homojenleştirme eğilimindedir. Radikal durumda rezonans ile elektronların delokalizasyonu sırasında çift bağ izomerizasyonu olasılığı nedeniyle, oleik asit sekiz alilik hidroperoksit kaynağı olabilir: bunlardan dördü cis konformasyonunda çift bağ ve diğer dördü trans konformasyonundadır (Jeantet vd., 2016).



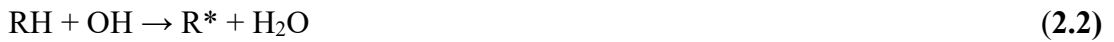
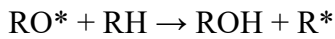
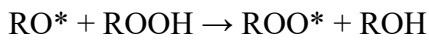
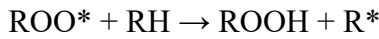
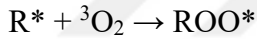
Şekil 2.5: Çoklu doymamış yağ asitlerinde otooksidasyon mekanizması

Kaynak: Jeantet vd., 2016

Çoklu doymamış yağ asidi zincirlerinde (Şekil 2.5), hidrojen atomunun çıkarılması genellikle cis, cis-1, 4 pentadien parçasına dahil olan metilen grubunda meydana gelir; linoleik asit için radikal yapı n-7 konumunda oluşur. n-5 veya n-9 konumunda bir radikal taşıyan konjuge çift bağlar, radikal formu stabilize ettikleri için enerji açısından tercih edilir. Linoleik asitten oluşan peroksitlerin %98'inden sorumludurlar. Konjuge linoleik asit radikalleri ayrıca oksijenle reaksiyona girmeden önce çift bağlarının yapısını değiştirebilirler: başlangıçta cis, trans konformasyonunda, konjuge çift bağlar trans, trans konformasyona dönüşebilir (Jeantet vd., 2016).

2.2.1.2. Yayılma aşaması

Bu yağ asidi radikalleri, difüzyondan sonra lipit fazında veya atmosferik fazda çözünen üçlü oksijen $^3\text{O}_2$ ile reaksiyona girer. Reaksiyon, bir peroksit radikalinin (ROO^*) oluşumuna yol açar. Yapısı, başka bir yağ asidinden (RH) gelen bir hidrojen atomu tarafından stabilize edilir (Jeantet vd., 2016). Bu yeni oluşan yağ asidi radikali (R^*), Denklem 2.2'de tarif edilen yayılma fazını oluşturan aynı prensibe dayalı olarak reaksiyona devam edebilir:

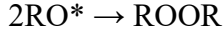
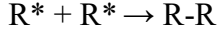


Hidroperoksitlerin redoks potansiyeli ($\text{ROO}^*/\text{ROOH} \sim 1\text{V}$), yağ asitlerinininkinden ($\text{R}^*/\text{RH} \sim 0.6\text{V}$) daha büyük olduğu için, dış enerji girişi olmadan yayılma mümkündür; yayılma otokatalitiktir. Yayılma reaksiyonunun hız sabiti $10 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'dir. Bu nedenle, oksijen serbestçe mevcutsa, radikallerin büyük çoğunluğu peroksit formundadır (Jeantet vd., 2016).

Yayılma aşamasında, tek bir yağ asidi serbest radikali, birkaç hidroperoksit molekülünün (dakikada 1.000 veya daha fazla) oluşumunu başlatabilir. Üretilen hidrojenperoksit miktarı, yağ asitlerinin oksidasyonu sırasında tüketilen oksijen miktarına karşılık gelir. Hidroperoksitlerin oluşum hızı zamanla hızlanır (Jeantet vd., 2016).

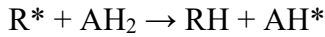
2.2.1.3. Sonlandırma aşaması

Serbest radikallerin konsantrasyonu yeterince yüksek olduğunda, otoksidasyon reaksiyonunu sonlandırmak için Denklem 2.3'de gösterildiği gibi birleşebilirler (Jeantet vd., 2016).



Bu reaksiyonların sonucusu, Tablo 2.4'de de verildiği üzere farklı ürünler meydana gelir. Meydana gelen bu ketonlar, alkoller, alkinler, kısa zincirli yağ asitleri, furan türevleri, vinil alkoller gibi diğer uçucu oksidasyon ürünleri de istenmeyen tatlılara değişen oranlarda katkıda bulunur. Sonlandırma reaksiyonlarının aktivasyon entalpisi düşüktür, ancak bu reaksiyonlar radikallerin çarpışma olasılığı ile sınırlıdır. Yüksek sıcaklığa ısıtılan yağlarda, bu reaksiyonlar hızla meydana gelir çünkü hidroperoksitler 160°C'nin üzerinde kendiliğinden bozunur ve serbest radikallerin konsantrasyonunu artırır (Kanavouras vd., 2006; Jeantet vd., 2016).

Yağ asidi radikalleri ve peroksi radikallerinden daha düşük redoks potansiyeline sahip bazı moleküller de otoksidasyon reaksiyonunu sonlandırabilir. Bu, tokoferoller, askorbik asit, BHA (bütillenmiş hidroksianisol) veya BHT (bütillenmiş hidroksitoluen) gibi antioksidanlar (AH₂) için geçerlidir. Bu moleküller Denklem 2.4'de gösterildiği gibi serbest radikallerle reaksiyona girerek yayılma sürecine müdahale eder:



Bu nedenle lipit oksidasyonunu inhibe eder veya geciktirirler. α -tokoferol (E vitamini) tarafından lipit oksidasyonunda yayılma işleminin sonlandırma hızı sabiti, yayılma reaksiyonunun hız sabitinden yaklaşık 10⁴ kat daha yüksektir veya 8x10⁴ mol⁻¹s⁻¹ 'dir. Sonuç olarak, etkili antioksidan aktivite için düşük konsantrasyonlarda α -tokoferol gibi antioksidanlarda kullanılabilir (Jeantet vd., 2016).

Tablo 2.4: Oksidasyondan sonucu meydana gelen bileşikler

Aldehitler	Ketonlar	Alkoller	Asitler	Hidrokarbonlar
2-Undekanal	2-Butanon	1-Bütanol	Bütirik	Nonan
2-Dekanal	2-Pentanon	1-Pentanol	Kaproik	1-Nonen
Nonanal	2-Hekzanon	1-Hekzanol	Kaprilik	1-Heksin
Oktanal	2-Heptanon	1-Heptanol	Kaprik	1-Desin
3-Nonenal	2-Oktanon	2-Pentanol	Laurik	1,3-Nonadien
2,4-Decadienal	2-Nonanon	2-Hekzanol		
Hekzanal	3-Büten-2-on	2-Heptanol		
2,4,7- Decatrienal	1-Penten-3-on	2-Nonanol		
3,6-Nonadienal	1-Okten-3-on	2- <i>t</i> -Hekzen-1-ol		
2,4,-Heptadienal	1- <i>c</i> -5-Oktadien-2-on	2- <i>t</i> -Okten-1-ol		
3-Hekzanal	3- <i>t</i> ,5- <i>t</i> -Oktadien-2-on	1-Penten-3-ol		
Propanal	3,5,-Undekadien-2-on	1-Hekzen-3-ol		

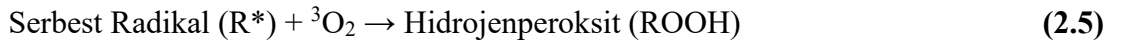
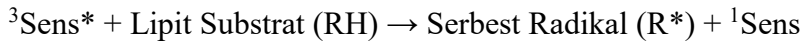
Kaynak: Kanavouras vd., 2006.

2.2.2. Fotooksidasyon

Işık enerjisinin gıda kalitesi üzerindeki etkisi, gıda ürünlerinde ışığa duyarlı bir bileşik (kromofor) tarafından ışık enerjisinin absorpsiyonu ile başlar. Gıdadaki bir kromofor tarafından bir ışık fotonunun absorpsiyonu, enerji seviyesinin “en düşük temel durumdan” “daha yüksek uyarılmış duruma” geçişiyle sonuçlanır, yani enerji ışıktan gıdalara aktarılır. Çift bağlar ve konjuge dien, trien ve tetraen, kromoforlar içindeki reaktif bölgelerdir ve dalga boylarında UV ışık enerjisini emerek molekülün uyarılması ve düşük enerjili temel durumdan daha yüksek enerjili uyarılmış duruma geçiş ile sonuçlanır. Klorofil, miyogloblin ve riboflavin dahil olmak üzere çok sayıda gıda bileşeni ışığa duyarlılaştırıcı olarak tanımlanmıştır (Gust vd., 2001; Duncan & Chang, 2012).

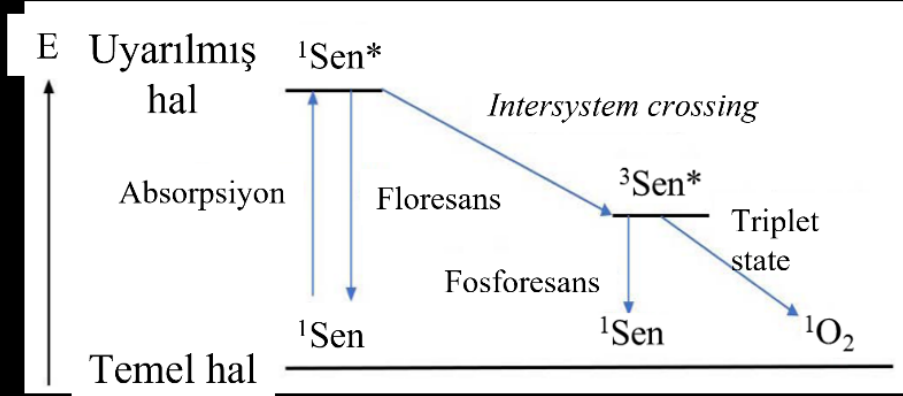
Uyarılmış singlet duyarlılaştırıcı ($^1\text{Sen}^*$), floresan yoluyla temel duruma (^1Sen), geri düşebilir. Bunun yanında uyarılmış singlet duyarlılaştırıcı, enerji kaybederek daha düşük bir enerji durumuna ($^3\text{Sen}^*$) geri düşebilir. Ardından fosforesans yoluyla veya tip I veya tip II mekanizmalar yoluyla başka bir bileşikle reaksiyona girerek temel duruma geri düşebilir. Oksijen içeren ışığa duyarlı reaksiyonlar, tip I veya tip II olarak çerçevelenir (Şekil 2.6a).

Tip I mekanizma (Şekil 2.6b), uyarılmış duyarlılaştırıcıdan yakındaki bir moleküle elektron transferini veya H ayrılmasını kapsar ve daha sonra moleküler oksijenle reaksiyona girer ve radikal bir türün oluşumuna yol açar (Denklem 2.5).



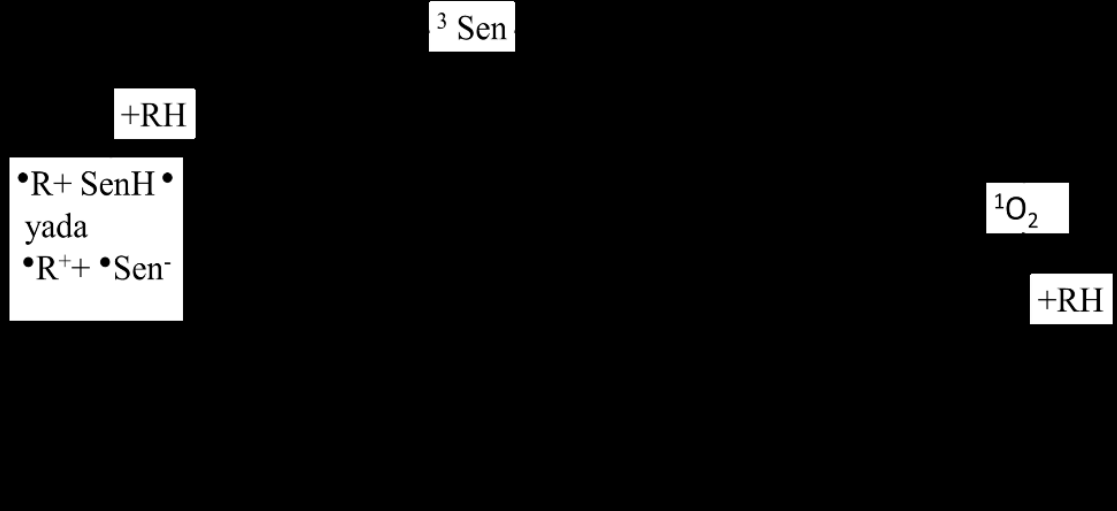
Aynı zamanda Tip I mekanizmasında uyarılmış duyarlılaştırıcı ayrıca üçlü oksijene elektron aktararak süperoksit anyonu oluşturmak üzere moleküler oksijen ($^3\text{O}_2$) ile reaksiyona girebilir.

Tip II mekanizma, uyarılmış duyarlılaştırıcı ile moleküler oksijen arasındaki doğrudan etkileşimi içerir. Işığa duyarlılaştırıcılar hem oksijenin hem de ışığın etkisi altında tekli oksijen ($^1\text{O}_2$) oluşturabilir.



Tip I

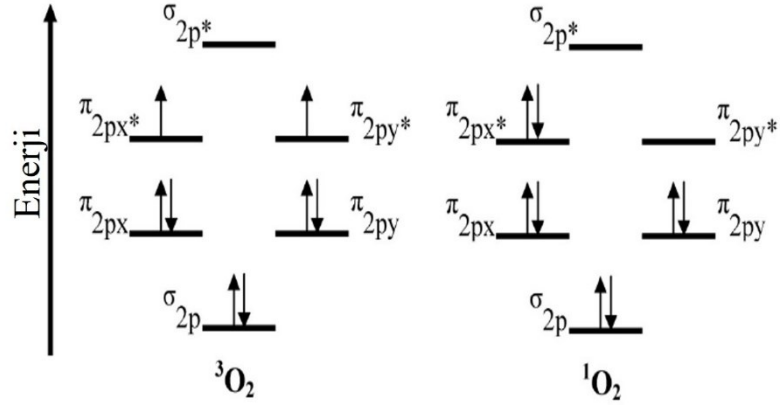
Tip II



Şekil 2.6: Fotooksidasyon süreci, a) Işığa duyarlı reaksiyonlarda yer alan süreçlerin Jablonski diyagramı b) Tip I ve TİP II aracılığıyla fotooksidasyon reaksiyonlarına genel bakış

Kaynak: Verduin vd., 2020

Moleküler orbital teorisine göre 3'lü halde bulunan oksijen, anti-bağ π^* -orbitallerinin iki ayrı orbital yerine tek bir orbitale yerleştirildiği tekli durumda oluşturulabilir. Ortaya çıkan boş orbital, bu oksijen allotropunun elektrofilik karakterine katkıda bulunur ve onu çift bağlara karşı oldukça reaktif hale getirir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Oksijenin üçlü ($^3\text{O}_2$) ve tekli ($^1\text{O}_2$) halleri

Kaynak: Ormond & Freeman, 2013

Tip II mekanizması sırasında, uyarılmış üçlü duyarlılaştırıcı, tekli oksijen ve tekli duyarlılaştırıcı oluşturmak için üçlü oksijen ile de reaksiyona girebilir. Oluşan tekli oksijen, elektronca zengin yani çift bağlı yapılar gibi bileşiklere karşı reaktiftir. Bu, çift bağın başlangıçta bulunduğu yerde hidroperoksitlerin oluşumuyla sonuçlanır (Denklem 2.6). Bu reaktif ve elektrofilik singlet oksijen, hidroperoksitler oluşturmak için elektronca zengin bileşiklerle daha fazla reaksiyona girer.



Fotooksidasyon, ketonlar, aldehytler, karboksilik asitler, yağ asitleri, esterler, epoksiler, sülfoksitler, sülfonlar, fenoller, anhidritler, kinonlar ve alkoller gibi alifatik ve aromatik oksitlenmiş bileşikler üretir. Güneş spektrumunun fotooksidasyondan sorumlu kısmı, esas olarak, dünya yüzeyi için %5 UV-B (280–315 nm) ve %95 UV-A'dan (315–400 nm) oluşan ultraviyole bölgeleridir. Yağlar güneş ışınlarına maruz kaldığında, ham ve rafine yağlarda fotooksidasyon meydana gelecektir (Lee, 2003). Bu tip oksidasyon, normal serbest radikal zincir reaksiyonları ile ilerler ve zincir kırıcı antioksidanlar veya radikal oluşturmadan radyasyonu absorbe eden ultraviyole

filtreleri tarafından engellenebilir (Frankel, 2012). Bu UV filtreleri, fizikokimyasal özelliklerine göre genellikle inorganik veya organik filtreler olarak sınıflandırılır. Organik UV filtreleri ışığı absorpsiyon yoluyla engellerken; inorganik UV filtreleri, ışığın saçılımını ve yansımalarını ifade ettiği için fiziksel filtrelerdir. İnorganik UV filtrelerinin örnekleri arasında ZnO, TiO₂ ve demir oksit gibi metal oksitler bulunur (Egambaram vd., 2020).

2.2.3. Enzimatik Oksidasyon

Enzimatik oksidasyon işlemi ile oluşan hidrojenperoksit, prostaglandinlerin ve eikosanoidlerin sentez sürecindeki ara maddelerdir (Frey vd., 2006). Enzimatik mekanizmalar ayrıca gıdalardaki lipitlerin lipoksijenaz ve sitokrom P450 tarafından hidroperoksitler üretmek için oksidasyonunu katalize eder. Ancak çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu, lipoksijenazlar tarafından serbest radikal mekanizmalar yoluyla başlatılarak spesifik hidroperoksitler oluşturur (Feussner & Wasternack, 2002; Kubow, 1992). Lipoksijenaz enzim molekülleri, lipoksijenaz için bir substrat olarak yağ asidinde istenen 1,4 -cis,cis-pentadien sistemi olan bir heme demir içerir. Lipoksijenaz enziminin ferrik formu 1,4 -cis,cis-pentadien yağ asidi parçasını pentadienil radikaline okside eder, moleküler oksijen ile reaksiyona girerek peroksil radikali oluşturur ve son olarak hidroperoksitler üretir (Gajera vd., 2015; Mandal vd., 2014). Bu hidroperoksitler, enzimatik kimyasal reaksiyonla daha fazla dönüşümün öncüsüdür, çünkü lipoksijenaz reaksiyonu, yağ asitlerinin substratından tek bir yağ asidi hidroperoksidinin sentezini başlatır (Denklem 2.7).

Yağ Asidi + Su $\xrightarrow{\text{Lipoksijenaz / Sitokrom P450}}$ Serbest Yağ Asidi + Gliserol

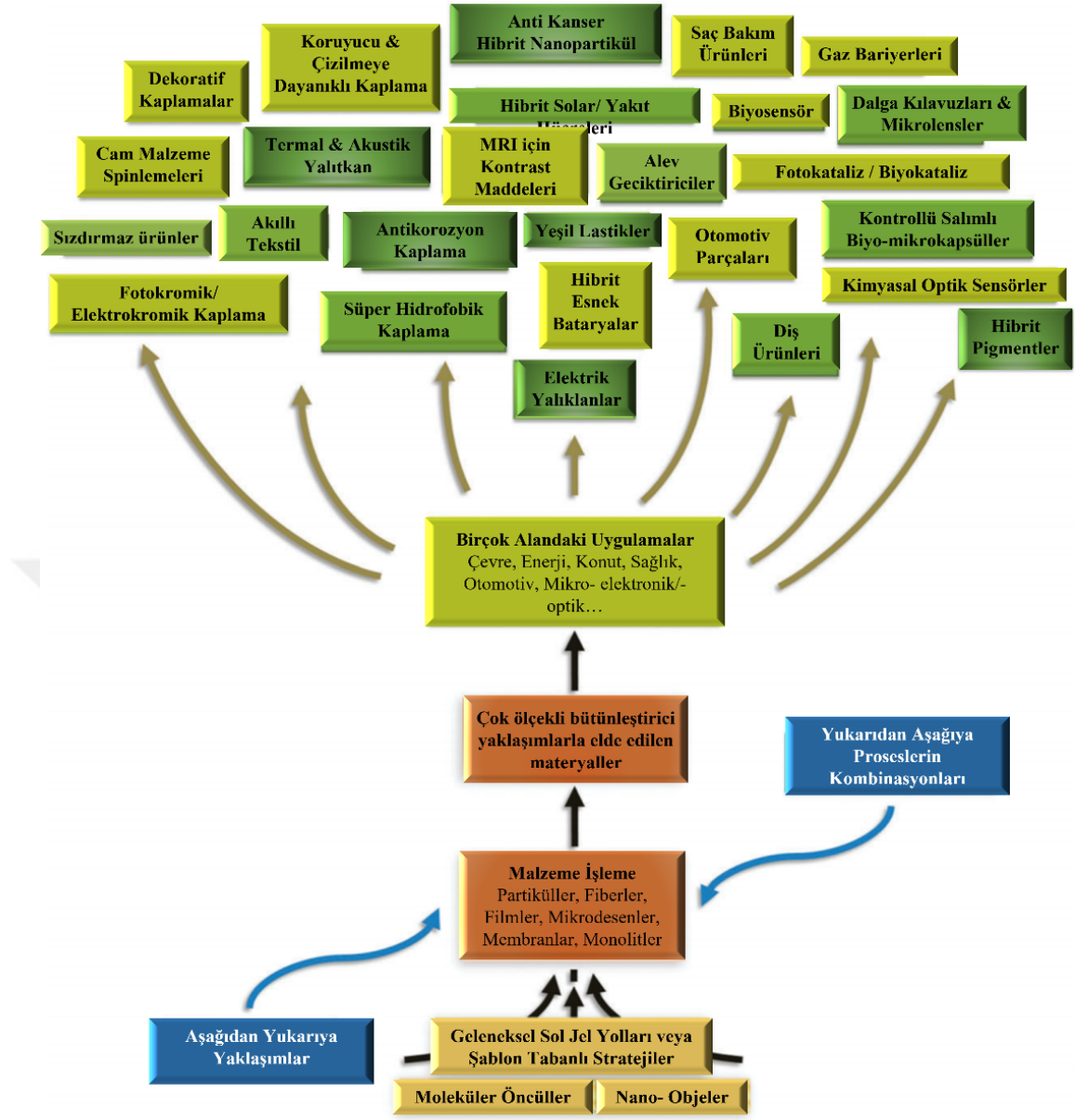
Serbest Yağ Asidi $\xrightarrow{\text{Oksidasyon}}$ Hidrojenperoksit $\xrightarrow{\text{Degradasyon}}$ Aldehit ve Keton (2.7)

2.3. Nanomateryaller

Nanomalzeme, nanometre (nm) ölçeğinde yaklaşık 1-100 nm olan en az bir boyutu olan bir nesne olarak tanımlanır (Azmi & Shad, 2017). Nanomalzemelerin en temel özelliği, yüksek moleküler adsorpsiyon, büyük yüzey gerilimi kuvveti, gelişmiş kimyasal ve biyolojik aktiviteler, büyük katalitik etkiler ve aşırı mekanik mukavemet

gibi bir dizi olağandışı fiziksel ve kimyasal özelliklerle sonuçlanan yüksek yüzey alanı-hacim oranıdır (Barbieri vd., 2005; McIlroy vd., 2009).

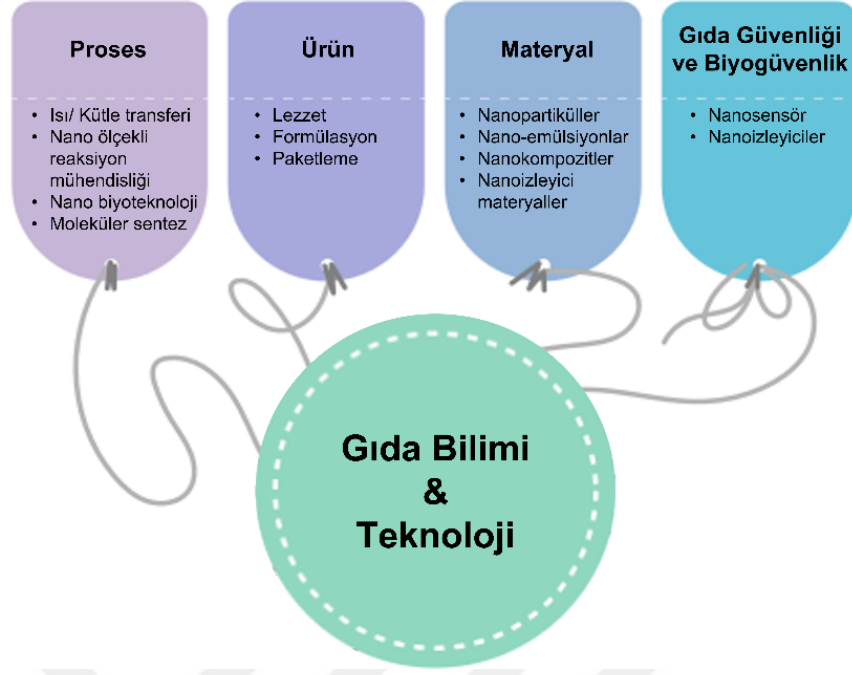
Nanomalzemelerin bir başka benzersiz özelliği, moleküllerinki gibi ayrı elektronik bant yapılarına yol açan kuantum boyutu etkisidir. Makrodan mikro boyutlara geçerken de meydana gelen artan yüzey alanı-hacim oranının aksine, kuantum etkisi sadece birkaç on nm'den daha küçük olan derin nano ölçekli boyuta özgüdür (Acharya vd., 2009; Tsai vd., 2008). Nanomalzemeler (Şekil 2.8) bu nedenle nanoelektronik (P. Shankar, 2011; Tsai vd., 2008), optoelektronik (Kaul vd., 2010), nanofotonik (Botey vd., 2010; Jiang vd., 2007), nano-elektromekanik sistemler (Kratochvil vd., 2007), biyoelektronik (J. Kim vd., 2010), nanobiyoteknoloji (Euliss vd., 2006; Soto & Ratna, 2010), nanokimya (Stender vd., 2008), biyokimya (Geng & Che, 2009; Vicens & Vicens, 2011), biyotıp (Petrović vd., 2010; Verma vd., 2011), elektrokimya (Chen vd., 2007), nanomekanik (Ji & Park, 2007; Park vd., 2009) vb. dahil olmak üzere çok çeşitli nanoteknoloji alanları için oldukça faydalıdır. Bunlar, kuantum etkili lazerler/güneş pilleri/transistörler (Bernardi vd., 2010; Yu vd., 2012), fotonik bant aralığı cihazları (Botey vd., 2010; Jiang vd., 2007), katalizör (Hua, 2009; Jakhmola vd., 2010), fotokatalist (Baikousi vd., 2012; Banerjee, 2011), moleküler elektronik cihaz (Pashchanka vd., 2010), yüzey geliştirilmiş Raman spektroskopisi (Guo & Dong, 2011), nano yakıt hücreleri (Antolini, 2009; Guo & Wang, 2011), nano ilaç dağıtım sistemleri (Arami vd., 2011; Ochekepe vd., 2009), nanosensörler (Colaiani vd., 2009; Di Francia vd., 2009; Sugiyama vd., 2010; Wang, 2005), gelişmiş enerji depolama cihazları (Lee & Cho, 2011; Simon & Gogotsi, 2010) ve nanoaktüatörler gibi çok çeşitli uygulamalara yol açar (Tuantranont, 2013). Bunlar arasında sensörler, otomobiller, iletişim, tüketici elektroniği, endüstriyel ve biyomedikal gibi birçok gerçek dünyadaki uygulama alanlarındaki büyük talepleri nedeniyle en hızlı büyüyen uygulamalar arasındadır (Tuantranont, 2013). Buna karşılık, nanoteknolojinin gıda endüstrisindeki uygulamaları oldukça sınırlıdır. Ancak, nanoteknolojideki başarılar ve keşifler, gıda endüstrisini ve ilgili endüstrileri etkilemeye başlamaktadır; bu, gıda güvenliğinden yeni gıda ürünleri ve bileşenlerinin moleküler sentezine kadar önemli hususları etkiler (Chen vd., 2006). Nano ölçekte yapısal özelliklere sahip sistemlerin, makroskopik benzerlerinden önemli ölçüde farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklere sahiptir.



Şekil 2.8: Nanomateryallerin hem akademik hem de endüstriyel alanlarda kullanımının ağaç yapısı gösterimi

Kaynak: Sanchez vd., 2011

Gıda üretiminde dört ana alan nanoteknolojiden yararlanabilir: yeni fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi, mikro ölçekli ve nano ölçekli işleme, ürün geliştirme ve gelişmiş gıda güvenliği ve biyogüvenlik için yöntemler ve enstrümantasyon tasarımı. Şekil 2.9, gıda endüstrisinde nanoteknolojinin olası uygulamalarını göstermektedir (Weiss vd., 2006).

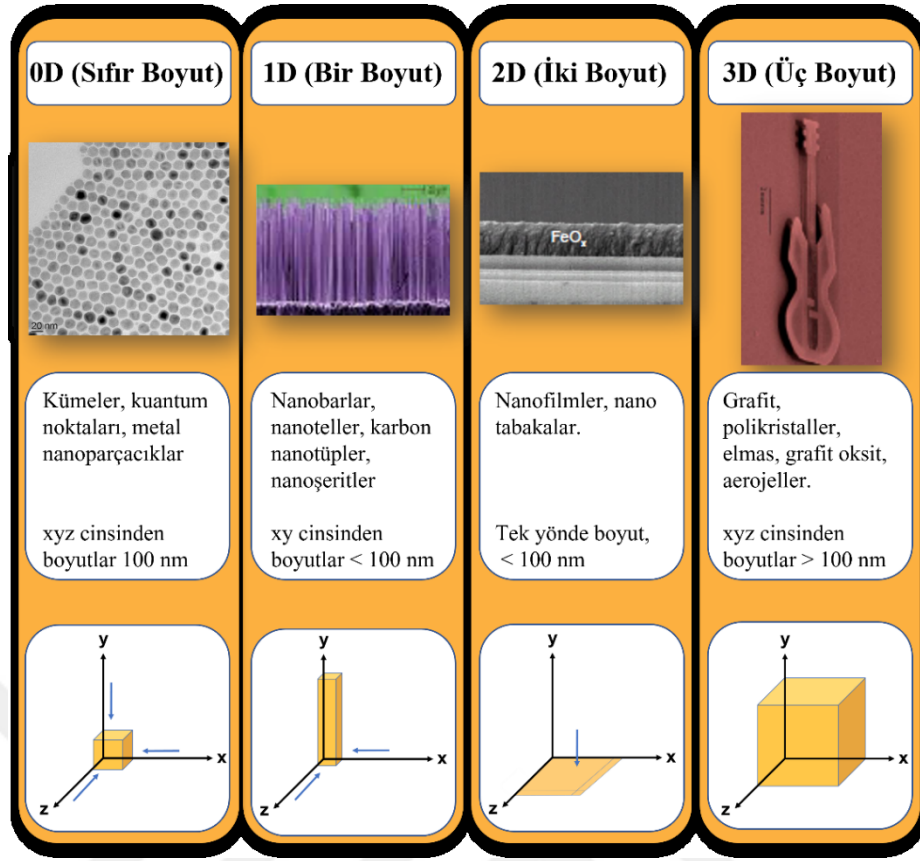


Şekil 2.9: Gıda biliminde nanoteknolojinin uygulama matrisi

Kaynak: Weiss vd., 2006

2.3.1. Nanoyapıların Boyutları

Nanoyapılar, nanometre ölçeğinde en az bir boyutu olan malzeme veya yapılardır. Nano ölçeğin üst sınırı 100 nm'dir ve bunun nedeni, malzemelerin 1-100 nm'de benzersiz özellikler sergilemesidir. Özelliklerdeki değişim, yüzey alanındaki artış ile çok küçük boyutun etkisi olarak, büyük yüzey alanı/hacim oranıyla ilişkili kuantum etkilerinin baskınlığından kaynaklanmaktadır (Williams, 2008). Nanomalzemeler boyutlarına göre farklı tiplere ayrılır (Azmi & Shad, 2017). Sıfır boyutlu (0D) bir malzeme, üç yönün (x, y, z) her birinde bir nanometre ölçeğine sahipken, tek boyutlu (1D) bir malzeme yalnızca iki yönde bir nanometre ölçeğine sahiptir. İki boyutlu (2D) bir yapı, yalnızca bir yönde nanometre ölçeği içerir. Boyutları 100 nm'den yüksek olmasına rağmen üç boyutlu (3D) nanoyapılar bu sınıflandırmaya dahil edilir, ancak yapıları 0D, 1D ve 2D nanoyapıları kullanarak her yöne büyüyen hiyerarşik bir mimaridir (García-Betancourt vd., 2020).



Şekil 2.10: Düşük boyutlu nanoyapıların sınıflandırılması için şema: sıfır boyut (0D), bir boyut (1D), iki boyut (2D) ve üç boyut (3D)

Kaynak: García-Betancourt vd., 2020

Şekil 2.10, bazı nanoyapı örneklerinin şema sınıflandırmasını sunar:

1. Sıfır boyutlu nanomalzemeler (0D): Nanomalzemelerin üç boyutunun tamamı nanoölçek aralığındadır. Kümler, nanopartiküller, metal nanopartiküller veya KP'ler bu sınıflandırmaya girecektir.
2. Tek boyutlu nanomalzeme (1D): Herhangi bir boyutta nanoölçek aralığında ve kalan iki boyut nanoölçek aralığı dışında olan nanomalzemelerdir. Nanobarlar, nanotüpler veya nanoteller bu sınıfla ilgilidir.
3. İki boyutlu nanomalzemeler (2D): Herhangi iki boyut nano ölçekli aralığında olup ve kalan bir boyut bunun dışında olan nanomalzemelerdir. Bunlar nanofilmleri, nano tabakaları, grafen, grafen oksit ve nano kaplamaları içerir.
4. Üç boyutlu veya yığın nanomalzemeler (3D): Herhangi bir boyutta bu nanomalzemeler nanoölçek aralığında değildir. Bu, keyfi olarak üç boyutta

>100 nm ölçeğinde oldukları anlamına gelir. Bunlar arasında grafit, metalik-organik çerçeveler, aerojeller, çekirdek kabuklar, çoklu nano tabakalar, nanotel demetleri, nanotüp demetleri ve nanokompozitler yer alır (Vollath, 2008; García-Betancourt vd., 2020).

Nanomalzemeler, morfolojilerine, boyutlarına, özelliklerine ve içindeki bileşenlere göre farklı tiplerdedir (Kolahalı vd., 2019). Bu nanomalzemeler, metaller, metal oksitler, iyonik bileşikler, seramikler, yarı iletkenler, yalıtkanlar, organikler, polimerler, biyolojik malzemeler, biyoorganizmalar vb. dahil olmak üzere çok çeşitli fonksiyonel malzemelerden yapılabilir (Tuantranont, 2013). Her fonksiyonel malzeme birçok nanoyapı formunda yapılabilir. Karbon, 0D fulleren (Ivanovskii, 2003), 1D karbon nanotüpler (Lam vd., 2004; Wang, 2005), 2D grafen (Wang vd., 2011) ve 3D grafit nanoyapıların tüm boyutlarının mevcut olduğunun en dikkate değer örneklerinden biridir. Karbon dışında, metal (Colaianni vd., 2009; Sondi & Salopek-Sondi, 2004), metal oksit (Chen vd., 2011; Colaianni vd., 2009; Pashchanka vd., 2010), yarı iletken (Okamoto vd., 2011; Pietryga vd., 2008), organik (Zhao vd., 2008, 2010), polimerler (Barbero vd., 2010), biyomalzemeler (Katz & Willner, 2004; Lo vd., 2010) ve bunların kompozitlerinin (Arami vd., 2011; George vd., 2011; Sotiriou vd., 2011) farklı boyutlarına sahip çok çeşitli nanomalzemeler geniş çapta rapor edilmiştir.

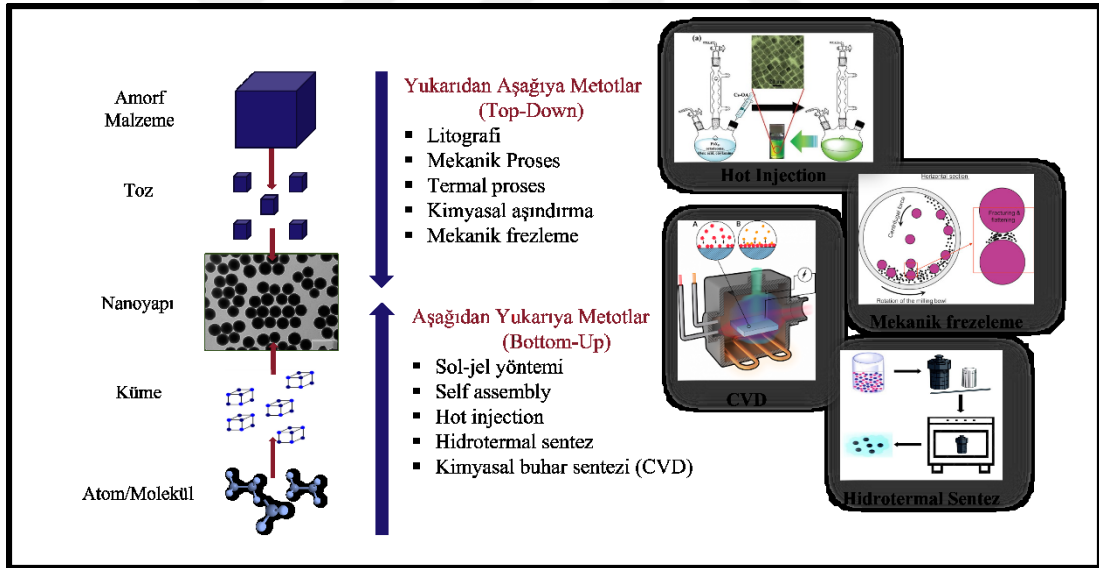
2.3.2. Nanoyapıların Sentez Yöntemleri

Nanomalzemeler, günlük yaşamdaki sayısız uygulama nedeniyle özellikle büyük önem taşımaktadır (Srivastava vd., 2020). Nanomalzemeler elde etme yöntemleri çeşitlilik gösterir ve çoğunlukla malzemeye, morfolojisine ve ayrıca hedeflenen uygulamalara bağlıdır (Gleiter, 1995; van Heeren, 2006). Bu nedenle, nanomalzemelerin özel uygulamalarına dayalı olarak farklı sentez teknikleri geliştirilmiştir (Srivastava vd., 2020). Temel olarak, nanomalzemelerin sentezi ve nanoyapıların üretimi için iki yaklaşım vardır: "yukarıdan aşağıya yaklaşım" ve "aşağıdan yukarıya yaklaşım" (Azmi & Shad, 2017). Yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımların şematik gösterimi Şekil 2.11'de gösterilmektedir.

Yukarıdan aşağıya yaklaşımda sentez, yığın malzemelerle başlar ve malzemenin adım adım öğütülmesiyle ince nanopartiküllerde sona erer (Srivastava vd., 2020). Yaygın olarak kullanılan yukarıdan aşağıya tekniklerden bazıları;

- mekanik frezeleme,
- fotolitografi,
- elektron ışını litografisi,
- anotlama,
- plazma aşındırmadır (Srivastava vd., 2020).

Yukarıdan aşağıya yaklaşımla ortaya çıkan en büyük sorunlardan biri, yüzey yapısının kusurlu olmasıdır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımların kullanımı basit olsa da, düzensiz şekle sahip ve son derece küçük parçacıkların üretilmesinde etkisizdirler. Uygun parçacık boyutu ve şekli elde etmedeki zorluk, bu yaklaşımın ana dezavantajıdır (Abid vd., 2021). Bu yaklaşımın ana avantajı ise parametrelerinin kolay kontrol edilebilirliği ve büyük ölçekli üretilebilirliğini içerir. Yukarıdan aşağıya yaklaşım metal oksit, yarı iletken, metal ve polimer malzemelerin nanopartikülleri, nanoçubuk ve nanotellerinin üretimi için kullanılabilir (Tuantranont, 2013).



Şekil 2.11: Nanoyapıların sentez yöntemleri

Buna karşılık, aşağıdan yukarıya yaklaşım, atomik veya moleküler boyuttaki daha küçük bileşenlerin, daha büyük ve daha organize sistemlere yol açmak için doğal bir fiziksel ilkeye veya harici olarak uygulanan bir itici güce göre kendi kendine bir araya geldiği bir yaklaşımdır (Arole & Munde, 2014). Kimyasal çöktürme, sol-jel biriktirme (Malfatti & Innocenzi, 2011), CVD, hidrotermal/solvotermal (Chen & Li, 2011; Li

vd., 2008) gibi ve ayrıca biyolojik sentez yollarını içeren birçok nanomalzeme sentez yöntemi bu kategoriye dahil edilmiştir (Arole & Munde, 2014). Bu yaklaşım daha iyi kontrol edilebildikleri, daha hızlı ve daha uygun maliyetli oldukları için daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhang, 2003). Aşağıdan yukarıya yaklaşım iyi kontrol edilen parametreler, yüksek kaliteli ve hizalı yapı, çok düşük kontaminasyon ve büyük ölçekli üretilebilirlik gibi çeşitli avantajlar sunarken bununla birlikte daha pahalı enstrümantasyon, vakum sistemi ve yüksek sıcaklık prosesi içerir. Bu yaklaşım teknikleri ile metal oksit, yarı iletken, metal ve nanopartiküller, nanoteller, nanotetrapodlar, nanorodlar, nanolevhalar ve karbon, SnO₂, TiO₂, ZnO, Si, Ti'den yapılmış nanotüpler gibi kompozit nano yapıların sentezleri için yaygın olarak uygulanmıştır (Tuantranont, 2013).

2.3.3. Kuantum Partiküller ve Sentez Yöntemleri

Nanoteknolojideki buluşlardan biri; ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle son yirmi yılda araştırmacılar arasında çok popülerlik kazanan KP'leri olarak adlandırılan nano boyutlu parçacıklardan oluşur.

KP'ler, çapı 2-10 nm (10-50 atom) aralığında olan küçük parçacıklar periyodik tablonun II-VI veya III-V grubundaki nano boyutlu yarı iletken malzemelerdir (Gidwani vd., 2021). KP'lerin boyutu; optik özellik, absorbans ve fotoluminesans gibi özellikleri bağımlı bir şekilde yansıtır. KP'ler, boyuta göre ayarlanabilen ışık emisyonu, gelişmiş sinyal parlaklığı, fotoağarmaya karşı direnç ve çoklu floresan renklerinin aynı anda uyarılması gibi ayırt edici özelliklere sahiptir (Qi & Gao, 2008).

Temel olarak; KP'ler üç geniş tipte sınıflandırılabilir:

- Bileşimlerine/yapılarına göre;
 - Çekirdek Tipi KP'leri.
 - Çekirdek/Kabuk KP'leri
 - Alaşım KP'leri
- Büyüklüklerine göre;
 - Daha büyük KP'ler: 5-6 nm çapa sahiptirler ve turuncu veya kırmızı renkli emisyon ile daha uzun dalga boyu yayarlar.
 - Daha küçük KP: Yaklaşık 2-3 nm çapa sahiptirler ve mavi veya yeşil renkli emisyonla daha kısa dalga boyu yayarlar.

- Hazırlama için kullanılan malzemeye göre;
 - Yarıiletken KP'leri
 - Karbon KP'leri

Tablo 2.5. Kuantum Partikül Sentez Metotları

Yarıiletken KP	• Yüksek Sıcaklık Yoluyla Sentez
	• γ -Işınlama Yoluyla Sentez
	• Mikrodalga Destekli Yöntem
	• Sol-Jel Tekniği
	• Core-Shell Tekniği (Çekirdek-Kabuk Tekniği)
Karbon KP	• Ark Deşarj Tekniği
	• Laser Ablasyon Tekniği
	• Mikrodalga Ablasyon
	• Elektrokimyasal Oksidasyon
	• Hidrotermal Teknik

Kaynak: Gidwani vd., 2021

Karbon KP'leri (C-KP), ilk olarak 2004 yılında keşfedilmiştir. Karbon esaslı malzemeden yapılmışlardır ve sp^2 karbonlu kristal yapıya ve 10 nm'den küçük boyuta sahiptirler. C-KP'leri, düşük toksisite ile doğada hidrofilitir. Karbon noktaları, 260-350 nm UV bölgesinde absorpsiyon gösterir. C-KP'leri, çok çeşitli işlevselleştirme ve pasifleştirme sağlar ve fotoğrafsız yanıp sönme özelliğine sahiptir ve kimyasal olarak inerttir. Bunlar biyomedikal görüntüleme, ilaç dağıtımı ve analitik görüntülemeye yaygın olarak kullanılmaktadır. KP'lerin hazırlanması için yöntemin seçimi, gereken KP'ünün boyutuna ve türüne bağlıdır (Gidwani vd., 2021).

Karbon KP'lerinin hazırlanması (Tablo 2.5) için farklı avantaj ve dezavantajlara sahip (Tablo 2.6) yöntemler kullanılır:

- **Ark Deşarj Tekniği:** Bu teknik, yukarıdan aşağıya yaklaşıma dayanmaktadır. Bu yöntemde karbonlu malzeme boyuta bağlı özellikler sergileyen daha küçük bileşiğe dönüştürülür. Bunun için yığın karbon öncüsü, gaz plazması tarafından çalıştırılan anodik elektrotta ayrıştırılır ve daha sonra yüksek enerjili plazma üreten sızdırmaz reaktörde üretilir. Katotta birleştirilen karbon atomları yeniden düzenlenir.
- **Lazer Ablasyon Tekniği:** Bu aşağıdan yukarıya yaklaşıma dayanmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basıncın üretildiği hedeflenen yüzeyi ışınlamak için yüksek enerjili lazer kullanımını içerir. Buharlar daha sonra kristalleştirilir ve parçacıklar oluşur. Bu, C-KP 'lerin hazırlanmasının bir adım reaksiyonudur ve solvent molekülü tarafından eşzamanlı yüzey pasivasyonuna izin verir. Örneğin karbon KP'leri, grafit tozunun argon gazı akışıyla sıcak preslenmesiyle hazırlanır. Bu teknikte, polietilen glikol ve diamin içeren PEG ile yüzey pasivasyonu gereklidir. Bu teknik, iyi suda çözünürlük ve floresan özelliği sağlar.
- **Mikrodalga Ablasyonu:** Bu teknik aşağıdan yukarıya yaklaşımı takip eder. Bu C-KP'lerinde, öncü olarak karbon içeren (sitrik asit ve glikoz, früktoz gibi karbonhidrat içeren bileşikler) molekülden hazırlanır. Bu teknikte, çeşitli öncüleri karbonize etmek için mikrodalga radyasyonu ve suda çözünen yüzey aktif madde kullanılır. PEG yüzey aktif madde, KP'lerinin emisyon özelliğini geliştirmek ve yüzey pasivasyonunu sağlamak için kullanılır. Ayrıca inorganik iyonların eklenmesi karbonizasyonu artırır ve böylece kuantum verimini artırır. C-KP'lerin ve karbon bazlı elektrokatalizörün hazırlanması için kullanılır.
- **Elektrokimyasal Oksidasyon:** Bu teknik, yukarıdan aşağıya yaklaşıma dayanır ve hafif koşullar altında çalışır. Bu teknikte dökme karbon malzemesi olarak grafen, karbon nanotüp ve nanolifler kullanılmaktadır. Elektroliz reaksiyonu hem asidik hem de bazik koşullar altında gerçekleşir. Elektrokimyasal olarak hazırlanan C-KP'ler, elektronik cihazlarda, katalizde ve biyolojik görüntüleme etkinliğe sahiptir.
- **Hidrotermal Teknik:** Hidrotermal teknik, aşağıdan yukarıya yaklaşımı kullanır. Bu tekniklerden, çoklu floresan ile 2 nm'den daha küçük boyutta suda çözünür KP'leri üretilir. Bu yöntemde karbonhidratlar, proteinler ve vitaminler gibi çeşitli öncü maddeler kullanılır. Hidrotermal proseste karbonizasyon

yüksek sıcaklıkta gerçekleşir ve herhangi bir yüzey pasivasyonu gerektirmez. Bu teknikte küçük organik molekül veya polimer su veya organik çözücü içinde çözülür ve yüksek sıcaklıkta tutulan teflon kaplı paslanmaz çelik otoklava yerleştirilir ve bu da C-KP'lerin oluşumuna yol açar (Gidwani vd., 2021; Zrazhevskiy vd., 2010).

Tablo 2.6: Karbon KP'lerinin sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları

	Avantaj	Dezavantaj
Ark Deşarj Tekniği	Yüksek suda çözünürlük.	Düşük verim. Düşük saflık.
Lazer Ablasyon Tekniği	Yüksek suda çözünürlük. Hızlı, kolay, ayarlanabilir yüzey durumları, dar boyut dağılımı.	Boyut kontrolü zayıf. Yüksek enerji ihtiyacı. Düşük kuantum verimi.
Mikrodalga Ablasyonu	Kolay sentez. Düşük maliyet. Çevre dostu sentez. Ölçeklenebilirlik.	Zayıf boyut kontrolü.
Elektrokimyasal Oksidasyon	Kolay sentez. Düşük maliyet. Toksik kimyasal içermez.	Düşük saflık.
Hidrotermal Teknik	Uygun maliyet. Kolay uygulanabilirlik.	Zayıf boyut kontrolü.

Kaynak: Gidwani vd., 2021

Yarı iletken KP'leri, ağır metaller ve ağır olmayan malzemeler (kadmiyum, selenit, çinko sülfür vb.) gibi inorganik elementlerden oluşan üç boyutlu nanopartiküllerdir. Bunlar, kristal yapıya ve <6 nm boyutuna sahip küresel şekillidir. Boyuta bağlı fotoluminesans özelliği, uyarmadan bağımsız fotoluminesans ve uzun ömürleri vardır. Doğada amfifiliktirler, daha geniş yüzey alanına ve iyi foto stabiliteye, yarı iletken ve kolloidal özelliklere sahiptirler. Yarı iletken KP'leri aşağıdan yukarıya yaklaşımla

hazırlanır. Bunlar, analitik algılama, biyomedikal görüntüleme ve katalizde yaygın olarak ve ilaç dağıtım terapisinde daha düşük ölçüde kullanılmaktadır (Gidwani vd., 2021). Yarıiletken kuantum parçacıklarının hazırlanması kullanılan malzemeye, istenen boyuta, kuantum verimine ve bunların uygulamalarına bağlıdır (D'souza vd., 2018; Sui vd., 2016). Yarıiletken KP'lerinin sentezlenmesi (Tablo 2.5) için birbirinden farklı avantaj/dezavantajlara sahip (Tablo 2.7) yöntemler vardır:

- **Yüksek Sıcaklık Yoluyla Sentez:** Bu yöntemle yüksek kaliteli tek dağılımlı KP'leri hazırlanır. Dimetil kadmiyum veya kadmiyum oksit, daha yüksek sıcaklıkta, yani 300 °C'de kullanılır. KP'lerin sentezi için; en önemli kısım, kararlı ve yüksek fotolüminesans ve yüksek kuantum verimine yol açan ligant seçimidir (Gidwani vd., 2021; Johari-Ahar vd., 2016; Parani vd., 2012).
- **γ -Işınlama Yoluyla Sentez:** Bu yöntemde öncü, kolloidal bir ürün oluşturmak için farklı miktarda γ -ışınlanması ve su ile ışınlanır. Çözücü olarak kullanılan radyoliz serbest radikalinden gelen su moleküller parçalanmaya neden olur. Boyut dağılımı radyasyon miktarına bağlıdır. Bu yöntem, metal ve metal oksit KP'leri hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Gidwani vd., 2021).
- **Mikrodalga Destekli Yöntem:** Bu yöntemde, mikrodalgada suda çözünür yüzey aktif maddeden KP'ler hazırlanır ve küçük boyutlu küresel şekilli tek dağılmış KP'leri ile sonuçlanır. Sıcaklık, hız ve ısıtma süresi, bu yöntemi etkileyen kritik faktörlerdir. Mikrodalga ışıması, darbe dalga yöntemi ve sürekli yöntem olarak kullanılabilir. Darbe dalgası yöntemi, ısıtma üzerinde daha iyi kontrol sağlar. Mikrodalga tekniğinde; iki tip ısıtma, yani termal ve termal olmayan mümkündür. Termal ısıtma homojen ısı sağlar. Mikrodalga radyasyonunun yoğunluğu, KP'lerinin boyutunda ve şeklinde değişikliklere yol açar (Gidwani vd., 2021; Hohng & Ha, 2004; Parak vd., 2002).
- **Sol-Jel Tekniği:** Bu teknik, çeşitli malzemelerin hazırlanması için yararlıdır; termal tavlama yoluyla daha da değiştirilebilir. Bu yöntemde; malzemeler çözelti halinde bulunur ve ıslak jel oluşturmak üzere düşük sıcaklıkta büyür. Bu teknik Au, Cu ve Zn KP'lerin oluşumu için kullanılır (Gidwani vd., 2021).
- **Core/Shell Tekniği:** Bu yönteme epitaksiyel büyüme de denir. Ayrıca faz benzeri buhar fazlı epitaksi, sıvı faz epitaksi ve moleküler ışın epitaksisine göre ayrılır. Bu yöntemde; sentez, metal damlacık öncüsünün oluşumu ve KP'lerinin yüzeyinde ara büyüme ile yapılır. Bu teknik, yüksek fotostabiliteye

ve optik özelliklere sahip KP'lerinin hazırlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca biyokonjugasyon avantajı sağlar ve biyosensör ve fotodedektörde yaygın olarak kullanılır (Gidwani vd., 2021; Ye vd., 2012)

Tablo 2.7: Yarıiletken KP sentez yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları

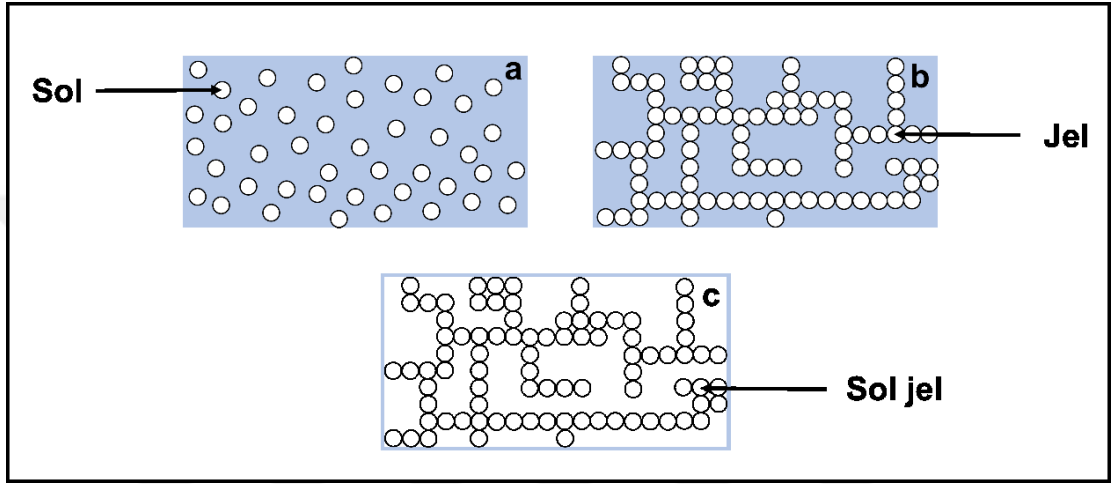
	Avantaj	Dezavantaj
Yüksek Sıcaklık Yoluyla Sentez	Yüksek kuantum verimi. Kararlı fotolüminesans.	Pahalı teknik. Yüksek sıcaklıkta fazla gaz çıkışı. Yüksek sıcaklıkta zehirli ve patlayıcı.
γ-Işınlama Yoluyla Sentez	Yüksek sıcaklık veya toksik madde gerektirmez.	Çok çeşitli boyutlar. Düşük suda çözünürlük.
Mikrodalga Destekli Yöntem	Hızlı, basit, çevre dostu sentez. Tek tip çekirdeklenme. Kısa kristalleşme süresi.	Zayıf boyut kontrolü
Sol-Jel Tekniği	Basit ve ucuz. Küçük boyutlu KP. Düşük sıcaklık gereksinimi.	Seçici öncü kullanımı.
Core-Shell Tekniği	Şekil çeşitliliği. Düşük kirlilik.	Yüksek üretim maliyeti.

Kaynak: Gidwani vd., 2021

2.3.3.1. Sol-Jel Tekniği

Adından da anlaşılacağı gibi sol-jel, "sol" ve "jel" olmak üzere iki tür malzeme veya bileşen içerir. Her şeyden önce sol-jel oluşumu genellikle düşük sıcaklıklı bir işlemdir ve bu da daha az enerji tüketimi ve daha az kirlilik anlamına gelir. Sol-jel süreci, bir sol bileşiminin sıvı bir 'sol'den katı bir 'jel' fazına geçişini içerir (Kulkarni & Kulkarni, 2015; Gupta & Chaudhury, 2007) .

Kolloidlerin bir alt sınıfı olan sollar bir sıvıdaki katı parçacıklardır (Şekil 2.12). Jeller, sıvı (veya sıvı içeren polimerler) ile doldurulmuş gözeneklere sahip sürekli bir parçacık ağıdır. Bir sol-jel işlemi, bir sıvı içinde "sol" oluşumunu ve ardından sol parçacıklarının bir ağ oluşturmak üzere bağlanmasını içerir. Sıvıyı buharlaştırarak tozlar, ince filmler ve hatta monolitik katılar elde etmek mümkündür (Kulkarni & Kulkarni, 2015).



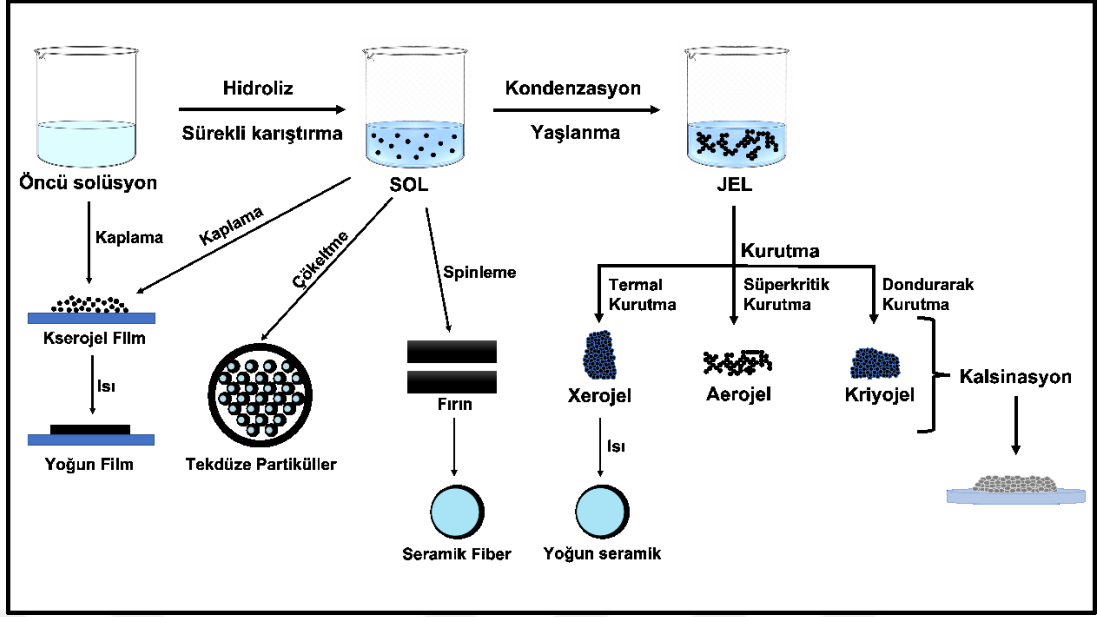
Şekil 2.12: Sol (a), jel (b) ve soljel (c) monolitik katı

Kaynak: Kulkarni & Kulkarni, 2015

Sol-jel yönteminde öncü, bir kolloidal süspansiyon veya bir sol oluşturmak için bir dizi hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonuna girer. Sol-jel işlemi, bir sistemin sıvı bir soldan katı bir jel fazına geçişini, ardından jelin kurutulmasını ve ardından metal oksit nanotozunu elde etmek için farklı sıcaklıklarda kalsinasyonunu içerir (Arole & Munde, 2014). Sol-Jel; Şekil 2.13’de gösterilen hidroliz, polikondenzasyon, yaşlandırma, kurutma ve kalsinasyon adımlarıyla özetlenebilir.

Sol-jel sabit fazların hazırlanması için kimyasal reaktifler normalde şunları içerir:

- en az bir öncü,
- öncül/öncülleri dağıtmak için bir çözücü (Mehrotra, 1990),
- istenen nihai ürün tipine bağlı olarak asit veya bir baz olabilen bir katalizör (Sanchez vd., 1996; Yoda vd., 1996).



Şekil 2.13: Sol-Jel tekniğinin şematik gösterimi

Kaynak: Abid vd., 2021; Aboualigaedari & Rahmani, 2021; Arole & Munde, 2014; Brinker & Scherer, 2013

Sol-jel işlemede, onları çözmek için bir çözücünün mevcut olması koşuluyla birçok öncül türü kullanılabilir (Pierre, 2020). Moleküler öncülerin doğasına bağlı olarak şu anda iki yol kullanılmaktadır: organik çözücülerdeki metal alkoksitler veya sulu çözeltilerdeki metal tuzları (Livage & Ganguli, 2001).

Metalik tuzun genel formülü M_mX_n 'dir (M: metal, X: bir anyonik grup, m-n: stokiyometrik katsayı). Bu öncüler genellikle iyonik bir yapıya sahiptir (Pierre, 2020). Alüminyum klorür $AlCl_3$ gibi klorürlerin yanı sıra sülfatlar, oksisülfatlar, nitratlar ve asetatlar, sitratlar ve laktatlar gibi organik tuzları da içerirler (Ohya, 2018).

Metal alkoksitler, R'nin bir alkil grubu olduğu, bir M (metal) ile bir alkol ROH arasındaki doğrudan veya dolaylı reaksiyonların sonucu olan, kimyasal formülü $M(OR)_n$ olan bileşiklerdir.

Kullanılan öncülerin çözelti kimyası farklı olduğu için solvent seçimi öncül türüne göre yapılır. Metal tuzları için su ve metal alkoksitler için alkoller (metanol, etanol, izopropil alkol vb.) çözücü olarak kullanılır (Guglielmi vd., 2014; Pierre, 2020).

Hidroliz: Metal alkoksit ($M-OR$) gibi öncüler su veya alkol ile hidrolize uğrayarak hidroksit çözeltisinin oluşmasına neden olur. Reaksiyon ortamı su ise sulu sol-jel

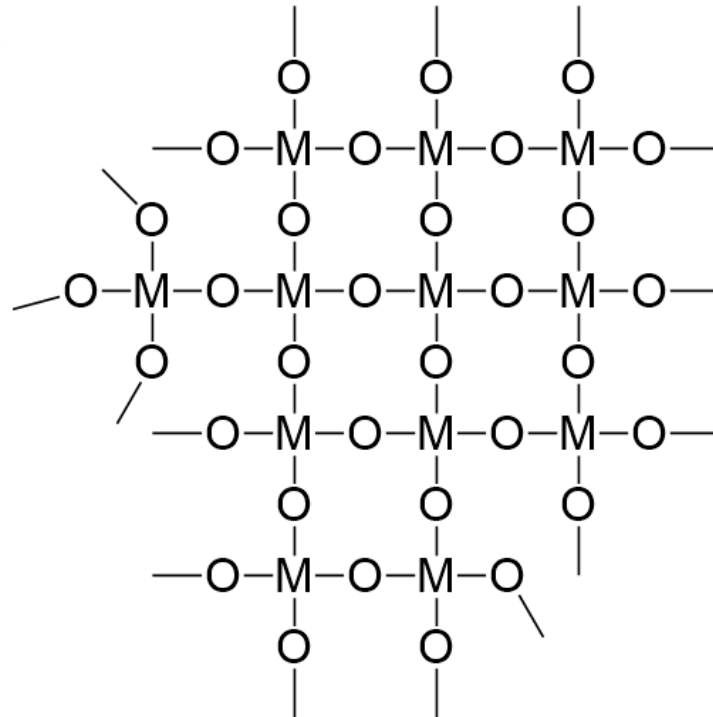
yaklaşımı, reaksiyon ortamı organik bir çözücü ise susuz sol-jel yöntemi olarak adlandırılır. Hidroliz işleminin genel kimyasal reaksiyonu, Denklem 2.8 ile açıklanmıştır (Abid vd., 2021).



M: Metal

OR: Alkil grubu

Polikondenzasyon: Sol-jel işlemi, bir iyon veya moleküler bir bileşikten başlayan ve iyonlar arasında oksijen bağı oluşumu (Şekil 2.14) ve su veya diğer küçük moleküllerin salınması yoluyla üç boyutlu bir ağ oluşturan kimyasal bir reaksiyondur. Dolayısıyla polikondenzasyon, üç boyutlu bir ağ oluşumunu sağlayan aşamadır. Polikondenzasyon, çözücünün viskozitesini yükselterek jel benzeri bir sıvı fazı tutan gözenekli bir yapının oluşmasına neden olur. Prosesin genel kimyasal reaksiyonu Denklem 2.9 ile gösterilmiştir (Guglielmi vd., 2014 ;Abid vd., 2021).

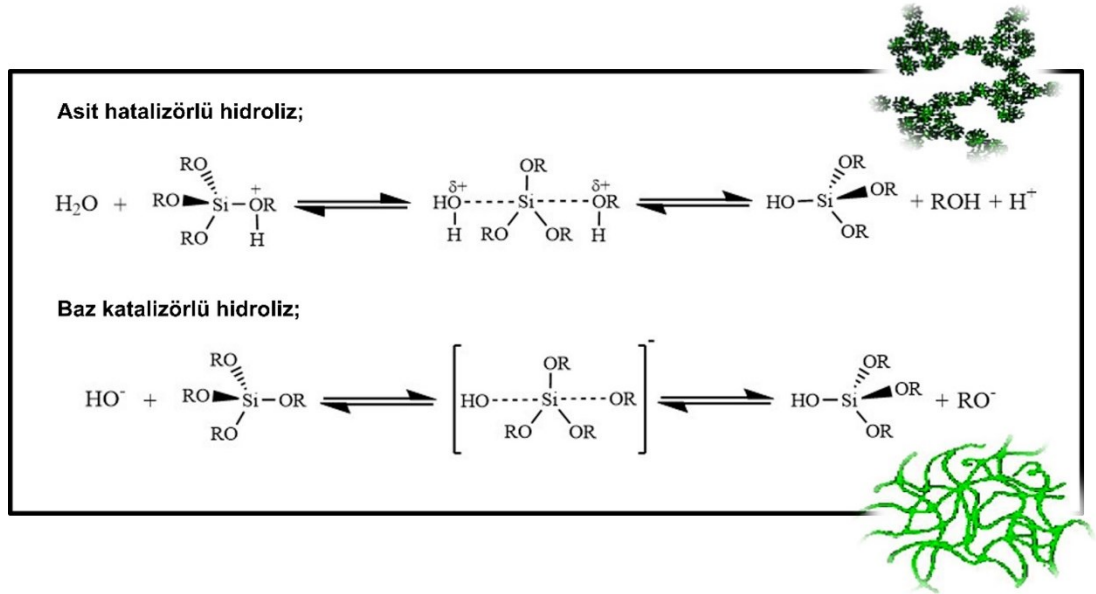


Şekil 2.14: Metal alkoksit öncülüğünde sol-jel yönteminin temel reaksiyonları ve oluşan ağın görüntüsü

Kaynak: Guglielmi vd., 2014

Sulu sol-jel işleminde, hidroliz aşamasında oluşan tür, kararlı olmayan ve diğer türlerle reaksiyona giren bir M-OH bağıdır. Bu aşamada ise, kararsız M-OH grubu, su veya alkol salınımı altında M-O-M bağları oluşturmak için diğer M-OH veya M-OR (eğer alkoksitler sol-jel adımıdaki öncülerse) gruplarıyla yoğunlaşır. Böylece üç boyutlu bir ağ oluşur (Guglielmi vd., 2014).

Genellikle sol-jel sürecini hızlandırmak için asitler veya bazlar katalizör olarak uygulanır. Katalizörler (Şekil 2.15), türetilmiş ağın nihai yapısı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Genel olarak, katalitik aktif türler olarak asitler daha polimer benzeri genişmiş bir yapı ile sonuçlanırken, bazlar daha partikül benzeri bir morfoloji ile sonuçlanır. Asit katalizli bir sol-jel işleminde, ilk aşamada alkoksi grubunun hızlı bir şekilde protonlanması meydana gelir. Alkoksi grubu, bir SN2 reaksiyon şeması izlenerek su ile ikame edilir. Bu asit katalizli reaksiyon, daha çok oligomerlerin uçlarında yer alır ve tercih edilen bir lineer polimer oluşumu ile sonuçlanır (Guglielmi vd., 2014).



Şekil 2.15: Silikon alkoksi gruplarının hidroliz reaksiyonları ve kullanılan katalizör tipi sonucu türetilmiş ağın nihai yapısı

Kaynak: Guglielmi vd., 2014

Bazık koşullar altında, polikondenzasyon çok daha hızlıdır ve azalan sayıda alkoksi grubu ile reaktivite artar. Bu durumda mekanizma, nükleofilik hidroksil anyonunun alkoksilanın silikon atomu ile etkileşimine dayanmaktadır. Hidroliz reaksiyonu, beş

değerlikli negatif yüklü bir ara madde aracılığıyla gerçekleşir. Silanol gruplarının yoğunlaşması tercihen zincir uçlarında değil, oligomerlerin iç merkezlerinde meydana gelir, bu da oldukça dallanmış yoğun yapılarla sonuçlanır. Bu nedenle, küçük, küresel parçacıklar oluşur. Genel olarak, HCl (hidroklorik asit) gibi basit mineral asitler veya NaOH (sodyum hidroksit) gibi metal hidroksitler katalizör olarak uygulanır, ancak florür anyonları da kullanılabilir. Sol-jel geçişi, öncü, su, katalizör, sıcaklık ve pH miktarına bağlıdır. Nihai katı malzeme, çözücüye ve artık suya hidrojen bağları ile stabilize edilebilen birçok yüzey OH grubuna sahiptir. Ek olarak, jelleşmeden sonra, malzemede hala birçok kalıntı alkoksit grubu ve yoğunlaşmamış OH grubu bulunmaktadır (Guglielmi vd., 2014).

Yaşlandırma: Bu adımda, lokalize solüsyon içinde polikondenzasyon devam eder ve jel ağı yeniden çökeler. Sonuç olarak, kolloidal partiküllerin gözenekliliği azalır ve aralarındaki kalınlık artar. Yaşlanma, jel yapısının ve özelliklerinin önemli ölçüde değişmesine neden olur (Abid vd., 2021).

Yaşlandırma adımı, bu gruplar daha fazla su ve alkol oluşturmak için birbirleriyle reaksiyona girerler. Bu nedenle, yaşlanma süresinin malzemenin dokusal özellikleri üzerinde büyük bir etkisi vardır. Diğer yoğunlaştırma adımları, malzemenin yoğunlaşmasına ve dolayısıyla jelin büzülmesine yol açar. Yaşlanma, artan sıcaklıklarla hızlandırılabilir. Ancak bu aynı zamanda saf jellerde çatlak oluşumuna da yol açabilir. Sol-jel işlemi ve ardından yaşlandırma sırasında bir jel oluşur. Bu jel hala su ve alkol içerir. Diğer birçok uygulama için jel kurutulmalıdır (Guglielmi vd., 2014).

Kurutma: Daha sonra jel kurutulur. Kurutma, yapıyı bozan bir jel üretmek için su ve organik bileşenlerin ayrılması nedeniyle zor bir işlemdir. Farklı kurutma yöntemleri mevcuttur: termal kurutma xerojel verir, aerojel elde etmek için süper kritik kurutma yapılır ve kriyojel elde etmek için dondurarak kurutma kullanılır, her birinin jel ağı yapısı üzerinde benzersiz bir etkisi vardır (Abid vd., 2021).

Kalsinasyon: Son olarak, numunedeki su moleküllerinden ve kalıntılardan kurtulmak için kalsinasyon yapılır. Kalsinasyon sıcaklığı, malzeme yoğunluğunu ve gözenek boyutunu yönetmede kritik bir faktördür (Abid vd., 2021).

Solun hazırlanmasında kullanılan başlangıç malzemeleri genellikle hidroliz ve polikondenzasyon reaksiyonları ile solu oluşturan inorganik metal tuzları veya metal organik bileşiklerdir. Solun daha fazla işlenmesi, seramik malzemelerin farklı

formlarda yapılmasını sağlar. İnce filmler, döndürmeli kaplama veya daldırma kaplama ile üretilebilir. Sol bir kalıba döküldüğünde ıslak bir jel oluşacaktır. Jel, kurutma ve ısı ile işlemle yoğun seramik veya cam malzemelere dönüştürülür. Islak jeldeki sıvı süperkritik bir koşul altında uzaklaştırılırsa, oldukça gözenekli ve son derece düşük yoğunluklu bir aerogel malzeme elde edilir. Solun viskozitesi uygun bir viskozite aralığına ayarlandığından, soldan seramik fiberler çekilebilir. Ultra ince ve tek tip seramik tozları, çökeltme, sprey piroliz veya emülsiyon teknikleri ile oluşturulur (Arole & Munde, 2014).

2.3.3.2. Stöber tekniği

Silika nanopartikül, biyosensör, kataliz, yarı iletken cilalama ve model sistem çalışması gibi bir dizi mühendislik ve biyomedikal uygulamalarda yer almaktadır ve bu nedenle bilim adamları, yaklaşık bir asırdır silika nanopartiküllerin sentezi ile ilgilenmektedir (Gholami vd., 2013; Ren vd., 2020). Bu yöntemlerde silika nanopartiküllerin sentezine yönelik birkaç temel yaklaşım önemli derecede çekicidir:

- Stöber yöntemi (Stöber vd., 1968),
- Çökeltme yöntemi (Drummond vd., 2014) ve
- Mikroemülsiyon yöntemi (Guerrero-Martínez vd., 2010).

Bu çalışmalar arasında, Stöber yöntemi, boyut kontrolü potansiyeli ile basit ve verimliliği nedeniyle silika nanopartiküllerin sentezi için en çok kullanılan yöntemlerden biridir (Green vd., 2003). Stöber sentezi, ticari uygulamalar için kolayca ölçeklendirilme avantajına ve nanopartikülleri sulu çözeltilere zahmetsizce aktarma olanağına sahiptir. Stöber yöntemi, ilk olarak, homojen silika parçacıkları üretmek için çözücü olarak düşük moleküler ağırlıklı alkollerde etoksisilanların amonyak katalizli hidrolizi ve yoğunlaştırılması kullanılarak tanımlanmıştır (Gholami vd., 2013; Stöber vd., 1968). Amonyak altında alkol çözücüsü içinde katalizlenen etoksisilanın silika kaynağı ile hidroliz ve kondenzasyon polimerizasyonu ardından Oswalt olgunlaşmasıyla oluşan silika nanopartikülleri elde edilir (Bogush vd., 1988; Stöber vd., 1968). Stöber partiküllerinin sentezi için genel olarak kullanılan öncül silan tetraetoksiortosilan (TEOS)'dır.

Reaksiyon prensibi Denklem 2.10, Denklem 2.11, Denklem 2.12’de gösterilmiştir.



Burada R, bir C₂H₅ alkil grubudur. Hidroliz reaksiyonunda (2.10), TEOS, siloksan molekülleri ve etanol oluşturmak üzere hidrolize olur. Daha sonra yoğunlaşma polimerizasyonu siloksan molekülleri ve TEOS molekülleri (2.11) veya siloksan moleküllerinin kendileri (2.12) aracılığıyla gerçekleşir.

Stöber işlemi için, nanopartikülün nihai boyutu ve homojenliği, TEOS'un hidroliz ve yoğunlaşma hızı ile belirlenmektedir.

Bu yöntem, sol-jel işlemi kullanılarak monodispers silika partikülleri hazırlamak için mükemmel bir işlemdir ve yaklaşık 100 nm ila birkaç µm çapa sahip silika partikülleri bu yöntemle kolayca hazırlanır (Nishimori vd., 1997).

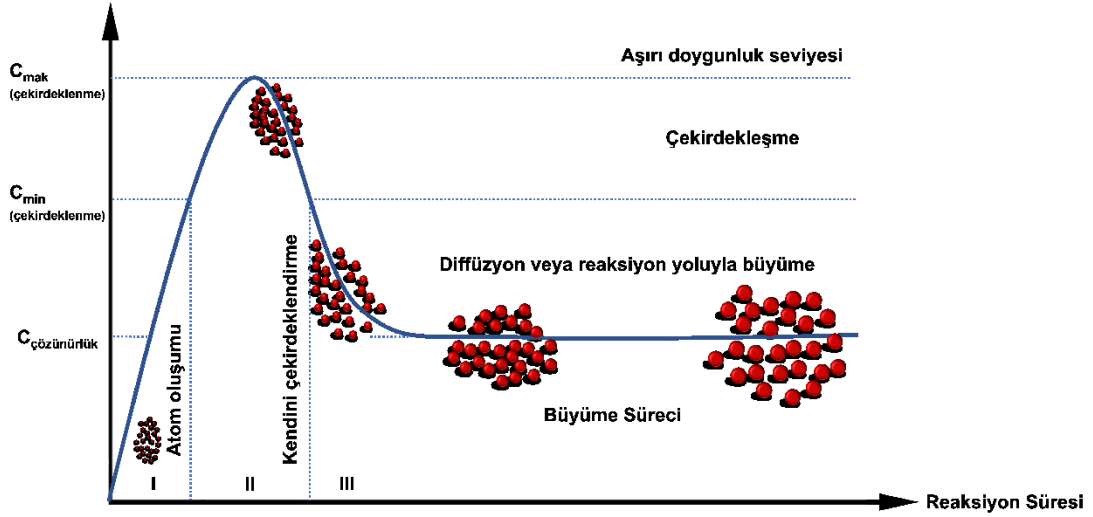
2.3.4. Partikül Oluşumunun Termodinamik Temelleri: La-Mer Teorisi

Kolloidal nanopartiküller, boyut, şekil, bileşim veya kristal yapı gibi parametrelerle belirlenen farklı elektriksel, optik, manyetik ve kimyasal özellikler sergiler. Parametrelerden biri kontrol edilerek özelliklerini istenilen şekilde ayarlamak mümkündür ve esasen nanopartiküllerin temel oluşum mekanizmasını anlamaktır. LaMer modeli ve modifikasyonları, nanopartikül oluşum sürecinin genel mekanizmasını tanımlayan yaygın olarak kabul edilen tek modeldir. LaMer modeline göre (Şekil 2.16), tüm çekirdeklenme ve büyüme süreci üç aşamaya ayrılabilir (Alivisatos, 1996; Polte, 2015).

İlk aşamada (I), monomerlerin konsantrasyonu artar ve belirli bir zamanda homojen çekirdeklenmenin mümkün olduğu ancak etkili bir şekilde sonsuz doygunluğun arttığı belirli bir kritik aşırı doygunluk (C_{\min}) düzeyine ulaşır (Mer, 1952).

Aşama II’de, doygunluk artarak çekirdeklenme için enerji bariyerinin (aktivasyon enerjisi) aşılabileceği bir düzeye (C_{\max}) ulaşır. Aktivasyon enerjisinin aşılmasıyla ‘patlama çekirdeklenmesi’ olarak tanımlanabilecek bu süreçte çok sayıda çekirdek

aynı anda oluşur. Hızlı bir şekilde gerçekleşen çekirdeklenmeden dolayı monomer konsantrasyonu, daha fazla çekirdeklenmenin mümkün olmadığı bir noktaya yani çekirdeklenme periyodunu sona erdiren bu kendi kendine çekirdeklenme seviyesinin hemen altına düşer (Polte, 2015).



Şekil 2.16: Nanopartiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesi (LaMer diyagramı) (Çizimde görünen tüm noktalar küçük/büyük nanopartiküllerdir.)

Kaynak: Kirakosyan vd., 2017; Mer, 1952; Schladt vd., 2011

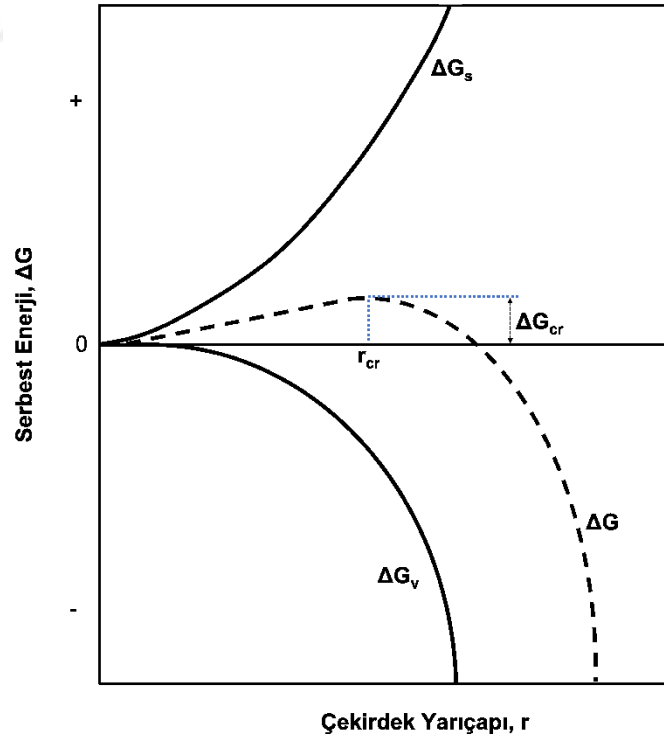
Son olarak (III) büyüme çözelti içindeki diğer monomerlerin heterojen çekirdeklenme/büyüme olarak yorumlanabileceği partikül yüzeylerine doğru difüzyonu ile gerçekleşir. Zamana göre beklenen karşılık gelen partikül konsantrasyonu, kendi kendine çekirdeklenme aşamasında (II) hızlı bir artış ve son büyüme aşaması (III) sırasında aşağı yukarı sabit bir değer olacaktır.

Ortamda bulunan ve nanopartiküllerin büyümesi için kullanılan monomerler yeterli uzun ısı işlem süresince nanopartiküller tarafından hemen tüketilir ve Oswald olgunlaşması adı verilen süreç başlar. Oswald olgunlaşması evresinde monomerler nanopartiküllerden ayrılarak difüzyon yoluyla büyük nanopartiküllere bağlanır (Viswanatha & Sarma, 2007).

Difüzyon işlemine nanoparçacığın yüzey enerjisi hakimdir. Arayüzey enerjisi, bir arayüzey bölgesindeki atomların kimyasal potansiyelleri ile komşu yığın fazlarındaki

atomlar arasındaki farklardan dolayı bir arayüzle ilişkili enerjidir. Katı/sıvı arayüzünde bulunan bir katı tür için, partikül boyutu küçüldükçe partikülün kimyasal potansiyeli artar, Gibbs-Thompson denkleminde açıklandığı gibi, küçük bir partikül için denge çözünen konsantrasyonu büyük partikülden çok daha yüksektir. Ortaya çıkan konsantrasyon gradyanları, çözünen maddenin küçük parçacıklardan daha büyük parçacıklara taşınmasına yol açar. Sıvı fazdaki nanokristalin denge konsantrasyonu, katı fazın yerel eğriliğine bağlıdır. Eğrilikteki farklılıklar nedeniyle yerel denge konsantrasyonlarındaki farklılıklar, konsantrasyon gradyanları oluşturur ve daha küçük partiküllerin pahasına daha büyük partiküllerin büyümesi için itici güç sağlar (Sugimoto, 1987).

Bir termodinamik sistemin 'Gibbs serbest enerjisini' minimuma indirme eğiliminde olan LaMer teorisi çekirdeklenme ve büyümeyi birbirinden ayırır. Başlangıçta, sıvının buhar fazından yoğunlaşmasını tanımlayan bu yaklaşım, diğer faz geçişleri türlerini de kapsayacak şekilde genişletilmiş ve LaMer teorisi gibi nanopartiküllerin büyüme süreçlerine de aktarılmıştır (Polte, 2015; Venables & Spiller, 1983).



Şekil 2.17: Çekirdek yarıçapına göre Gibbs Serbest enerjisinin değişimi

Kaynak: Mullin, 2001

Ana faz içerisinde meydana gelen bir çekirdeklenme olayında, Gibbs serbest enerjisi (Şekil 2.17) üzerinde oluşacak yeni faz çekirdeğinin hem yüzey enerjisi hem de hacim enerjisi etkilidir (Askeland, 1991). Gibbs tarafından geliştirilen bu sürecin termodinamik tanımı; küme oluşumu için gerekli olan serbest enerji değişimi (ΔG), bir yüzeyin oluşumu için serbest enerji (ΔG_s) değişimi ve faz dönüşümü için toplam serbest enerji değişiminin (ΔG_v) toplamıdır.

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = \beta L^2 \gamma + \alpha L^3 \Delta G_v \quad (2.13)$$

Gibbs serbest enerji denkleminde γ meydana gelecek yeni faz ile eski faz arasındaki ara yüzey gerilimini,

γ : Yüzey gerilimi

βL^2 : Alan faktörü

αL^3 : Hacim faktörü'nü ifade eder.

Buna göre en basit haliyle küresel bir geometriye sahip çekirdeğin çapı temel alındığında alan faktörü (β) ve hacim faktörü (α) sırasıyla π ve $\pi/6$ olacaktır ve yarıçapı r olan kümeler için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma \pm \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.14)$$

ΔG_v (hacimsel serbest enerji), Gibbs serbest enerjisini düşürerek çekirdeklenmeye destek verdiği için negatif değer alırken γ pozitif değer alır çünkü bir fazın yüzeyindeki atom ve moleküller içte kalanlardan daha fazla serbest enerjiye sahiptir. Oluşan yeni fazın korunarak yayılması için çekirdeklenme esnasında yarıçapının kritik yarıçapa ulaşması (r_{cr}) gerekir ve karşılık geldiği Gibbs serbest enerji değeri de aktivasyon enerjisidir (ΔG_{cr}). Eğer kritik yarıçapa yani aktivasyon enerjisi değerine ulaşmazsa eski faz yeni faza evrilemez ve oluşmaya başlayan yeni faz büzülerek yok olur. Kritik çap, denklem (2.14)'de yerine konularak türevi alınırsa;

$$r_{cr} = - \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r_{cr} \gamma + 4 \pi r_{cr}^2 \Delta G_v = 0 \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanabilir.

Çekirdeklenme için gerekli olan aktivasyon enerjisinin karşılık geldiği Gibbs serbest enerjisi değeri ise denklem (2.15) ve (2.14) kullanılarak elde edilebilir.

$$\Delta G_{cr} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta Gv)^2} \quad (2.16)$$

Çekirdek öncesinde parçacıkların büyümesi Gibbs-Thompson tarafından geliştirilen

$$\ln\left(\frac{c}{c^*}\right) = \ln S = \frac{2\gamma v}{kTr} \quad (2.17)$$

denklemleri ile açıklanır. Bu denklemlerde c , boyutu r olan parçacığın konsantrasyonu, v ise hacmini ve S aşırı doymunluğu tanımlar.

Parçacıkların birim zamanda birim hacim için çekirdeklenme hızı (J) Arrhenius reaksiyon hız eşitliğinden açıklanabilir:

$$J = A \cdot \exp(-\Delta G_{cr} / kT) \quad (2.18)$$

Burada k Boltzmann sabitidir.

Denklemler (2.16), (2.17) ve (2.18)'a göre parçacıkların çekirdeklenme hızı ara yüzey gerilimi (γ), aşırı doymunluk (S) ve sıcaklık (T) değişkenlerine bağlıdır. Çekirdeklenme hızı doymunluk seviyesi arttıkça artış gösterir ancak belirli bir doymunluk seviyesine ulaştığında hızlı bir düşüş gösterir. Bunun sebebi doymunluğun artışıyla beraber viskozitenin de artmasıdır (Taylor, 1926).

2.3.5. Partikül Stabilizasyonu

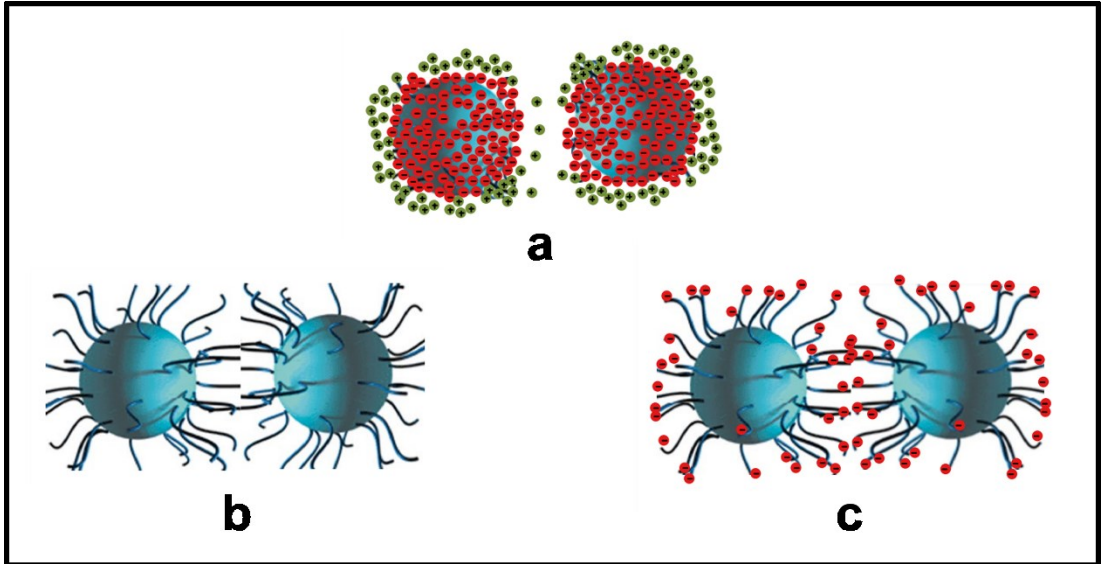
Nanomalzemelerde yüzey serbest enerjisinin mikromalzemelere göre oldukça yüksek olması, nanomalzemelerin oluşumu sırasında kontrolsüz büyümeye ve partikül aglomerasyonuna neden olur (Alivisatos, 1996). Parçacık boyutu küçüldükçe, atomlarının daha büyük bir yüzdesi yüzeyde bulunur ve elektronik yapı, yüzey yükü davranışını ve yüzey reaktivitesini değiştirebilir. Parçacık ne kadar küçükse, yüzey enerjisi o kadar yüksek olur, dolayısıyla daha küçük parçacıklar daha büyük parçacıklardan daha kolay toplanır çünkü kümelenme sisteminin serbest enerjisini düşürür. Nanopartiküller, boyutları birkaç mikrona kadar olan kümeler halinde toplanabilir ve bu aglomerasyonla nanometre aralığından çıkarlar (Zhang, 2014).

Aglomerasyonun kinetiğini etkileyen faktörler; nanopartikül morfolojisi (boyut veya şekil), yüzey özellikleri, bileşim veya kristallik, pH, iyonik güç, elektrolit iyonlarının değerliliği, çözelti kimyaları ve çevresel parametreler (sıcaklık, ışık ışımaları vb.) olarak belirtilebilir (Keller vd., 2010; Zhang, 2014).

Kolloid stabilitesi, parçacıklar arasında bir kümelenmenin olmaması için elektrostatik, sterik veya ikisinin kombinasyonu (elektrosterik) tarafından üretilen bir enerji bariyerinin varlığını gerektirir (Şekil 2.18) (Tadros, 2013).

(a) Elektrostatik stabilizasyon, etkileşimli parçacıklara benzer şekilde yüklü elektriksel çift katmanlar arasındaki itici kuvvetleri sağlar, örneğin parçacıkların yüzeyinde iyonojenik grupların mevcudiyeti veya iyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonuyla, (b) Sterik stabilizasyon, örneğin iyonik olmayan yüzey aktif cisimlerinin veya adsorplanmış polimer katmanların koruyucu etkisi parçacıkların karşılıklı Van Der Waals çekimlerinin meydana gelmesi için yeterli olacağı bir mesafeye yaklaşmasını önleyerek etki eder, (c) Elektrosterik stabilizasyon örneğin polielektrolitler tarafından meydana gelir (Tadros, 2013).

Stabilite sorununun üstesinden, nanopartiküllerin elektrostatik, sterik veya elektrosterik itme kuvvetini arttırmak ve böylece aglomerasyonu önlemek için partikül yüzeyinde adsorbe olan ve partiküllerin elektrostatik, sterik veya elektrosterik itmelerle etkili bir şekilde dağılmasına izin veren uygun bir dağıtıcı kullanılarak gelinebilir. (Fauchais vd., 2014; Fazilleau vd., 2006; Huynh & Chen, 2011; Ma vd., 2012).

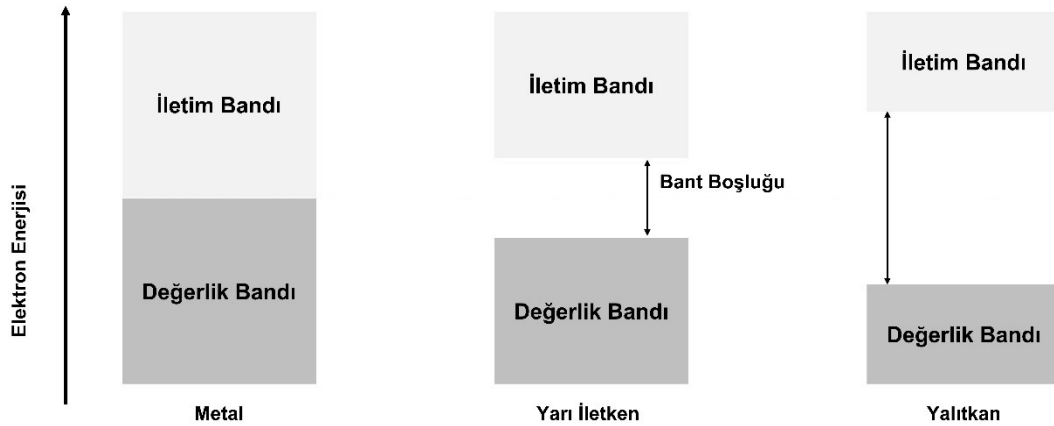


Şekil 2.18: Yüzey kaplama molekülleri tarafından sağlanan üç tipik parçacık arası itme mekanizması. a) Elektrostatik stabilizasyon b) Sterik stabilizasyon c) Elektrosterik stabilizasyon

2.3.6. Bant Boşluk Enerjisi ve Görünür Işık Emisyonunun Değişimi

Çok sayıda atom bir katı oluşturmak üzere bir araya getirildiğinde, ayrık enerji durumları birbirine o kadar yakındır ki, enerji bantları oluşmaya başlar ve aynı zamanda, bant boşlukları olarak bilinen enerji bantları arasında boşluklar meydana gelir. Bu enerji boşluklarının varlığı nedeniyle, neredeyse tamamen dolu olan bazı enerji bantları (değerlik bantları) ve neredeyse boş olan enerji bantları (iletim bantları) olacaktır. Bant teorisine göre katılar tipik olarak üç kategoriye ayrılır: metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar (Bhushan, 2016).

Değerlik ve iletim bandı arasındaki enerji farkına bant boşluğu (aralığı) (Şekil 2.19) denir (Weller, 1993). Bant aralığı enerjisi, bir elektronu değerlik bandından iletim bandına hareket ettirmek için sağlanması gereken minimum enerjiye karşılık gelir (Frasco & Chaniotakis, 2009). Bir elektron, bir kuantum ışığın absorpsiyonu ile değerlik bandından iletkenlik bandına uyarıldığında değerlik bandında delik olarak adlandırılan pozitif bir yük (h^+) kalır ve bu deliğin, belirli etkin kütlesi ve pozitif yükü ile bir "parçacık" gibi davrandığı varsayılır (Mansur, 2010; Weller, 1993).



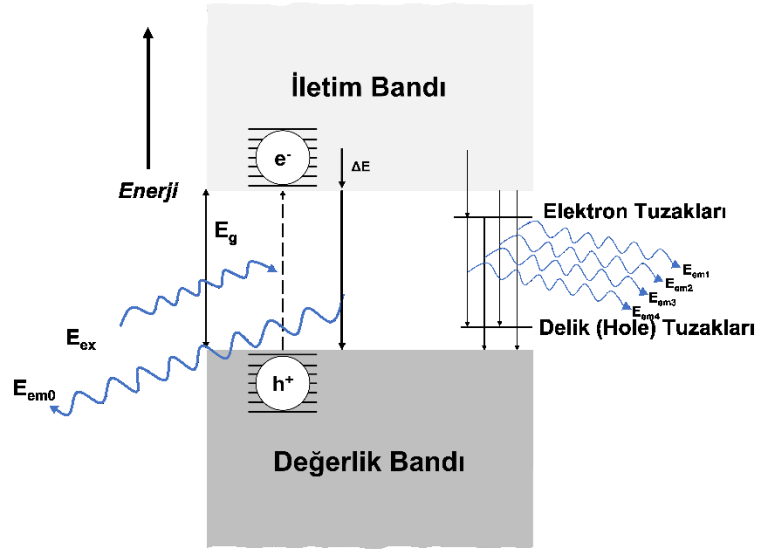
Şekil 2.19: Metal, yarıiletken ve yalıtkan için bant yapısı

Kaynak: Weller, 1993

Elektron ve delik kristalde birbirinden bağımsız olarak hareket edebilir, bu da elektriksel iletkenlik ile sonuçlanır (Bhushan, 2016; Weller, 1993). Bir elektronu değerlik bandından iletim bandına taşımak için termal veya ışık enerjisi gibi ekstra bir enerji sağlanmalıdır. Bir yarı iletkenin ışık absorpsiyonu bu nedenle bant aralığı

tarafından belirlenir. Yalnızca bant aralığına eşit veya daha büyük enerjiye sahip fotonlar yarı iletkeni uyarabilir ve delik-elektron çiftlerini oluşturabilir (Li & Chu, 2018).

KP'ler ayrıca Şekil 2.20 'de gösterildiği gibi fotoluminesans (PL) özellikleri sergilerler. KP'ler hem değerlik bandında (VB) hem de iletim bandında (CB) ayrı enerji seviyelerine sahiptir. Uyarma enerjisi (E_{ex}), bant aralığı enerjisinden (E_g) daha yüksek olduğunda, değerlik bandındaki elektronlar enerjiyi emer ve iletim bandına atlayarak kısa ömürlü elektron oluşturur. Elektronlar ve delikler daha sonra hızlı bir şekilde yeniden birleşebilir ve bant aralığına tekabül eden belirli bir enerjiyle fotonlar yayar, bu da bant emisyonudur. Stokes kayması (ΔE) nedeniyle enerjinin bir kısmı ışımsız bir şekilde salınabileceğinden, emisyon enerjisi (E_{em0}) genellikle uyarma enerjisinden daha düşüktür. Bant aralığında mevcut bazı tuzak durumları olduğunda, genellikle bant aralığı emisyon enerjisinden (E_{em0}) daha düşük olan çeşitli enerjilerle (E_{em1} , E_{em2} , E_{em3} , E_{em4}) daha olası emisyonlar meydana gelebilir. Lüminesans, bant kenarı veya bant kenarına yakın geçişlerden kaynaklanabilir (Li, 2008; Nordell vd., 2005).



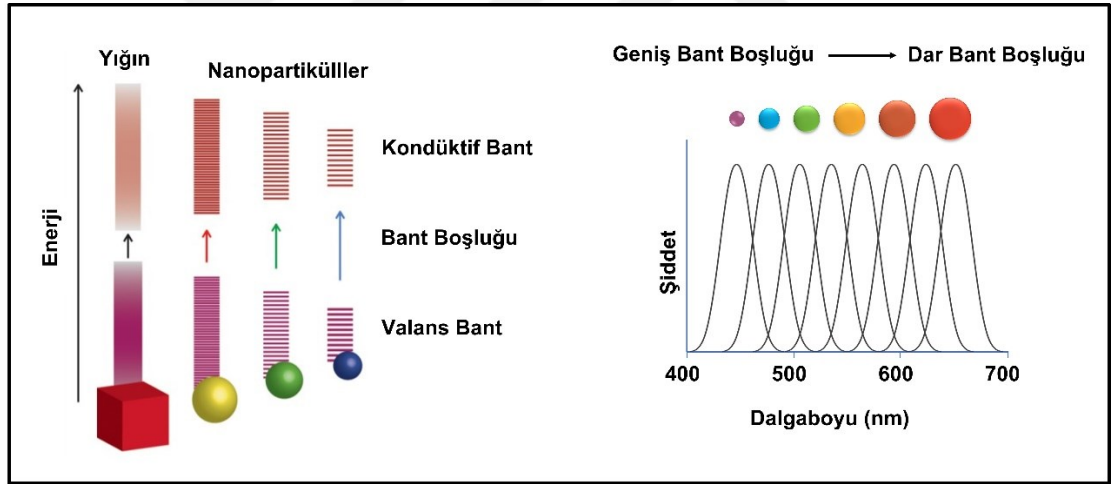
Şekil 2.20: Yarıiletken için enerji şeması

Kaynak: Weller, 1993

KP'ünün renk değiştirme özelliği, bant boşluklarındaki bu farklılıktan kaynaklanmaktadır. Büyük parçacıkların daha küçük bant aralığı vardır ve uyarılmak için nispeten daha az enerji gerektirir, bu da düşük enerji girişi ve daha uzun dalga

boyu veren düşük frekans ile sonuçlanır. Bu nedenle Şekil 2.21’de görüldüğü üzere daha büyük noktalar spektrumun kırmızı ucuna doğru ve daha küçük noktalar mavi uca doğru ışık yayar. Boyut küçüldükçe nanokristaller, mavi kayma olarak bilinen bir etki olan kırmızıdan maviye doğru renkler sergiler. Bu "kuantum hapsi" olgusu, parçacıkların yalnızca boyutlarını kontrol ederek belirli ışık renkleri yaymasına izin verir (Frasco & Chaniotakis, 2009; Jacobsson, 2014; Sattler, 2002; Weller, 1993).

KP’leri, kuantum hapsedme etkileri nedeniyle benzersiz özelliklere sahip kolloidal nanokristal yarı iletkenlerdir (Frasco & Chaniotakis, 2009). KP’ler tipik olarak partikül boyutuna bağlı olarak ultraviyolede görünür uzanan dalga boylarında çok geniş absorpsiyon spektrumlarına sahiptir. Geniş uyarım ve dar boyut ayarlanabilir emisyon spektrumları, ihmal edilebilir ışıkla ağartma ve yüksek fotokimyasal kararlılık KP’lerin dikkat çekici özelliklerinden bazılarıdır (Bruchez Jr vd., 1998; Chan & Nie, 1998).



Şekil 2.21: Bant boşluk enerjisi ve görünür ışık emisyonunun değişimi

2.3.7. Metal Oksit Kuantum Partikülleri

Nanoteknoloji günümüzde metal oksitler, karbon nanotüpler ve nano gözenekli malzemeler gibi algılama malzemeleri üretmektedir. Özellikle metal oksitler, metallere yarı iletkenlere ve yalıtkanlara kadar tüm aralığı ve süper iletkenlik ve manyetizma dahil olmak üzere malzeme bilimi ve fiziğinin neredeyse tüm yönlerini kapsayan çekici ve heterojen bir aktif malzeme sınıfıdır (Comini vd., 2009).

Nanoteknoloji 1800'den fazla nano ürüne sahipken bu ürünlerin %37'si metal ve metal oksit türevideki nanopartiküllerden oluşmaktadır (Vance vd., 2015).

Molekül yapısında en az bir oksijen atomu yer alan metal içerikli bileşenler metal oksit nanopartiküllerdir. TiO_2 , SiO_2 ve ZnO günümüzde en çok kullanılan metal oksit nanopartiküllerdir (Vance vd., 2015). Metal elementler, metalik, yarı iletken veya yalıtkan karakter sergileyebilen elektronik bir yapıya sahip çok sayıda yapısal geometriyi benimsemiş çeşitli oksit bileşikleri oluşturabilir (Zemann, 1965).

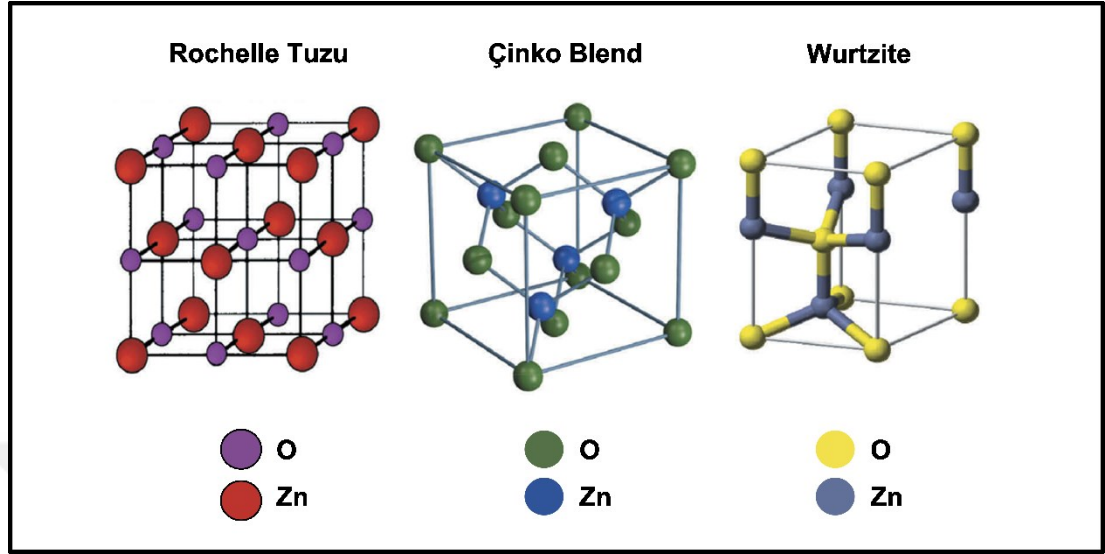
Metal oksitler nano boyutlara indiğinde yapıda yapısal özellikler, elektronik özellikler ve optik özellikler olmak üzere üç önemli temel özellik etkilenmektedir. Kuantum hapsi nedeniyle uyarım seviyelerinde ve optiksel bant aralığında enerji kayması meydana gelen metal oksitler partikül boyutu değiştirilerek farklı özellikler kazandırılabilir. Bu farklı özelliklerden dolayı optik, elektrik, optoelektronik, manyetik, mekanik, fotokimyasal vb. birçok uygulamada kullanılmaktadır (Balaguru & Jeyaprakash, 2013; Dar, 2015).

Metal oksit nanomalzemeler için potansiyel uygulamalar arasında boya pigmentleri, kozmetikler, farmasötikler, kataliz ve destekler, tıbbi diyagonotikler, manyetik ve optik cihazlar, düz panel ekranlar, piller ve yakıt hücreleri, elektronik ve manyetik cihazlar, biyomalzemeler, yapılandırılmış malzemeler ve koruyucu kaplamalar bulunur. Oksit nanomalzemeler, yüksek özgül yüzey alanları, kontrollü boyutları ve dağılımları nedeniyle yüksek reaktivite gibi benzersiz özellikleri sayesinde çok çeşitli alanlarda geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Optik ve elektriksel özelliklerdeki uygulamalarından dolayı nanomateryal oksitlerin hazırlanmasına çok dikkat edilmiştir ve çok çeşitli uygulamalar için iyi bir şekilde önerilmiştir (Dar, 2015).

2.3.7.1. ZnO Kuantum Partikül

Metal oksitler içerisinde II-VI yarı iletken bileşiklerinin bir temsilcisi olan ZnO , kendi özellikleri ve geniş uygulama alanları nedeniyle özel bir yere sahiptir. Piezoelektrik ve şeffaf iletken özellikleri, optik geçirgenliği ve yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle yarı iletken oksit sınıfında benzersiz konumlara sahiptir (Dar, 2015). ZnO 'nun çeşitli özellikleri arasında doğrudan ve geniş bant aralığı (~ 3.37 eV), diğer yarı iletken malzemelerden çok daha büyük olan yüksek eksiton bağlama enerjisi (60 meV),

biyoyumluluk, kolay ve uygun maliyetli sentez, yüksek elektron özellikleri, optik şeffaflık ve nontoksisite yer almaktadır.



Şekil 2.22: ZnO'nun çeşitli kristal yapıları

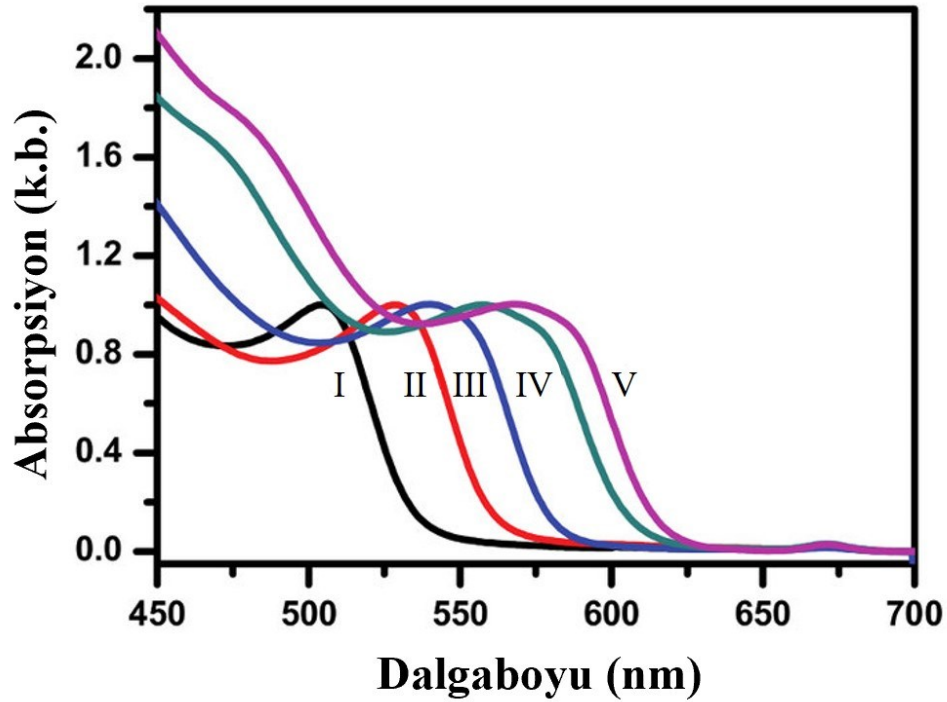
Kaynak: Kim vd., 2022

ZnO'ler, genellikle altıgen wurtzite veya kübik çinko blend yapılarında kristalleşen, n-tipi yarı iletkenlerdir. Çinko blend yapısı, bir tetrahedronun köşelerinde dört katyonla çevrili anyonlardan oluşurken, wurtzite yapısında katyonlar tetrahedronun köşelerinde dört anyonla çevrilidir. Geniş bant aralığı, sp³ kovalent bağları oluşturan tetrahedral koordinasyonun ve yapının iyonik karakterinin bir sonucu olarak oluşur. Wurtzite ve çinko blend yapılarına ek olarak bir kaya tuzu (veya Rochelle tuzu) oluşturulabilir; bu üç yapı Şekil 2.22'de gösterilmektedir. Wurtzite termal olarak en kararlı ve yaygın yapıdır ve diğer iki form özel koşullar altında ortaya çıkar. Kristal kafes büyümesi ve morfolojisi, sıcaklık ve pH gibi kinetik parametrelerden etkilenir. Bu tür parametreler, fasetlerin ve dolayısıyla kristal yapının büyümesinde hayati bir rol oynar (Kim vd., 2022).

ZnO, görünür spektrumda şeffaf kalırken oldukça iletken hale getirilebilir. Bu da şeffaf ekranlar ve güneş pilleri gibi cihazlarda kullanımı için şeffaf elektronik endüstrisinde özellikle ilgi çekici hale gelmiştir (Frenzel vd., 2010; Wager, 2003). Ayrıca ZnO nanoyapılarının iletkenliği, molekül adsorpsiyonuna karşı oldukça hassastır ve ZnO'yu

kimyasal gaz sensörü olarak çok kullanışlı hale getirir (Eriksson vd., 2009; Wang vd., 2012). Ek olarak, ZnO'nun polar yüzleri, organiklerin fotodekompozisyonuna izin veren foto kataliz için oldukça aktiftir (Mclaren vd., 2009). ZnO ayrıca kauçuk, gıda ve boyalarda yılda 100.000 tonluk bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Klingshirm vd., 2010) ve güçlü UV emilimi nedeniyle güneş kremlerinde kullanımı hızla artmaktadır (Lewicka vd., 2011).

Çinko oksit (ZnO), geniş bir UV doğrudan bant aralığına sahip bir yarı iletkenidir. Toplu ZnO'nun bant aralığı yaklaşık olarak 3.37 eV'dir ve bu, UV bölgesindeki bir optik dalga boyuna (370 nm) karşılık gelirken kuantum sınırlaması sayesinde, 1 nm yarıçaplı bir ZnO KP için bant aralığı 4 eV'nin üzerine çıkar (Djurišić & Leung, 2006). Geniş bant aralığına sahip diğer malzemelerle karşılaştırıldığında, ZnO çok büyük bir eksiton bağlama enerjisine (60 meV) sahiptir, bu da oda sıcaklığında daha verimli eksitonik emisyon ile sonuçlanır (Fonoberov & Balandin, 2006). ZnO KP yapıları bant boşluk enerjisinden gelen UV absorpsiyon ve emisyon özelliklerinin yanında yüzey özelliklerinden gelen görünür bölge emisyonu gerçekleştirmektedir (Arslan vd., 2015).



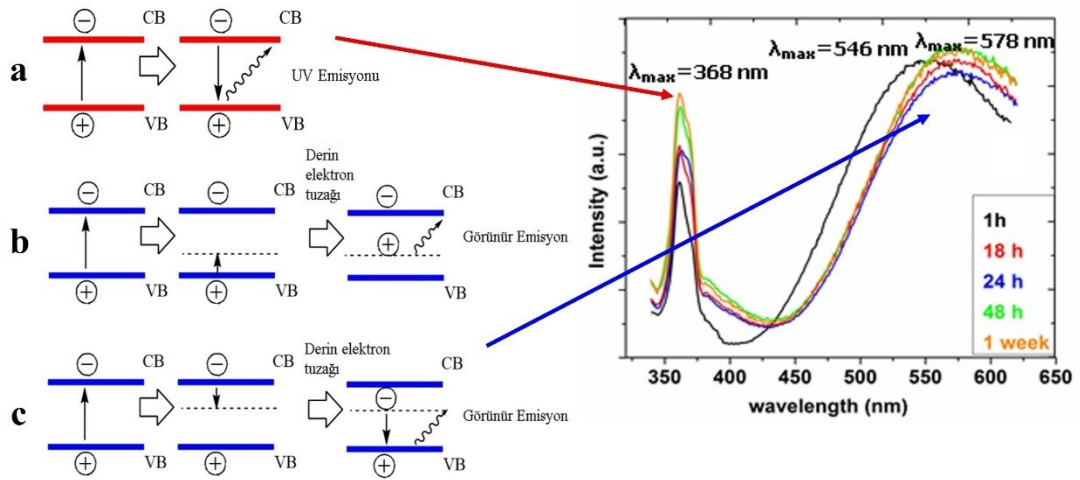
Şekil 2.23: Farklı partikül boyutuna sahip partiküllerin farklı UV-Vis absorpsiyonu

Kaynak: Badawi vd., 2013

Şekil 2.23'de görüldüğü üzere büyüyen (I, II, III, IV, V sırayla büyüyen partikül boyutunu temsil eder) partikül boyutu ile başlangıç absorpsiyon spektrumlarının daha büyük dalga boylarına kaymaları, değişen kuantum hapsedme etkisinden kaynaklanmaktadır. Değişen partikül boyutu ile bant boşluk enerjisinde meydana gelen farklılıklar, partiküllerin UV absorpsiyonlarını değiştirmektedir. Böylelikle ZnO KP'leri ultraviyolede görünür uzanan dalga boylarında çok geniş absorpsiyon spektrumlarına sahip olabilmektedir (Arslan, 2014; Badawi vd., 2013). UV-Vis absorpsiyon spektrumlarını kullanarak Meulenkamp, ZnO nanoparçacıklarının optik bant aralığının boyut bağımlılığına ilişkin deneysel bir denklem (2.19) bildirmiştir;

$$1240/\lambda_{1/2} = (a+b)/D + c/D^2 \quad (2.19)$$

a, b, ve c bir sabit olmakla beraber, D (Å) parçacığın çapıdır. $\lambda_{1/2}$ ise eksitonik tepe noktasındaki absorpsiyon değerinin yarısını temsil eden dalga boyudur (Meulenkamp, 1998).



Şekil 2.24: ZnO KP'ler için UV ve Görünür emisyon mekanizması, (a) Tipik eksiton emisyonu, (b) derinden kapana kısılmış bir delik ile yüzeysel olarak kapana kısılmış bir elektronun rekombinasyonu ve (c) derinden kapana kısılmış bir elektron ile sığ bir şekilde kapana kısılmış bir deliğin rekombinasyonu

Kaynak: Arslan, 2014

Genellikle ZnO fotoluminesans iki temel bileşene sahiptir. Bunlardan biri, tipik eksiton emisyonu veya bant kenarına yakın emisyon, yani değerlik bandındaki veya

değerlik bandına yakın tuzaklardaki deliklerle foto-üretmiş elektron rekombinasyonudur. İkincisi ise oksijen boşlukları ile ilgili görünür bir ışık emisyonu veya derin seviyeli emisyon vardır, ancak bu emisyon mekanizmasının tanımı şu ana kadar tam olarak açık değildir (Arslan, 2014).

ZnO KP'lerinin görünür ışık emisyonu için yaygın olarak bilinen iki mekanizma mevcuttur (Şekil 2.24). İlki derin bir tuzakta bir delik ile sığ bir şekilde yakalanmış bir elektronun rekombinasyonu ve ikincisi bir elektronun, valans bandında foto-oluşturulmuş bir delik ile tek başına dolu oksijen boşluklarında rekombinasyonu. Tam yerini ve enerjisini belirlemek zor olduğu için derin tuzakların tam yerini ve enerji seviyesini belirlemek de zordur ve bunun için farklı teorik açıklamalar mevcuttur (Xiong, 2010; Ma vd., 2019). Ne kadar farklı teorik açıklama olursa olsun, ZnO görünür emisyon yoğunluğunun farklı kusur konsantrasyonlarına bağlı olduğu açık olan bir şey vardır. Yani kusur yoğunluğunu artırabilirsek, görünür emisyon yoğunluğunu artırabiliriz (Arslan, 2014).

ZnO KP'lerinin UV ve görünür bölge için sağladıkları bu ışık emisyonu özelliği ve boyut kontrolüne bağlı olarak selektif bir şekilde istenilen dalga boyu aralığında absorpsiyon yapılabilmesi gibi özellikler ZnO KP'leri fotonik uygulamalar için umut verici bir aday yapar (Djurišić & Leung, 2006).

2.3.7.2. SiO₂ Nanopartikül

Silika (SiO₂) küresel nanopartiküllerin sentezi, farmasötiklerde (enzim kapsülleme, ilaç dağıtımı ve hücre belirteçleri) ve endüstrilerde (elektronik cihazlar, yalıtkanlar, kataliz, vb.) potansiyel uygulamaları nedeniyle araştırmaların büyük ilgisini çekmiştir (Chen vd., 2010; Iler, 1979). Aynı zamanda SiO₂, nanodolgu maddesi olarak veya çizilmeye veya aşınmaya dayanıklı kaplamalar için nanokompozitlerde kullanılabilir (Boylu vd., 2020). Mikron ve nano boyutlu SiO₂ sentezi için mikro emülsiyon işleme, kimyasal buhar biriktirme, yakma sentezi, hidrotermal teknikler, plazma sentezi, sol-jel yöntemi vb. gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Dubey vd., 2015; Hatkar vd., 2018). Sentez yönteminden bağımsız olarak, ana odak, partikül boyutunu, partikül yüzey reaktivitesini ve morfolojisini kontrol etmektir çünkü SiO₂ nanopartiküllerinin kimyasal ve optik özelliklerinin boyutlarına, yüzey özelliklerine ve monodispersitelerine bağlı olduğu bilinmektedir (Dubey vd., 2015).

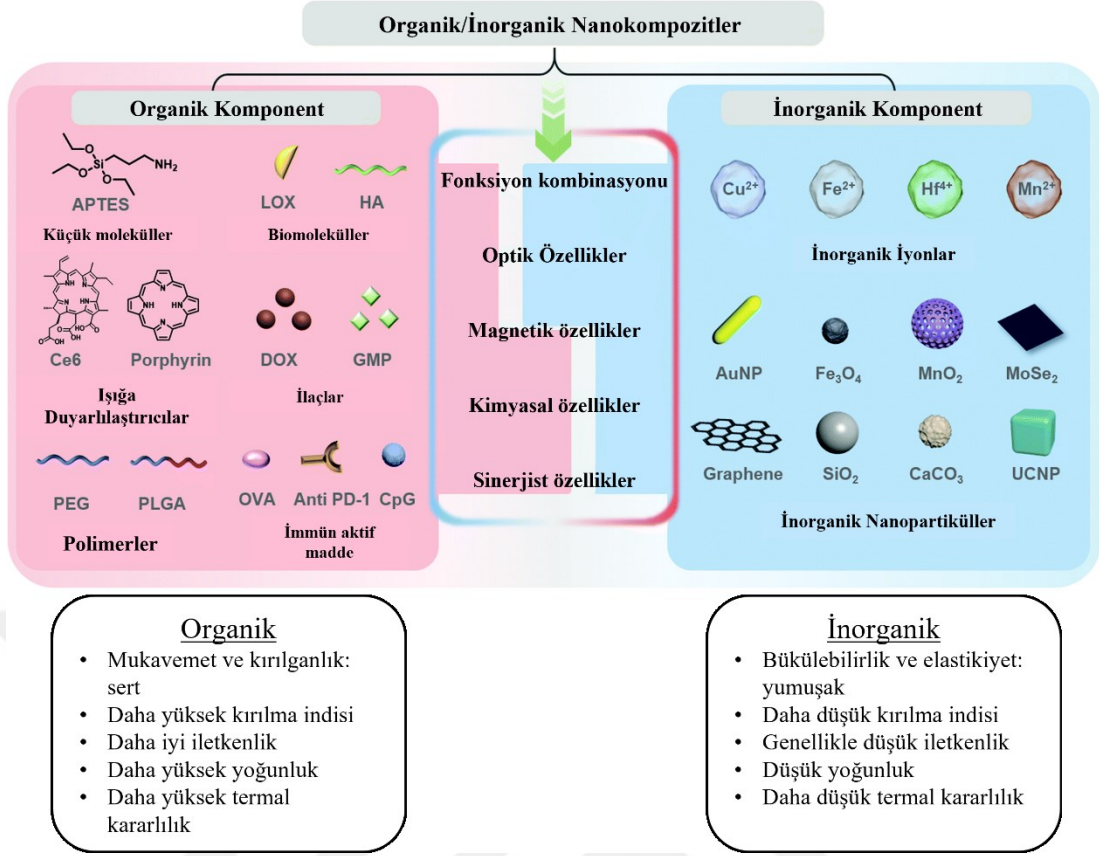
SiO₂ nanopartiküllerini sentezlemek için en yaygın işlem, metal alkoksidin eşzamanlı hidrolizini ve yoğunlaşma reaksiyonunu içeren bir sol-jel tekniğidir (Brinker & Scherer, 2013; Fardad, 2000). Sol-jel yöntemi kullanılarak 1µm'lik SiO₂ partikülleri ilk olarak Stöber ve ark. (Stöber vd., 1968), bununla birlikte, TEOS'un etanol içindeki kontrol hidrolizi ile ilgili olarak, birkaç yüz nanometre ile birkaç mikrometre boyutunda nanopartiküller rapor edilmiştir (Bogush vd., 1988).

2.3.8. Nanokompozit Kaplamalar

Nanoteknolojik malzemeleri sınıflandırırsak organik ve inorganik olarak kategorilere ayırabiliriz (Şekil 2.25). Bu malzemelerin hepsinin kendine has özellikleri mevcuttur fakat bazen aynı malzemenin birden fazla özellik göstermesi zordur. Bu durumda organik ve inorganik özellikleri bir arada bulunduran nanokompozit yapıların önemi ortaya çıkmaktadır.

İnorganik-organik nanokompozitler, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşenden oluşan, mikroskobik düzeyde ayrı ve farklı kalan ancak toplu olarak 100 nm'den daha küçük herhangi bir faz boyutuna sahip tek bir fiziksel malzemedir.

En geniş anlamda, bir nanokompozit sentezi, "sinerjistik özellikler" oluşturmak için bir veya daha fazla süresiz nano boyutlu fazı tek bir sürekli makrofaza entegre etmektir. Birleştirilen malzemenin bileşenlerinden biri genellikle çok daha yüksek konsantrasyondadır ve diğerlerini çevreleyen, sürekli bir "matris" oluşturur. Nanokompozit oluşum süreci sırasında, farklı fazların her biri, hem yapı hem de malzeme özellikleri açısından çok işlevli hibrit malzemeleri üretmek için yapı ve özellik açısından bütünleştirilir. Bir nanokompozitin bileşenleri farklı yapılara ve bileşimlere ve dolayısıyla özelliklere sahip olduğundan, çeşitli işlevlere sahiptirler. Böylece, onlardan inşa edilen malzemeler çok işlevli olabilir (Ajayan vd., 2003; Yan & Guo, 2018).



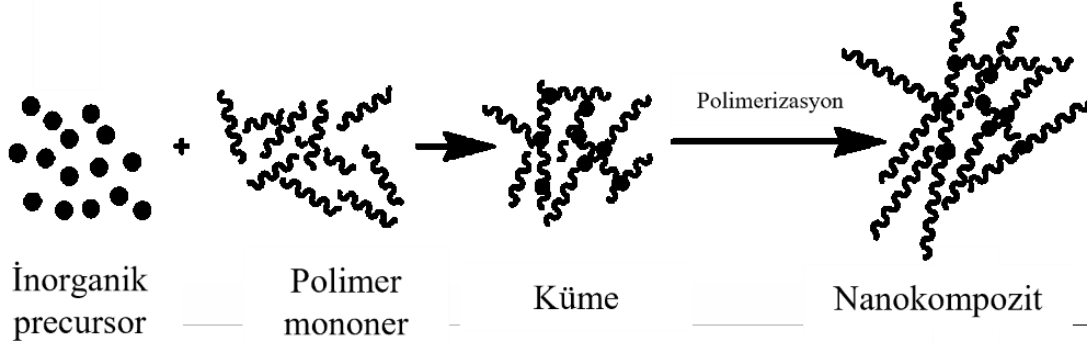
Şekil 2.25: Organik ve inorganik bileşenler ve özellikleri

Kaynak: Hao vd., 2020

İnorganik-organik kompozitler son zamanlarda inorganik polimerlerin tokluk, düşük yoğunluk gibi faydalı özelliklerini organik malzemelerin termal kararlılık, yüksek modül ve optik özellikler gibi özellikleriyle birleştirdikleri için önem kazanmıştır (Judeinstein & Sanchez, 1996; Wen & Wilkes, 1996). Bununla birlikte, bu tür bir kombinasyonda sinerjik etkilerin elde edilmesi kolay değildir.

Şekil 2.26'da gösterildiği gibi yapı inorganik ve organik grupların eşzamanlı çapraz bağlama sürecini içerir ve bu, iç içe geçmiş inorganik-organik hibrit ağı oluşturur. Fiberler, trombositler ve parçacıklar onlarca yıldır gelişmiş mekanik ve termal özelliklere sahip polimer kompozitler oluşturmak için kullanılmaktadır. Kompozit malzemelerde yeni bir atılım, nanoteknolojinin ilerlemesidir (Arora & Padua, 2010). Bileşenlerin düzgün dağılımı için çok önemli olan farklı fazlar arasındaki etkileşim önemli bir rol oynar. Bu amaçla sol-jel prosesi genellikle, matriste inorganik ağlar üretmek için sıkça kullanılmıştır. Elde edilen kompozit malzemenin

özellikleri, bileşenlerin oranına, boyutlarına ve şekline vb. bağlıdır (Ahmad & Al-Sagheer, 2015; Vaia & Giannelis, 2001).



Şekil 2.26: İç içe geçmiş organik-inorganik kompozitin yapısı

Kaynak: Mobin vd., 2019

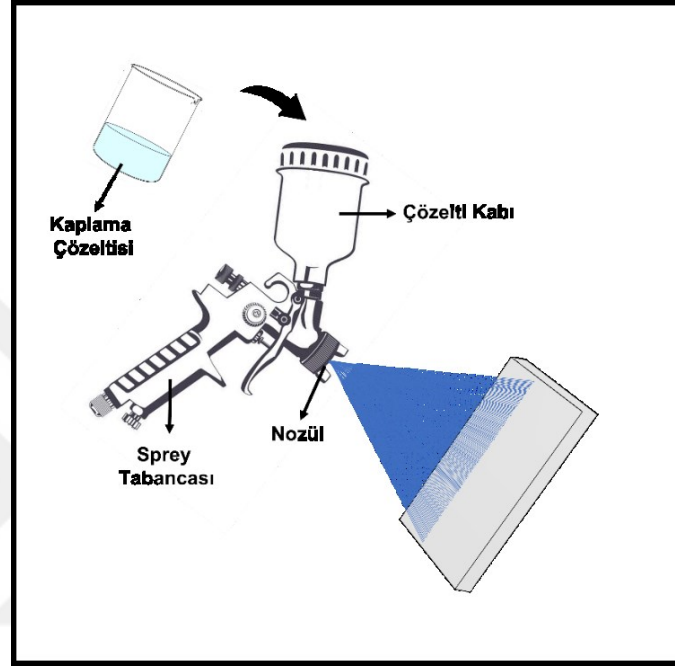
Nanokompozitler gıda ambalajında kullanıldığında termal gıda işleme, nakliye ve depolama stresine daha iyi dayanabilmektedir (Thostenson vd., 2005). Nanokompozitler temel olarak çok yönlü bir kimyasal işlevsellik sağlar ve bu nedenle yüksek bariyer özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılırlar. Gıda paketlemelerinde de gazlı içecek şişelerinden karbondioksit sızıntısını en aza indirmek, gümüş ve magnezyum oksit gibi nano dolgu maddeleri ile mikrobiyal büyüme üzerindeki etkiyi inhibe ederek veya geciktirerek gıda bozulmasını geciktirilmesi gibi etkilerle gıdaların raf ömrünü uzatır (Pandey vd., 2013; Metak, 2015).

2.3.8.1. Nanokompozit Kaplama ve Film Oluşturma Metotları

a) Püskürtme (Sprey) Tekniği

Sprey kaplama, püskürtme ekipmanının partikülleri veya çözeltiyi hava yoluyla bir nozülden geçirerek ve ince bir aerosol oluşturarak alt tabaka üzerine püskürttüğü bir biriktirme tekniğidir. Püskürtme kaplama ekipmanı (Şekil 2.27) sprej tabancası, nozül, çözelti kabı ve kompresör vb.'den oluşur. Püskürtme işleminde, kaplama çözeltisinin damlası, nozül ve basınçlı hava ile atomize edilir. Atomize damlacıklar yerçekimi ile alt tabakaya eklenir (Krebs, 2009; Oh vd., 2019; Yilbas vd., 2019). Sprey kaplama için, numune ile nozül arasındaki mesafe, akış hızı, çalışma basıncı, sıcaklık,

nem, alt tabaka sıcaklığı, püskürtülen karışım çözeltisinin konsantrasyonu, püskürtme süresi ve alt tabakaya püskürtülme sayısı gibi işlem parametreleri kaplama özelliklerini belirleyici faktörlerdir. Püskürterek kaplama, daha az kaplama solunu boşa harcayan hızlı bir kaplama işlemi olmasına rağmen, püskürtme kaplama yöntemi, kalınlık tekdüzeliğinin sınırlı kontrolünü sağlar (Song & Cho, 2015; Faure vd., 2013).



Şekil 2.27: Sprey kaplama yönteminin mekanizması

Kaynak: Ma vd., 2015

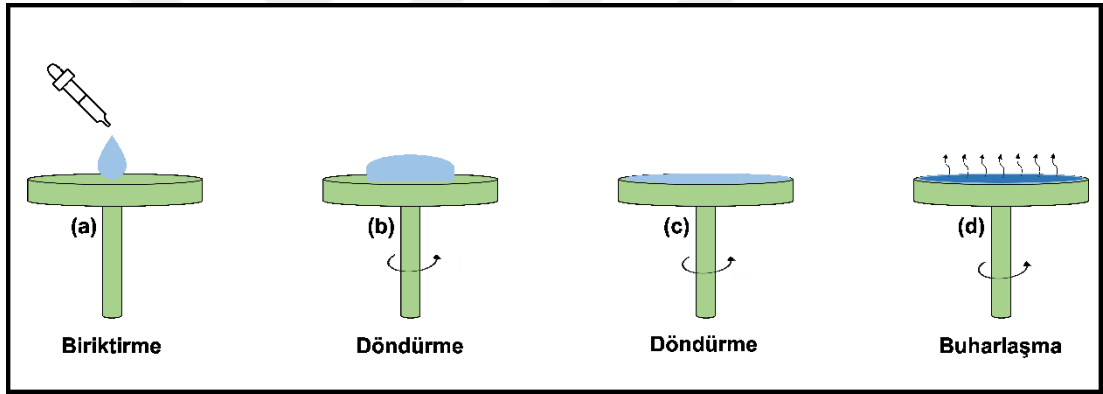
b) Döndürme (Spin) Kaplama Tekniği

Substrat, numuneyi döndüren bir aynaya monte edilir ve merkezkaç kuvveti sıvıyı radikal bir şekilde dışa doğru hareket ettirir. Alternatif olarak sıvı çözelti, substrat dönerken de uygulanabilir. Viskoz kuvvet ve yüzey gerilimi, yüzeyde düz birikmenin ana nedenleridir. Son olarak, ince film buharlaşma ile oluşturulur (Mishra vd., 2019; Krebs, 2009).

Döndürerek kaplama Şekil 2.28’de gösterildiği gibi ilk aşamada malzeme döner tabla üzerinde biriktirilir ve ardından buharlaşma aşaması boyunca dönme işlemi gerçekleşir. Döner tabla üzerine uygulanan solüsyon merkezkaç kuvveti ile dağıtılır. Yüksek eğirme hızı, tabakanın incelmeye neden olur. Bu aşamayı uygulanan

tabakanın kuruması takip eder (Yilbas vd., 2019). Belirli bir çözücü içinde belirli bir konsantrasyonda belirli bir malzemeden elde edilen nihai filmin kalınlığı, morfolojisi ve yüzey topografisi yüksek oranda tekrarlanabilir. Kaplama özellikleri dönme hızına, viskoziteye, çözünenin uçuculuğuna, yayılmaya, moleküler ağırlığa ve çözünen maddelerin konsantrasyonuna bağlı olduğu bilinmektedir. Döndürerek kaplama tekniği yüksek oranda yeniden üretilebilir ve homojen film oluşumuna izin veren bir kaplama tekniğidir (Brinker & Scherer, 2013; Krebs, 2009).

Döndürerek kaplamanın ana dezavantajlarından biri, alt tabakanın boyutudur. Boyut büyüdükçe, yüksek hızlı eğirme zorlaştığı için film inceltme zorlaşır (Yilbas vd., 2019). Döndürerek kaplamanın malzeme verimliliği çok düşüktür. Genel olarak, malzemenin %95'i işlem sırasında atılır ve malzemenin yalnızca %2'si %5'i alt tabaka üzerine dağıtılır (Sahu vd., 2009).



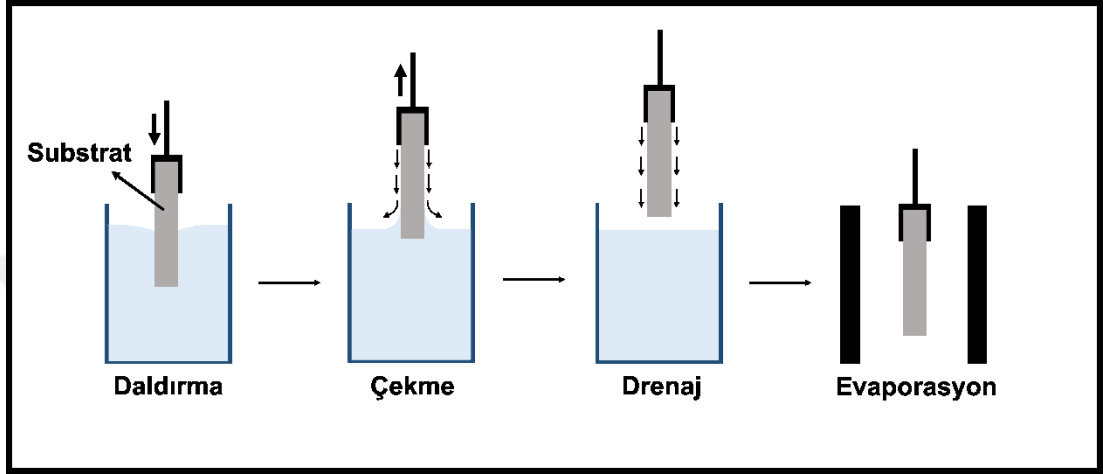
Şekil 2.28: Substrat üzerinde spin kaplamanın aşamaları

Kaynak: Yilbas vd., 2019

c) Daldırarak (Dip) Kaplama Tekniği

Daldırarak kaplama işleminde, kaplanacak materyal/substrat bir sıvıya daldırılarak kaplanır. Daldırarak kaplama işleminin tipik bir şematik görünümü Şekil 2.29'da gösterilmektedir (Yilbas vd., 2019). Alt tabaka bir çözelti üzerine daldırılır ve çözelti, viskoz sürüklenme, yerçekimi kuvveti ve kılcal yükselmenin etkisi nedeniyle alt tabakanın yüzeyine doğal ve homojen bir şekilde yayılır. Alt tabaka sabit hızda dikey olarak çekilir ve fazla sıvı, yerçekimi nedeniyle yüzeyden çözültiye geri akar (Ji & Zhao, 2017; Mishra vd., 2019). Ardından, son kaplamayı katılaştırmak için

buharlaşma gerçekleşir. Kaplama zellikleri; ilk alt tabaka yüzeyi, daldırma hızı, çıkarma hızı, daldırma döngü sayıları, zelti bileşimi, zelti viskozitesi ve ortamın sıcaklığı ve nemi yoluyla değiştirilebilir (Brinker & Scherer, 2013; Mishra vd., 2019). Bu teknik sayesinde düz düzlemin yanı sıra silindirler ve geniş yüzeyli karmaşık geometriler de kaplanabilir (Yilbas vd., 2019).



Şekil 2.29: Daldırarak kaplama yönteminin şematik bir görünümü

Kaynak: Ji & Zhao, 2017; Mishra vd., 2019; Yilbas vd., 2019

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde çinko oleat ($Zn(Oleat)_2$) öncül maddesinin sentezi için sodyum oleat (Sigma Aldrich), çinko klorür (Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd.) ve solvent olarak n-hekzan (Isolab), etil alkol (Isolab) ve saf su (H_2O) (Millipore Simplicity@UV, MERCK) kullanıldı.

ZnO KP sentezi için sodyum hidroksit (Isolab) ve solvent olarak etil alkol (Isolab) ve metil alkol (Isolab) kullanıldı.

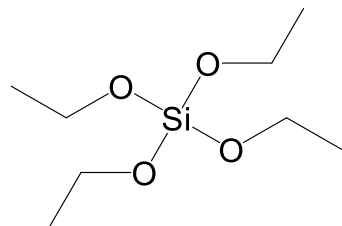
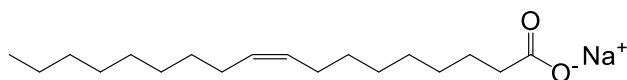
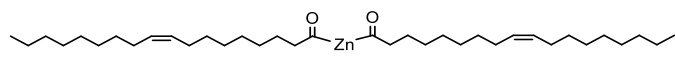
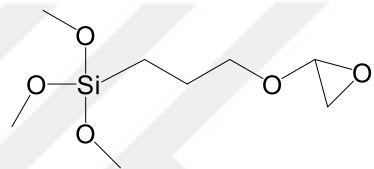
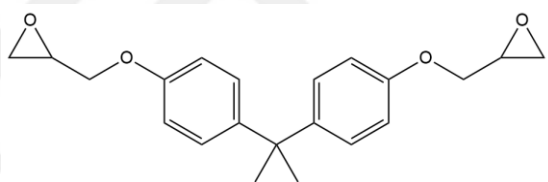
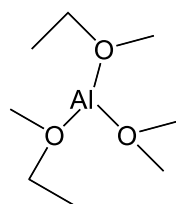
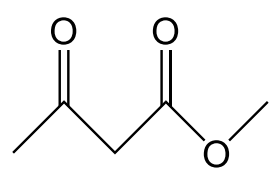
SiO_2 nanopartiküllerinin sentezi için tetraetilortosilikat-TEOS (Dynasytan, Evonik), solvent olarak izopropil alkol (IPA) (Sigma Aldrich) ve katalizör olarak %25'lik amonyum hidroksit (NH_3OH) solüsyonu (Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

Oleat@ZnO ve SiO_2 partiküllerin yıkanmasında etil alkol, metil alkol ve aseton (Sigma Aldrich) kullanıldı.

Kaplama solüsyonun hazırlanması için γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan-GPTMS (Dynasytan, Evonik), epoksi reçine (DGEbPA) (Baumex-210), hidroklorik asit (Merck), Alüminyum trisekonderbütoksit-ATSB (abcr), Etilasetoasetat-HAcacOEt (Alfa Aesar) kullanıldı. Kullanılan kimyasalların kısaltma isimleri ve kimyasal gösterimleri Tablo 3.1'de yer almaktadır.

Fotooksidasyon testleri için natural sızma zeytinyağı kullanıldı.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasalların kısaltma isimleri ve kimyasal gösterimleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Gösterimi
TEOS	
Na Oleat	
Zn(Oleat) ₂	
GPTMS	
DGEBPA	
ATSB	
HAcacOEt	

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Partikül reaksiyonları ve Oleat@ZnO KP'leri içeren kaplama karışımlarının hazırlanması için ısıtıcı kontrollü IKA RCT manyetik karıştırıcı ve partikülleri çözeltilerden ayırmak için HITACHI CR 22N yüksek hızlı ve soğutucu özelliği olan santrifüj kullanılmıştır (5000-12000 rpm).

Oleat@Zn hekzan fazından vakum pompalı (KIFLAB Laboport) bir rotary evaporatörü (IKA RV 8) ile 30 °C, 100 rpm'de ekstrakte edilmiştir.

Kaplama yapılacak cam yüzeylerin temizliğinde ISOLAB Ultrasonik Banyo kullanılmıştır.

Sentezlenen Oleat@ZnO KP'lerinin kurutulması ve kaplanmış camların sertleştirilmesi için Memmert UN55 etüv kullanılmıştır.

Kaplama karışımı spreylendirilerek kaplama yöntemi ile daha önceden yüzey aktif madde ile temizlenen (10x10 cm) camlara uygulanmıştır.

Partiküllerin yüzey modifikasyonu ve kaplamaların polimerizasyon reaksiyonları için ATR modüllü FT-IR (Shimadzu-IRTracer-100, Japonya) kullanılmıştır.

UV-Visible spektrofotometre analizleri SP-3000 nano, Optima, Japonya cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda zeytinyağının fotooksidasyon testleri için UV lambası Osram, Ultravitalux, 300W, (Yayılan güç: 315-400 nm (UVA) 13.6 W ve 280-315 nm (UVB) 3.0 W) kullanıldı.

Elde edilen Oleat@ZnO KP'lerinin, SiO₂ nanopartiküllerinin ve %5-10-15 oranlarında Oleat@ZnO içeren kaplamaların morfolojik, boyutsal analizi ve atomik haritalaması SEM-EDX (Zeiss Gemini 500, Almanya), termal özellikleri TG/DTA (Seiko SII-7300, Japonya), yüzey fonksiyonel grupları ve atomik analizi XPS (Thermo Scientific-Nexsa, ABD), kristal yapıları XRD (Stoe-Stadi MP, ABD) ile karakterize edilmiştir. Image-J görüntü işleme programı ile partiküllerin boyut hesapları yapılmıştır.

SEM analizleri için örnek etanol çözeltisinde hazırlandıktan sonra bazen Cu şerit üzerine bazen de C bant üzerine 1 damla damlatılarak kurutulur. İletkenliğin iyileştirilmesi için yüzey yaklaşık 5 nm civarında altın ile kaplanır. EDX analizleri 400 µm² alanda gerçekleştirilmiştir.

TG/DTA analizleri için, genelde 5-10 mg civarında katı malzeme, 20 °C/dk ısıtma hızı ile 900 °C' ye kadar azot atmosferinde standart bir ağırlığa göre ısıtılmıştır.

XPS, X-ışını fotoelektron spektroskopisi yüzey karakteri ve elementel kompozisyon ölçümü gerçekleştirildi. Ölçümlerin alınması için mono kromatize edilmiş Al K_α X-ışını (hv=1486.6 eV) kaynağından iyon tabancası ile yük nötralize edici sistem birleştirildi. Geniş enerji aralığı taramaları 0-1360 eV bağlayıcı enerji aralığında, 200 eV detektör geçiş enerjisinde ve 1 eV enerji adım boyutunda kaydedilmiştir. 50 eV

geçiş enerjisinde ve her atom için 0.1 eV enerji adımlarında yüksek çözünürlüklü spektrumlar elde edildi.

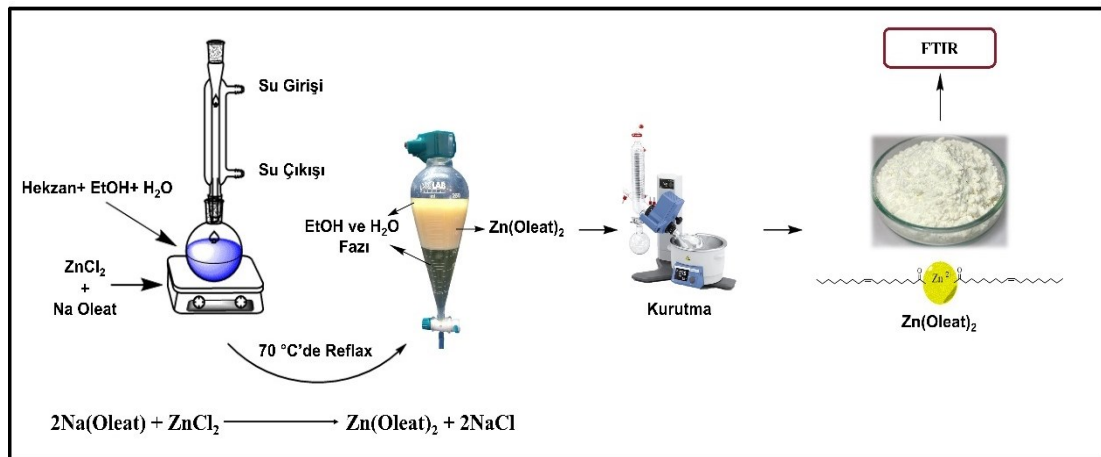
XRD ölçümleri STOE-STADI MP dikey sistem ile iletim modunda Cu'nun $K\alpha$ ($\alpha = 0.15406$ nm) ışınması kullanılarak 2θ (Theta) = 10-80 aralığında ölçüldü.

ZnO KP'lerin parçacık boyutu ve dağılımı, sıfır kayıp koşulları altında 120 kV'da çalışan bir TEM (LEO 912 Omega, Zeiss, Oberkochen, Almanya) üzerinde araştırıldı. Enerji filtreli elektron mikrografları, görüntü toplama sistemi (iTEM, Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, Münster, Almanya) ve karbon kaplı Cu ızgaraları kullanılarak uzaktan kumanda altında yüksek hızlı bir tarama kamerası (keskin: göz, 2048 2048 piksel, TRS, Moorenweis, Almanya) kullanılarak kaydedildi.

3.2. Metot

3.2.1. Zn(Oleat)₂ Sentezi

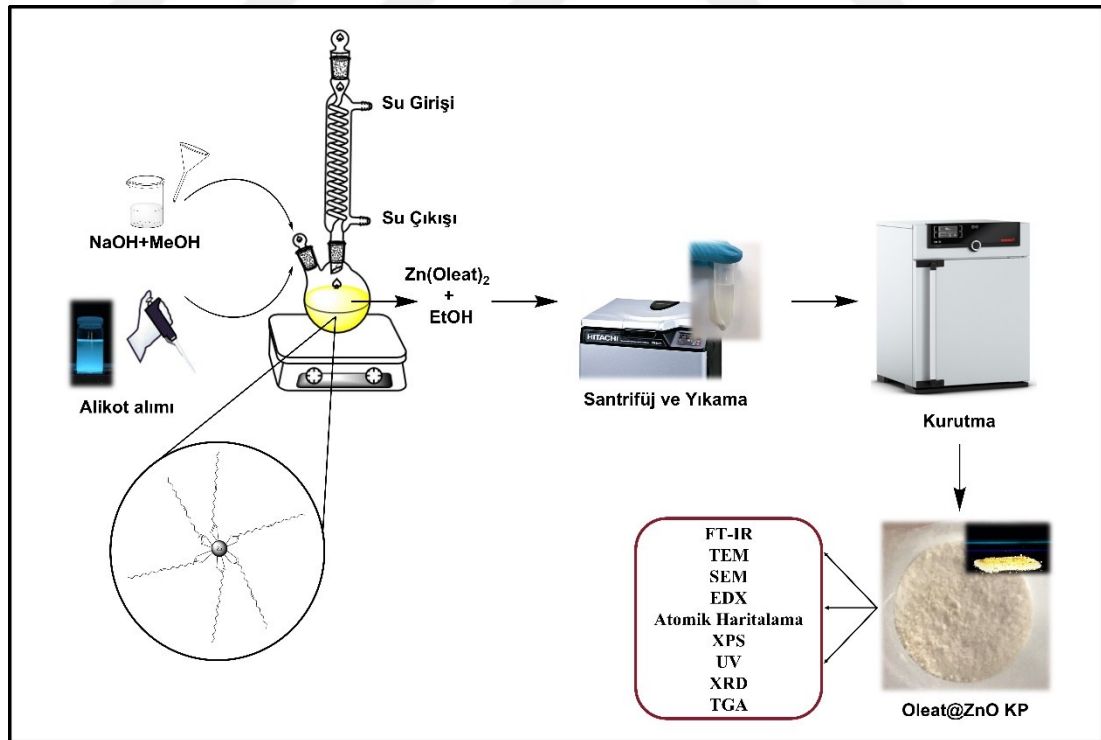
Zn metal tuzu sentezi (Şekil 3.1) için 1:2 mol ZnCl₂ ve Na(Oleat) balon jöje içerisinde aktarılır. Bir kap içerisinde 70 °C'de yağ banyosu hazırlanarak, üzerine EtOH: H₂O: Hekzan (2:1:5 v/v) ilave edilir ve geri soğutucu reaktör eşliğinde manyetik karıştırıcı ile 3 saat reaksiyona bırakılır. Reaksiyon bitiminde çözelti ayırma hunisine alınır ve faz ayrımı tamamlanıncaya kadar beklenir. Hekzan fazı içerisinde olan Zn(Oleat)₂ rotary evaporatörüne alınmak üzere H₂O ve EtOH fazından ayrılır. Rotary evaporatöründe (30 °C, 100 rpm) hekzan uzaklaştırılarak Zn öncüsü olan Zn(Oleat)₂ elde edilir.



Şekil 3.1: Zn(Oleat)₂ sentezinin şematik gösterimi

3.2.2. Oleat@ZnO Kuantum Partikül Sentezi

KP sentezi için $Zn(Oleat)_2$ (1 mol) EtOH içerisinde çözündürülerek 80 °C'de yağ banyosunda geri soğutucu reaktör eşliğinde 24 saatlik reaksiyona alınır. Bunun üzerine Zn öncü çözeltisi 80 °C'ye geldikten sonra metil alkol (MeOH) ile hazırlanmış NaOH (1 mol) bazik çözeltisi ilave edilerek partikül sentezi başlatılır. Baz ilavesi ile çözeltinin beyaz ve bulanık bir hale dönüştüğü gözlemlenir. Reaksiyon süresince oluşan partiküllerin; fotoluminesans davranışını araştırmak ve optik absorpsiyon spektrumları ile partikül boyutu gelişimini kaydetmek için farklı zaman aralıklarında (30. dakika, 1.,5.,12. ve 24. saat) ölçüm için çeşitli küçük kısımlar (Alikot) alınır ve +4 °C'de muhafaza edilir. Reaksiyon süresinin bitiminde çözelti santrifüj ile (10000 rpm, 22 °C, 5 dk) partiküller çökeltilerek su, etanol ve aseton ile yıkanır. Yıkama sırasında safsızlıkların daha iyi uzaklaştırılabilmesi için partikül solüsyonu ultrasonik su banyosunda 5 dk dispersiyon gerçekleştirilir. Yıkama işlemi tamamlanan partiküller 24 saat boyunca 85 °C'de etüvde kurutulur (Şekil 3.2). Böylelikle modifiye sol-jel metodu ile ZnO KP'leri elde edilmiştir.

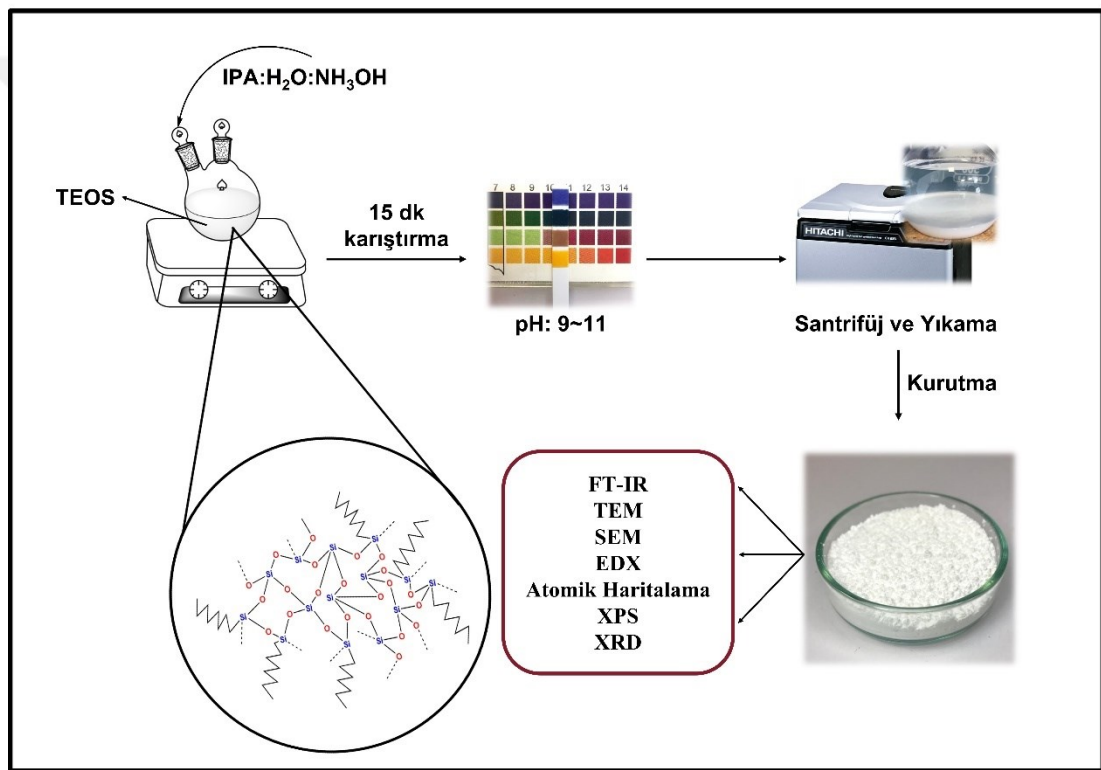


Şekil 3.2: Sol-jel metodu ile ZnO partiküllerinin elde edilmesi

3.2.3. SiO₂ Nanopartikül Sentezi

Bu çalışmada SiO₂ nanopartikülleri kontrollü hidroliz-kondenzasyon imkanı sunan Stöber tekniği kullanılarak sol-jel metodu ile elde edilmiştir.

Nanopartikül sentezi için 0,1 mol TEOS balon joje içerisindeki IPA: H₂O: NH₃OH (3:6:1 v/v) karışımının üzerine oda sıcaklığında hızlı bir şekilde damlatılır. Daha sonra pH ölçümü yapılarak pH değeri 10,5-11,5 değerine ulaşana kadar NH₃OH ilave edilir. pH ayarından sonra 6 saat boyunca karıştırma devam eder. Reaksiyon süresinin sonunda, nanopartikül içeren çözelti santrifüjlenir (10000 rpm, 5 dk, 25 °C). Partiküller etanol ve aseton ile 2 kez yıkama yapılarak 70 °C’de etüvde kurutulur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: SiO₂ NP'lerinin eldesi için akış şeması

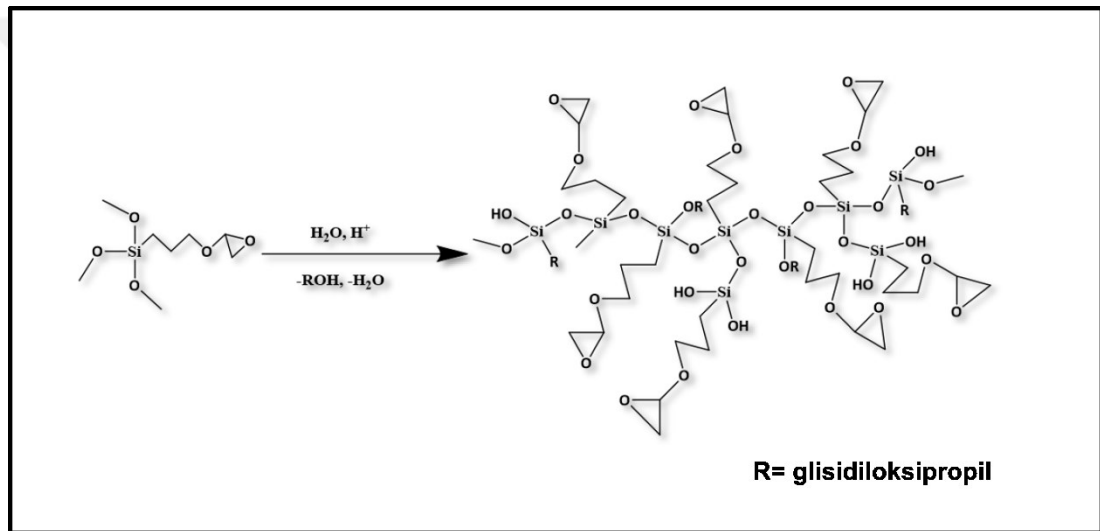
3.2.4. Cam Yüzeyler için Temizleme Metodu

Çalışmada kaplanması için kullanılan cam yüzeyler yüzeylerinde yer alan kirliliklerin uzaklaştırılması için 70 °C’de 1s süresince yüzey aktif madde ile ultrasonik banyoda tutulur. Süre sonunda camlar saf su ile yıkanarak 90 °C’de 30 dk etüvde kurutulur.

3.2.5. Nanokompozit Kaplamaların Hazırlanması

3.2.5.1. γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan bileşiğinin ön hidrolizi

γ -glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GPTMS), bir epoksi halkası içeren organik olarak modifiye edilmiş bir alkoksit parçasına ve bu nedenle yüksek reaktiviteye sahip olduğundan, organik ve inorganik fazlar arasındaki etkileşimi güçlendirmek için yaygın olarak birleştirme maddesi olarak kullanılmaktadır (Robertson vd., 2003). Nanokompozit mukavemetini arttıran GPTMS bileşiğinin kaplama bileşeni olarak kullanılmadan önce hidroliz edilmesi gerektiğinden öncelikle 3/1 mol oranında 0,1 M HCl çözeltisi epoksisilan bileşiğine eklendikten sonra en az 12 s oda sıcaklığında hidroliz edilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: GPTMS'nin ön hidrolizi

3.2.5.2. Alüminyum trisec-bütoksit -HacacOEt (1:1) kompleksi oluşturma

Sol-jel işlemi, çok bileşenli sistemlerin hazırlanması için oldukça çekici görünebilir, çünkü çeşitli bileşenlerin moleküler düzeydeki karışımı, çözelti içinde kolayca elde edilebilir. Metal alkoksitler en sık sol-jel sentezi için öncüler olarak kullanılır (Turova vd., 2006). Bununla birlikte, metal alkoksitlerin hidrolize yönelik reaktiviteleri bazen çok farklıdır ve bu koşullarda çeşitli metal iyonlarının dahil edildiği ortak bir ağ oluşturmak çok zordur. Sol-jel yöntemiyle metal alkoksitlerden çeşitli oksitlerin hazırlanması iyi bilinmektedir ancak alüminyum (Al) alkoksitlerin dezavantajları, neme karşı yüksek hassasiyet ve hidroliz sırasında çökme eğilimidir. Bu tür öncülerin bu nedenle çok bileşenli sistemleri hazırlamak için kullanılması oldukça

zordur. Bu nedenle, sol-jel prosesinin reaksiyonlarının daha iyi kontrolünü sağlamak ve nihai ürünün özelliklerini ayarlamak için Al alkoksitler, şelatlama ajanları (örn. β -ketoester bileşikleri) ile kimyasal olarak modifiye edilir (Şekil 3.5) (Amini & Mirzaee, 2005; Kurajica vd., 2009).

Bu tür bir modifikasyon, öncülerin stabilitesinin artmasıyla sonuçlanan sterik bir engel ve daha yüksek koordinasyon sayısı sağlar. Alüminyum trisec-bütoksitin şelasyonu, hidroliz ve yoğunlaştırma sırasında alkoksitin gelişmiş işleme özelliklerine yol açar. (Joshua Du vd., 2001; Kurajica vd., 2014; Yoldas, 1975)



Şekil 3.5: Alüminyum- trisec-bütoksit'in ligant (etilasetoasetat) ile kompleksi

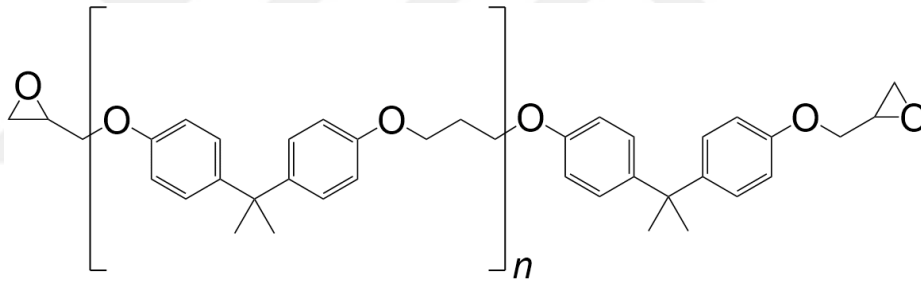
3.2.5.3. Bisfenol-A bazlı epoksi reçineler

Epoksi reçineler, epoksi, epoksit, oksiran veya etoksilin grubu olarak bilinen birden fazla üç üyeli halkanın varlığı ile karakterize edilen önemli bir polimerik malzeme sınıfıdır (Pham & Marks, 2005). Epoksi reçineler, polyesterler ve vinil esterlerden daha iyi mekanik özelliklere sahip; birçok alt tabakaya iyi yapışma, kimyasal ve ısı direnci, üstün elektriksel ve mekanik özellikler ve iyi boyutsal kararlılık dahil olmak üzere benzersiz bir özellik kombinasyonuna sahip yüksek performanslı termoset reçinelerdir. Epoksi reçineler kaplama, yapıştırıcı, elektronik elektrik malzemesi, inşaat mühendisliği malzemesi, mühendislik plastikleri, kompozit malzeme olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (H. Ma vd., 2018). Kürlenmiş epoksi reçinelerin çoğu, mükemmel mekanik mukavemet ve tokluğa sahip amorf termosetler sağlar. Olağanüstü kimyasal, nem ve korozyon direnci; iyi termal, yapışkan ve elektriksel özellikler gösterir ve külendikten sonra uçucu madde emisyonu ile düşük büzülme olmaz ve boyutsal kararlılık gösterir. Genellikle başka hiçbir plastik malzemede bulunmayan özelliklerin benzersiz bir kombinasyonuna sahiptir.

Reçineler, monomerde iki veya daha fazla halka benzeri epoksi grubuna sahiptir. Alternatif olarak epoksit veya oksiran olarak adlandırılan bu grup, molekülün gövdesi içinde yer alabilir (Gibson, 2017).

Çapraz bağlı bir yapı üretmek için, öncü reçinede molekül başına iki veya daha fazla bu tür grubun bir işlevselliğine ihtiyaç vardır. Molekülün epoksi olmayan kısmı alifatik, sikloalifatik veya aromatik olabilir. Alternatif olarak, hidrokarbon olmayabilir ve muhtemelen polar olabilir. Üç üyeli epoksi halkası oldukça gergindir ve bu nedenle birçok kimyasal türe, özellikle proton donörlerine karşı reaktiftir. Epoksi reçinelerinin çapraz bağlanması, epoksi grupları veya hidroksil yan grupları aracılığıyla gerçekleştirilebilir (Gibson, 2017).

En yaygın olarak kullanılan epoksiler, bisfenol-A'nın glisidil eter türevleridir (Ma vd., 2018). Geleneksel bisfenol-A bazlı epoksi (DGEBA) reçinesi (Şekil 3.6), mükemmel özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Kathalewar & Sabnis, 2014).

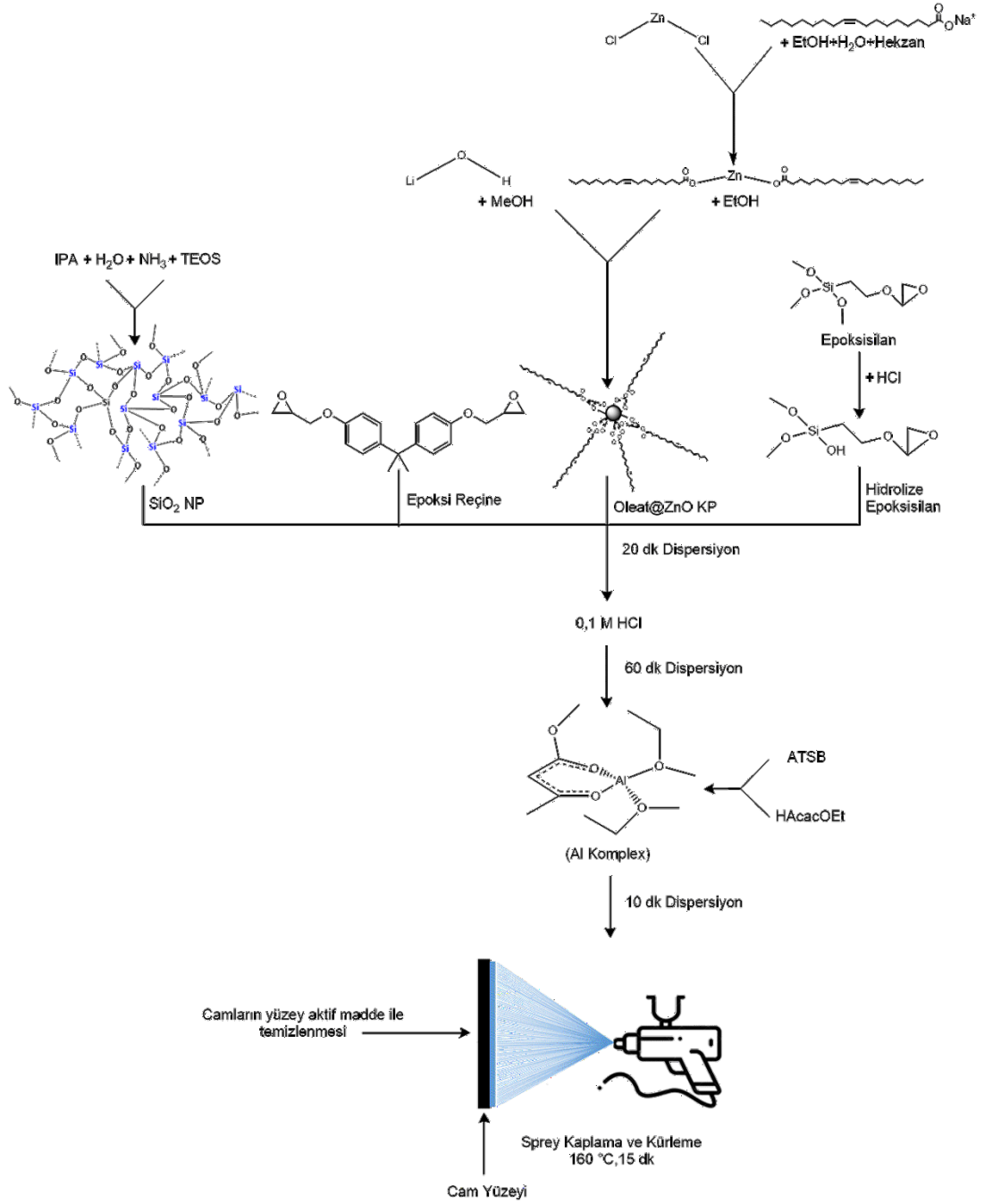


Şekil 3.6: Bisfenol-A'nın diglisidil eteri

Kaynak: Gibson, 2017

3.2.5.4. Nanokompozit kaplamaların eldesi ve uygulaması

Farklı oranlarda Oleat@ZnO KP'ünün Anti-UV etkisini gözlemlemek üzere sentezlenecek nanokompozit yapının eldesi için öncelikle epoksisilan üzerine belirli oranlarda ZnO, SiO₂ nanopartikülü, epoksi reçine ilavesi gerçekleştirilerek 20 dk disperse edilir. Daha sonra üzerine ilave 0,1 M HCl eklenerek 60 dk dispersiyon gerçekleştirilir. Nanokompozit kaplamaya eklenecek tüm malzemelerin dispersiyonundan sonra üzerine Alüminyum etil asetoasetat kompleksi eklenir. 10 dk ilave karıştırma ardından temizlenen camlar boya haznesinin yukardan monte edildiği spreysel kaplama sistemi ile kaplanır. Boya haznesine kaplama çözeltisi doldurulup



Şekil 3.7: İnorganik-organik nanokompozit kaplama eldesi için akış şeması

basıncılı tabanca ile (2-3 bar) manuel olarak cam yüzeylere uygulanır. Nanokompozit kaplama gerçekleştirilen camlar kürleme için 160 °C'de 15 dk etüvde tutulur (Şekil 3.7).

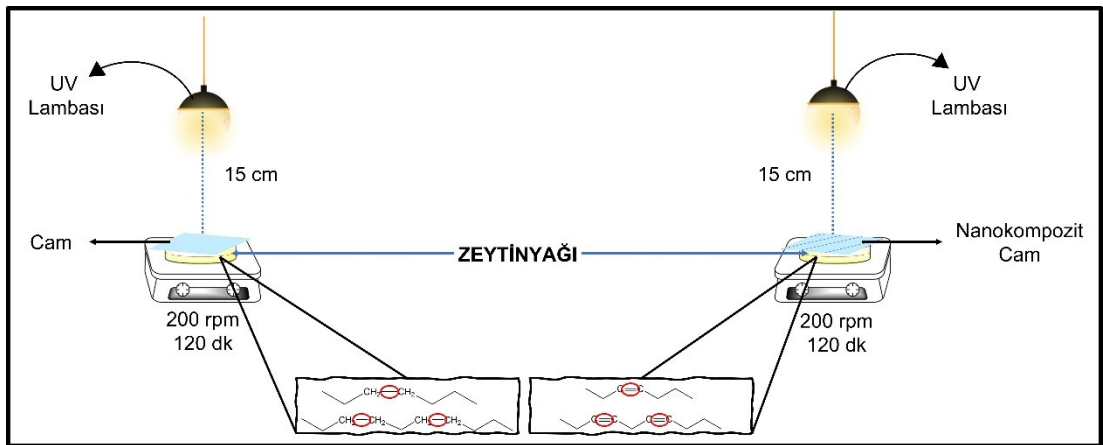
Tablo 3.2: Kaplanan cam yüzeyleri ve ZnO oranları

Kaplama	ZnO (%)
C0	0
C1	5
C2	10
C3	15

Farklı oranlarda Oleat@ZnO KP miktarına sahip organik-inorganik hibrit kaplamalara ait kısaltmalar ve Oleat@ZnO KP oranları Tablo 3.2' de gösterilmektedir.

3.2.6. Fotooksidasyon testleri ve uygulamaları

Düz cam ve nanokompozit kaplama yapılan camlar altında yer alan yağ örnekleri; hızlı bir şekilde absorpsiyon yapan çifte bağa bağlı gruplarının oksidasyonunu gözlemek için 120 dk süresince UV-Vis ışığına maruz bırakıldı. Periyodik olarak (15 dk'da bir) alınan örneklerin homojen olması için zeytinyağı, manyetik karıştırıcı eşliğinde oksidasyon testine tutuldu. Düzenli aralıklar alınan örnekler, alındıktan sonra hekzan ile seyreltilip, homejenize edildikten sonra 4 ml'lik kuvarz küvete konularak UV-Vis Spektrofotometrede absorbans değerleri kaydedildi. Spektrum alınırken referans olarak hekzan kullanıldı (Şekil 3.8).



Şekil 3.8: Fotooksidasyon testleri uygulamasına ait şematik gösterim

Fotooksidasyon testi sonrasında en iyi Anti-Uv yapı özelliği gösteren kaplama solüsyonuna karar verilerek, kaplanacak cam yüzeylere uygulanan temizlik

prosedüründen geçmiş cam şişe üzerine spreylendirme yöntemi (Şekil 3.9) ile inorganik-organik nanokompozit kaplama atışı yapıldı ve küremeye tabi tutuldu. Böylelikle tez kapsamında gerçekleştirilen inorganik-organik nanokompozit kaplamanın gıda sektörü için bir uygulaması gerçekleştirildi.



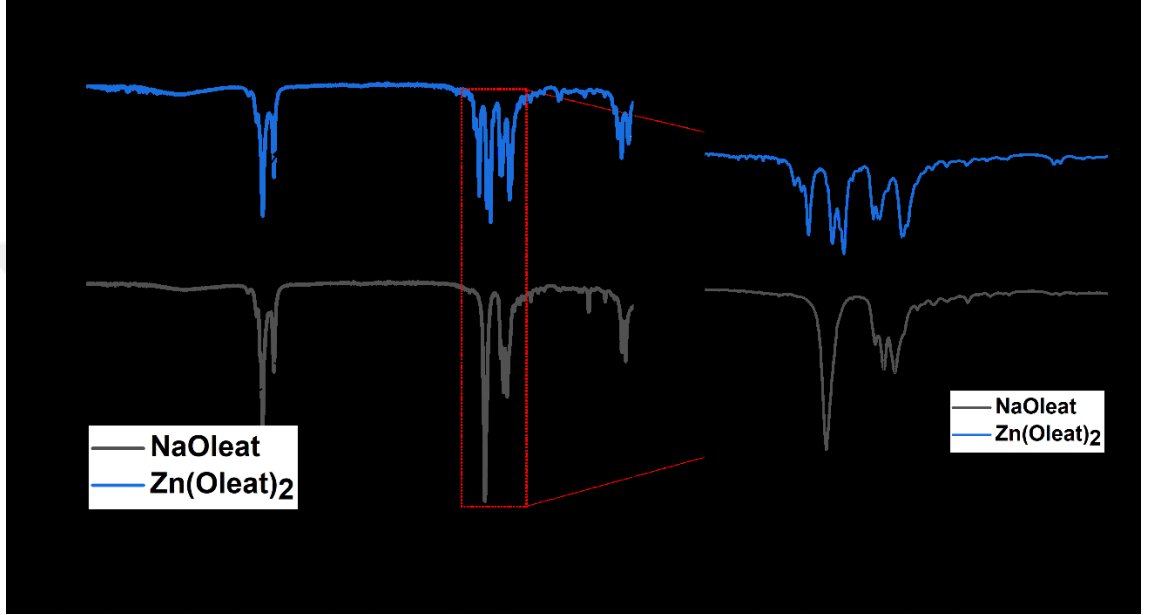
Şekil 3.9: Sentezlenen inorganik-organik hibrit kaplamanın cam şişe yüzeyine spreylendirme yöntemi ile uygulanması

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Partikül Sentezi

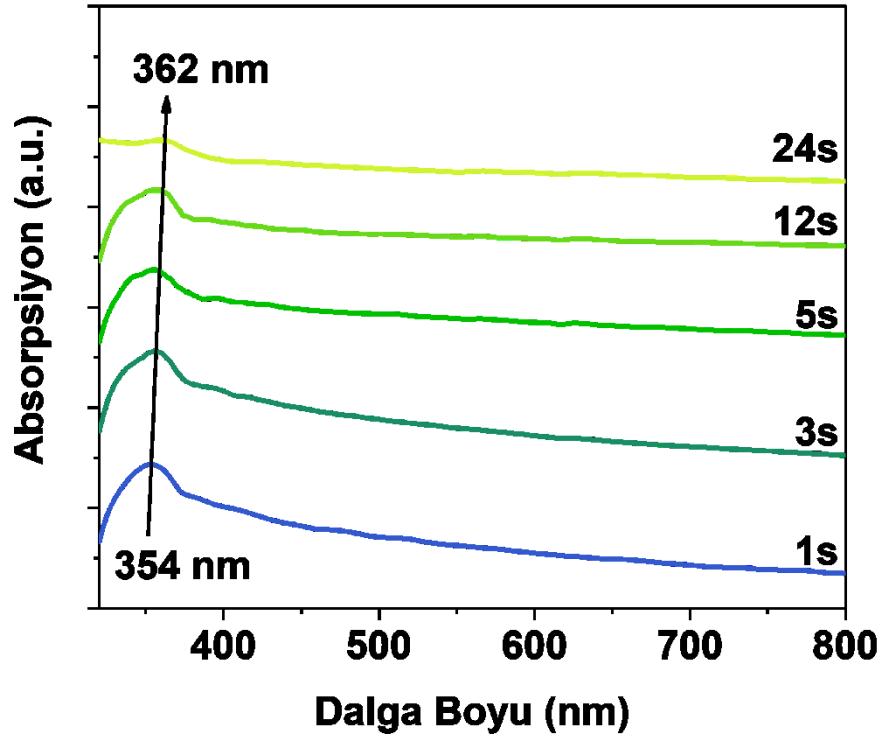
4.1.1. Zn(Oleat)₂ Sentezi



Şekil 4.1: Zn başlatıcı madde olarak sentezlenen Zn(Oleat)₂ ve Na Oleat FT-IR spektrumu

Oleat gruplarının ZnO yüzeyine modifikasyonu amacıyla sentezlenen Zn(Oleat)₂ öncü maddesinin yüzey analizi için FT-IR spektrumları Şekil 4.1’de verilmiştir. Sırasıyla simetrik -CH₂ gerilmesine ve asimetrik -CH₂ gerilmesine karşılık gelen 2850 ve 2920 cm⁻¹’de iki bant uzun alifatik zincirleri gösterir. NaOleat için 1559 ve 1423 cm⁻¹ arasındaki bantlarda yer alan karboksil pikleri elektron yoğunluğunun artmasıyla çinko oleat için 1595, 1524, 1456 ve 1406 cm⁻¹’e kayma göstermiştir; 1595 cm⁻¹’deki tepe COO⁻’nin asimetrik gerilme titreşimine ve 1524, 1456 ve 1406 cm⁻¹’dekiler COO⁻’nin simetrik gerilme titreşimlerine karşılık gelir (Moussodia vd., 2010). Zn(Oleat)₂ spektrumuna baktığımız zaman NaOleat’ın %82 saflığında kullanılmasından kaynaklı safsızların yer aldığını söyleyebiliriz. NaOleat molekülüyle benzer titreşim frekanslarına sahip olan Zn(Oleat)₂ FT-IR spektroskopisi kullanılarak tanımlanmaktadır.

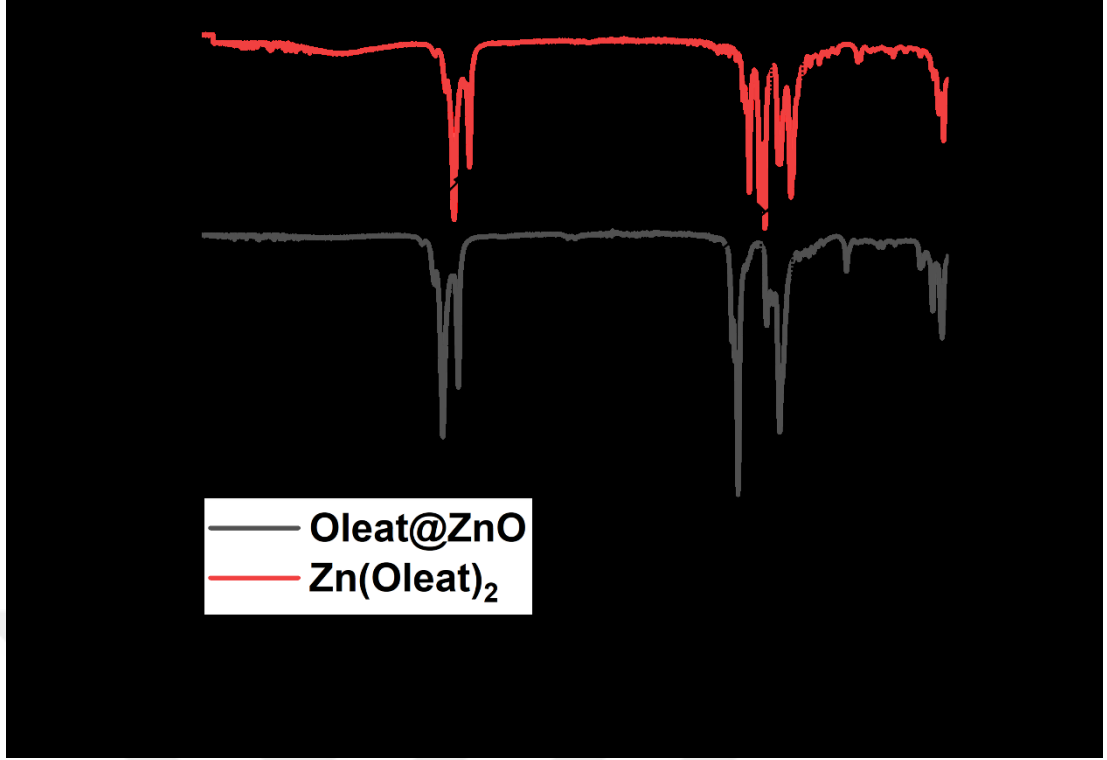
4.1.2. Oleat@ZnO Kuantum Partikül Sentezi



Şekil 4.2: Oleat@ZnO KP'ünün sentez sırasındaki UV-Vis absorpsiyon değişimi

Oleat@ZnO KP'ünün 24 saatlik sentez süresince optik absorpsiyon (UV-Vis) özellikleri Şekil 4.2'de verilmiştir. Oleat@ZnO KP'leri daha yüksek dalga boyuna doğru kademeli bir kayma gösterdi. Başlangıç anlarında 350-354 nm civarında absorpsiyon gösteren kauntum partikülleri zamanla büyüyerek absorpsiyon yaptıkları dalga boyunun da kaymasını takiben maksimum absorpsiyon dalga boylarını da kaydırmışlardır. Sonuçta 362 nm civarında bir absorpsiyon gözlenmektedir.

Zn(Oleat)₂ üzerindeki uzun zincirli alkil gruplarının neden olduğu -CH₃ ve -CH₂'nin C-H gerilme titreşim bantları, Oleat@ZnO spektrumunda 2869 ve 2800 cm⁻¹ bandında gözükmetedir (Şekil 4.3). ZnO KP yüzeyine bağlı oleat ligantları 1465 ve 1405 cm⁻¹'de karboksilik grupların asimetrik ve simetrik karbonil uzantıları ile de tanımlanabilir. Oleat@ZnO'in FT-IR spektrumunda karbonil ve C-O gerilmelerinin (-COO⁻) pozisyonundaki daha düşük bir dalga sayısına kayma ligantın yüksek elektron

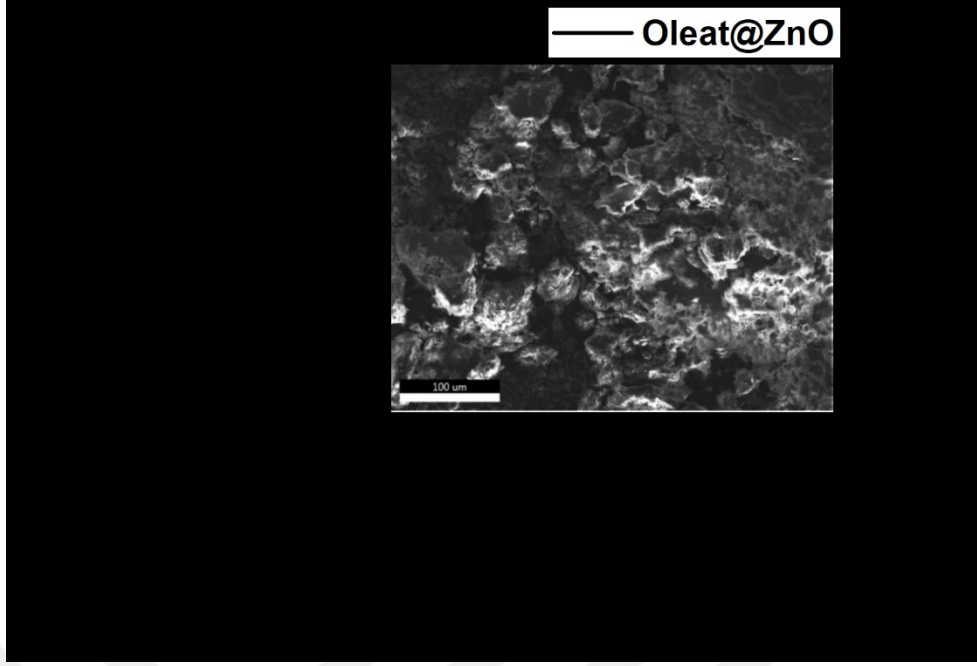


Şekil 4.3: Zn öncüsü ile sentezlenen Oleat@ZnO KP'ünün FT-IR spekturumu yoğunluğu ile metal veya metal oksit yüzeyindeki varlığını göstermektedir (Arslan vd., 2015; Ibarra vd., 2015). Yukarıdaki FT-IR verileri, uzun alkil zincirlerinin, modifiye edilmiş ZnO KP elde etmek için yüzeye başarıyla yerleştirildiğini kanıtlamaktadır.

Tablo 4.1: Oleat@ZnO KP EDX incelemesi

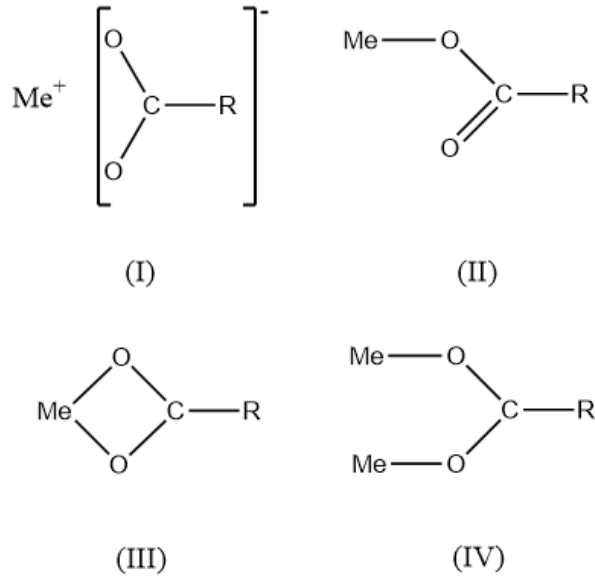
Element	%Ağırlık	%Atomik
C K	64,62	80,01
O K	17,01	15,81
Zn K	18,37	4,18

EDX incelemesi sonrası ortaya çıkan tabloda (Tablo 4.1) karbon miktarı muhtemelen yüzeyde bulunan alkil zincirinin uzunluğu dolayısıyla oldukça yüksek çıkmıştır. Altyapısal olarak SEM odasının içinde var olan karbon kaynaklı kirlilikle birlikte atomik ve ağırlıkça yüzdelerin farklı olması doğal olarak karşılanabilir. Elde edilen oleat modifiye ZnO KP'nin yüzeylerindeki büyük modifikasyon bu şekilde bir kez daha kanıtlanmıştır.



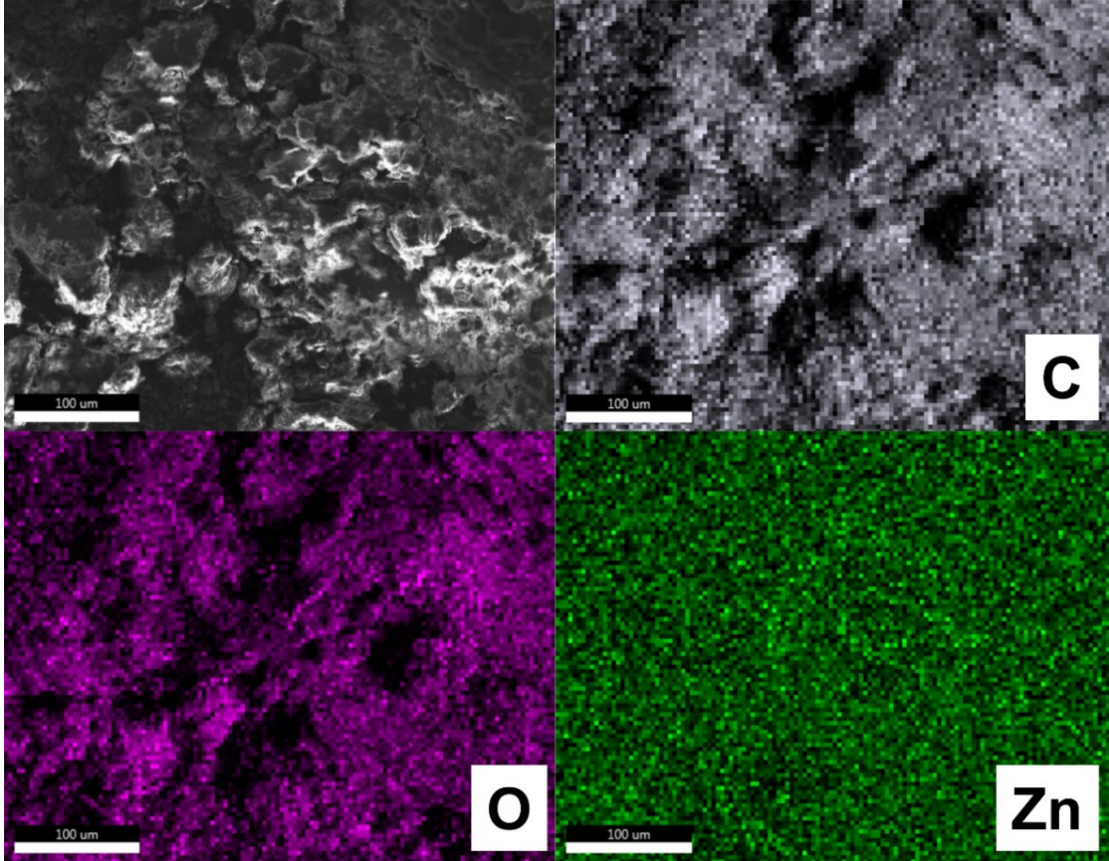
Şekil 4.4: Oleat@ZnO KP'ünün EDX analizi

Şekil 4.4'de görüleceği üzere EDX analizi de Zn, O ve C miktarlarını açık bir şekilde göstermektedir. Bilindiği üzere ZnO KP üzerinde karboksilik asit farklı şekillerde tutunabilir (Şekil 4.5). Bu tutunma tekli oksijen üzerinden, ikili oksijen üzerinden veya köprü oksijenleri üzerinden gerçekleşebilir. Kuantum partikülü yüzeyinde pozitif veya negatif olarak bağlanacak metal veya karboksilat çok olası gözükmemektedir.



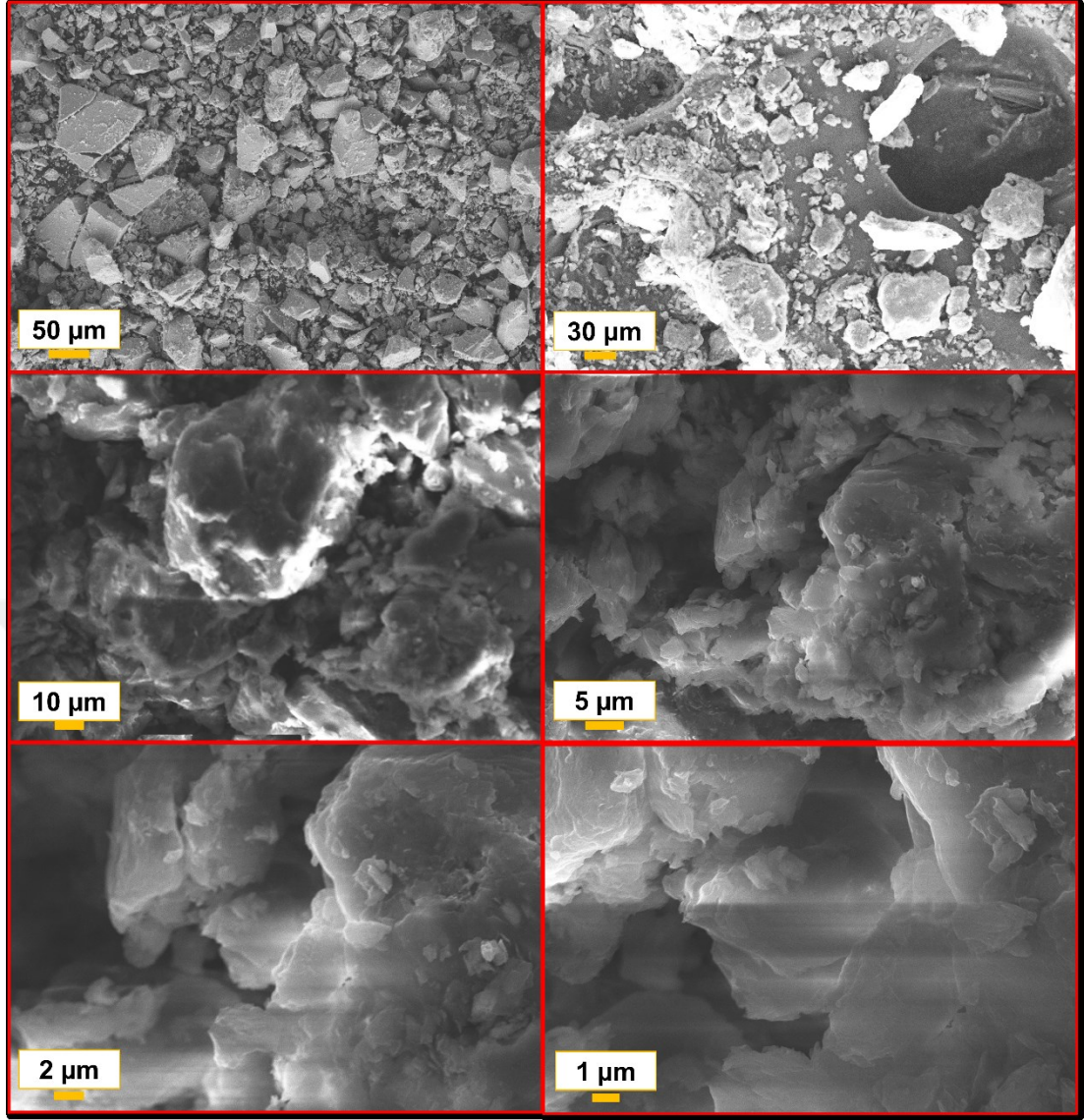
Şekil 4.5: Karboksilat yapılarının bağlanma tipleri

Bunun saptanması için FT-IR bir yöntem sunmaktadır. Ancak EDX ve TG/DTA analizleri sadece atomik varlığı kanıtladığından oksijen bağlantısı ve tipi hakkında EDX vasıtası ile ancak var oldukları sonucu çıkarılır. Bağlantı tipi için FT-IR analizleri analiz edilebilir. Özellikle $Zn(Oleat)_2$ ve $Oleat@ZnO$ karşılaştırıldığında asimetric $C=O$ pikleri bu konuda farklı değerler gösterdiğinden ZnO KP oluşumu ve oleat bağlantısı açık bir şekilde tespit edilmiştir.



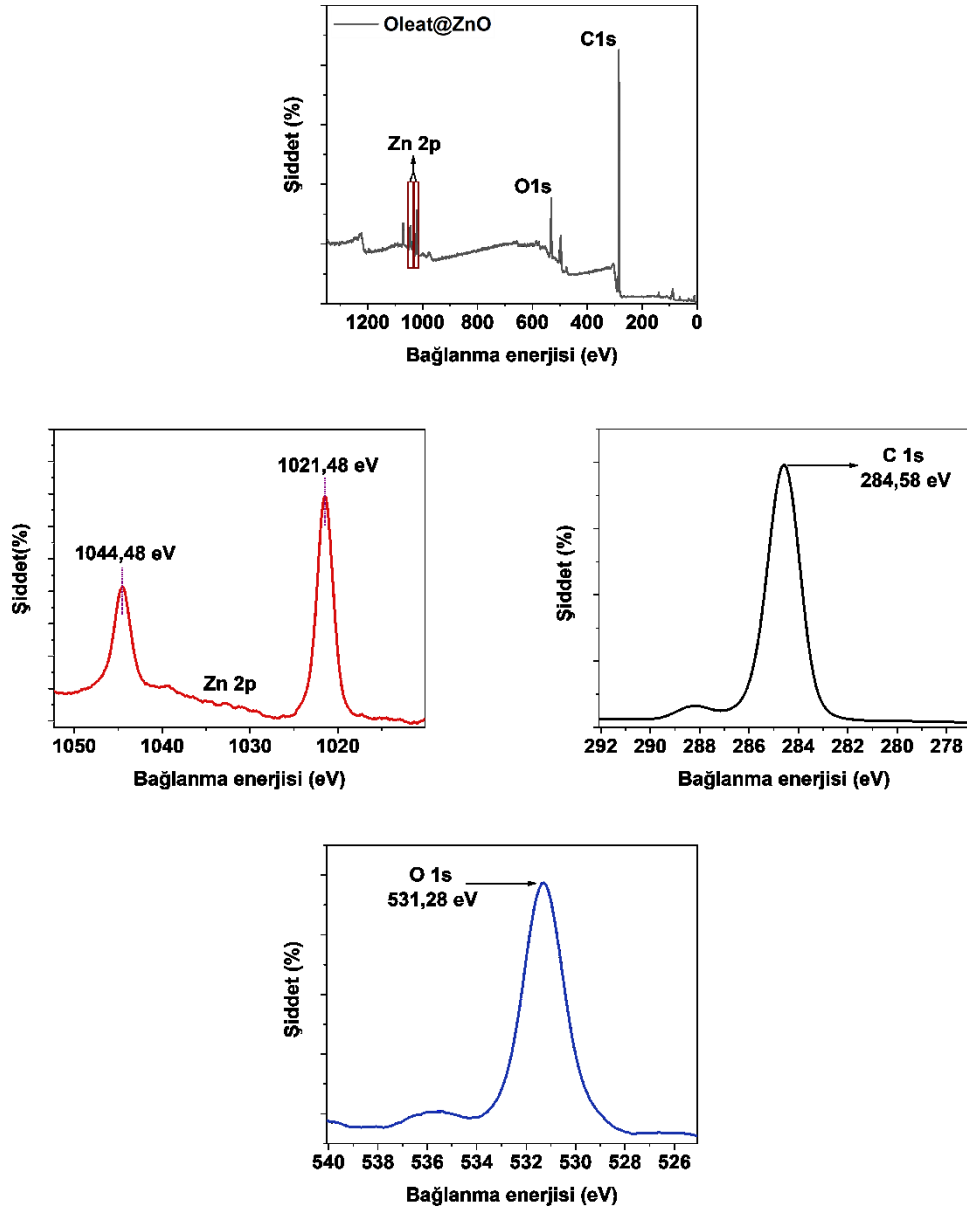
Şekil 4.6: Oleat@ZnO KP'ünün atomik haritalaması

Atomik haritalama sonuçları (Şekil 4.6) özellikle oksijen ve karbon için belirleyici bir şekilde gözlenirken çinko varlığı muhtemelen karbon havuzunun içinde gömülü olmasından dolayı görece olarak seyreklik çıkmıştır. Benzer şekilde Şekil 4.7'de yer alan SEM resimleri incelendiğinde oldukça aglomere olmuş bir görüntü tespit edilmiştir.



Şekil 4.7: Oleat@ZnO KP'ünün 50, 30, 10, 5, 2 ve 1 μm 'de ölçeklendirilmiş SEM analizi görüntüleri

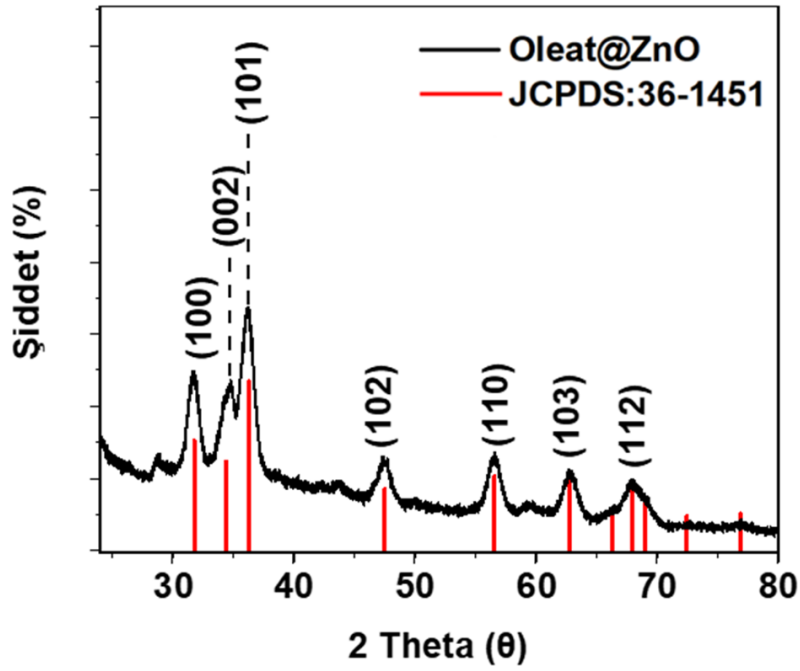
Muhtemelen hidrojen bağları ve kısmi iyonik yapısından dolayı Oleat@ZnO KP yapısı farklı boyutlarda kümelenmelerin yani aglomere yapıların bir sonucunu ortaya koyar. Görüntülerdeki büyütme oranı arttıkça zaten SEM için görüntülenmesi çok mümkün olmayan primer ZnO yapısının da aslında tayin edilemeyeceği gözlenmektedir. Sonuç olarak oleat organik yapısında gömülü kuantum partikülleri tayin edilmiştir. Her ne kadar organik kütleler ana morfolojiyi oluştursa da EDX analizleri Zn varlığını açıkça göstermektedir.



Şekil 4.8: Oleat@ZnO KP'nin geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi

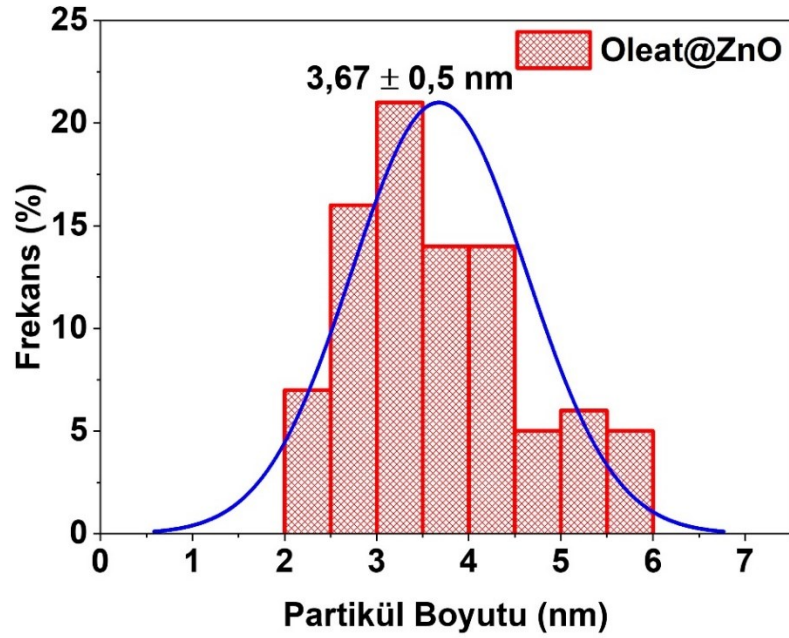
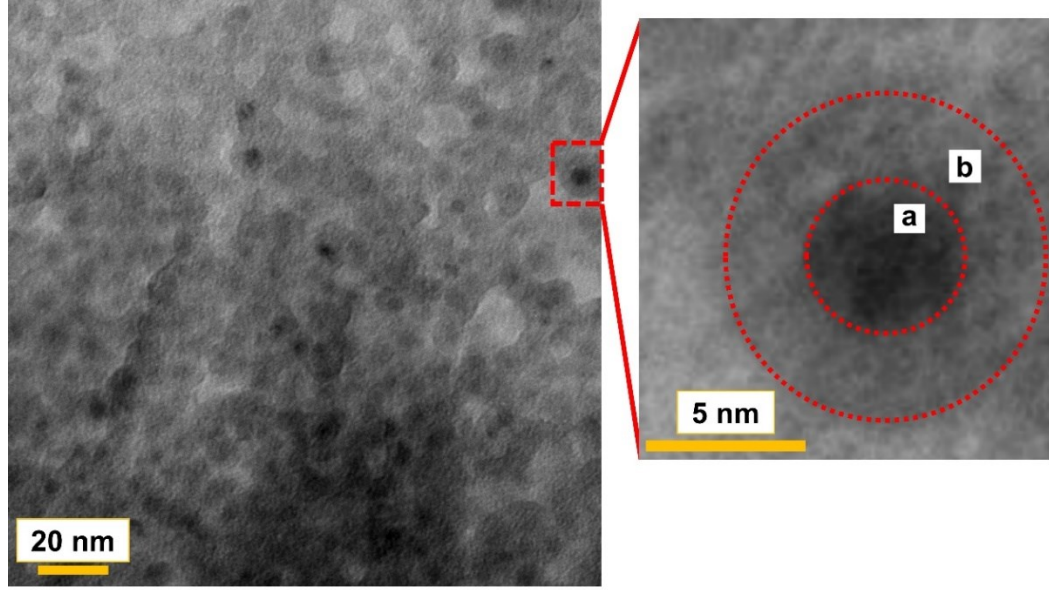
Sentezlenen Oleat@ZnO KP'ünün XPS metoduyla da gerçekleştirilen yüzey analizi Şekil 4.8'de gösterilmektedir. XPS spektrumunun geniş bir tarama taraması, gibi 0–1400 eV aralığında alınır, burada belirtilen tepe noktaları Zn, O ve C elementlerine atfedilebilir (Zheng vd., 2011). C1s'in XPS spektrumunu göstermektedir. C1s'nin 284,6 eV bağlanma enerjisi, spektrumdaki diğer bağlanma enerjileri için kalibrasyon olarak kullanılır (Wagner, 1979). C1s'lerin yoğunluğu Zn2p ve O1s'nin yoğunluğuna nazaran daha yüksektir. Bu da oleat gruplarının yüzeyde var oluşundan kaynaklıdır. Zn2p çekirdek seviyesine baktığımız zaman Zn2p_{1/2} (1044,48 eV) ve Zn2p_{3/2} (1021,48

eV) arasındaki bağlanma enerjisi farkı 23 eV'dur ve bu ZnO (Wagner, 1979) standart referans değeri içindedir. Hesaplanan bu bağlanma enerjisi farkı değeri, Zn atomlarının +2 oksidasyon durumunda olduğunu göstermektedir (Claros vd., 2020). Bununla birlikte, Ols XPS modellerinde, ZnO nanopartiküllerinin yüzeyinde tek oksijen türünün bulunduğunu gösteren 531,38 eV'de merkezlenen pik, Zn²⁺'nin wurtzite yapısının Zn-O bağındaki O²⁻ iyonlarına atfedilir (Lee vd., 2022; Al-Gaashani vd., 2013; Das vd., 2010; Zheng vd., 2011).



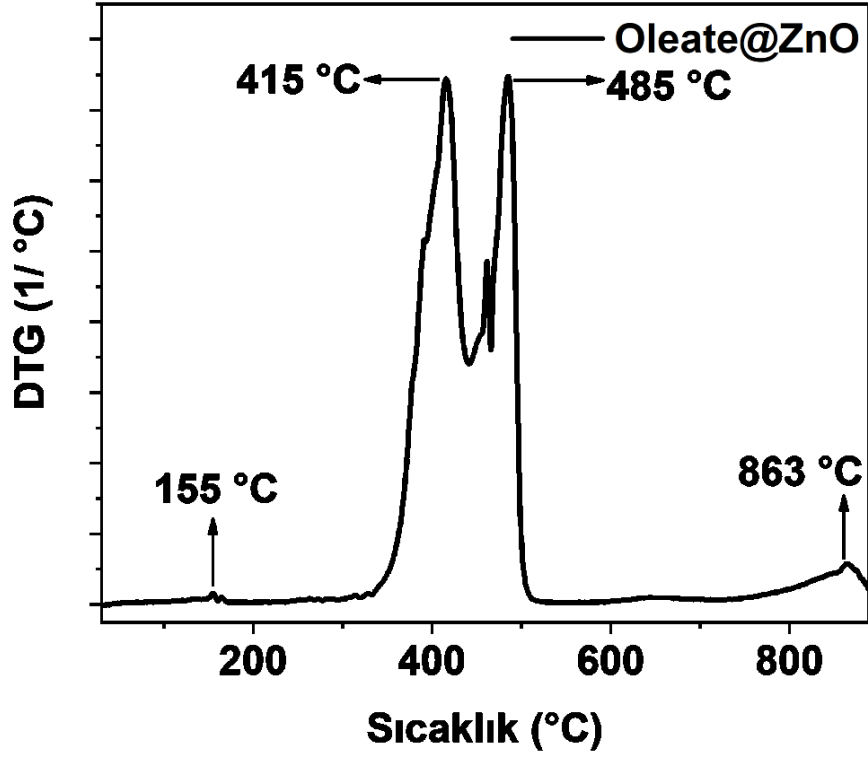
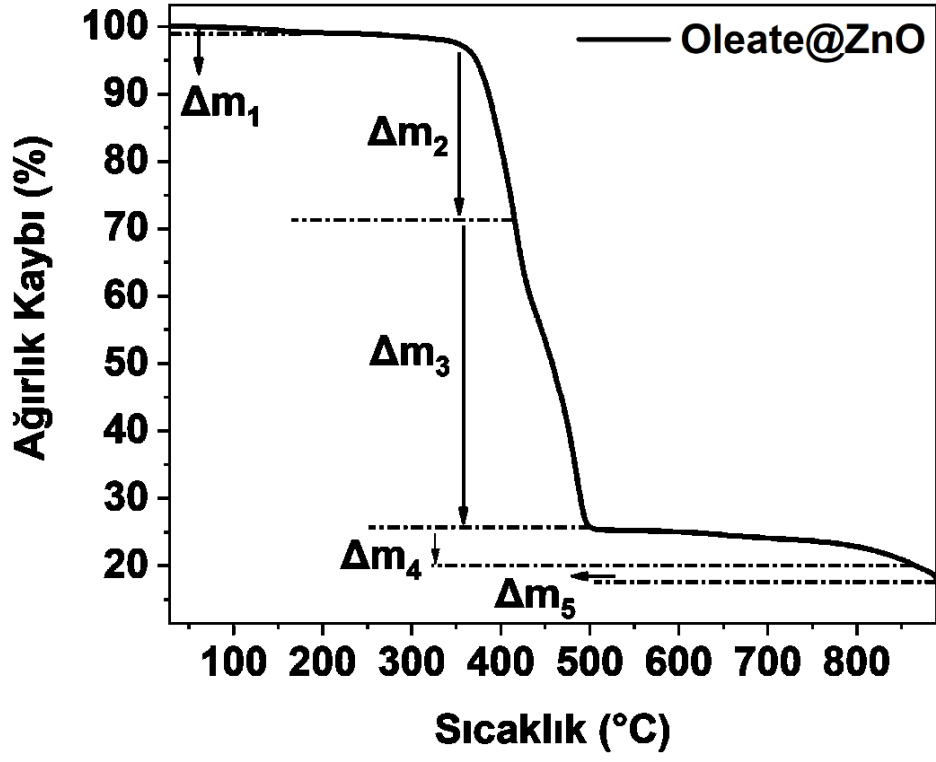
Şekil 4.9: Oleat@ZnO KP için XRD analizi

Oleat@ZnO, X-ışını kırınımı (XRD) ile yapısal olarak karakterize edilmiştir. Şekil 4.9'da tüm kırınım tepe noktalarının standart kırınım (JCPDS kart No. 36-1451) modeli ile karşılaştırıldığında wurtzite ZnO ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. 31,71°, 34,82°, 36,17°, 47,44°, 56,62°, 62,88° ve 67,94°'de bulunan kırınım tepe noktaları, sırasıyla ZnO'nun wurtzite yapısının (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) yansıma düzlemlerine karşılık gelmektedir (Arslan vd., 2015; Pelicano vd., 2017; Raoufi & Raoufi, 2009). XRD ölçümünde, 28,83° de bulunan kırınım tepe noktası tespit edilmiş ve muhtemelen yapının amorf oluşunu gösteren bu nokta diğer yapılarda da benzer pozisyonda tespit edilmiştir.



Şekil 4.10: Oleat@ZnO KP TEM görüntüsü (a) ZnO çekirdek yapısı, b) Oleat kabuk yapısı) ve boyutu dağılımı

ZnO partiküllerinin boyutu ve morfolojisi bir transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile analiz edildi ve Şekil 4.10'da gösterilmektedir. TEM görüntüsünde tespit edildiği gibi ZnO KP'lerinin oleik asit zincirleri ile modifiye edilerek Çekirdek -Kabuk benzeri yapı meydana gelmiştir. Bu da oleat gruplarının partikül yüzeyindeki varlığını kanıtlar niteliktedir. TEM görüntüleri üzerinde ortalama parçacık boyutları analiz edilerek ZnO KP'lerinin $3,67 \pm 0,5$ nm'lik bir ortalama çapa sahip olduğu hesaplandı. TEM sonuçları için standart sapma, ölçülen 80 parçacıktan hesaplanmıştır.



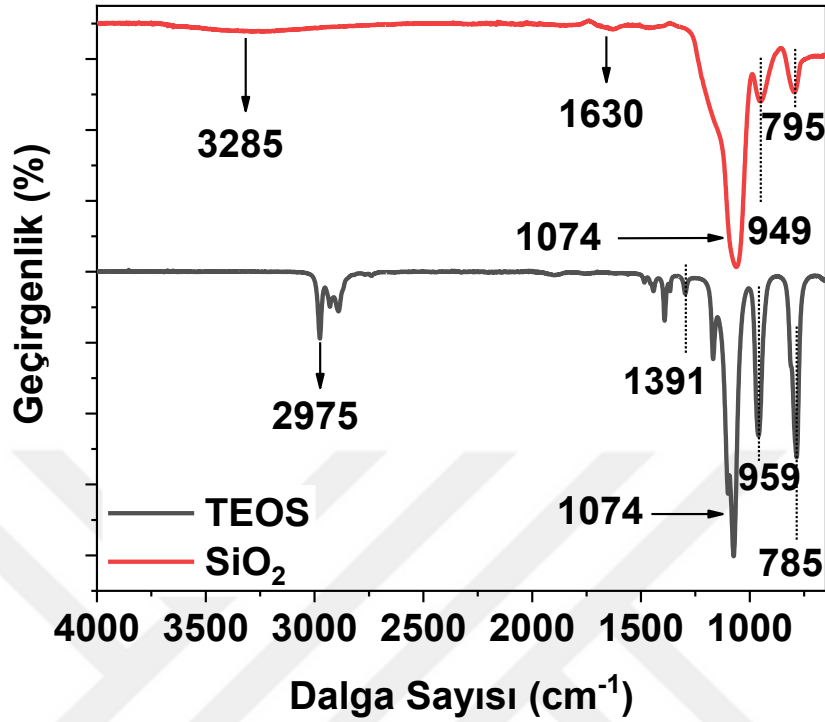
Şekil 4.11: Oleat@ZnO KP'ye ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları

Şekil 4.11’de Zn-Oleat kompleksinin ayrışma yolu, termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiş ve geçiş sıcaklıkları ve karşılık gelen ağırlık kayıpları yüzdesi Tablo 4.2 'de özetlenmiştir. TGA analizini incelediğimiz zaman önceki çalışmalarda da (Arslan, 2014; Arslan vd., 2015) bildirildiği gibi 155 °C’ye kadar su ve varsa solventler ve diğer fiziksel olarak adsorbe edilen ligantların ilişkilendirilebilirken 155 °C ve 415 °C arasında gerçekleşen bozunma (Δm_2) OH yüzey gruplarının kaybı ve serbest oleik asidin uzaklaştırılmasından kaynaklanabilir. Maksimum ağırlık kaybına neden olan, kimyasal olarak bağlı oleat grupları 415 °C’de bozunmaya başlamış ve yüksek moleküler ağırlığı nedeniyle ağırlık kaybı 2 aşamada (Δm_3 ve Δm_4) gerçekleşmiştir. Oleik asit desorpsiyonunun gerçekleştiği bu aşamalarda çift bağ kırılması nedeniyle 415 °C civarında önemli bir ağırlık kaybına (%37,74) neden olur. Bağlı oleat gruplarını ZnO KP’lerine ayrışması ile bu aşama sonunda toplam ağırlık kaybı %79,86’dur. Bu noktadan sonra, 863 °C’ye kadar küçük bir ağırlık farkı tespit edilir, bu da tüm organik türlerin tamamen ortadan kaldırılması olarak ifade edilebilir. TG/DTA sonuçları KP’ler üzerinde oleat gruplarının modifikasyonunun nicel bir kanıtını sağlar (dos Santos vd., 2019; C. Li vd., 2008; Surendra vd., 2014; Wu vd., 2016).

Tablo 4.2: Oleat@ZnO KP’nin termal analizi sonucu geçiş sıcaklıklarına karşılık gelen yüzde ağırlık kayıpları

Δm	Ağırlık Kaybı (%)	Geçiş Sıcaklıkları (C°)
Δm_1	0,63	30-155
Δm_2	28,25	155-415
Δm_3	37,74	415-485
Δm_4	13,24	485-863
Δm_5	2,1	863-889
Toplam Δm	81,96	

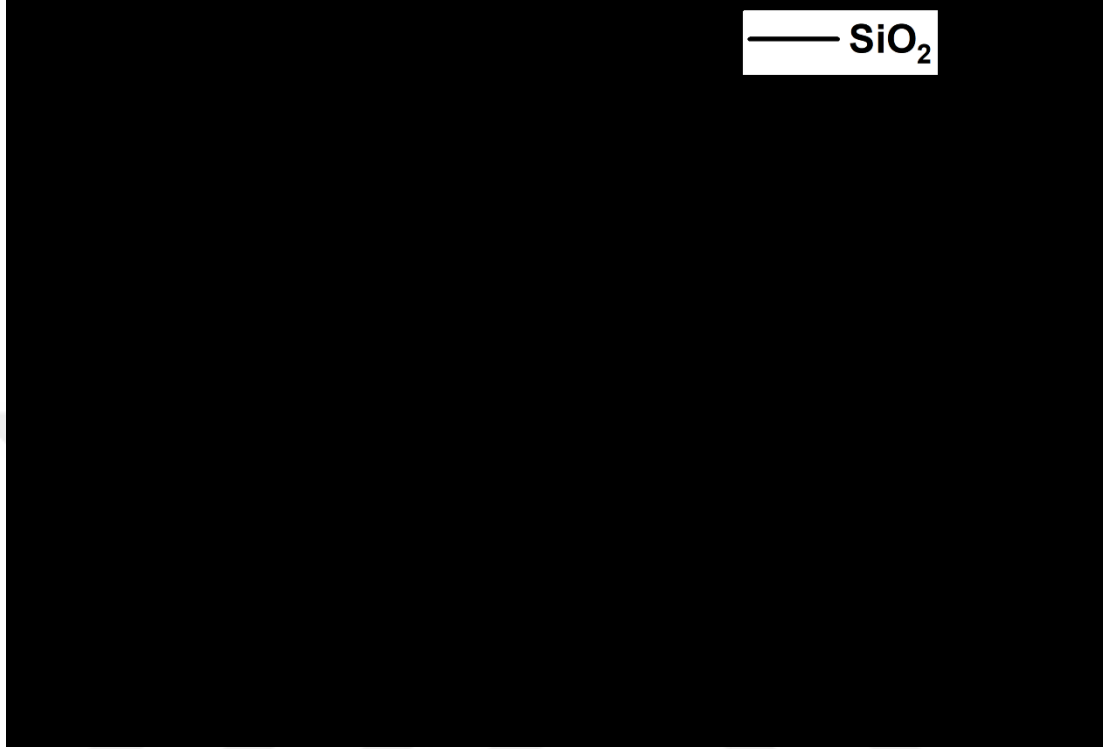
4.1.3. SiO₂ Nanopartikül Sentezi



Şekil 4.12: TEOS ligantı ve SiO₂ NP'leri FT-IR spektrumları

Şekil 4.12'de yer alan SiO₂ NP'lerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde 3285 cm⁻¹'de yer alan geniş absorpsiyon bandı O-H grubunun varlığına atanır ve 1630 cm⁻¹'de titreşim bükülmesine karşılık gelen pik de O-H germe bağının varlığını gösterir (Arun Kumar vd., 2012). Öncü madde TEOS ligantının FT-IR spektrumuna baktığımız zaman 2975 ve 1391 cm⁻¹'deki bantlar -CH₃ ve -CH₂ gruplarının bükülme titreşimlerine atfedilir (Kim vd., 2013). TEOS ve SiO₂ NP'nin 1074 cm⁻¹ civarındaki bant, köprü oluşturan oksijen atomunun Si-Si hatlarına Si komşularına zıt yönde paralel hareket ettiği Si-O-Si bandının asimetrik gerilme titreşimine, sırasıyla 785 ve 795 cm⁻¹ civarındaki bant oksijenin Si-O-Si düzleminde Si-Si hatlarına dik açıda hareket ettiği Si-O eğilme titreşimine karşılık gelir (Dubey vd., 2015; Hernandez & Pierre, 2000). TEOS ve SiO₂ NP için yine sırasıyla 959 ve 949 cm⁻¹ bandı asimetrik Si-O-H gerilme titreşimlerini gösterir ve bu bant kaymalarındaki durum SiO₂ NP'leri üzerindeki elektron yoğunluğunun artması ile açıklanabilir (Lu & Yan, 2004). Bu

spektrumlar sonucunda sol-jel metodunun başarılı bir şekilde gerçekleştirilerek SiO₂ NP'lerinin sentezlendiğini söylenebilir.



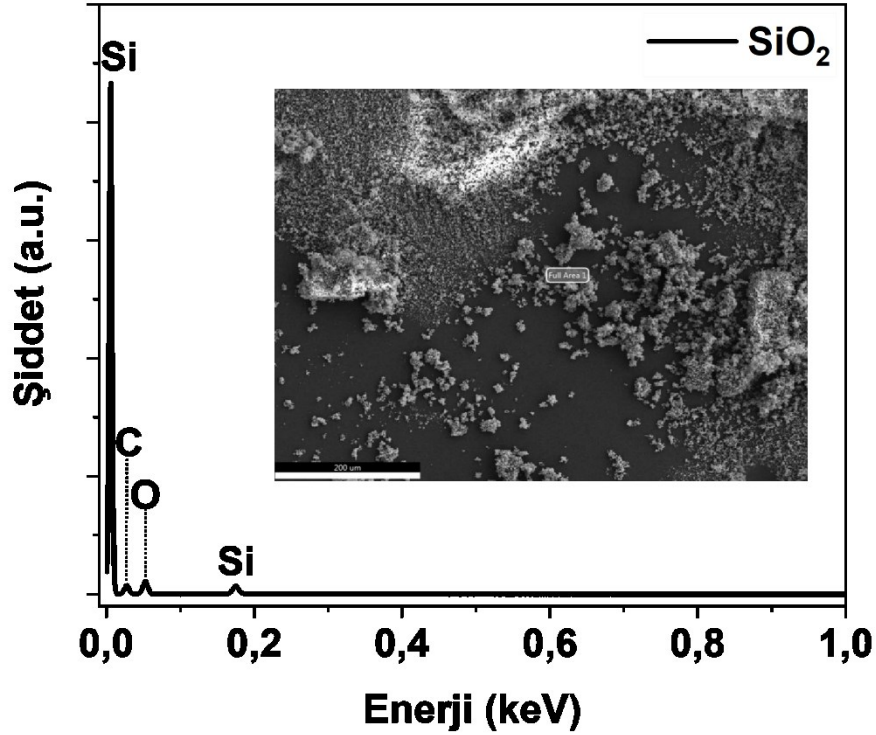
Şekil 4.13: SiO₂ NP'lerinin XRD analizi

Şekil 4.13'de gösterildiği gibi partiküllerin amorf fazını ve kimyasal bileşimini araştırmak için XRD analizi yapıldı. XRD modelinden, amorf katılar için tipik olan 22,33°'de geniş bir tepe noktası gösterdi ve herhangi bir sıralı kristal yapının olmadığını doğruladı. XRD piklerinin benzer özelliği başka çalışmalarda da gözlenmiştir (Lu & Hsieh, 2012; Nandanwar vd., 2015). SiO₂ partikül sentezinin yüksek saflığını da doğrulayabilecek başka hiçbir safsızlık kırınımı gözlenmedi.

Tablo 4.3: SiO₂ NP EDX incelemesi

Element	Ağırlıkça%
Si K	48.18
O K	41.24
C K	8.83

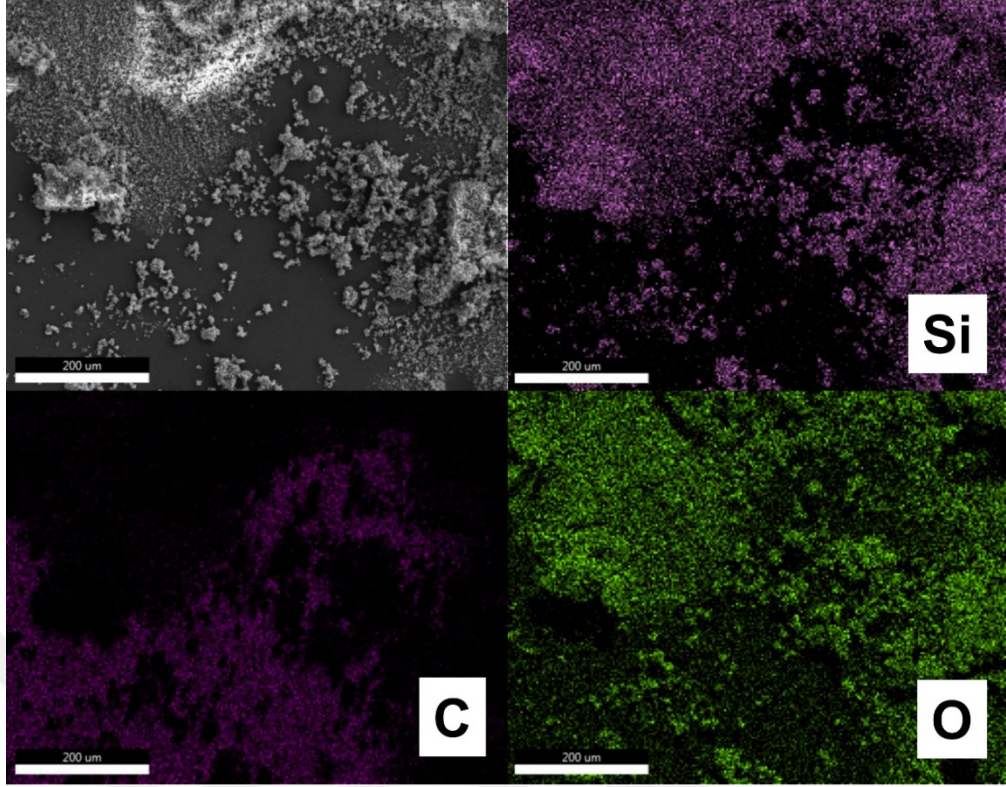
SiO₂ parçacığının elementel bileşimi Tablo 4.3'de özetlendiği gibi atom ağırlığı yüzdeleri; Si %48,18 , O %41,24 ve C %8,83 olarak elde edildi. EDX analizi ayrıca SiO₂ partiküllerinin yüksek saflığının sentezi için başka bir kanıt gösterdi. EDX spektroskopisi, silika numunesinin beklendiği gibi Si, O ve C' dan oluştuğunu açıkça gösteren partiküllerin kimyasal bileşimini daha fazla tanımlamak için kullanıldı.



Şekil 4.14: SiO₂ NP'lerinin EDX analizi

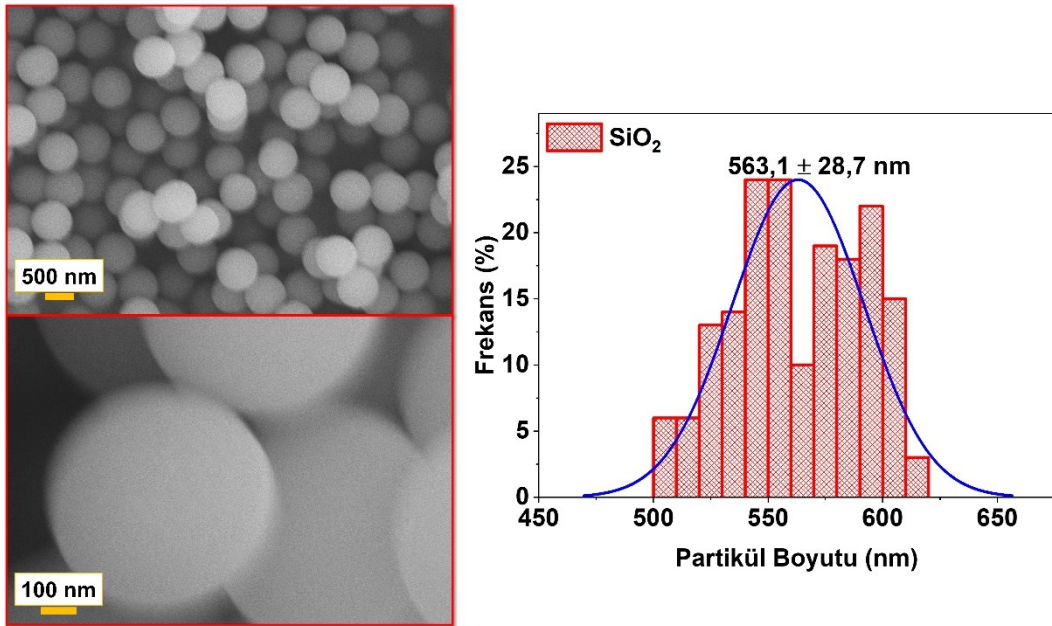
SiO₂ partiküllerinin kimyasal bileşimi için, Şekil 4.14'de gösterildiği gibi EDX analizi yapıldı. EDX analizi Si, O ve C miktarlarını açık bir şekilde göstermektedir. SiO₂ NP'lerine ait Si, C ve O elementlerinin atomik haritalama ile görüntülenen tahmini dağılımı sırasıyla Şekil 4.15'de gösterilmektedir. Analizden elde edilen görüntülere göre tüm elementlerin homojen dağılımı ve düzenli tekdüzeliği açıkça belirlenir. Atomik haritalama analizine baktığımız zaman içerisinde yer alan Si, C ve O atomları EDX analizi ile uyuşmaktadır. Özellikle var olan asıl SEM görüntülerinin atomik haritaları tekil atomik ölçümlerle benzerlik içindedir.

SiO₂ NP'lerinin morfolojisini ve boyutunu tanımlayan 500 ve 100 nm uzaklıktan elde edilen SEM resimleri Şekil 4.16'de verilmiştir.

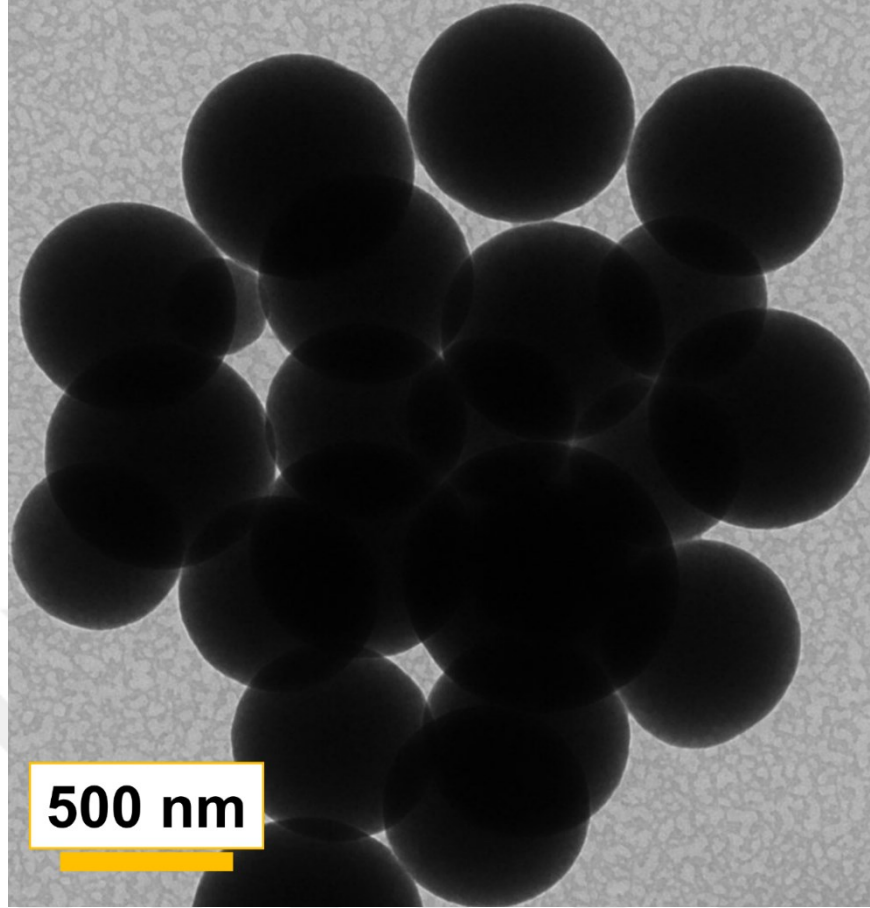


Şekil 4.15: SiO₂ NP'lerinin atomik haritalaması

Sentez sonucunda küresel şekle sahip monodispers partiküller elde edilmiştir. Yapılan boyut analizine göre partiküllerin ortalama çapı $563,1 \pm 28,7$ nm'dir. SEM sonuçları için standart sapma, ölçülen 200 parçacıktan hesaplanmıştır.



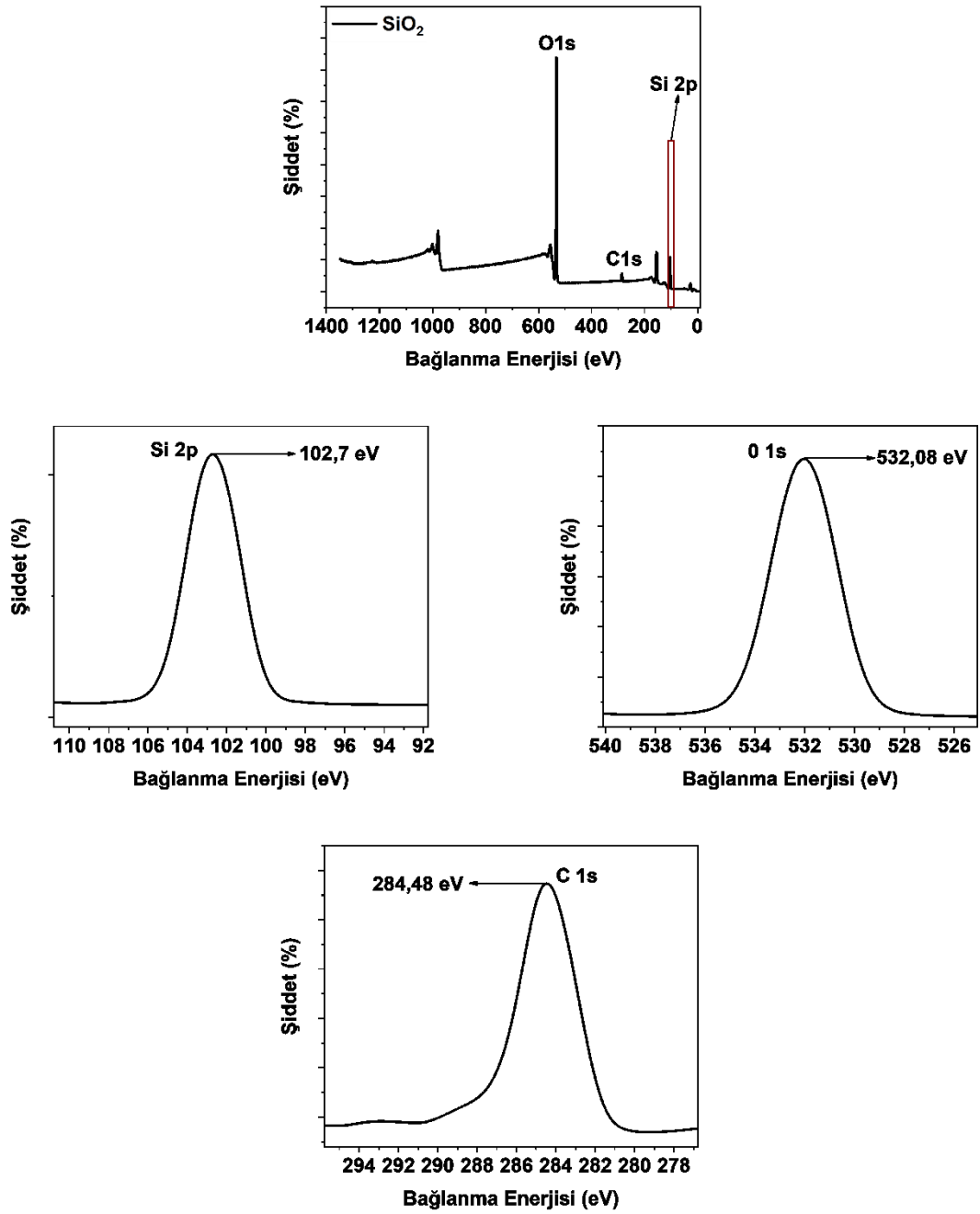
Şekil 4.16: SiO₂ NP'lerinin 500 ve 100 nm'deki SEM görüntüleri ve partikül boyutu analizi



Şekil 4.17: SiO₂ NP'lerine ait TEM analizi

Şekil 4.17'te yer alan Stöber yöntemiyle hazırlanmış SiO₂ NP'lerine ait TEM görüntüsü SiO₂ NP'lerinin boyut olarak üniform olduğunu, iyi bir monodispersite ve küresel bir şekle sahip olarak eşit olarak dağıldığını gösterdi. TEM görüntülerine göre SiO₂ partiküllerinin küresel şekli ve amorf yapının doğruluğu SEM görüntüleri ile uyusmaktadır.

SiO₂ NP'lerinin yapısal analizi ve yüzey özellikleri XPS ile analiz edilmiştir (Şekil 4.18). Si, O ve C atomlarının pikleri açıkça görülmektedir. SiO₂'nin elektron çekirdek seviyesi XPS spektrumları, yani Si2p, Si2s, O1s ve C1s numunede silikon ve oksijen bileşenlerinin varlığını gösterir. 102,7eV'de absorbe edilen Si2p sinyali, saf SiO₂'nin varlığını ortaya koymaktadır (Arunmetha vd., 2015). 532,08 eV'de absorbe edilen O1s spektrum sinyali tepe noktası, gözenekli silika ile oksijenin daha yüksek katkısını açıkça gösterir. 286 eV değerleri karbon varlığını göstermektedir. Her ne kadar sol-jel reaksiyonu ile tam bir hidroliz kondenzasyon gerçekleşmiş olsa da karbon varlıklar başlangıç malzemesinden ya da chamber üzerinde yer alan kirlilikten kaynaklanabilir.



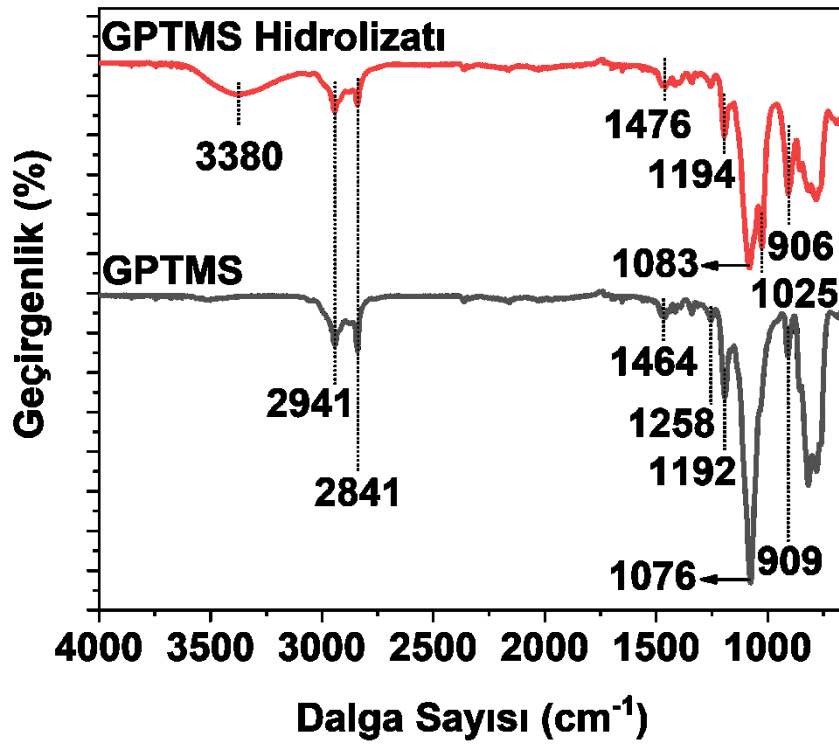
Şekil 4.18: SiO₂ NP'ye ait geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi

Dolayısı ile numunede proses kontaminasyonundan ve kaynak materyalden kaynaklanabilecek atomların varlığını gösterir. XPS spektrumları oldukça saf SiO₂ bileşenleri içerdiğini göstermektedir. XPS ve EDX analizi sonucu Si, C ve O atomlarının ağırlıkça yüzdeleri Tablo 4.4'de verilmiştir. XPS ve EDX atom analizlerinin birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.

Tablo 4.4. SiO₂ NP için XPS ve EDX atom analizlerinin karşılaştırılması

Element	EDX	XPS
Si K	48.18	44,01
O K	41.24	50,89
C K	8.83	5,11

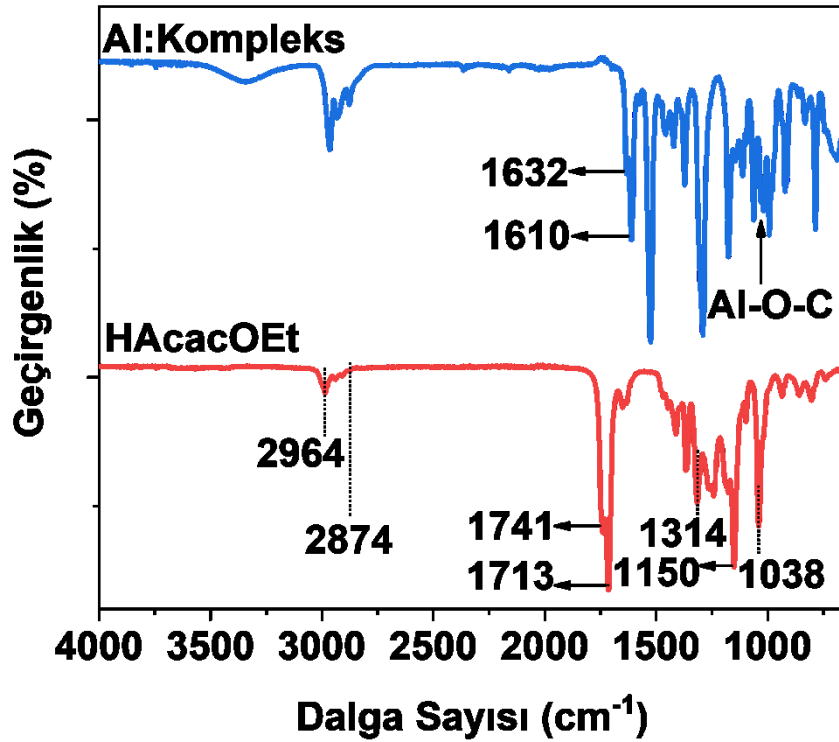
4.2. Polimerik Matriks Sentezleri



Şekil 4.19: Hidroliz ve kondenzasyondan önce ve sonra GPTMS'nin FT-IR spektrumları

GPTMS'nin hidroliz ve kondenzasyondan önceki ve sonraki FT-IR spektrumları Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Reaksiyona girmemiş GPTMS için, Si–O–C₂H₅ ve CH₂'deki C–H germe titreşimleri 2941 cm⁻¹ ve 2841 cm⁻¹'de yer almaktadır. Si–O–C ve CH₂'nin C–H düzlem içi sallınım titreşimi 1464 cm⁻¹'dedir. Alifatik eterin C–O germe titreşimi 1192 cm⁻¹'de gözlenir. Si–O–C germe titreşiminin karakteristik absorpsiyon spektrumu 1076 cm⁻¹'de bulunur. 909 cm⁻¹'deki tepe noktası, epoksi halkasının

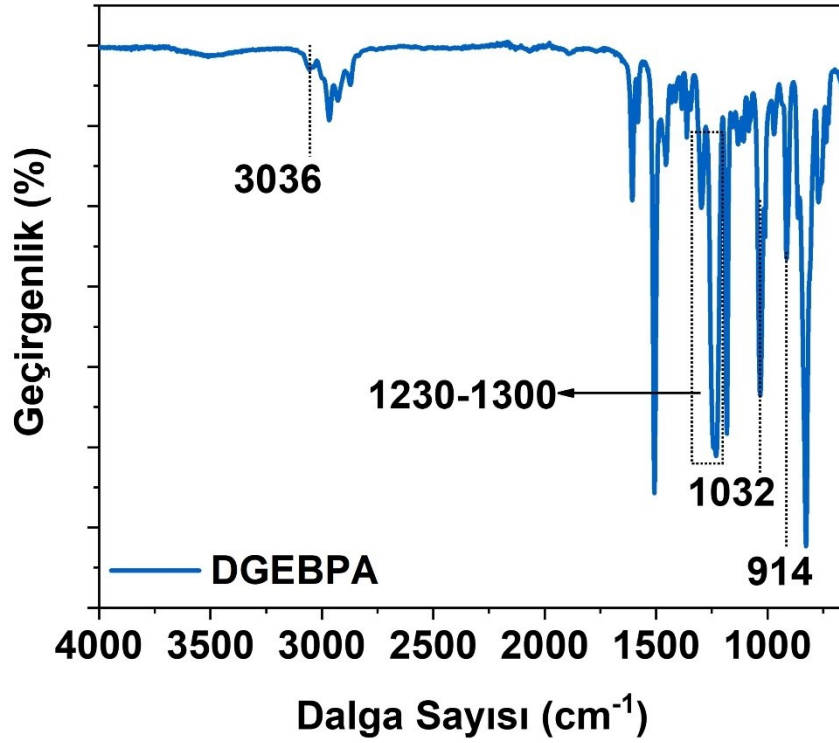
varlığını gösterir (Li vd., 2016). Reaksiyondan sonra, FT-IR spektrumundaki epoksi bandı korunurken Si-O-C bandının yoğunluğu azaltılır ve alkoksi gruplarının hidrolizinin gerçekleştiğini doğrular. Si-O bağlarının (özellikle Si-O-Si ve Si-O-C köprülerinin) gerilmesi için karakteristik olan 1076 cm^{-1} civarında bandın genişlemesi, alkoksi gruplarının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına bağlı değişiklikleri gösterir ve 3380 cm^{-1} 'de OH piki ortaya çıkar. Epoksi grupları için karakteristik bantlar hidroliz sırasında kaybolmaz ve hidrolize edilmemiş GPTMS'ye kıyasla 909 cm^{-1} 'den 906 cm^{-1} 'e kayması, hidrojen bağlarının epoksi halkasının gerilme ve bükülme titreşimleri üzerindeki etkisine bağlanabilir. Bu sonuçlardan üründeki siloksan bağlarının alkoksisilan gruplarının hidrolizi ve kondenzasyonu sırasında oluştuğu açıktır. Elde edilen veriler benzer çalışmalarla da desteklenmektedir (Li vd., 2016; Premazu, 2012; Macan & Ivanković, 2006).



Şekil 4.20: Al:Kompleks ve şelatlama ajanı HAcacOEt için FT-IR spektrumları

FT-IR kullanılarak incelenen şelasyon süreci Şekil 4.20'de verilmiştir. HAcacOEt'in FT-IR spektrumu, $2964\text{--}2874\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki C-H germe titreşimlerinin absorpsiyon frekanslarını gösterir. 2964 cm^{-1} 'deki bant, asimetrik germe modundan, 2874 cm^{-1} 'deki bant, simetrik gerilmeden kaynaklanır. HAcacOEt için karakteristik

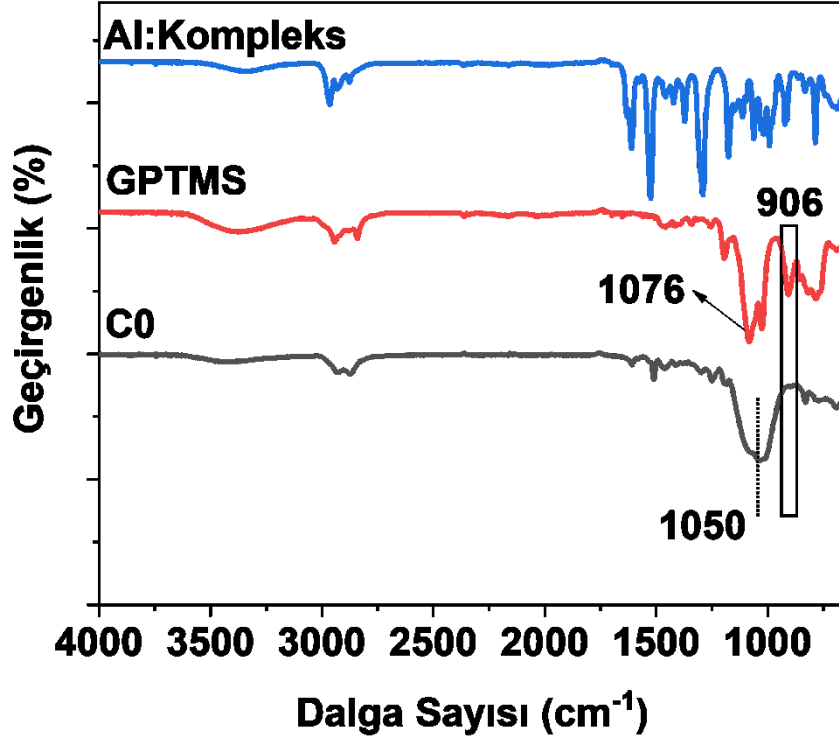
bantlar, iki karbonil grubunun C=O germe titreşimi nedeniyle 1741–1713 cm^{-1} 'de meydana gelir. Buna ek olarak, O–C–C germe, C–C–O germe ve C–C germe soğurma frekansları sırasıyla 1038, 1150 ve 1314 cm^{-1} 'de meydana gelir. Kompleksleşmeden sonra, karakteristik C=O titreşimleri 1632– 1610 cm^{-1} 'e kayar. Aynı zamanda Al-O-C titreşimlerine karşılık gelen 1176, 1145, 1110 ve 1095 cm^{-1} bantları alüminyuma bağlı gruplara atfedilir. Al:Kompleksin FT-IR spektrumu, HAcacOEt'in (1713-1741 cm^{-1}) bağlanmamış C=O'nun karakteristik pikini sergilemez. Şekil 4.20'de sunulan FT-IR spektrumları, ATSB'nin tamamen Al:Kompleks oluşturan şelat ile reaksiyona girdiğini doğrulamaktadır (Allcock, 1994; Kurajica vd., 2009; Sayılkan vd., 1997).



Şekil 4.21: Bisfenol-A bazlı epoksi reçineye (DGEBPA) ait FT-IR spektrumu

Şekil 4.21'de yer alan DGEBPA'nın moleküler yapısını doğrulamak için 4000-650 cm^{-1} dalga boylarında FT-IR spektroskopisi yapıldı. Bu bileşiğin en önemli fonksiyonel grubu, epoksi halkalarının oluşumunu onaylayan 914 cm^{-1} 'lik bir absorpsiyon zirvesine sahip olan epoksi grubudur (Rigail-Cedeño & Sung, 2005). 1032 ve 827 cm^{-1} 'deki pikler ayrıca sırasıyla eterin C–O–C gerilmesi ve oksiran gruplarının C–O–C gerilmesi ile ilgilidir. 1507–1607 cm^{-1} ve 1230–1300 cm^{-1} 'de

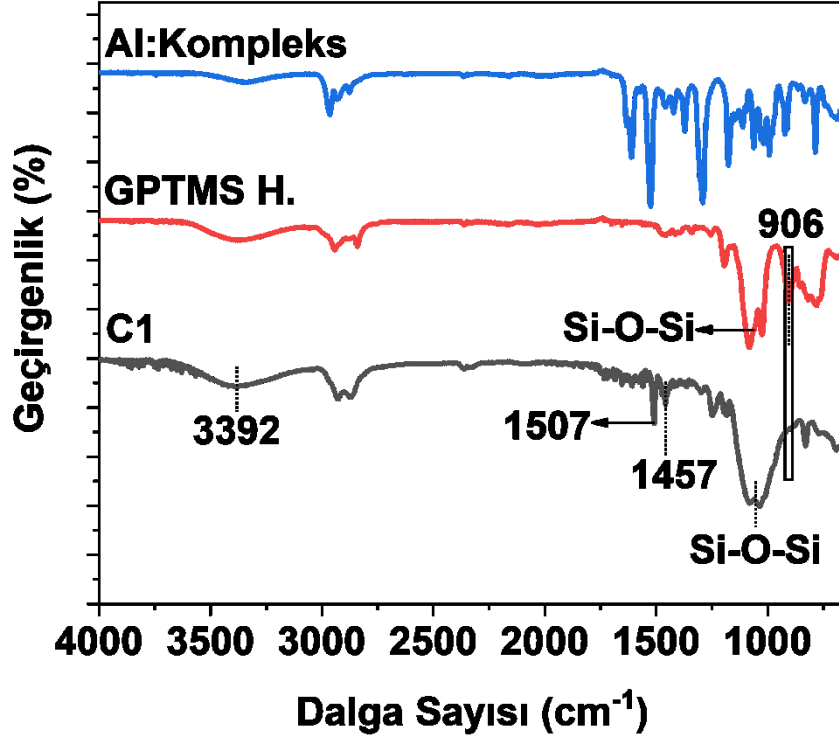
görülen absorpsiyon zirveleri, sırasıyla aromatik C-C bağlarının ve fenol C–O gruplarının karakteristik zirveleridir (Nikafshar vd., 2017).



Şekil 4.22: C0 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spektrumu

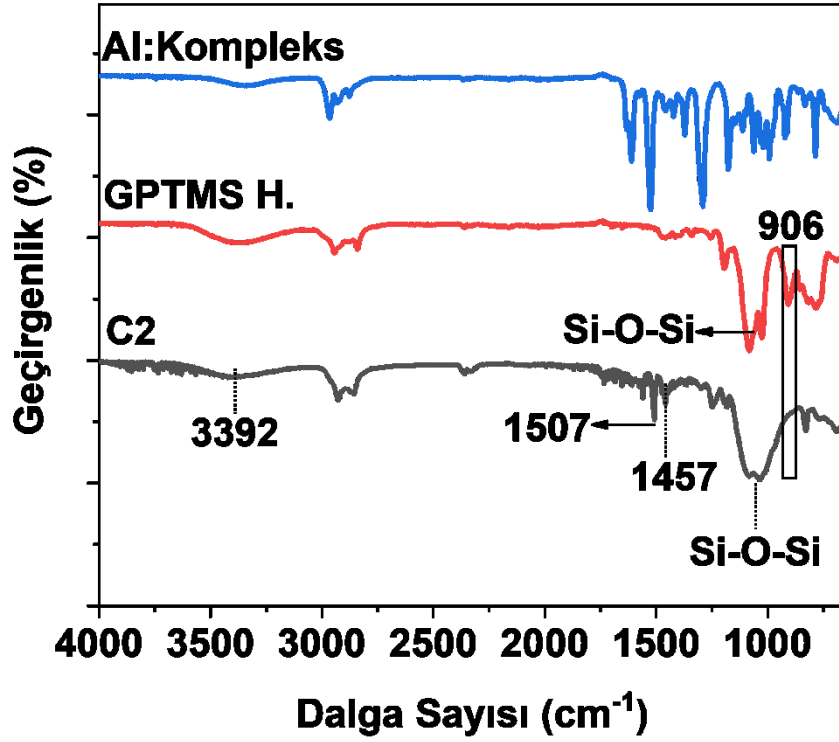
C0 kaplamasına ve ligantlarına ait FT-IR spektrumlarına (Şekil 4.22) baktığımız zaman; GPTMS Hidrolizatına ait 1076 piki Si-O-Si bağlarının gerilme pikleridir ve C0 kaplamasında Si–O–Si pikleri alkoksisilan gruplarının hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarından kaynaklanan 1050 cm^{-1} civarlarında meydana gelen genişlemesine atfedilir. Kürlenme yapılmış C0 kaplamasına ait FT-IR spektrumunda 906 cm^{-1} 'de epoksi gruplarına atfedilen pikler kaybolur, bu da tüm epoksi gruplarının kürlenme reaksiyonunda fonksiyonel bileşen grupları arasındaki reaksiyona atfedilebilir (Zolghadr vd., 2019). Al:kompleks yapısı etilen oksit yapısının oluşumu için epoksi halkasının katalizli açılmasını sağlamaktadır. Özellikle epoksi halkası FT-IR ile izlendiği gibi kayboldukça hem alüminosilikat yapıları oluşmakta hem de epoksi halkası açılması gözlenmektedir. Bu sayede inorganik organik bir hibrit yapı farklı özelliklerle birlikte elde edilmiş olur. Kürlenme yapılmış C0 kaplamasına ait FT-IR spektrumunda 906 cm^{-1} 'de epoksit gruplarına atfedilen pikler kaybolur, bu da tüm

epoksi gruplarının kütleme reaksiyonunda fonksiyonel bileşen grupları arasındaki reaksiyona atfedilebilir.



Şekil 4.23: C1 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spektrumu

C1 kaplaması ile GPTMS hidrolizati ve Al:Kompleks ligantlarına ait FT-IR spektrumları Şekil 4.23’de verilmiştir. C1 kaplamasına ait 3392 cm^{-1} ’de yer alan geniş pik içeriğinde yer alan Oleat@ZnO’de dahil olmak üzere bileşenlerden kaynaklanan -OH gerilmelerine atfedilir. GPTMS’ye ait 906 cm^{-1} ’deki epoksi pikleri, kütleme esnasında epoksi gruplarının açılmasından kaynaklı C1 spektrumlarında yer almaz. GPTMS spekturumundaki 1076 ve 1027 cm^{-1} bandında görülen Si-O-Si bağları, kaplamada gerçekleşen alkoksisilan gruplarının hidroliz ve kondenzasyonu ile eklenen SiO_2 NP’nün de etkisiyle 1081 ve 1035 cm^{-1} ’e kayarak geniş bir pik göstermiştir. Aynı zamanda eklenen Oleat@ZnO KP’lerine bağlı oleat ligantlarının 1457 ve 1507 cm^{-1} ’de karboksilik grupların asimetrik ve simetrik gerilme titreşimine atfedilir.

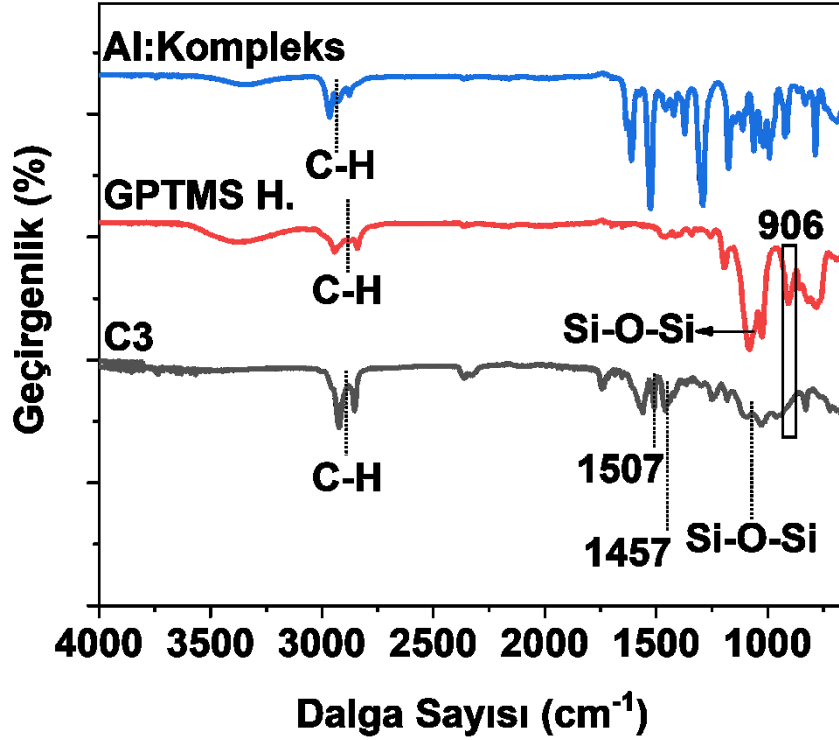


Şekil 4.24: C2 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spektrumu

C2 kaplaması, GPTMS ve Al:Kompleks ligantları FT-IR analizi ile incelenmiştir (Şekil 4.24). C1 kaplamasına kıyasla daha fazla Oleat@ZnO KP içeriğine sahip olan C2 kaplamasına ait FT-IR spektrumunda karboksilik asit gruplarına ait simetrik ve asimetrik COO⁻ gerilmeleri 1457 ve 1507 cm⁻¹'de yer almaktadır. Kaplama solüsyonunda gerçekleşen hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ve diğer ligantlardan kaynaklanan Si-O-Si bağları 1081 ve 1035 cm⁻¹'e geniş bir pik göstermiştir. GPTMS spektrumunda 906 cm⁻¹ de pik veren epoksi grubunun kaplamanın ısısal sertleştirilmesi esnasında bağ açılmasından kaynaklı C2 kaplamasında pik kaybolur. 3392 cm⁻¹'de yer alan pik matris içerisindeki OH gruplarına atfedilir.

Şekil 4.25'de C3 kaplaması, GPTMS ve Al:Kompleks ligantları FT-IR analizi sunulmaktadır. En fazla Oleat@ZnO KP oranına sahip olan C3 kaplamasına ait FT-IR spektrumunda karboksilik asit gruplarına ait simetrik ve asimetrik COO⁻ gerilmeleri C1 ve C2 kaplamasında olduğu gibi 1457 ve 1507 cm⁻¹'de yer almaktadır. C3 spektrumunda yer alan 2900 ve 2800 cm⁻¹ civarlarındaki pikler, GPTMS ve Al:Kompleks spektrumlarında da yine 2900 ve 2800 cm⁻¹ civarlarında rastlanır. Bu

pikler sırasıyla asimetrik -CH₂ gerilmesine ve simetrik -CH₂ gerilmesine atfedilir. Oleat@ZnO KP ve SiO₂ yüzeyine bağlı uzun alifatik zincirlerde bu pikleri destekler. SiO₂ ile GPTMS ligantlarına ve yine kaplama çözeltisinde gerçekleşen hidroliz ve



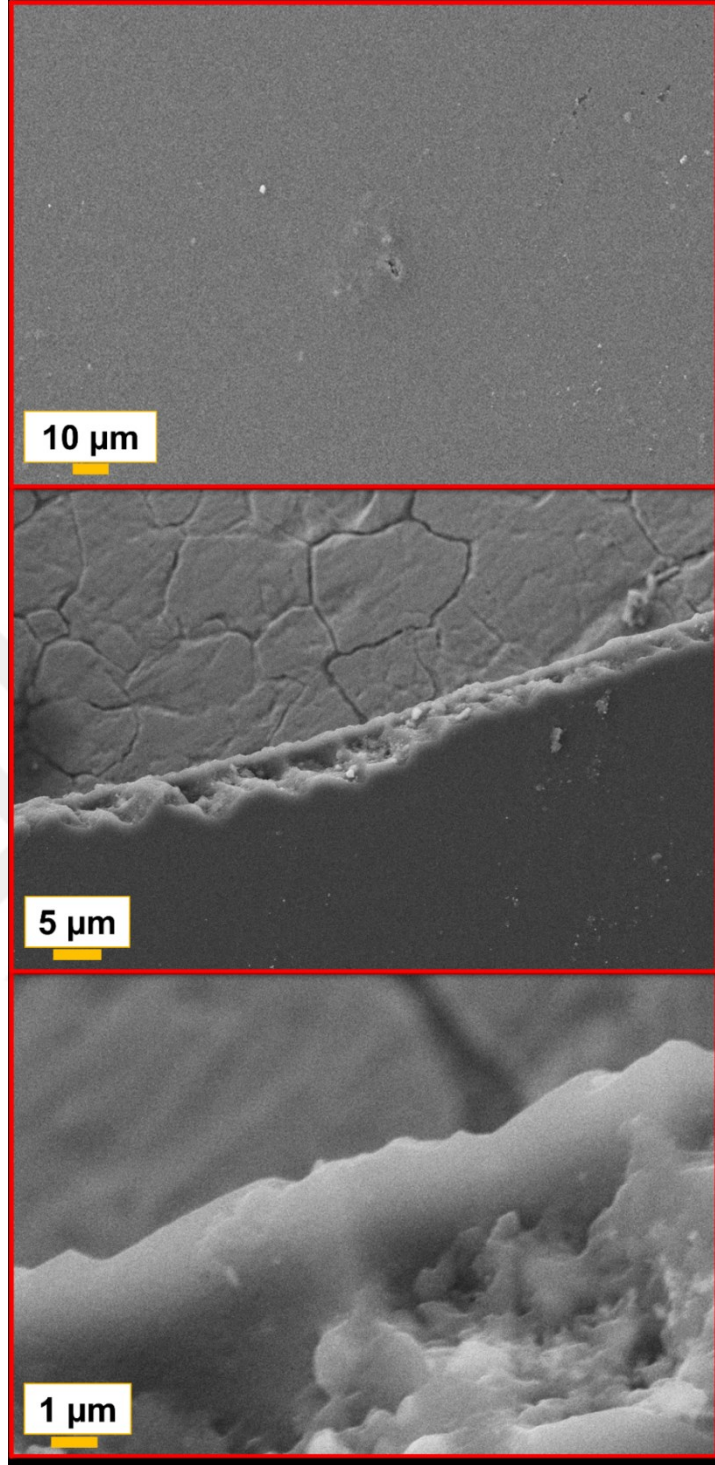
Şekil 4.25: C3 inorganik-organik kaplaması ve ligantları için FT-IR spektrumu

kondenzasyon reaksiyonlarına atfedilen Si-O-Si bağları 1100 ve 1029 cm⁻¹'e geniş bir pik göstermiştir. GPTMS'ye ait spektrumda epoksi grubuna atfedilen 906 cm⁻¹ de piki kaplamanın kurlenmesi esnasında meydana gelen bağ açılmasından kaynaklı C3 spektrumunda çok az bir şiddetle gözlenir. -OH fonksiyonları tüm kaplamalarda farklı şiddetlerde meydana gelmektedir.

4.3. Hibrit Kaplamalar ve Analizleri

4.3.1. Partikül içermeyen hibrit kaplama (C0)

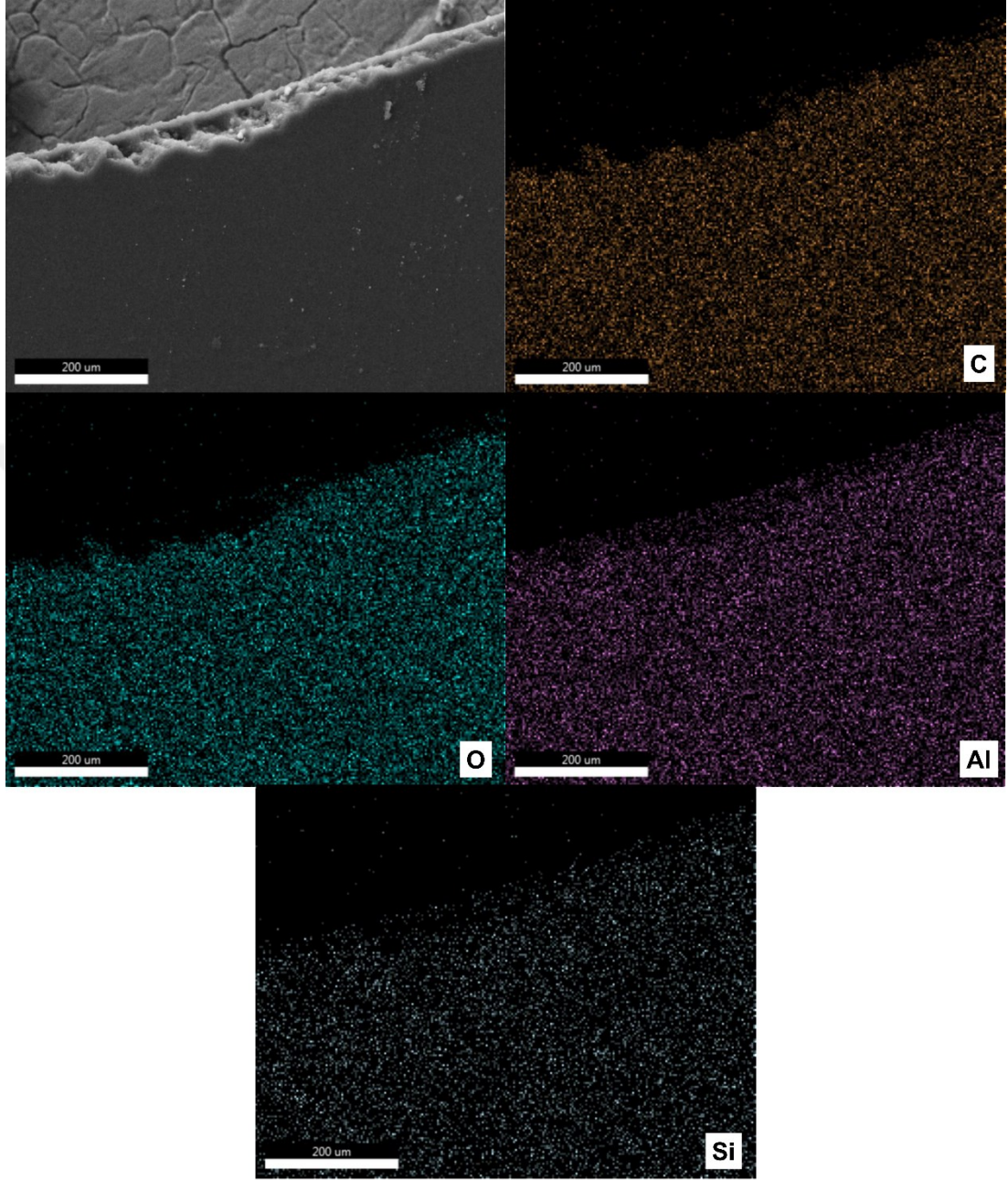
C0 Kaplama içerisinde Oleat@ZnO ve SiO₂ partiküllerini içermeyen, kör olarak kullanılan kaplamadır. Oleat@ZnO partiküllerinin etkin bir şekilde gözlenmesi amacıyla düz cam yüzeylere uygulanmıştır.



Şekil 4.26: C0 kaplaması için 10 μm’de üstten ve 5 ve 1 μm’deki enine kesit SEM görüntüleri

C0 kaplamasının üstten ve enine kesit SEM görüntüleri Şekil 4.26’da gösterilmektedir. Gerçekleştirilen kaplamanın yüzeyinin pürüzsüz ve düzgün yapıda olduğu, kaplamada herhangi bir çatlak ve deliğin oluşmadığı söylenebilir. Aynı zamanda 5 ve 1 μm’deki enine kesit görüntüsünden kaplamanın cam yüzeye tutunduğu, kaplama çözeltisinin

homojen bir şekilde disperse olduğu ve içerisinde gözlenebilecek partikül barındırmadığını söylenebilir.



Şekil 4.27: C0 kaplamasına ait atomik haritalama

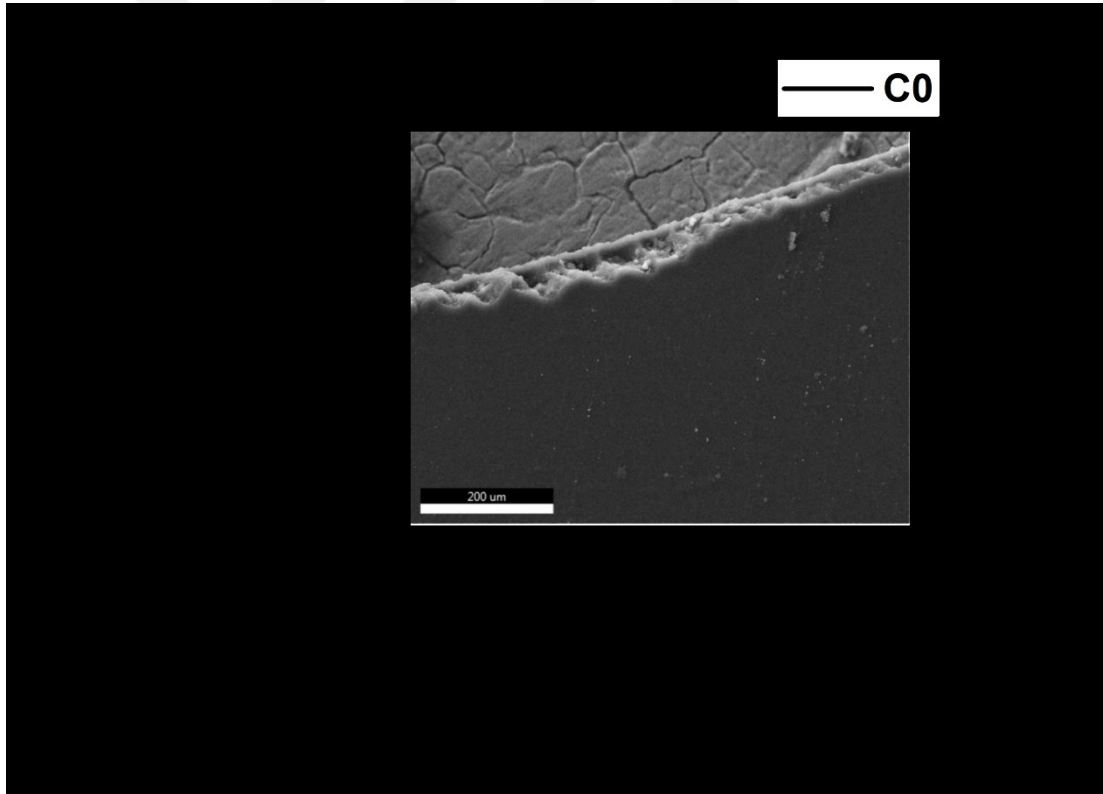
Aynı şekilde kaplamanın atomik haritalamasına baktığımız zaman (Şekil 4.27) kimyasal elementlerin dağılımını görülmektedir. Kaplama yüzeyinde C, O, Al ve Si elementlerinin dağılımını görülmektedir ve C, O, Al ve Si elementlerinin kaplama hacminde homojen olarak dağıldığını söyleyebiliriz.

Kaplamanın EDX incelemesine baktığımız zaman (Şekil 4.28 Ve Tablo 4.5) kaplama yüzeyi ağırlıkça %48,96 C, %38,07 O, %2,07 Al ve %6,27 Si atomik oranlara sahiptir.

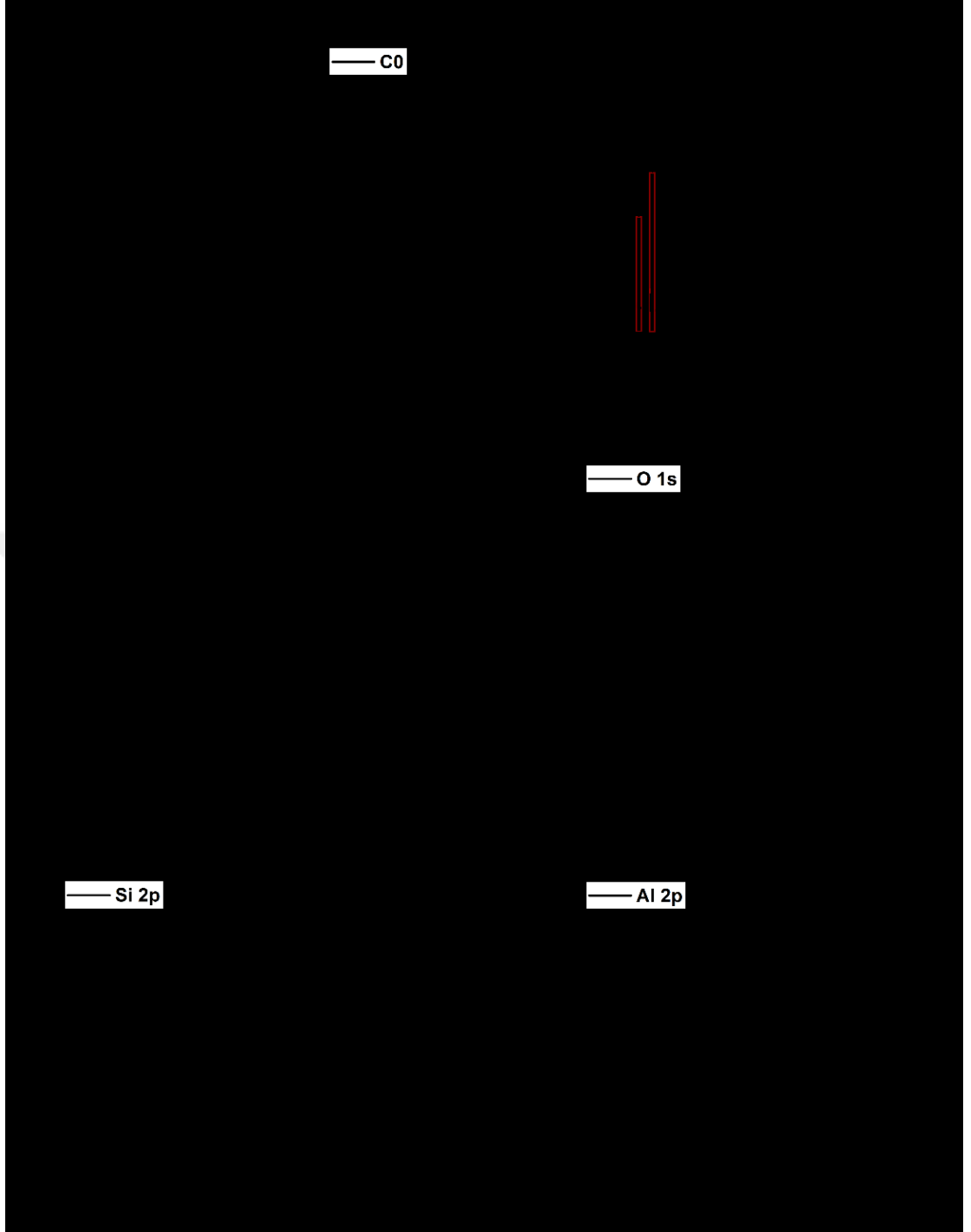
Tablo 4.5: C0 EDX incelemesi

Element	Ağırlıkça%
C K	48,74
O K	43,03
Al K	2,13
Si K	6,11

EDX incelemesi atomik haritalama ile uyuşmaktadır. Kaplama içerisinde sadece C, O, Al ve Si atomlarının varlığı ve Oleat@ZnO KP'lerinin olmayışı EDX analizi ile desteklenmektedir.

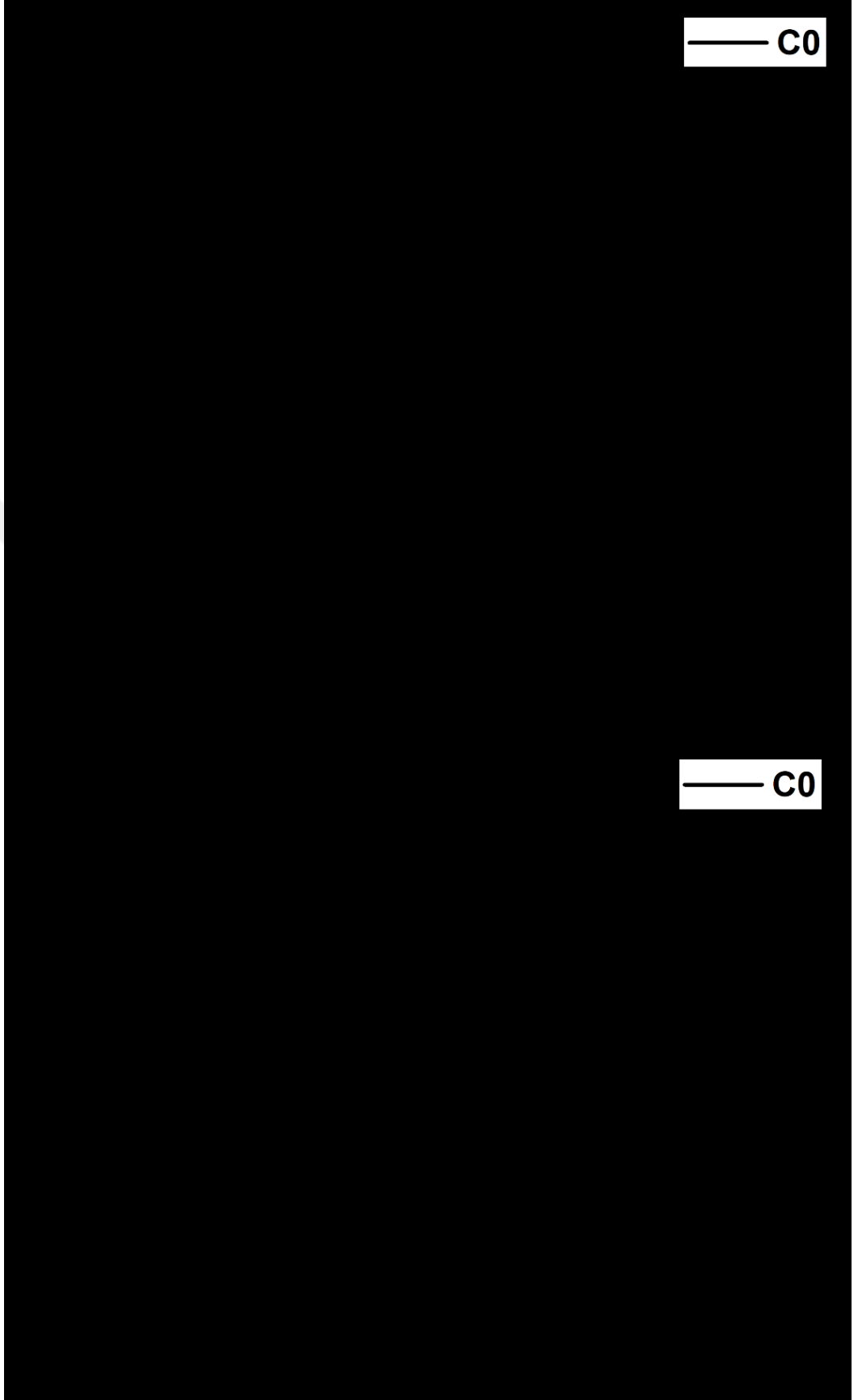


Şekil 4.28: C0 kaplaması için EDX analizi



Şekil 4.29: C0 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi

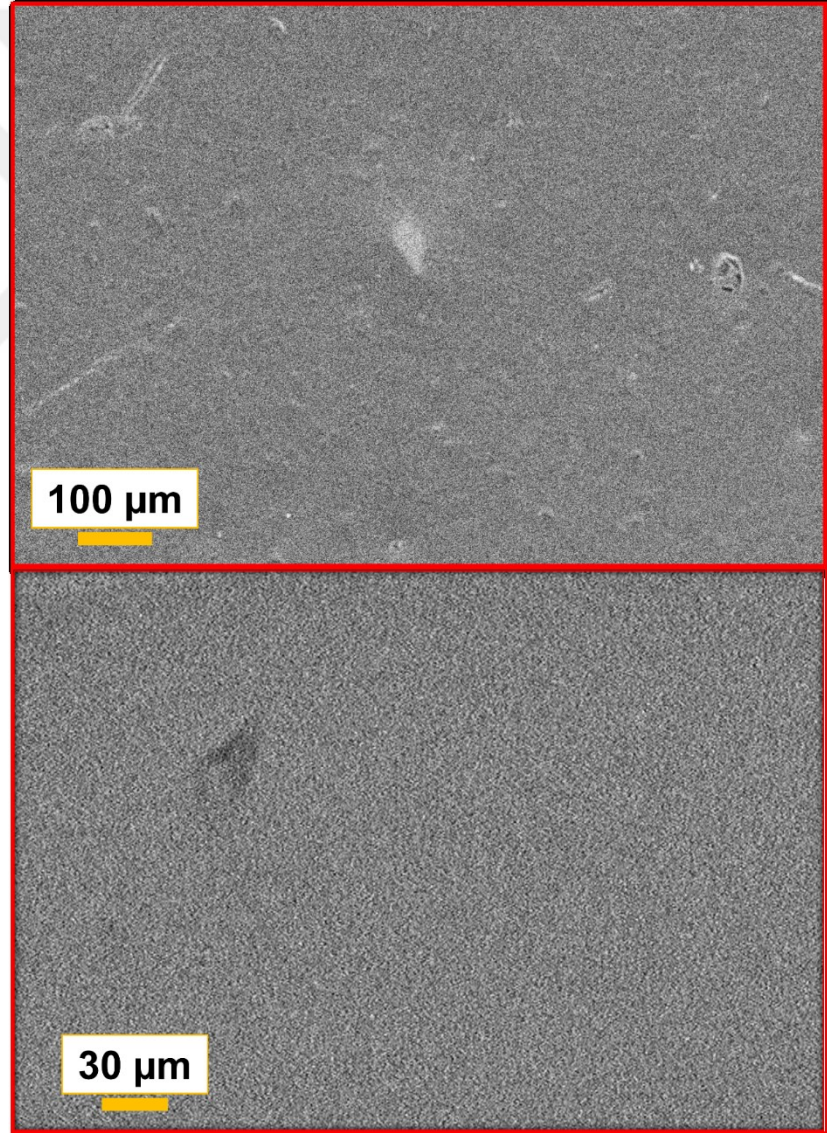
C0 kaplamasının mevcut atomların yüzey bileşimleri ve bağlanma enerjisi, Şekil 4.29'da gösterildiği gibi XPS analizi ile araştırıldı. Tarama spektrumlarından görüldüğü gibi, C1s, O1s, Si2p ve Al2p piklerinin varlığını doğrulamaktadır. Aynı zamanda kör olarak kullanılan C0 kaplamasında Zn pikine rastlanmaz.



Şekil 4.30: C0 kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları

C0 Kaplamasının termal analizi (Şekil 4.30) incelendiğinde bozunmanın 3 aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk aşamada (Δm_1) 100 C'ye kadar absorbe su ve uçucuların uzaklaşmasından kaynaklanan ağırlık kaybı (%2,72) gözlemlenir. İkinci aşamada (Δm_2) 450 °C'ye kadar C bazlı okside olabilen yapıların bozunarak maksimum ağırlık kaybının %36,86 gerçekleştiği saptanmıştır. Son aşamada (Δm_3) ise oksidasyon sonrası ilave reaksiyonların devamı ve kalan yapıların uzaklaştırılması ile 700 °C'ye kadar ağırlık kaybı (%16,14) devam etmiştir. Kır kaplama için toplam ağırlık kaybı %55,72 olarak bulunmuştur.

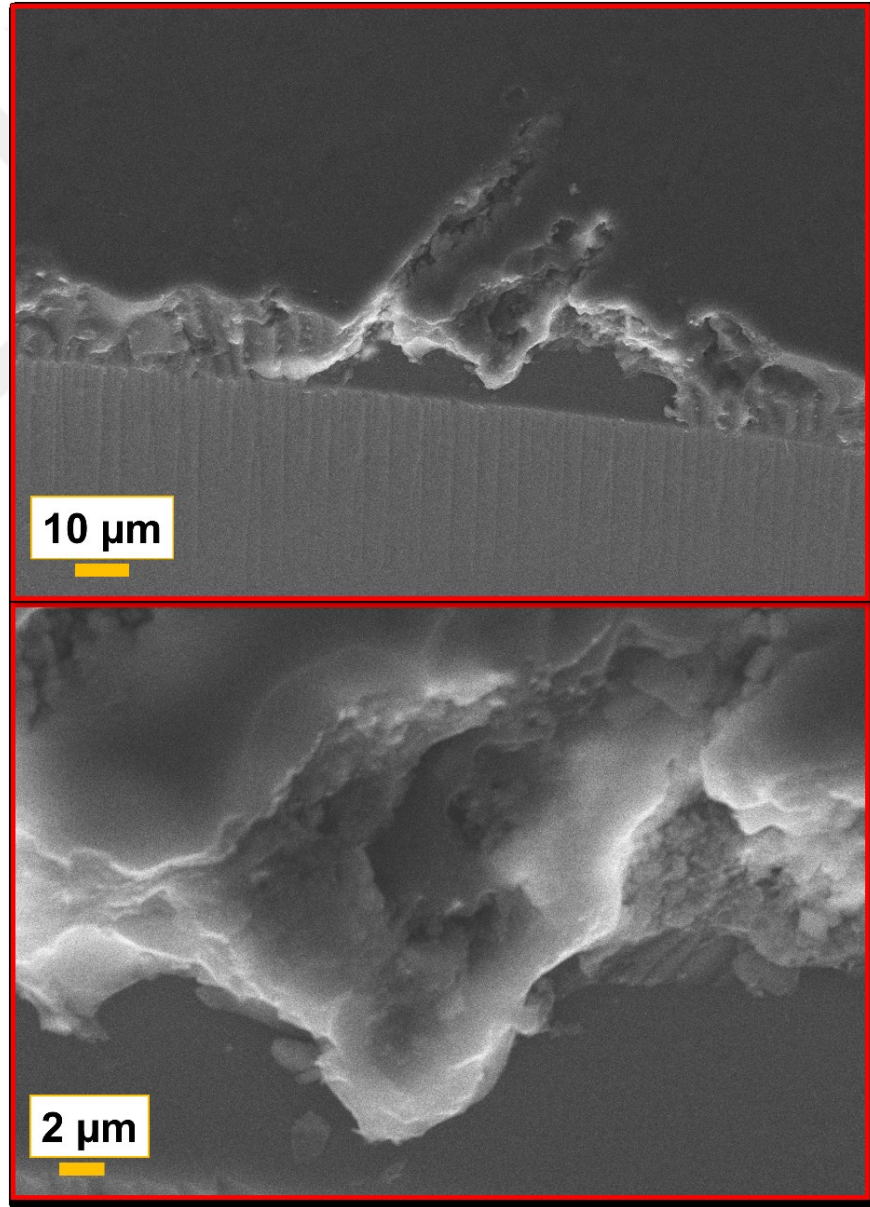
4.3.2. %5 Oleat@ZnO KP içerikli Kaplama (C1)



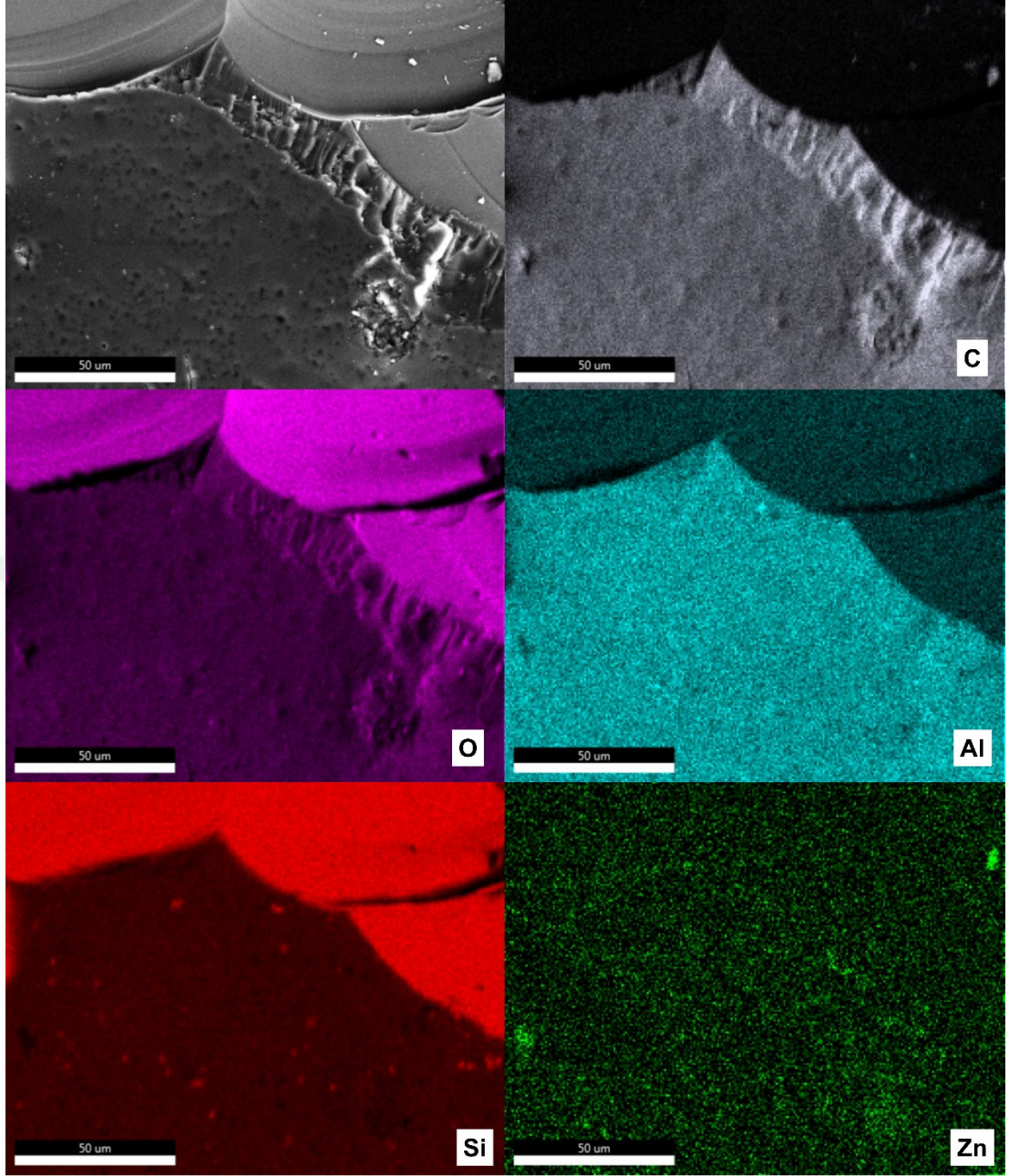
Şekil 4.31: C1 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüsü

Şekil 4.31'de C1 kaplaması için SEM görüntülerine baktığımız zaman gerçekleştirilen kaplamanın yüzeyinin pürüzsüz olduğunu ve kaplamada delik veya çatlak gibi kusurların oluşmadığı gözlemlenmektedir. Kaplamanın üstten görünümüne ve enine kesit (Şekil 4.32) görünümüne dayanarak, kaplama tabakasının tüm kalınlığı boyunca veya kaplama-cam ara yüzeyinin yakınında hiçbir çatlak gözlemlenmemiş olup kaplamanın cam yüzeye tutunumu bir sorun teşkil etmemiştir.

Yine enine kesit görünümünde kaplamanın üniform yapıda olduğunu ve herhangi bir aglomerasyonun gözlemlenmediği söylenebilir. Enine kesit görüntüsünden yapılan analize göre kaplama kalınlığı ortalama olarak 21,7 μm kalınlığındadır. Karbon kaynaklı yüklenme (charging) sorunlarından, beyazlaşmalar SEM'de görülür.

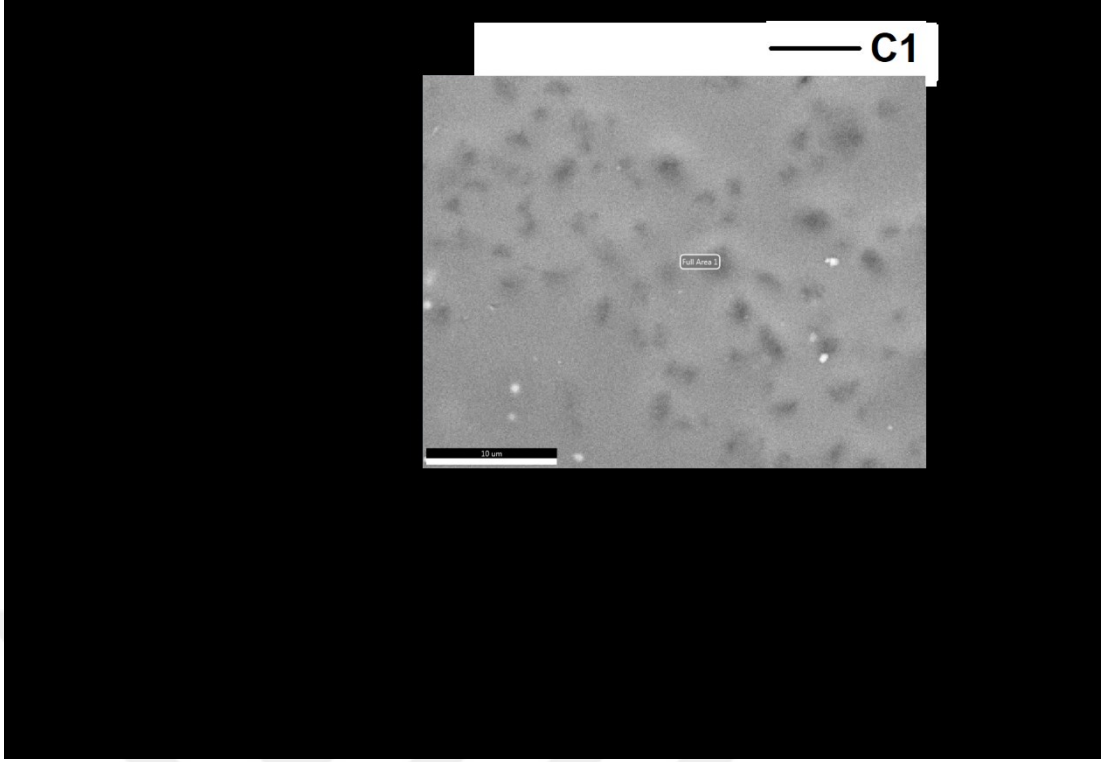


Şekil 4.32: C1 kaplamasının enine kesit SEM görüntüsü



Şekil 4.33: C1 kaplamasına ait atomik haritalama

Atomik haritalamasını (Şekil 4.33) incelediğimiz C1 kaplamasında Zn atomu için aglomerasyonun gerçekleştiğini, tüm matriksin üniform bir şekilde dağıldığını ve SiO₂ NP'lerinin %1 oranında olması nedeniyle kaplama yüzeyinde çok az alanlarda bulunduğunu söyleyebiliriz. Atomik haritalama sonucunda C1 kaplaması ağırlıkça %21 C, %28 O, %0 Zn, % Si ve %9 Al atomlarını içermektedir.



Şekil 4.34: C1 kaplaması için EDX analizi

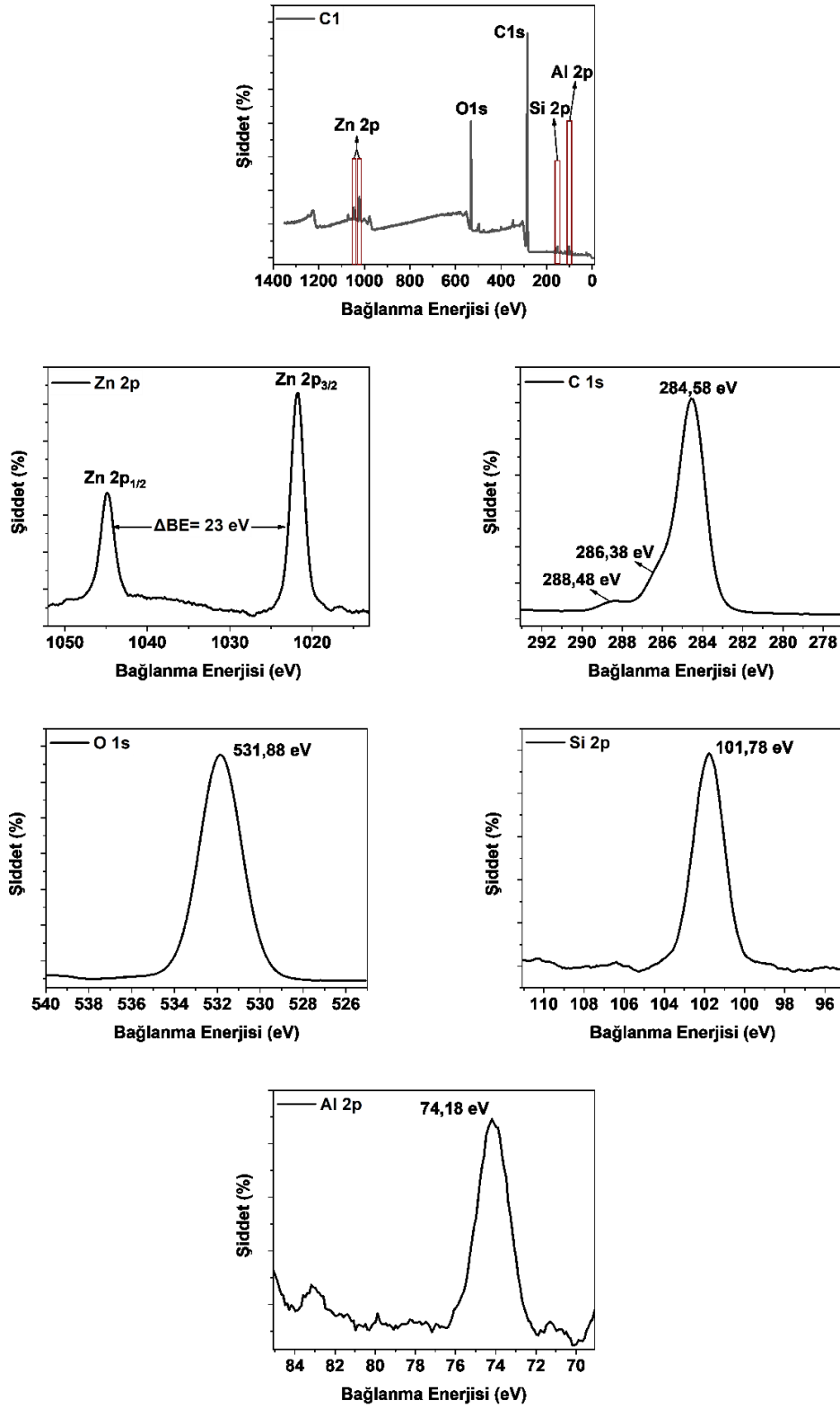
C1 kaplaması için EDX analizi (Şekil 4.34) sonucu elde edilen oranlar (Tablo 4.6) atomik haritalama ile uyuşmaktadır. Ancak analiz edilen numunenin kesit alanı olması nedeniyle Si ve O atomlarının oranları cam yüzeyinden kaynaklı yüksek bulunmuştur. Yüzeyde yer yer tepecikler gözlenmektedir ve bunun SiO_2 ve ZnO etkisinden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.6: C1 EDX incelemesi

Element	Ağırlıkça%
C K	41.26
O K	38.20
Al K	2.53
Si K	17.39
Zn K	0.61

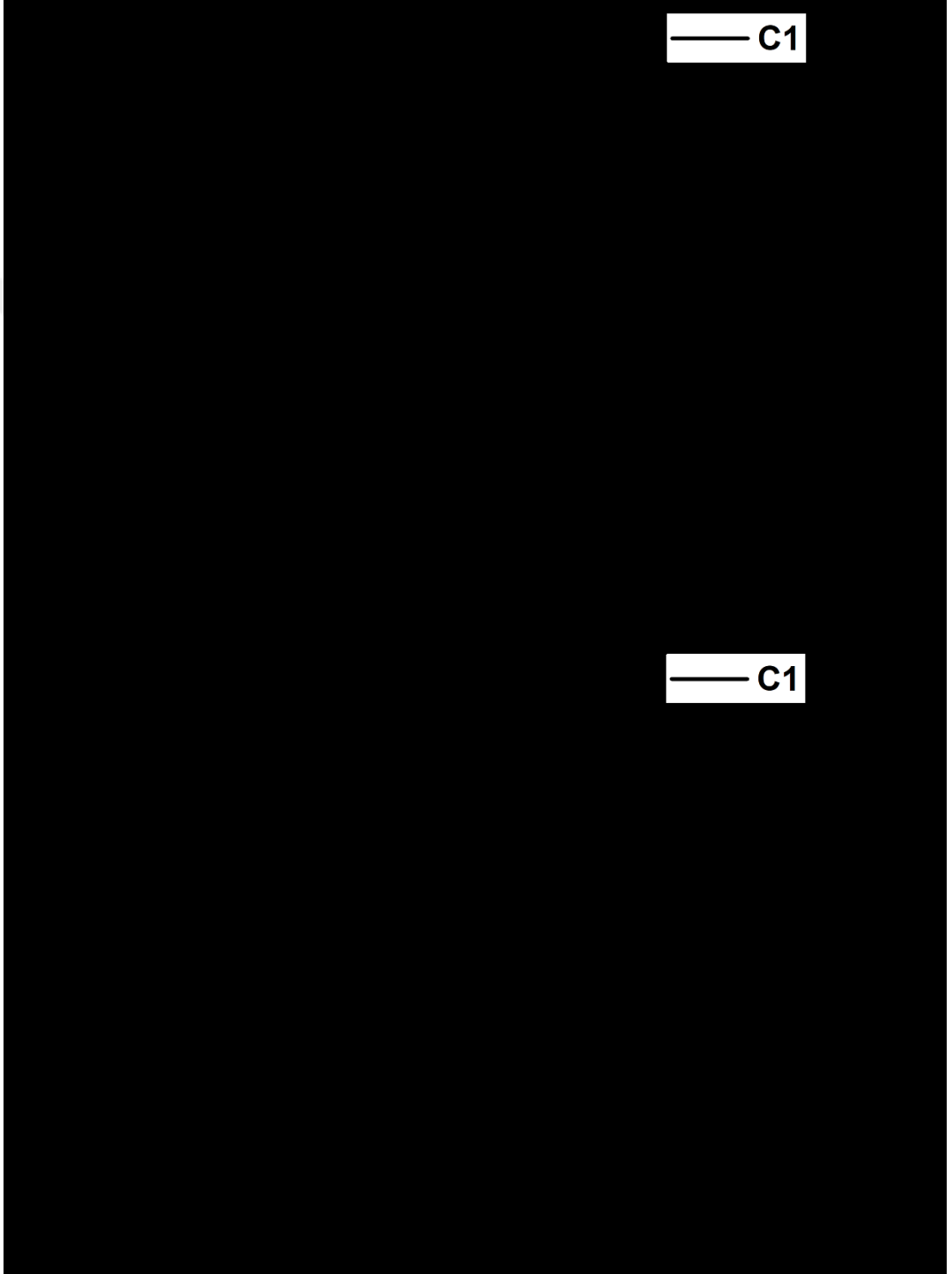
Şekil 4.35'de gösterilen XPS spektrumlarının geniş taraması, Zn, C, O, Si ve Al pikleri ve sırasıyla Zn, C, O, Si ve Al elementlerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumlarını göstermektedir. Zn $2p_{3/2}$ ve Zn $2p_{1/2}$ 'ye karşılık gelen 1021,88 ve 1044,88 eV merkezli

iki güçlü tepe açıkça görülmektedir. Bu değerler, daha önceki raporlara benzer şekilde Zn^{2+} iyonunun bağlanma enerjileri ile uyumludur (Wagner, 1979).



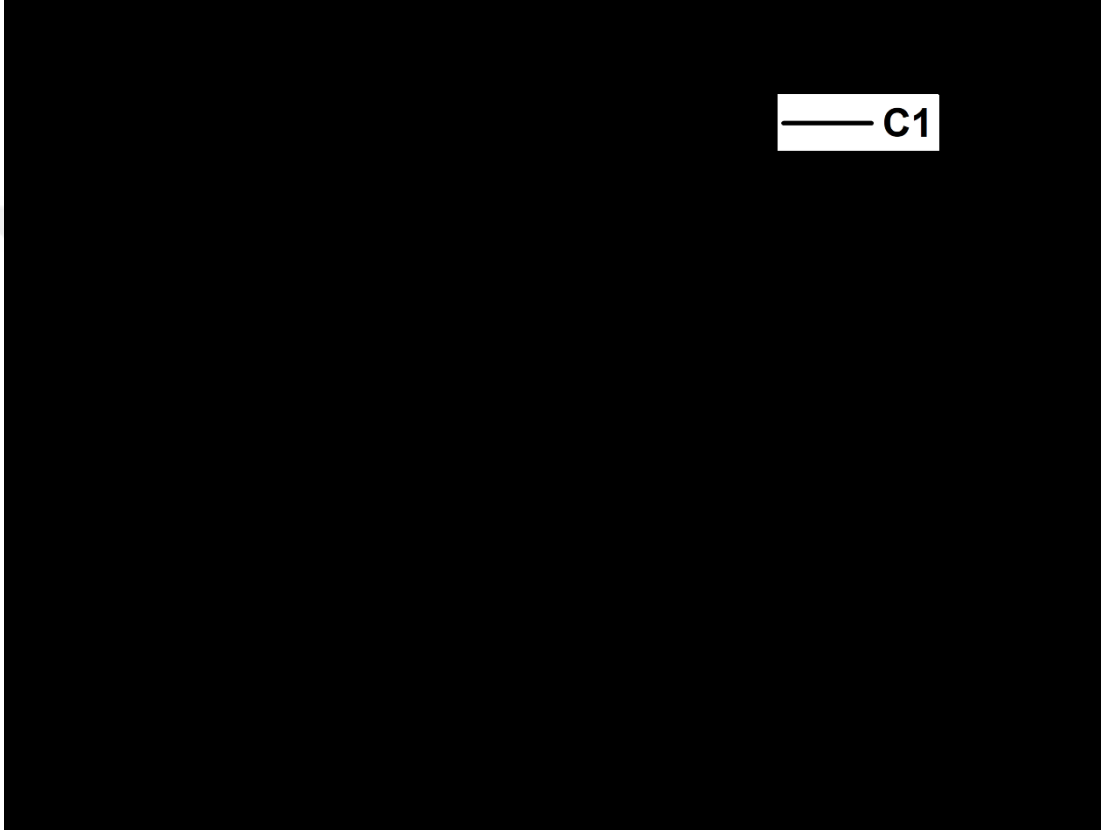
Şekil 4.35: C1 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi

O1s spektrumu için simetrik bir tepe gözlemlenir 531,88 eV'de merkezlenen tepe gösterdi. C1s'e ait yüksek çözünürlüklü spektrumda yüksek şiddetli pik 284,58 eV'de, orta şiddetli pik 286,38 eV'de ve düşük şiddetli pik ise 288,48 eV'de konumlanan pikler sırasıyla C-C/C-H , C-O-R/C-OH, O-C=O atfedilmiştir (He vd., 2018). Al2p bağlanma enerjisi 74,18 eV'dir.



Şekil 4.36: C1 kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları

C1 kaplaması için verilen termal analiz sonuçlarına (Şekil 4.36) bakıldığı zaman ilk ağırlık kaybı, su ve solvent kaybına (%1,5) bağlı olarak 120 °C'nin altındaki sıcaklıklarda meydana geldi. 385°C ve 490 °C arasındaki ana ağırlık kaybının gerçekleştiği ikinci ağırlık kaybı aşaması, kristal/yakalanmış suyun, partiküllerin ve polimer yapının ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü aşama (%16,4) ise 490 °C'nin üzerindeki ısı işlemler için, ayrışmanın devamına ve polimerin karbonlaşmasına karşılık gelen çok daha yavaş bir ağırlık kaybı oranı gözlemlendi.



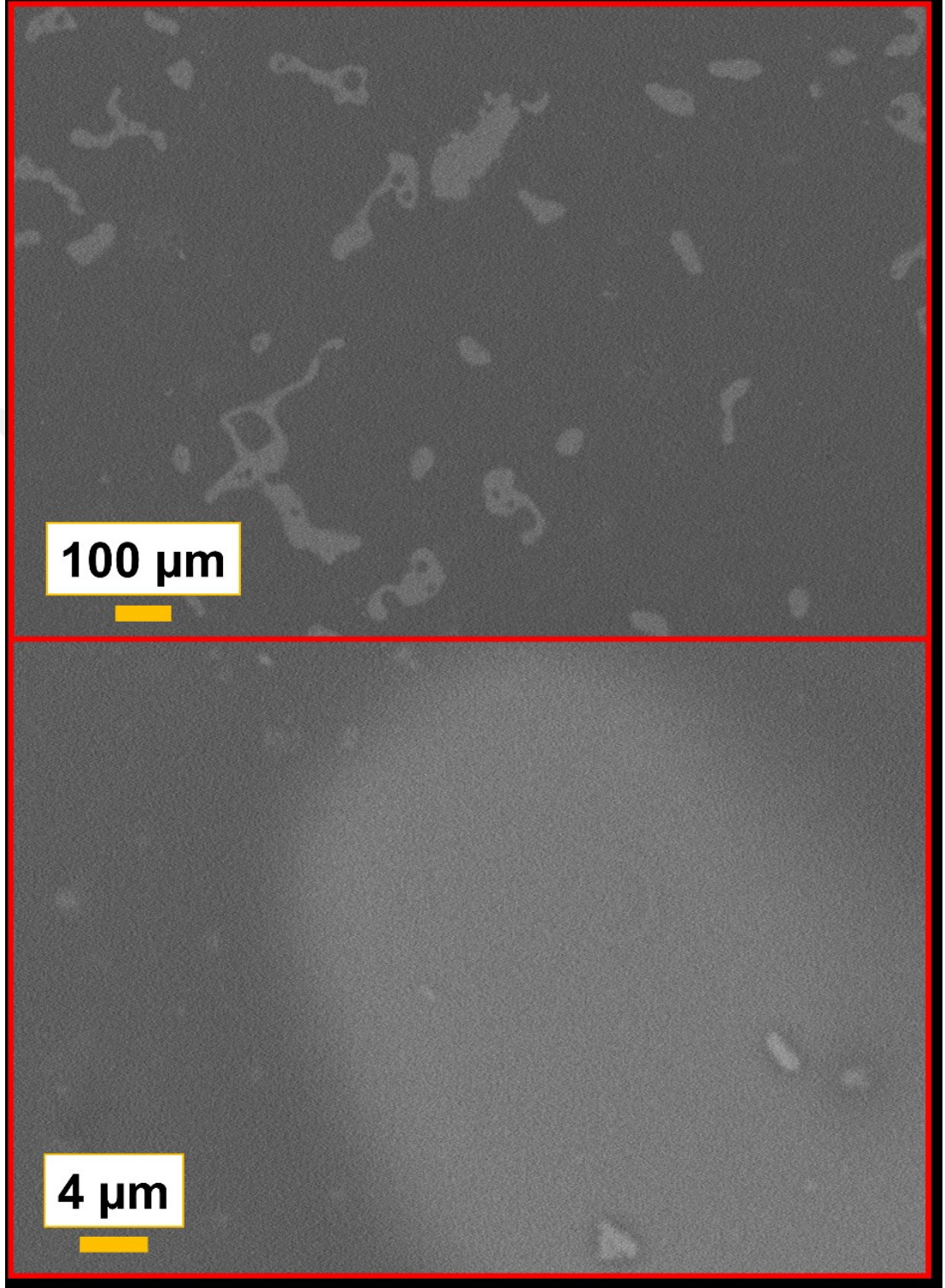
Şekil 4.37: C1 kaplamasının XRD analizi

Şekil 4.37'de C1 nanokompozit kaplamasının XRD grafiği verilmiştir. $2\theta = 19,63^\circ$ de yer alan XRD piki herhangi bir düzenli kristal yapının olmadığını ve numunenin amorf durumda olduğunu gösterir.

4.3.3. %10 Oleat@ZnO içeren Nanokompozit Kaplama (C2)

C2 kaplamasının yüzey morfolojisini incelemek için yapılan SEM analizine ait görüntüler Şekil 4.38'de sunulmuştur. Yüzeyde yer alan bölgesel beyazlıklar ZnO KP'lerine ait aglomerasyonundan kaynaklanmaktadır. SEM görüntüsünden yüzey

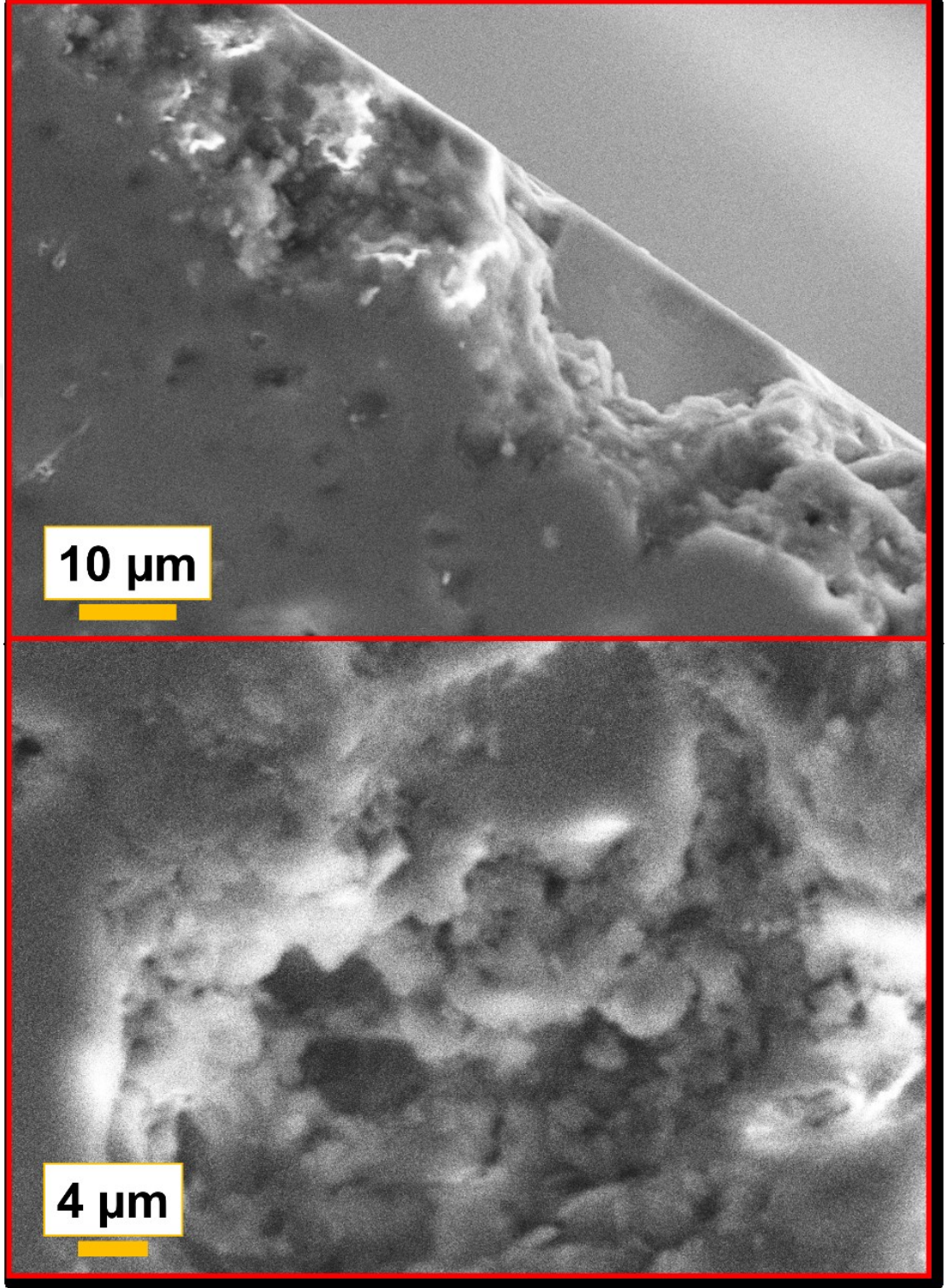
üzerinde çatlak ve delik yer almadığını ve gözlenecek yabancı partikül bulunmadığı görülmektedir.



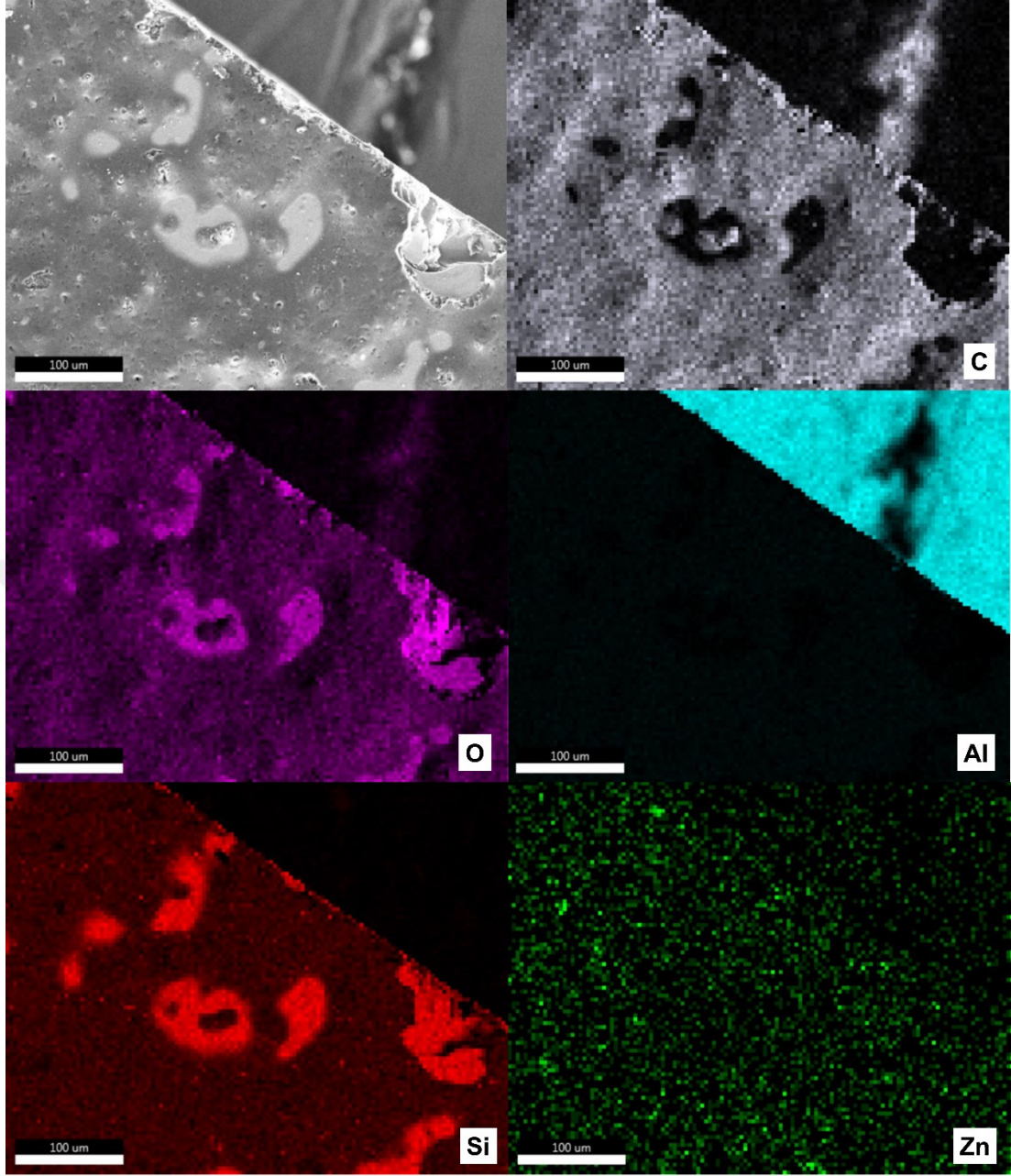
Şekil 4.38: C2 kaplaması yüzey SEM görüntüsü

C2 nanokompozit kaplamanın enine kesit görüntüsünden (Şekil 4.39) yapılan kalınlık analizine göre kaplama kalınlığı $22.21 \pm 2,67 \mu\text{m}$ 'dir. Yüzeyde yer yer aglomerasyon

kaynaklı gözenekli bir yapı bulunmaktadır. Bu gözenekli yapı ışığın saçılmasını sağladığından oldukça parlaklık azaltıcı bir karakter sağlamaktadır. SiO₂ ve ZnO partiküllerinin beraber etkisi bu şekilde gözlenmektedir.

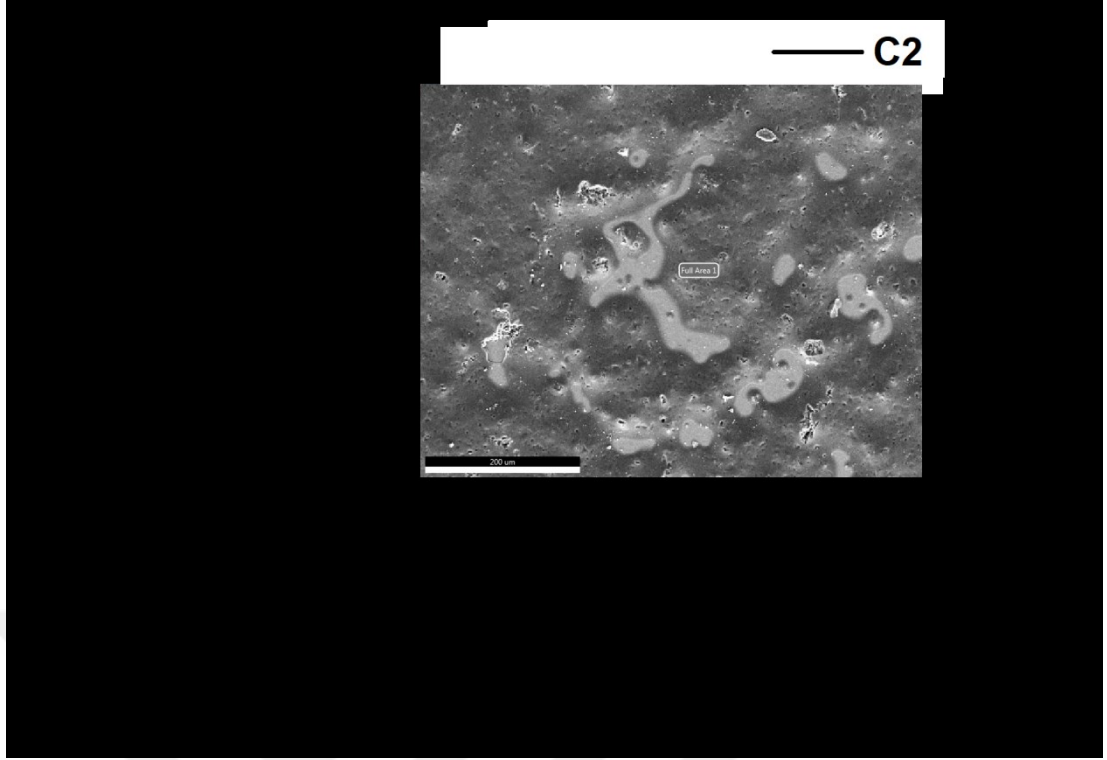


Şekil 4.39: C2 kaplamasına ait enine kesit SEM görüntüleri



Şekil 4.40: C2 kaplamasına ait atomik haritalama

Şekil 4.40'da yer alan C2 kaplamasının atomik haritalamasına baktığımız zaman gerçekleşen aglomerasyonların SiO_2 NP'lerine ait olduğunu görmekteyiz. Aynı zamanda UV koruması gerçekleştirecek olan Oleat@ZnO KP'lerinin kaplamanın matrisine homojen bir şekilde dağıldığını söyleyebiliriz.



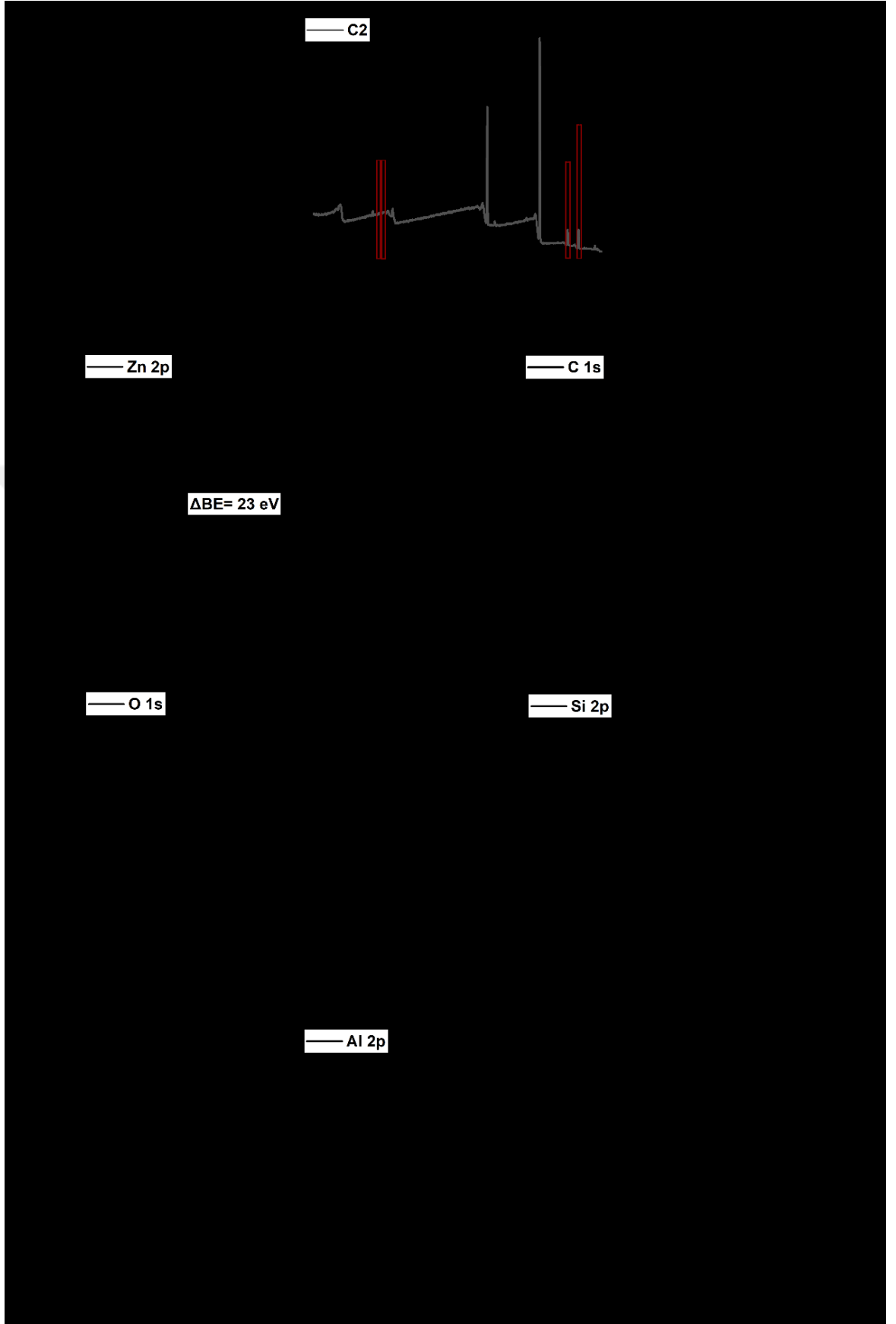
Şekil 4.41: C2 kaplaması için EDX analizi

C2 nanokompozitinin element bileşimini gösteren atomik haritalaması EDX (Şekil 4.41) profili ile doğrulanmıştır. Tablo 4.7’de de verilen %50,63, %34,47, %2,59, %10,76 ve %1,54 sırasıyla C, O, Al, Si ve Zn elementlerine ait EDX incelemesi sonucu elde edilen ağırlıkça atomik yüzdeliklerdir.

Tablo 4.7: C2 EDX incelemesi

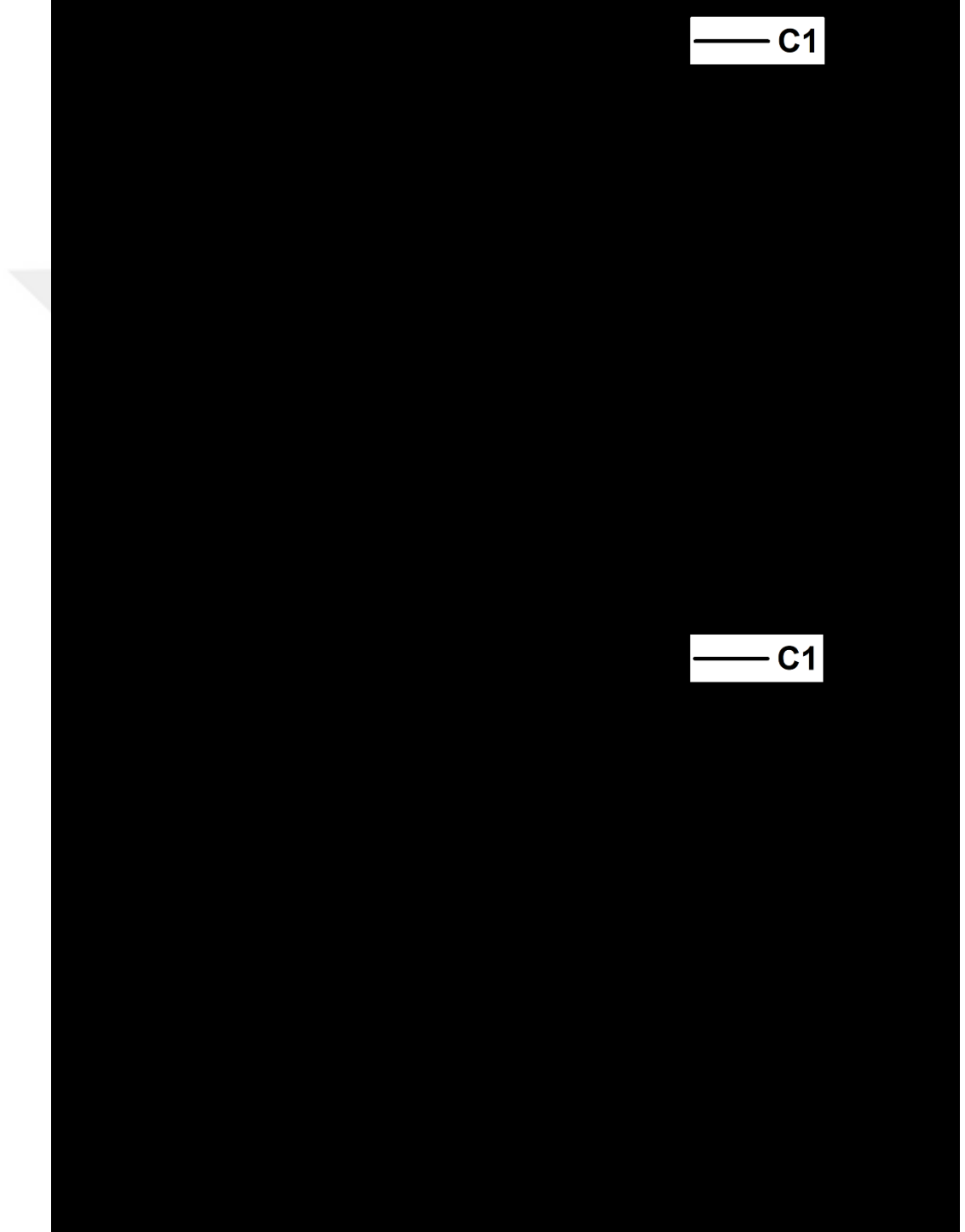
Element	Ağırlıkça%
C K	50.63
O K	34.47
Al K	2.59
Si K	10.76
Zn K	1.54

C2 nanokompozit malzemesinin element değeri ve bileşimi, XPS ile analiz edildi. Şekil 4.42’de gösterilen spektrum, C2 nanokompozitinde bulunan tüm elementleri tespit etti. Zn2p yüksek çözünürlük pikinde yer alan, 1021,88 ve 1044,88 eV’lik iki



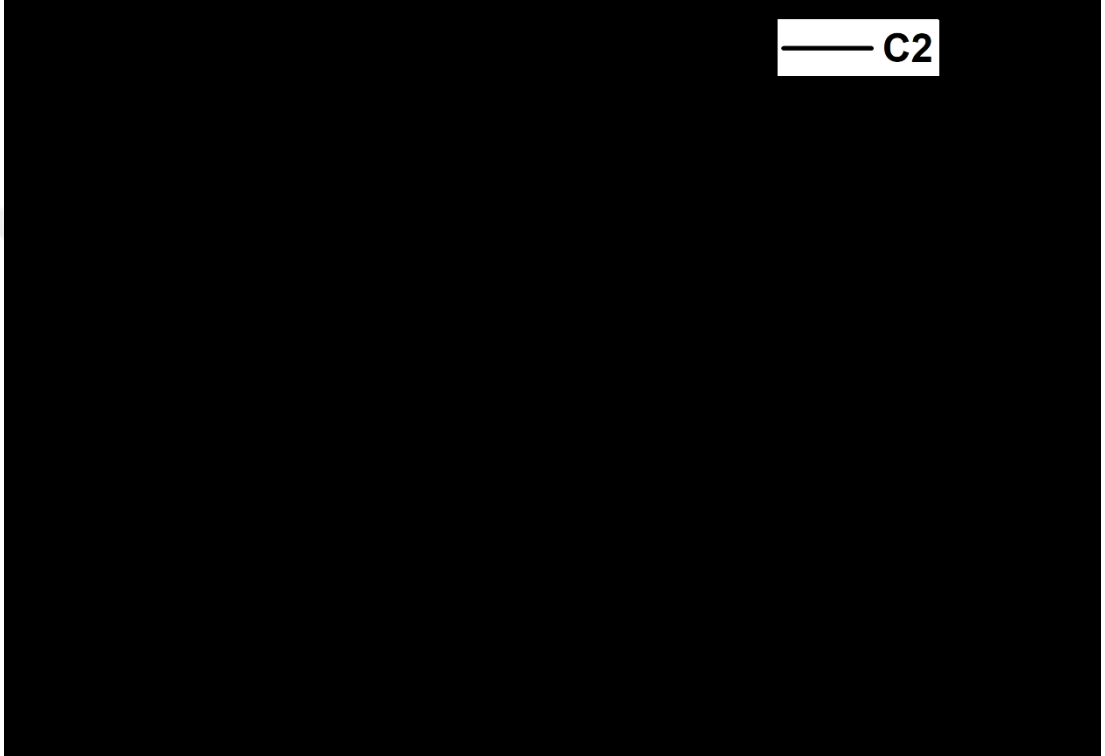
Şekil 4.42: C2 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi

pik, sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} 'ye karşılık gelmektedir, ve bu da Zn⁺² durumunda olduğunu göstermektedir (Sun vd., 2021). O1s spektrumu 531,88 eV'de ve Al2p 74,08 eV'de tepe noktası verir. C1s için XPS verileri, sırasıyla C-C/C-H (284,8 eV), CO (286,58 eV) ve COO⁻'ya (288,68 eV) atfedilen spektrumlarını göstermektedir (He vd., 2018).



Şekil 4.43: C2 Kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları

C2 kaplamasının termal gravimetrik analizine (Şekil 4.43) baktığımız zaman üç aşamalı bir bozunma profilini göstermektedir ve bunlardan en belirgin olanı ikinci aşamadır. İlk aşama meydana gelen hafif bir kütle kaybı (%1,68), numunelerin işlenmesi sırasında emilen nemin ve uçucu moleküllerin buharlaşmasına bağlanabilir. 367 °C'de başlayan kütle kaybı, sistemin ana bozunma reaksiyonunu göstermektedir. Üçüncü aşamada 470 °C'de başlayan kütle kaybı %18,06'dır. C2 kaplaması termal bozunma sonunda %35,05'lik kütleini korumuştur.

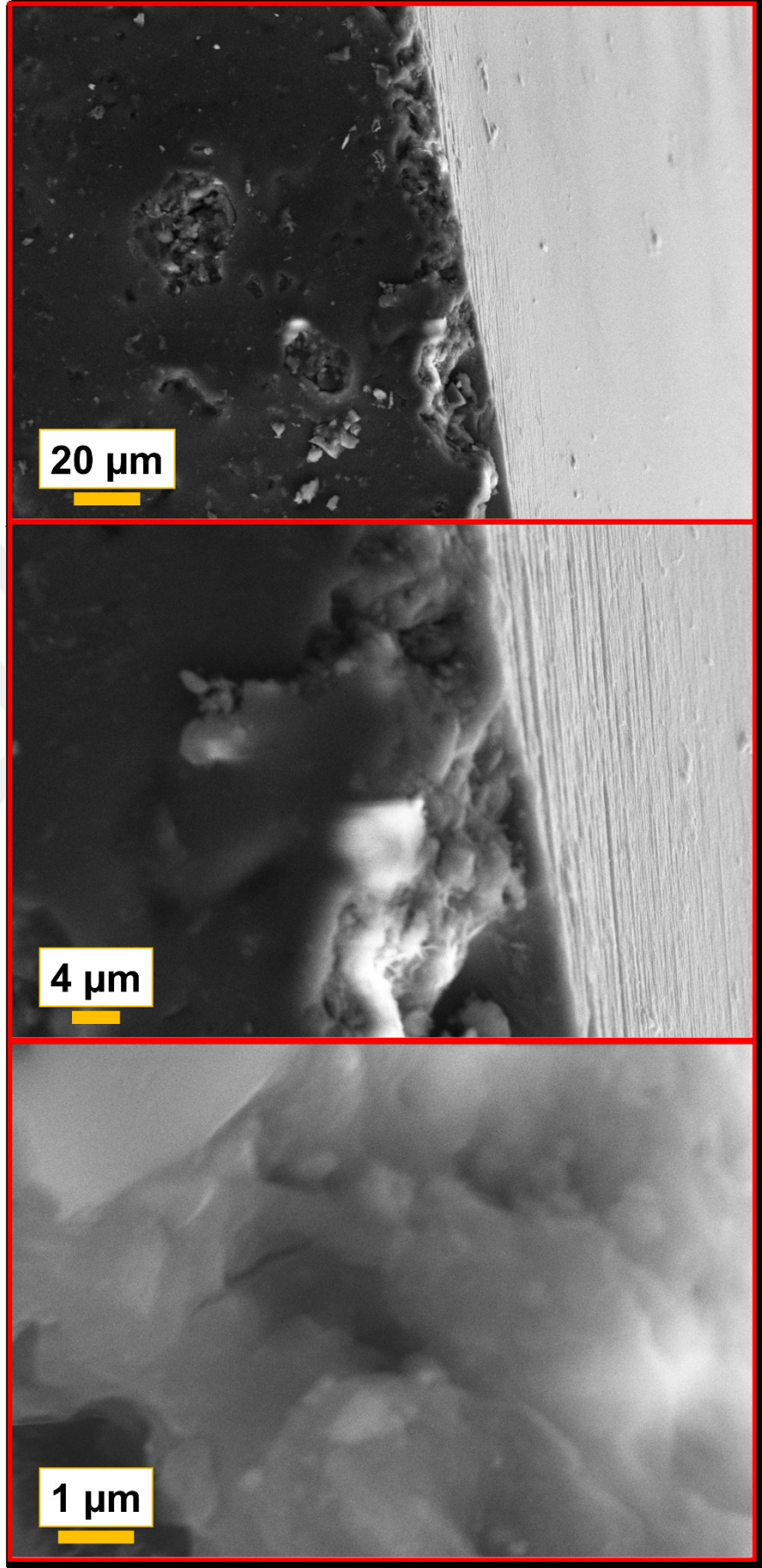


Şekil 4.44: C2 kaplamasının XRD analizi

C2 nanokompozit kaplamasına ait XRD grafiği (Şekil 4.44) verilmiştir. $2\theta = 19,44^\circ$ de görülen pik kristal fazların kaybolduğunu ve kaplamanın amorf durumunda olduğunu gösterir.

4.3.4. %15 Oleat@ZnO içeren Nanokompozit Kaplama (C3)

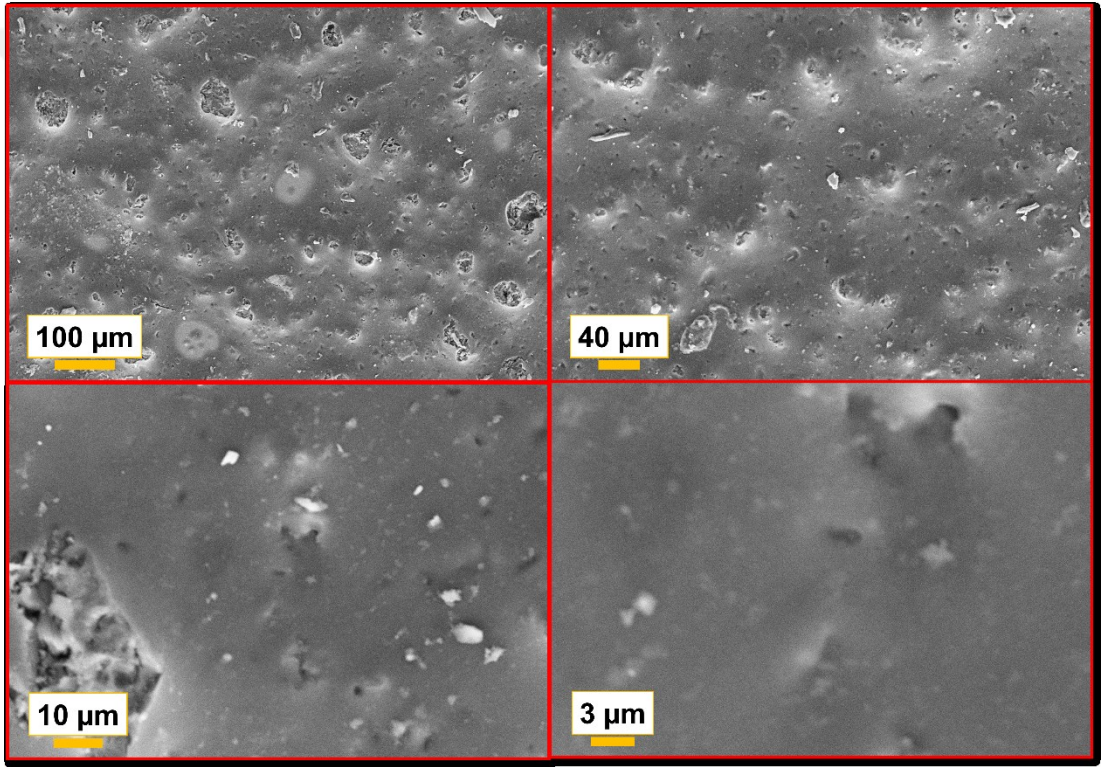
C3 nanokompozit kaplamasına ait SEM yüzey ve enine kesit görüntülerine bakıldığı zaman, yüzey morfolojisinde dalgalanmaların ve tepeciklerin olduğu ancak homojen bir partikül dağılımının olduğu gözlenmektedir. Bunun nedenin hem nanokompozit kaplama içerisinde artan Oleat@ZnO KP oranından hem de Oleat@ZnO KP'lerinin aglomerasyonunda kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.45: C3 kaplamasının enine kesit SEM görüntüsü

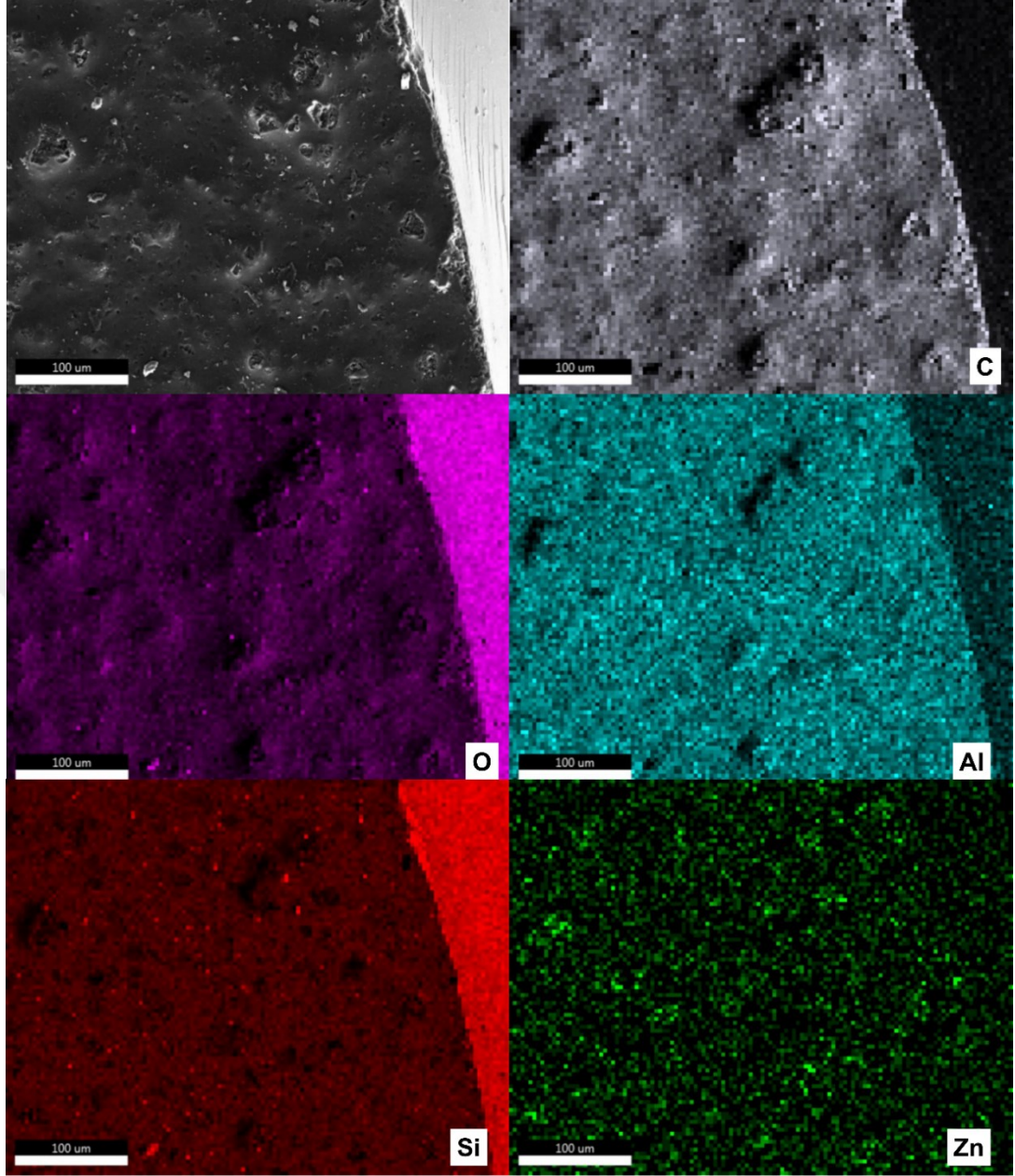
Enine kesit görüntüsünden yapılan kaplama kalınlığı ölçülmüş ve kaplama kalınlığı $16,78 \pm 3,14 \mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Enine kesit SEM görüntüsünde $1 \mu\text{m}$ uzaklıkta kaplama içerisinde yer alan partiküller gözlemlenebilmektedir.

C3 kaplamasına ait enine kesit (Şekil 4.45) ve yüzey (Şekil 4.46) SEM resimleri nanopartikül miktarları arttıkça yüzeyde dalgalanma ve tepecik yapılarının arttığını göstermektedir. Muhtemelen bu yapılar aynı zamanda UV koruyucu yapının dağılımını da sağladığı için atomik haritalama ve SEM resimleri beraber incelenmelidir. Temelinde dispersiyon özelliği çok kötü gözükmemekle birlikte yüzey özellikleri sürekli bir homojenizasyonu göstermez aksine dağılımın her yerde saçılma sağlayan bir yapı haline dönüştüğünü gösterir.



Şekil 4.46: C3 kaplamasına ait yüzey SEM görüntüsü

Şekil 4.47’de verilen C3 kaplamasına ait atomik haritalama sonucu, kaplama içerisinde %29 C, %20 O, %9 Al, %33 Si ve %1 oranında Zn atomları belirtilmiştir. Lakin analiz edilen kesit alanı içerisinde kaplamanın kendisi dışında cam kısmı da dahil edildiği için, cam yapısından gelen atomların varlığı bu yüzdeler oranlarında tutarsızlığa sebep olmaktadır. Ancak analiz kaplama içerisindeki SiO_2 ve Oleat@ZnO partiküllerinin varlığını kanıtlar niteliktedir.

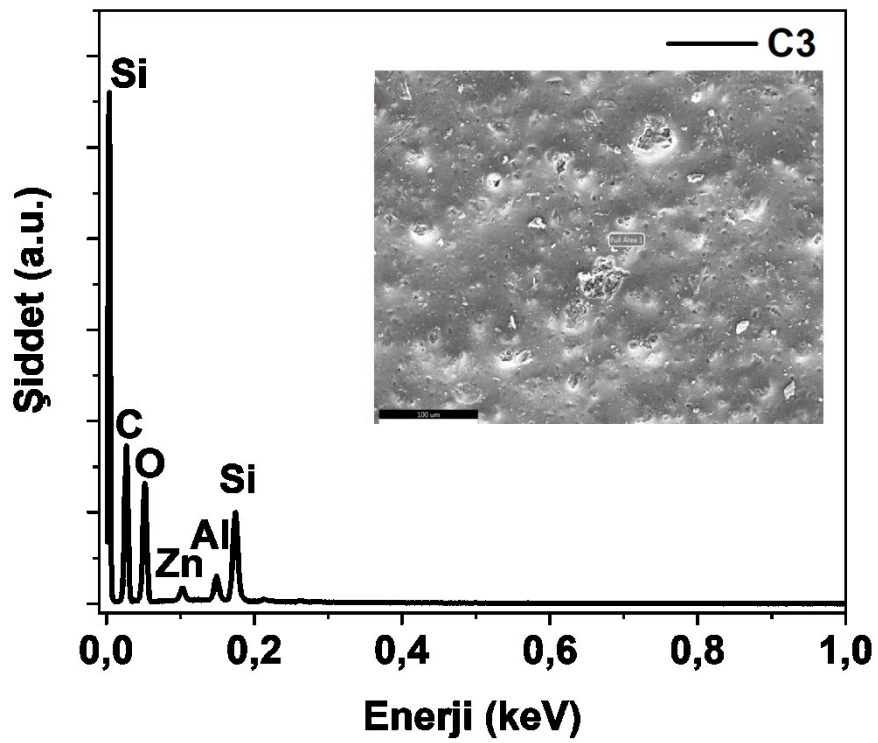


Şekil 4.47: C3 kaplamasına ait atomik haritalama

C3 kaplamasının EDX analizi sonucu (Şekil 4.48) kaplama içerisinde C, O, Zn, Al ve Si atomları yer almaktadır. Analiz sonucu atomların ağırlıkça yüzdeleri Tablo 4.8’de verilmektedir. %51,59 ile ağırlıkça en yüksek orana sahip olan C atomu, C3 kaplamasının %15 oranında Oleat@ZnO KP içermesi nedeniyle uygundur. EDX analizinden elde edilen atomik yüzdeler, atomik haritalama sonucuyla uyuşmamaktadır. Bunun sebebi atomik haritalamada analiz edilen görüntü kesiti içerisinde kaplamaya ait olmayan bir bölgenin olmasıdır. Ancak atomik haritalama görüntülerinde kaplamanın yüzeyinde var olan atomlar EDX analizi ile uyuşmaktadır.

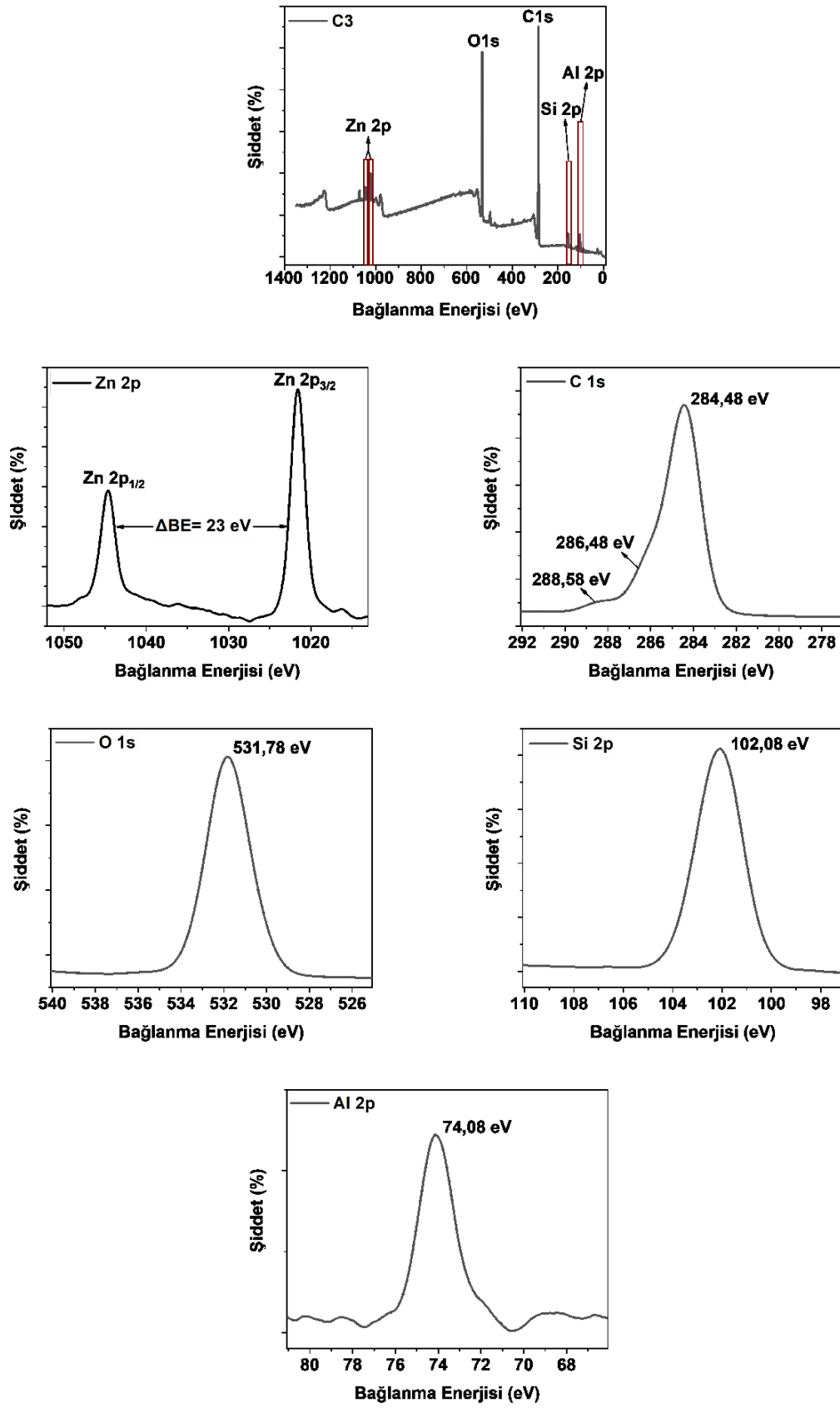
Tablo 4.8: C3 EDX incelemesi

Element	Ağırlıkça%
C K	51.59
O K	34.2
Al K	2.9
Si K	9.68
Zn K	1.63



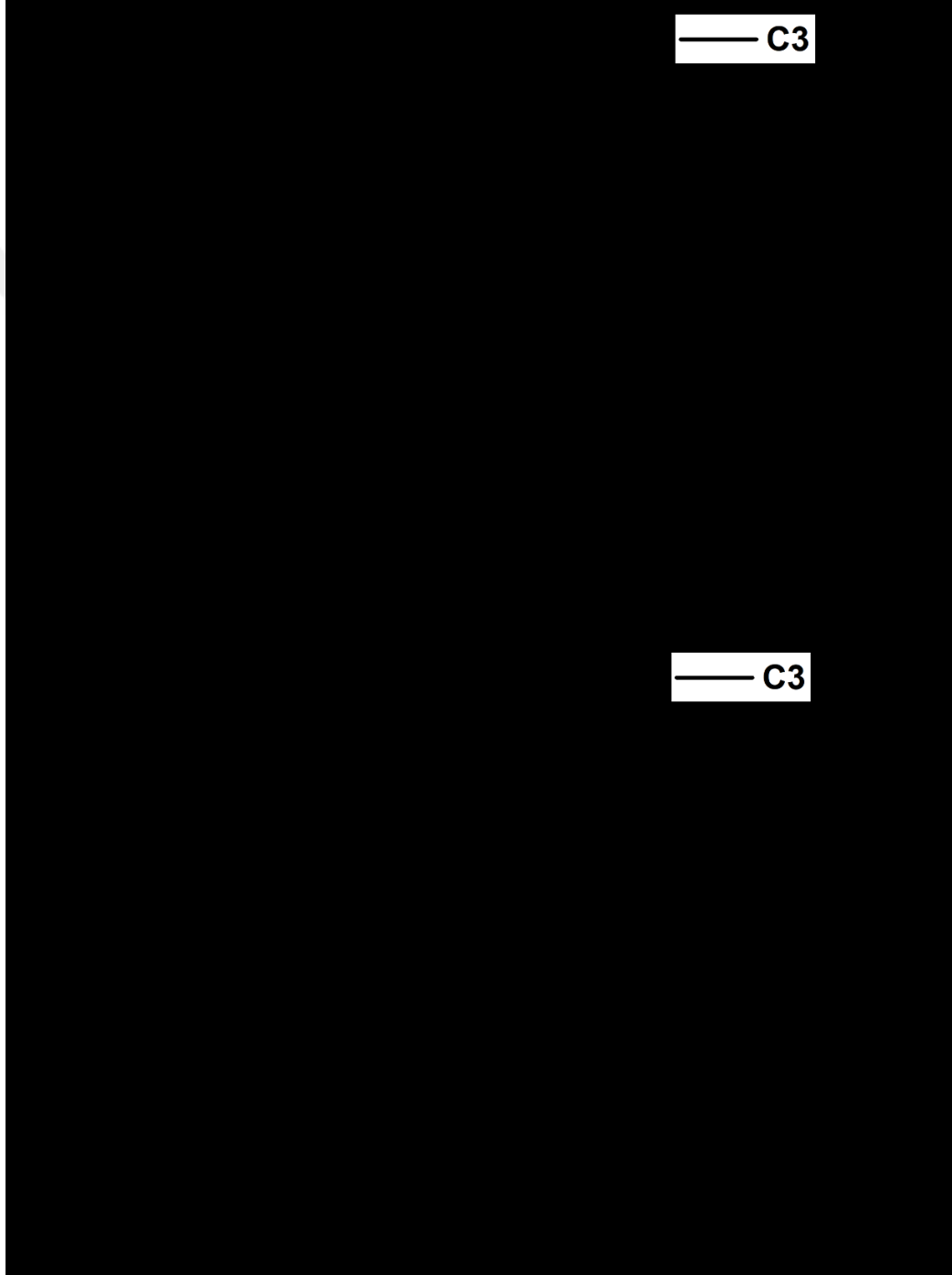
Şekil 4.48: C3 kaplaması için EDX analizi

Hazırlanan C3 nanokompoziti içerisindeki bileşen elementlerin elementel kompozisyonu ve kimyasal durumları XPS ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.49, C3 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ile Zn, C, O, Si ve Al'ın varlığını gösteren kompozitin spektrumunu göstermektedir. C3 kaplamasının element değerlik durumlarındaki değişiklikleri daha fazla analiz etmek için, C1s, O1s ve Zn2p Si2p ve



Şekil 4.49: C3 kaplaması için geniş spektrumlu XPS analizi ve yüksek çözünürlüklü XPS analizi

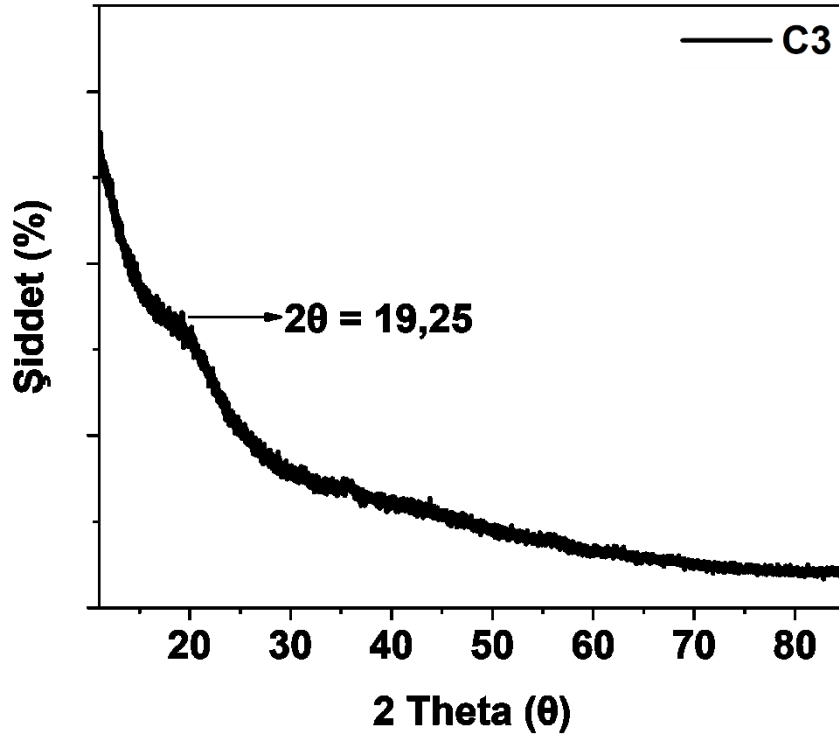
Al2p'nin yüksek enerji çözünürlüklü XPS spektrumları da Şekil 4.49'da gösterilmektedir. C3 nanokompozitinin Zn2p çekirdek seviyesine karşılık gelen yüksek çözünürlüklü XPS spektrumunu geniş ve asimetric ana hat, farklı kimyasal ortamlarda iki tip Zn²⁺ iyonunun varlığını gösteren iki farklı eğriye ayrılmıştır. 1021,68 ve 1044,68 eV'deki 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} tepe noktaları, C3 kompozitindeki Zn²⁺ durumundaki Zn'ye karşılık gelir (Wagner, 1979). 284,48 eV,



Şekil 4.50: C3 kaplamasına ait termal gravimetrik analizi ve bozunma basamakları

286,48 eV ve 288,58 eV'deki C1s pikleri sırasıyla C–C/C–H, C–O ve COO'ya atfedilmiştir (He vd., 2018). O1s spektrumunun 531,78 eV'de tepe noktası verir. Al2p için beklenen eV değerinde gözükmemektedir.

Termal analizi gerçekleştirilen C3 kaplamasını termogravimetrik analizine ait grafik Şekil 4.50'da verilmiştir. Üç aşamalı bozunma gerçekleştiren kaplamanın ilk aşaması 81 °C'ye kadar sol-jel prosesinden gelen nem ve yan ürünlerin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 388 °C'de ikinci bozunmanın başlamasıyla ana ağırlık kaybı 370–410 °C sıcaklık aralığında meydana gelen bisfenol-A gruplarının bozulması (Ahmad & Al-Sagheer, 2015), yüzeylerde bulunan ve kolaylıkla okside olabilen karbon bazlı bileşiklerin ayrışması olarak açıklanmaktadır. 470 °C'de başlayan üçüncü aşama ile yapı içerisinde kalan karbon bazlı diğer bileşiklerin ayrıştığını ve oksidasyon tepkimelerinin gerçekleşmesiyle açıklanabilir. Üçüncü aşamada gerçekleşen %21,54'lük kütle kaybı ile C3 kaplamasının termal bozunma sonunda %31,94'lük kütlesi korunmuştur.



Şekil 4.51: C3 kaplamasının XRD analizi

Şekil 4.51 'de verilen C3 kaplamasının XRD analizi herhangi bir XRD tepe noktasına sahip değildir ve bu, kaplamanın amorf olduğunu gösterir.

Tablo 4.9: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının EDX analizlerine ait ağırlıkça atomik yüzdelerinin karşılaştırılması

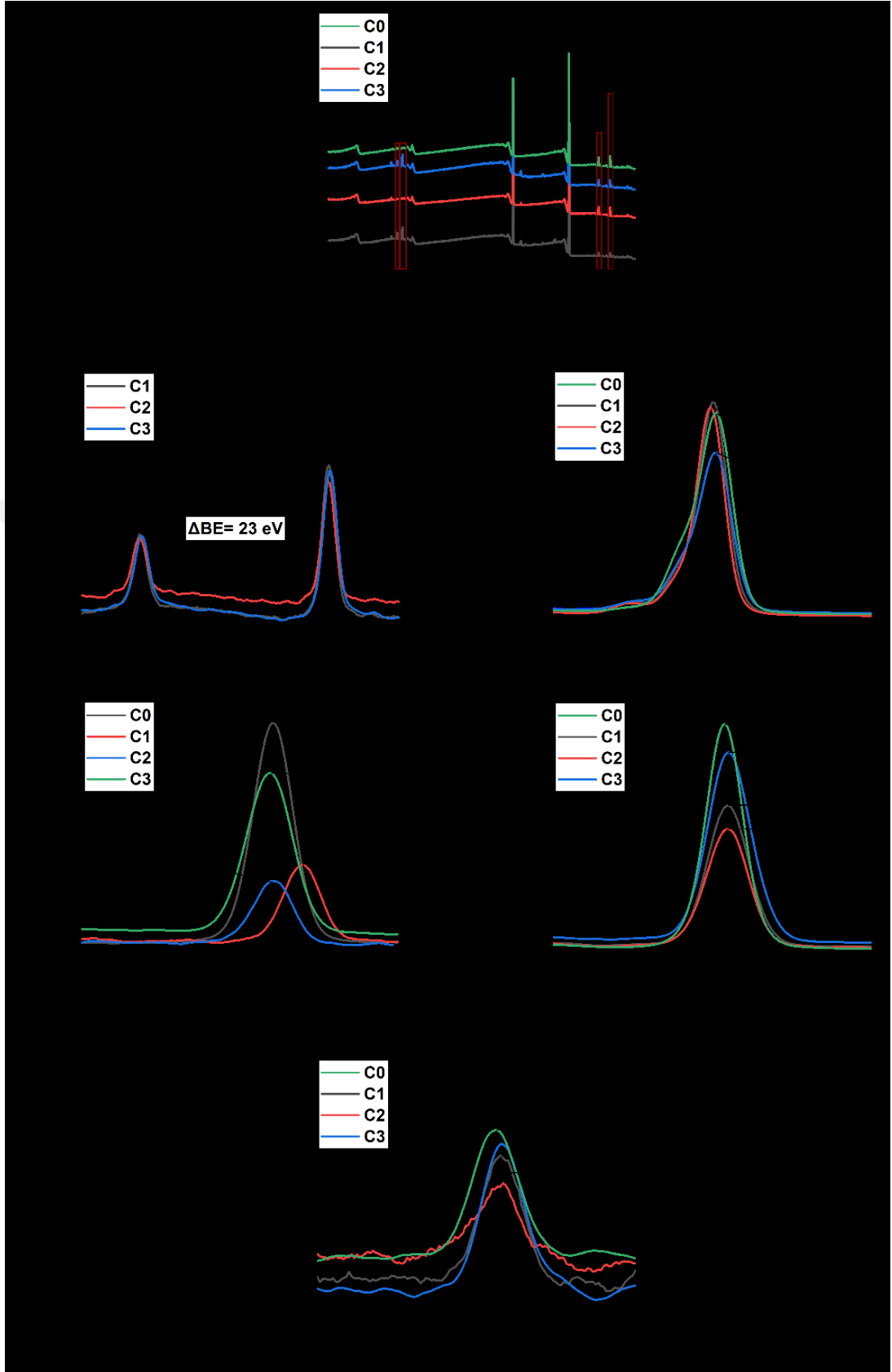
Kaplamalar	C	Zn	O	Si	Al
C0	48.74	0	43.03	6.11	2.13
C1	51.42	1.31	33.24	10.24	3.79
C2	50.63	1.54	34.47	10.76	2.59
C3	51.59	1.63	34.20	9.68	2.90

Tablo 4.9’da yer alan kaplamaların EDX analizlerinin ağırlıkça atomik yüzdeleri, kaplama içerisindeki Oleat@ZnO KP miktarının artırıldığını kanıtlamaktadır. Oleat@ZnO KP’leri yüzeylerinde bulundukları oleat gruplarından kaynaklı C ve O oranlarında bir artışa ve diğer atomlarında tüm sistem içerisindeki yüzdelerinde bir orantısızlığa sebep olmaktadır.

Tablo 4.10: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının XPS analizi ile atomik kompozisyonu

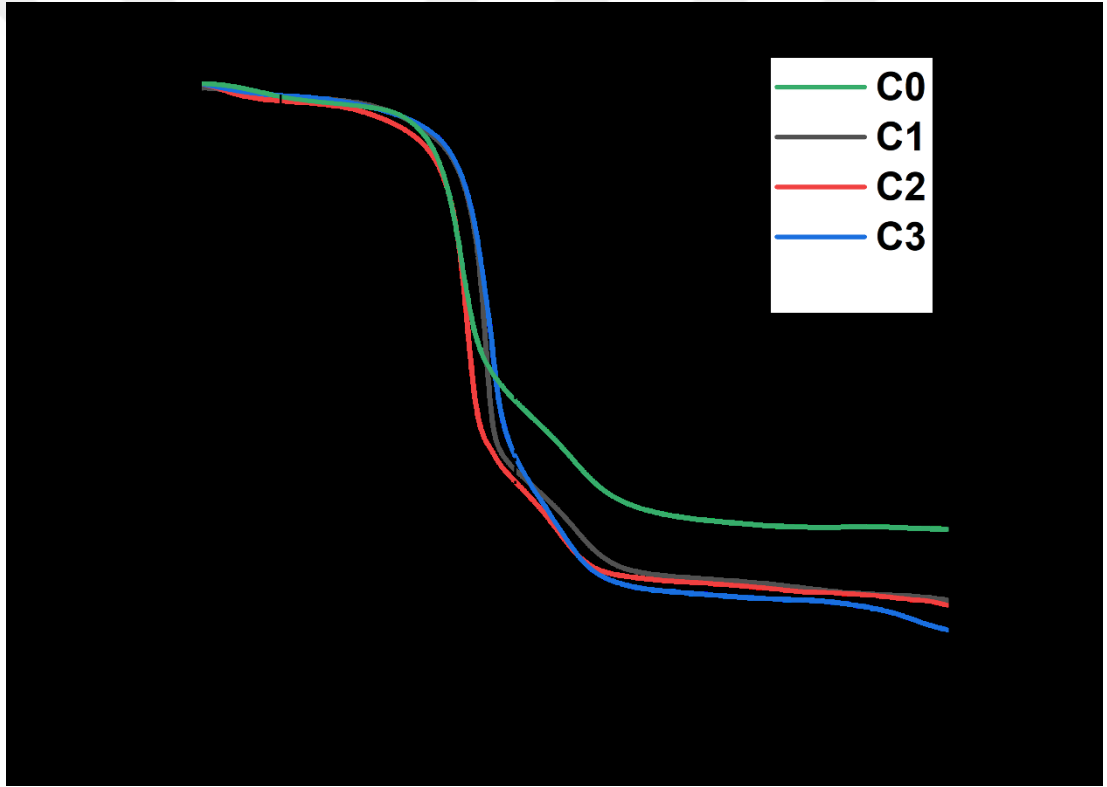
Kaplamalar	C1s	Z2p	O1s	Si2p	Al2p
C0	61,98	0	23,37	12,9	1,75
C1	66,53	4,22	19,18	5,15	1,61
C2	68,58	3,41	17,79	4,72	1,30
C3	55,54	4,05	25,41	11,77	1,93

Tablo 4.10’da C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının XPS analizi sonucu elde edilen atomik kompozisyonlarının karşılaştırması sunulmuştur. Zn2p kör (C0) kaplamada bulunmazken diğer kaplamalarda yer almaktadır. EDX sonuçları ile uyumsuz Zn2p miktarları XPS analizinin yüzeysel gerçekleşmesine bağlı olarak Oleat@ZnO KP’lerinin kaplama içerisinde gömülü olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlara göre içerikte farklı bir oran gözlenmemekle birlikte istenilen sentezin homojenizasyonu XPS pikleri ile anlaşılabilir. Özellikle SEM resimlerinde elde edilen yüzeydeki tepecikli yapı, ZnO KP dağılımı ile istenen ışık kırınımını sağlamıştır.



Şekil 4.52: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarına ait geniş spektrumlu XPS grafiklerinin ve Zn, C, Si, O ve Al atomlarının yüksek çözünürlüklü piklerinin çakıştırılması

C0, C1, C2 ve C3 hibrit kaplamalarının yüzey element bileşimini incelediğimiz XPS analizine ait sonuçların karşılaştırılması Şekil 4.52’de verilmiştir. Zn, C, O, Si ve Al atomları tüm numunelerin yüzeyinde XPS ile tespit edilmiştir. Oleat@ZnO KP içeriğine sahip nanohibrit kaplamalarda Zn elementi için Zn 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} tepe noktaları arasındaki bağlanma enerjisi farkı 23 eV olup, Zn²⁺ durumundaki Zn'ye karşılık gelir (Wagner, 1979). C elementine ait bağlanma enerjileri arasında; C0 kaplaması içerisinde Oleat@ZnO KP ve SiO₂ NP olmaması nedeniyle düşük elektron yoğunluğuna dolayısıyla düşük bağlanma enerjisine sahiptir. Tüm kaplamalar O atomu için benzer bağlanma enerjisi seviyesi göstermiştir. Si atomuna ait bağlanma enerjilerinde meydana gelen farklılık SiO₂ nanopartiküllerin ilavesi ve ölçülen pozisyonlardaki atomik farklılıklardan kaynaklanır.



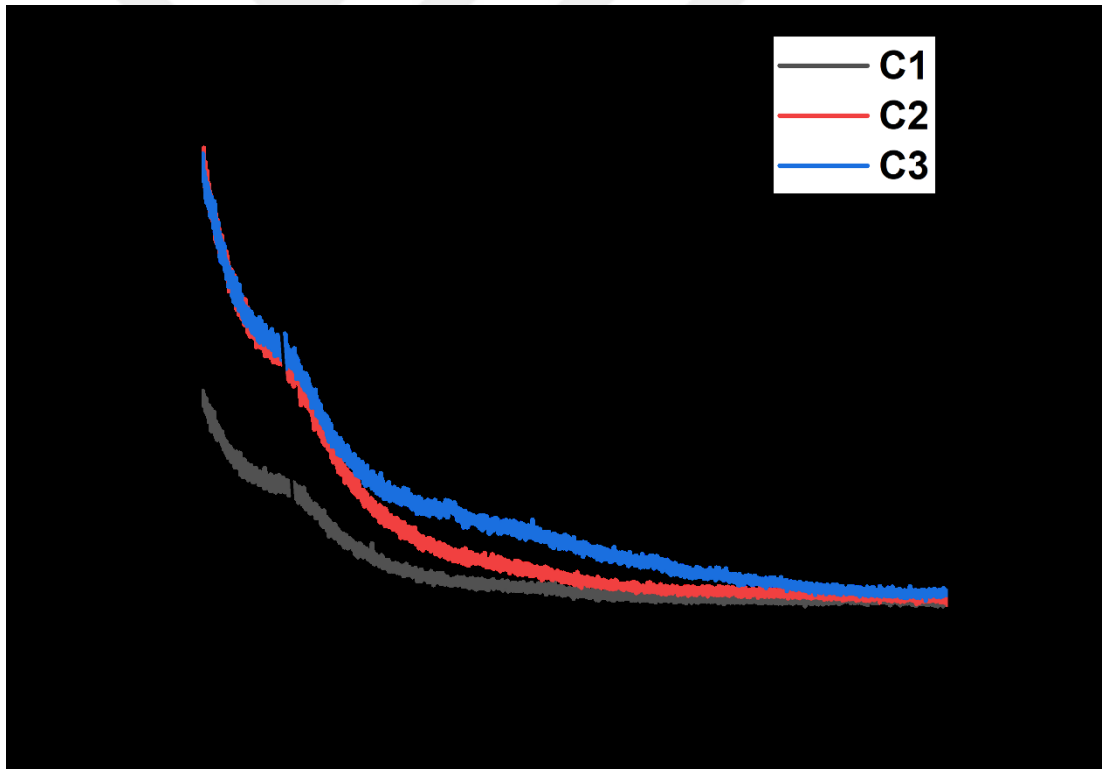
Şekil 4.53: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarına ait termal gravimetrik analizlerinin karşılaştırılması

Tüm kaplamalara ait termal analiz sonucuna baktığımız zaman (Şekil 4.53) tüm kaplamaların sıcaklık değerlerinde farklılık olsa da ilk aşamada (I) absorbe su veya çözüneni uzaklaştırdığını, ikinci aşamada (II) C bazlı organik yapıların bozunduğunu ve son aşamada ise kalan organik grup kalıntılarını veya devam eden reaksiyonları sonucu açığa çıkan yapıları bozduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 4.11: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının termal analiz sonucu toplam kaybettiği yüzdece ağırlık kayıpları

Kaplama	Toplam ağırlık kaybı (%)
C0	55,72
C1	64,24
C2	64,95
C3	68,06

Aynı zamanda kaplamalar içerisinde Oleat@ZnO oranı arttıkça ağırlık kaybının arttığını (Tablo 4.11) ve bunun sebebinin KP ile birlikte gelen Oleat gruplarından kaynaklandığını söylenebilir.



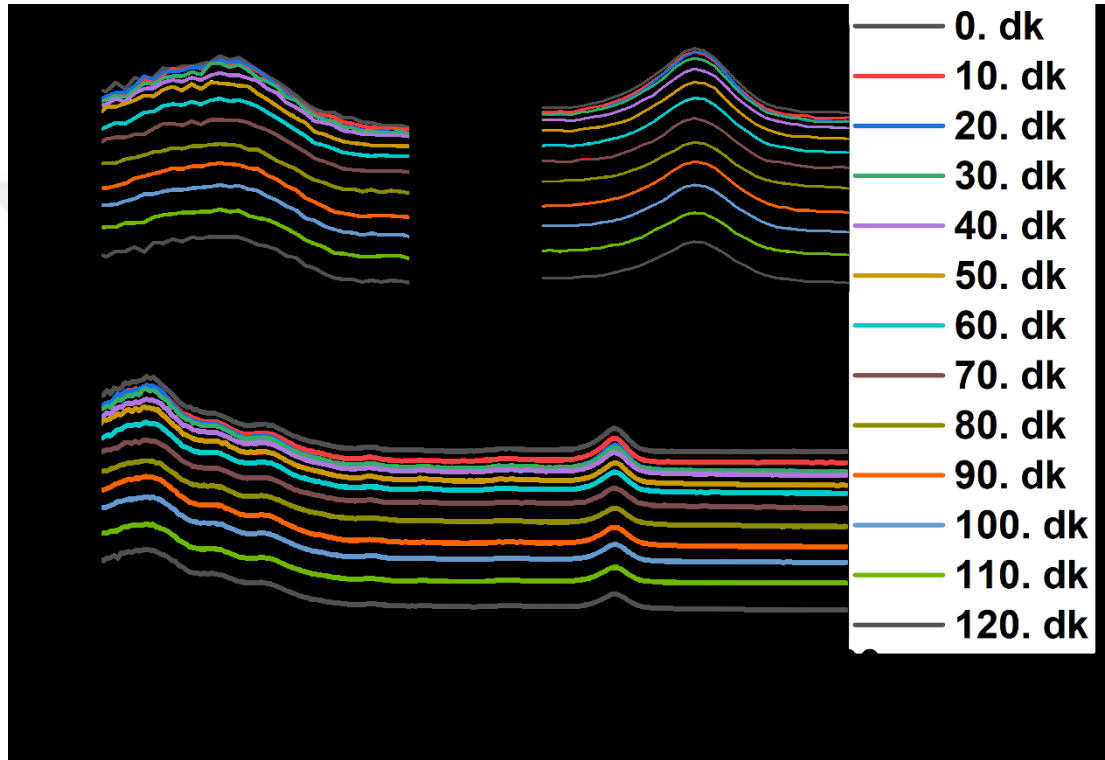
Şekil 4.54: C1, C2 ve C3 nanokompozit kaplamalarının XRD analizi

C1, C2 ve C3 kaplamalarına ait XRD kırınımına (Şekil 4.54) baktığımız zaman üç kaplamanın da amorf yapıda olduğunu ve tepe noktalarına ait bragg açılarında kayma gözlenmektedir. C1, C2 ve C3 kaplamaları sırasıyla yaklaşık $2\theta = 19,63^\circ$, $19,44^\circ$ ve

19,25° 'de tepe noktası olan difraktogramlar sergilediler. Bu kaymanın sebebi yapıdaki farklı gözenekli yapılar veya tabakalı lokal kısımların oluşmasıdır.

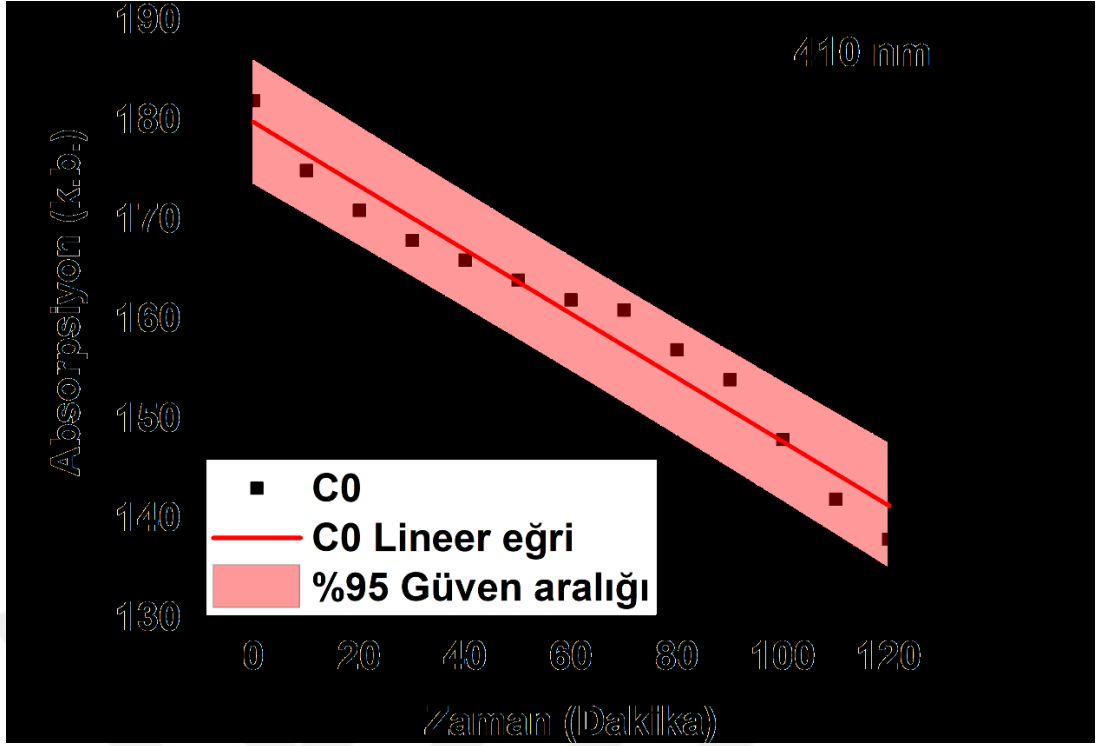
4.4. Fotooksidasyon Testleri ve Uygulamaları

C1, C2 ve C3 numaraları ile sentezlenen farklı oranlarda Oleat@ZnO KP içeriğine sahip inorganik-organik nanokompozit kaplamalar kullanılarak, Oleat@ZnO KP'lerinin nanokompozit kaplamaya Anti-UV yapı kazandırması ve yağ oksidasyonunu engellemesi incelenmiştir.

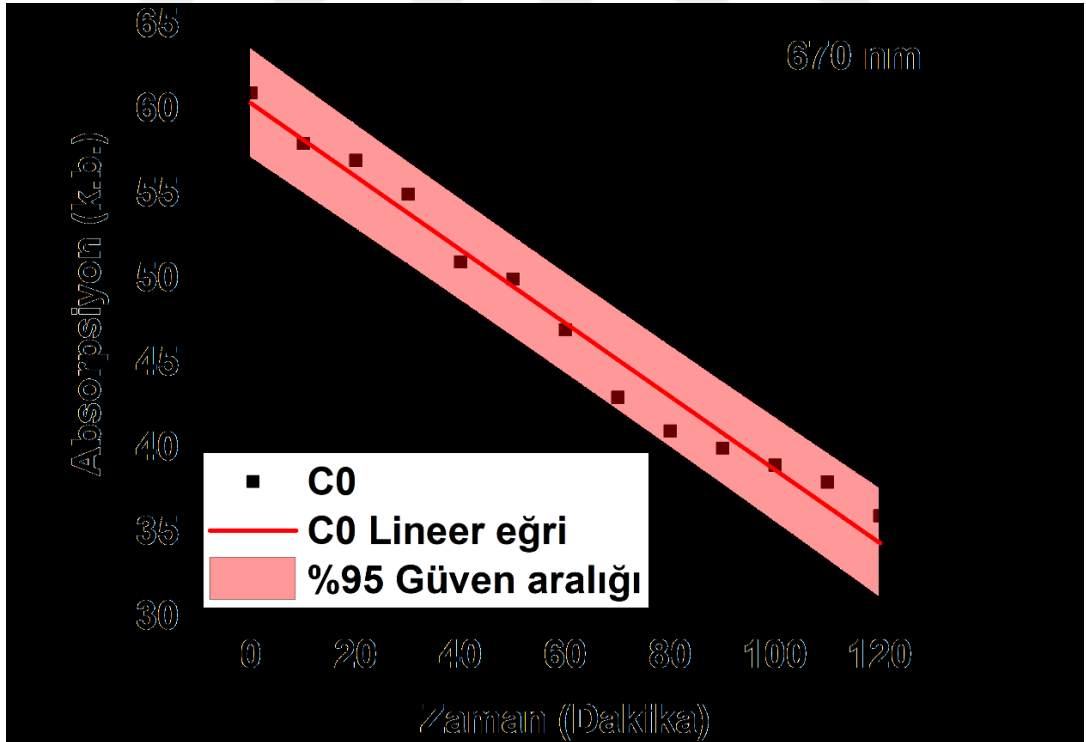


Şekil 4.55: C0 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlaştırılmış grafiği

C0 kaplamasına ait 120 dk'lık fotooksidasyon testi süresinde 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin absorpsiyon pikleri Şekil 4.55'de verilmiştir. Kör olarak kullandığımız bu kaplamanın 120 dk'lık fotooksidasyon testi sonucunda 410 nm'deki absorpsiyon değerleri 0,182'den 0,138'e ve 670 nm'deki absorpsiyon değeri 0,061'den 0,036'ya düşüş göstermiştir. 410 nm'de, karotenoid ve 670 nm'de klorofil bileşiklerinin absorpsiyonuna karşılık gelen piklerde meydana gelen düşüş fotooksidasyon sırasında UV ışığı kaynaklı bu yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır (Milanez vd., 2017; Borello & Domenici, 2019).



Şekil 4.56: C0 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz



Şekil 4.57: C0 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz

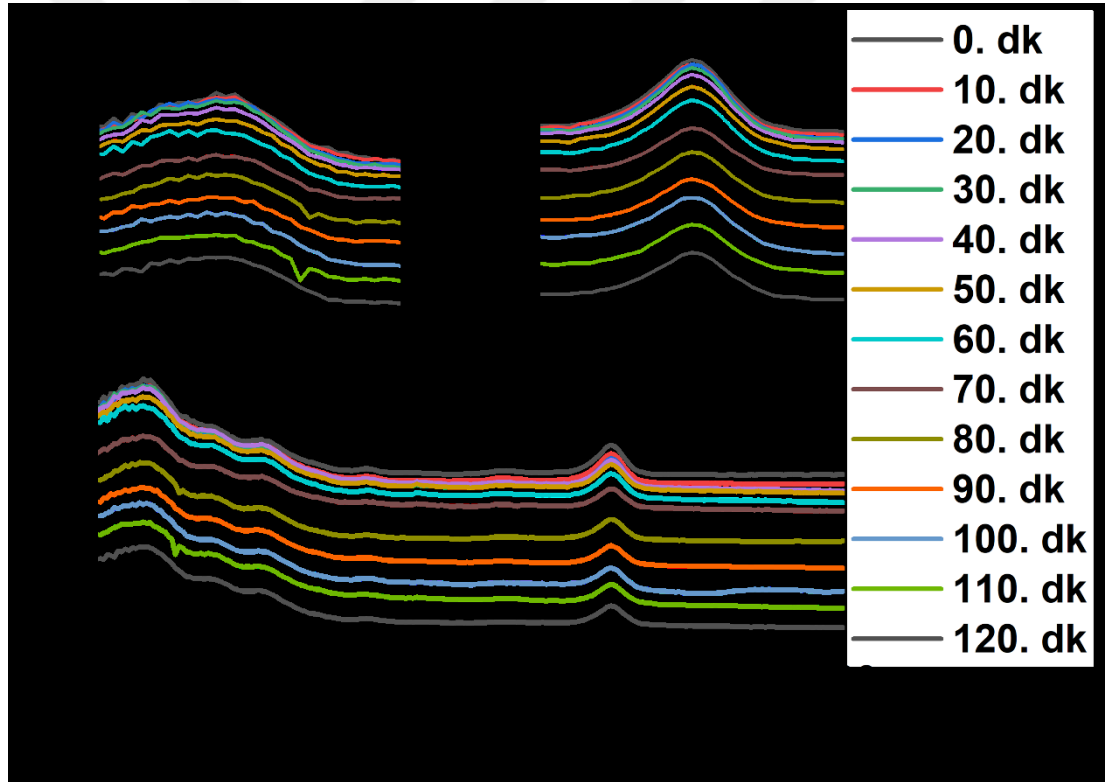
C0 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 410 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.56'da verilmiştir. 120 dk boyunca absorpsiyonda lineer bir azalma kaydedilmiş ve bu eğriye ait denklem (4.1) hesaplanmıştır.

$$y = -0,3209x + 179,87 \quad (4.1)$$

C0 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 670 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.57'de sunulmaktadır. Fotooksidasyon testi sonucunda 670 nm'deki azalmayı temsil eden lineer eğriye ait denklem (4.2);

$$y = -0,2165x + 60,374 \quad (4.2)$$

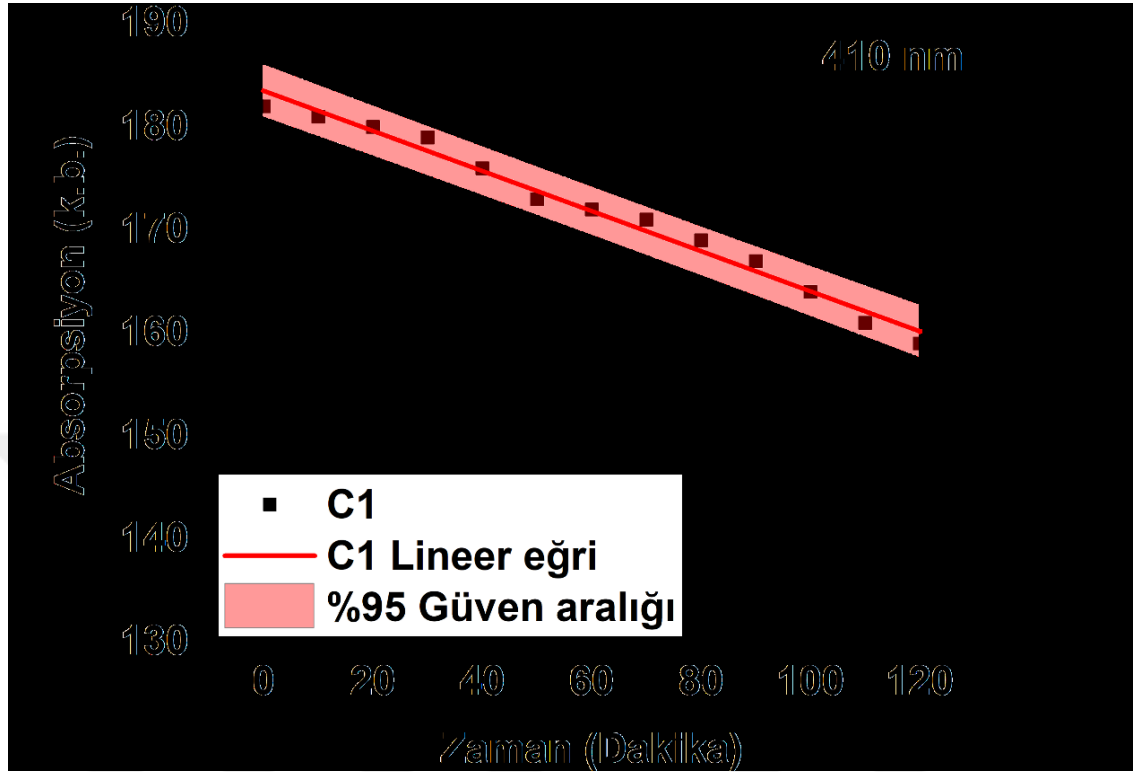
olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.58: C1 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlştırılmış grafiği

C1 kaplamasına ait 120 dk'lık fotooksidasyon testi süresinde 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin absorpsiyon pikleri Şekil 4.58'de verilmiştir. %5 oranında Oleat@ZnO KP ilavesinin Anti-UV olarak işlevselliğini gözlemlediğimiz bu

kaplamanın 120 dk'lık fotooksidasyon testi sonucunda 410 nm'deki absorpsiyon değerleri 0,182'den 0,159'a, 670 nm'deki absorpsiyon değeri 0,061'den 0,043'e düşüş göstermiştir.



Şekil 4.59: C1 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz

C1 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 410 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.59'da sunulmaktadır. 120 dk boyunca zeytinyağı absorpsiyonunda lineer bir azalma kaydedilmiş ve bu eğriye ait denklem (4.3);

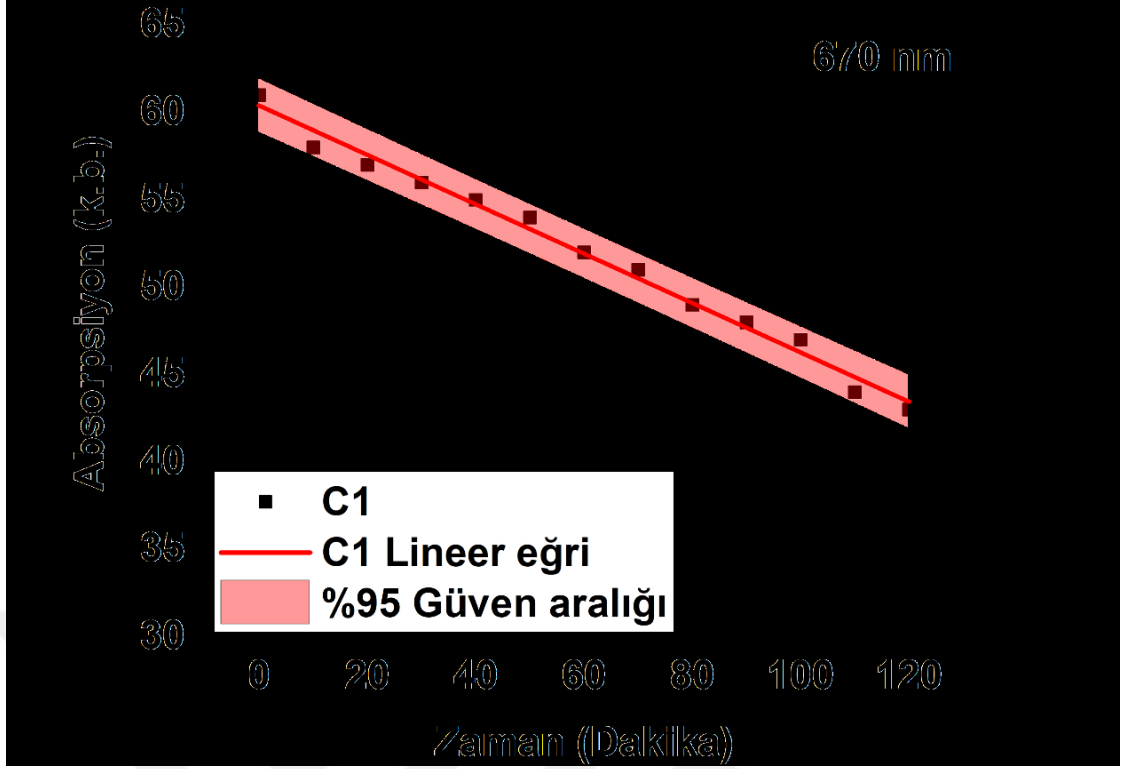
$$y = -0,1945x + 183,52 \quad (4.3)$$

olarak hesaplanmıştır.

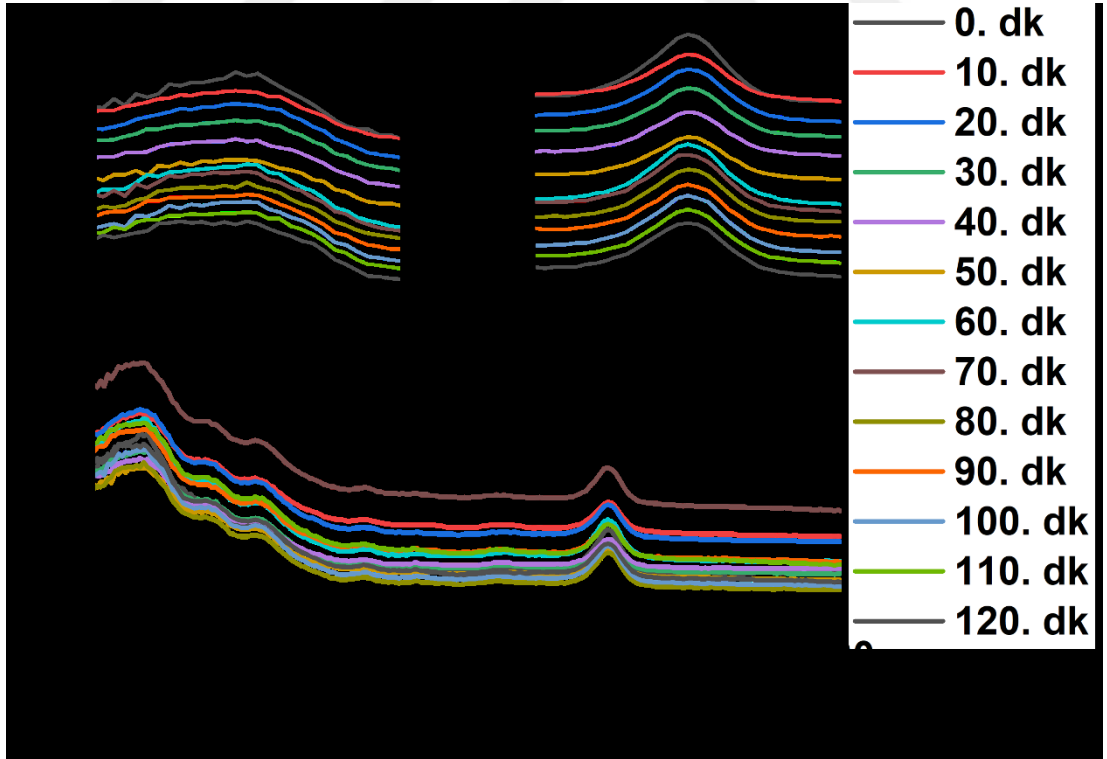
C1 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 670 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.60'da sunulmaktadır. 120 dk boyunca zeytinyağı absorpsiyonunda kaydedilen azalmayı tanımlayan lineer eğriye ait denklem (4.4);

$$y = -0,1412x + 60,396 \quad (4.4)$$

olarak bulunmuştur.

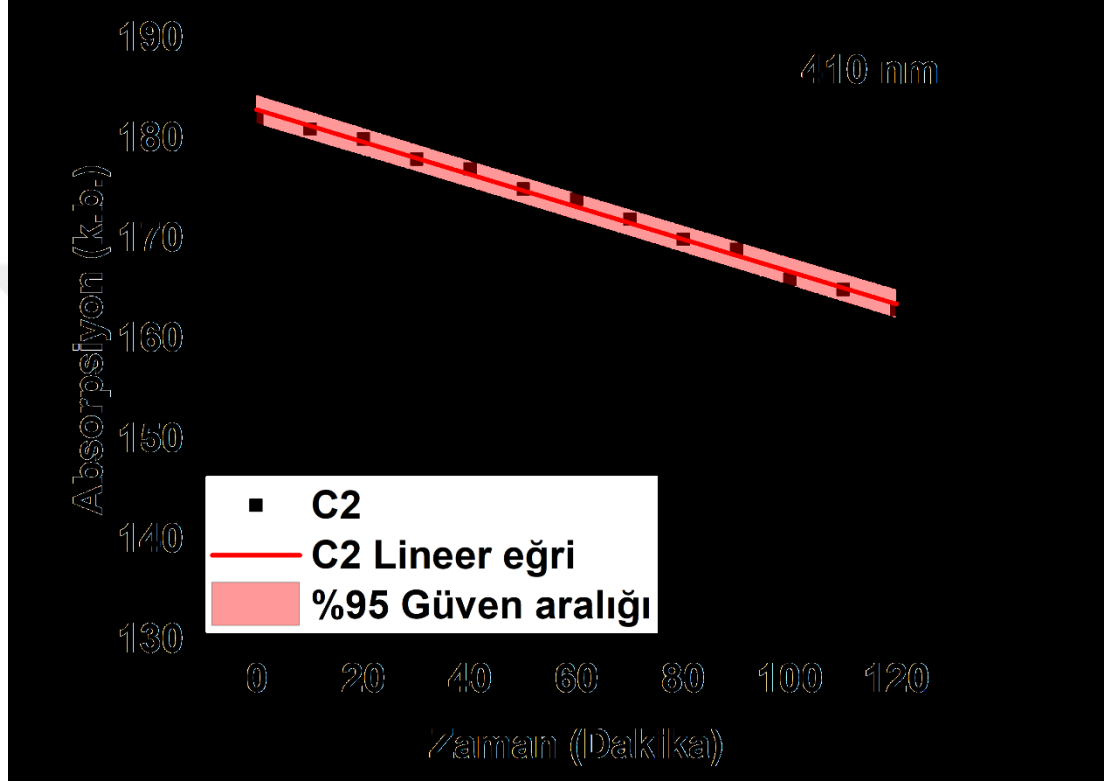


Şekil 4.60: C1 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz



Şekil 4.61: C2 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlaştırılmış grafiği

C2 kaplamasına ait 120 dk'lık fotooksidasyon testi süresinde 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin absropsiyon pikleri Şekil 4.61'de verilmiştir. %10 oranında Oleat@ZnO KP ilavesinin Anti-UV olarak işlevselliğini gözlemlediğimiz bu kaplamanın 120 dk'lık fotooksidasyon testi sonucunda 410 nm'deki absropsiyon değerleri 0,0182'den 0,163'e, 670 nm'deki absropsiyon değeri 0,061'den 0,052'ye düşüş göstermiştir.

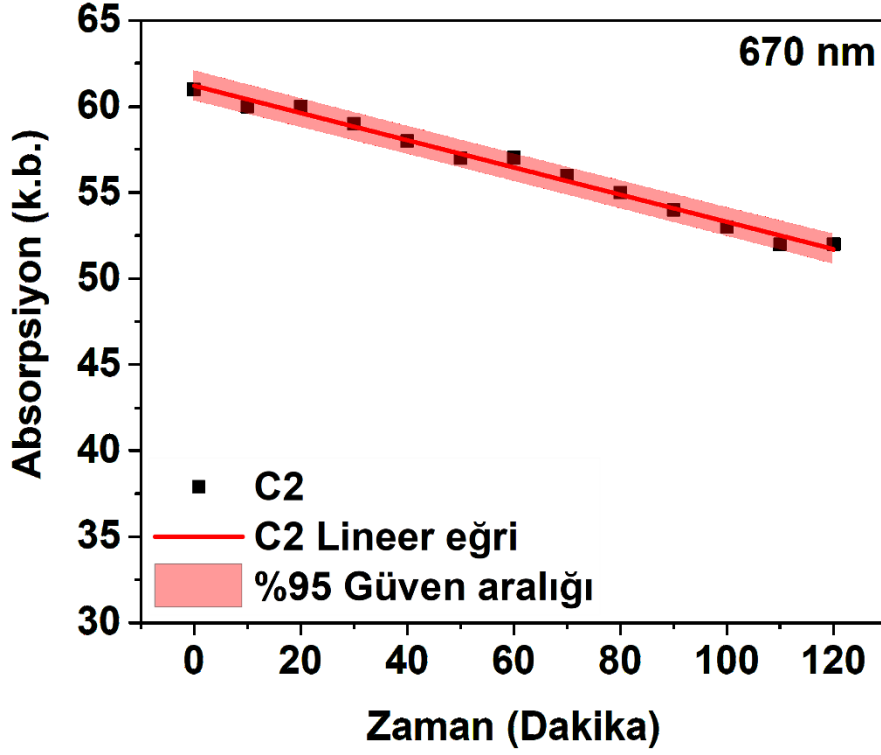


Şekil 4.62: C2 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absropsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz

C2 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 410 nm'deki absropsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.62'de sunulmaktadır. 120 dk boyunca 410 nm'deki absropsiyon değerlerine ait lineer eğriyi tanımlayan denklem (4.5);

$$y = -0,1615x + 182,92 \quad (4.5)$$

olarak hesaplanmıştır.



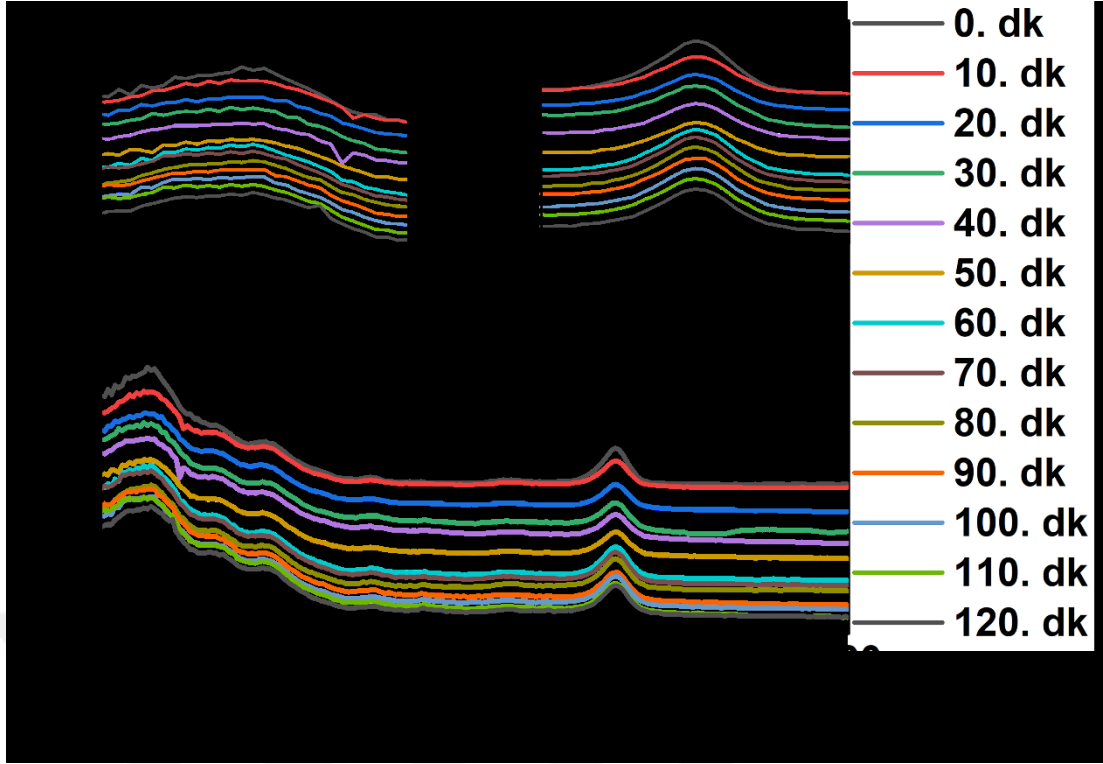
Şekil 4.63: C2 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz

C2 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 670 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.63'de sunulmaktadır. İstatistiksel analiz sonucu oluşan lineer eğriye ait denklem (4.6);

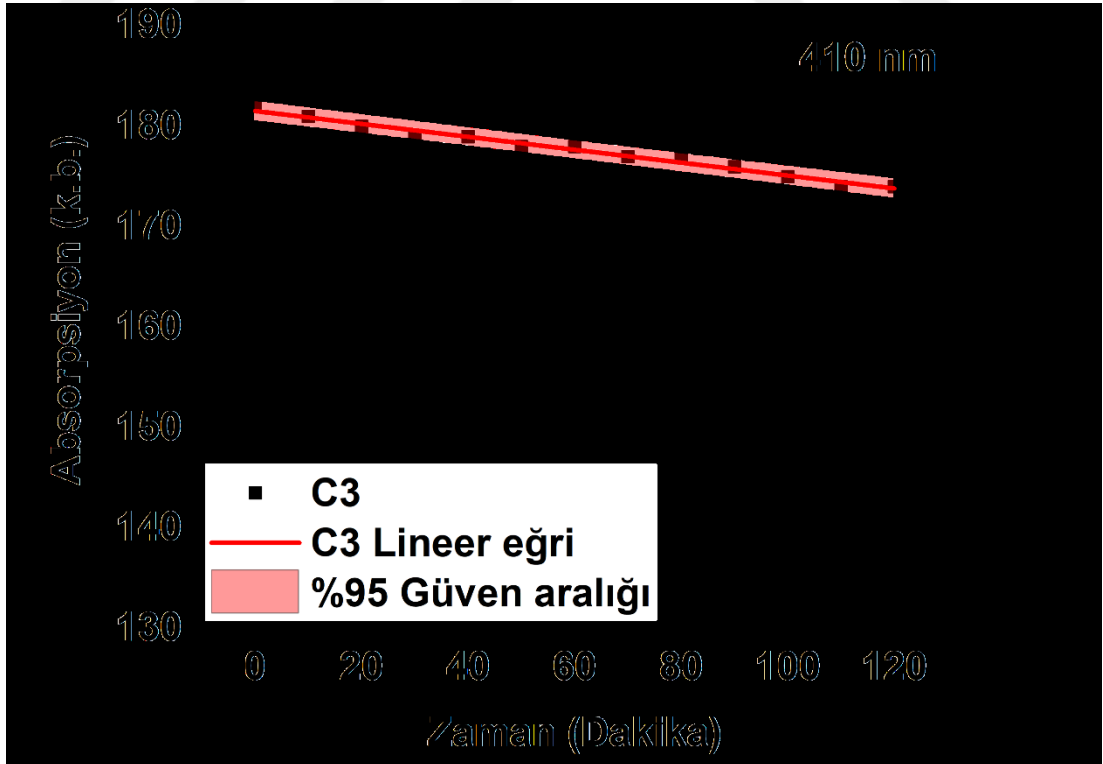
$$y = -0,0791x + 61,209 \quad (4.6)$$

olarak hesaplanmıştır.

C3 kaplamasına ait 120 dk'lık fotooksidasyon testi süresinde 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin absorpsiyon pikleri Şekil 4.64'de verilmiştir. %15 oranında Oleat@ZnO KP ilavesinin Anti-UV olarak işlevselliğini gözlemlediğimiz bu kaplamanın 120 dk'lık fotooksidasyon testi sonucunda 410 nm'deki absorpsiyon değerleri 0,182'den 0,174'e, 670 nm'deki absorpsiyon değeri 0,061'den 0,060'a düşüş göstermiştir.



Şekil 4.64: C3 kaplamasına ait fotooksidasyon testi sırasında 10 dk periyotlarla alınan yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri ile 410 ve 670 nm'deki piklerinin yakınlaştırılmış grafiği

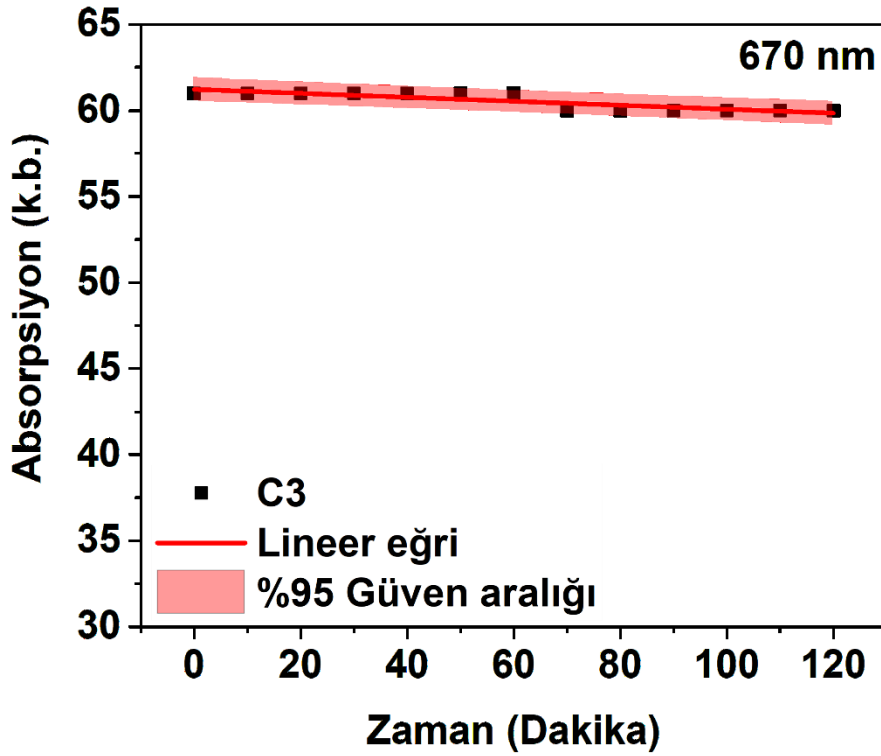


Şekil 4.65: C3 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 410 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz

C3 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 410 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.65'de sunulmaktadır. 120 dk boyunca alınan zeytinyağı yağ örneklerine ait absorpsiyon değerlerinin istatistiksel analizini ifade eden lineer eğriye ait denklem (4.7);

$$y = -0,0643x + 181,55 \quad (4.7)$$

olarak bulunmuştur.

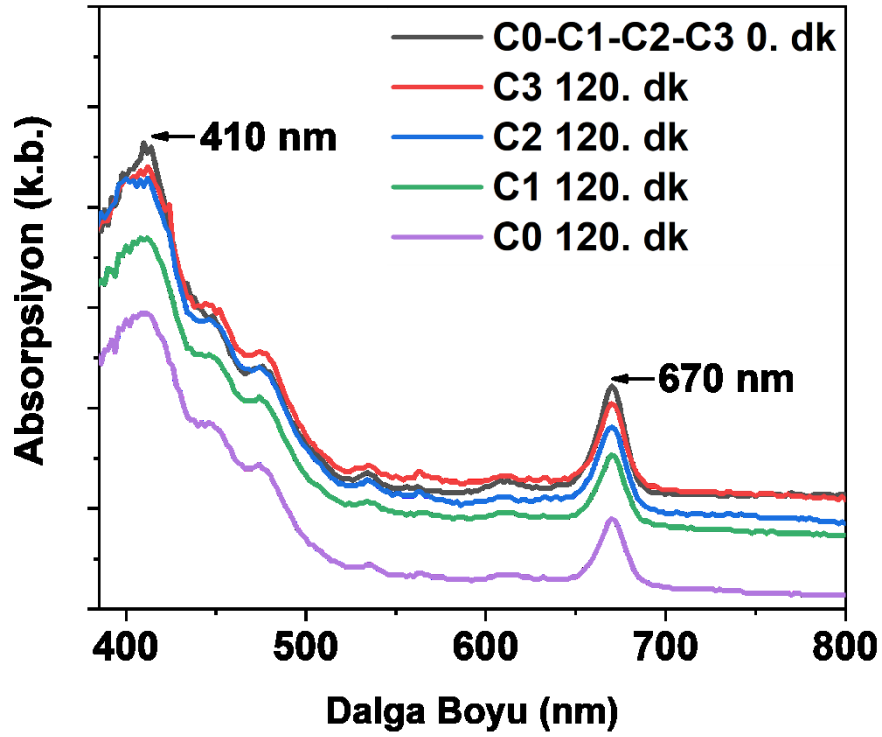


Şekil 4.66: C3 kaplamasına ait fotooksidasyon testinin 120 dk süresine 670 nm'deki absorpsiyon değerlerindeki değişime ait istatistiksel analiz

C3 kaplamasının fotooksidasyon testi süresinde alınan yağ numunelerinin 670 nm'deki absorpsiyon şiddetindeki azalmaya ait istatistiksel analiz Şekil 4.66'da sunulmaktadır. 120 dk boyunca 670 nm'de meydana gelen absorpsiyon değişimini tanımlayan lineer eğriye ait denklem (4.8);

$$y = -0,0115x + 61,231 \quad (4.8)$$

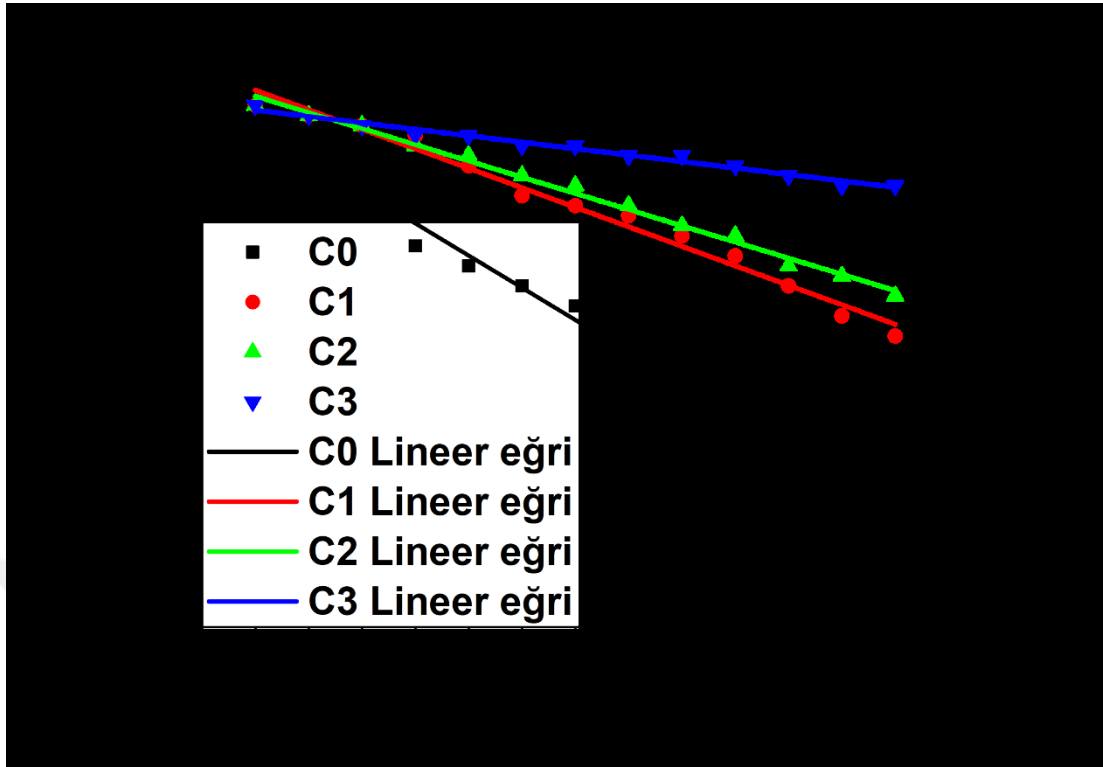
olarak hesaplanmıştır.



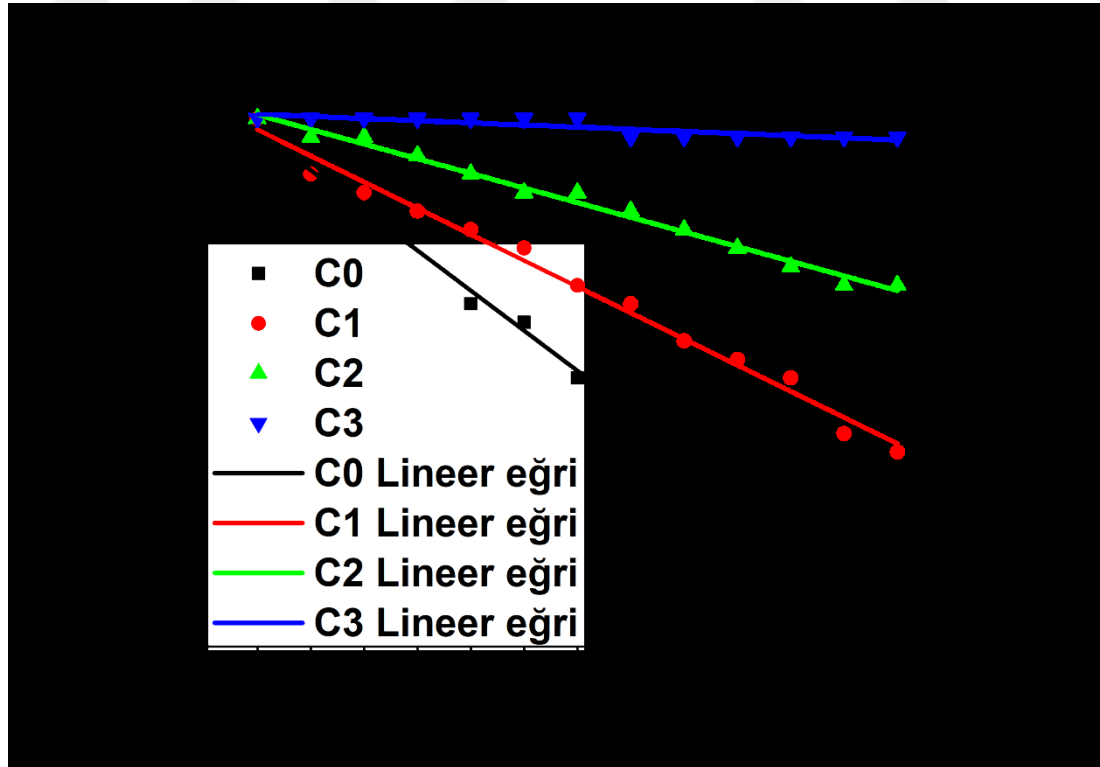
Şekil 4.67: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarına ait fotooksidasyon testinin 0. ve 120. dk'ya ait yağ örneklerinin optik absorpsiyon özellikleri

Fotooksidasyon testine tabi tutulan C0, C1, C2 ve C3 inorganik-organik nanokompozit kaplamalarının koruması altındaki yağ numunelerinden başlangıç (0. dk) ve bitiş (120. dk) esnasında alınan yağ örneklerinin UV-Vis spektrumları Şekil 4.67'de gösterilmektedir. Başlangıçta aynı absorpsiyon özelliği gösteren yağ numunelerinin fotooksidasyon testi sonunda farklı absorpsiyon spektrumlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Farklı Oleat@ZnO KP oranına sahip kaplamaların koruması altındaki yağ numunelerine ait spektrumlarda başlangıca kıyasla en az şiddet düşmesine neden olan kaplama C3 kaplaması ve sonra sırasıyla C2, C1 ve C0 kaplamalarının korumasındaki yağ örnekleridir.

İnorganik-organik nanokompozit kaplamalara ait 410 nm'deki absorpsiyon spektrumlarının istatistiksel analizlerinin yer aldığı Şekil 4.68'e ve Tablo 4.12'ye bakıldığı zaman 410 nm'de tüm kaplamaların zamana bağlı olarak absorbans değeri üzerindeki etkisi görülmektedir.



Şekil 4.68: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 410 nm'deki 120 dk'lık absorpsiyon değerlerinin istatistiksel analizlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.69: C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 670 nm'deki 120 dk'lık absorpsiyon değerlerinin istatistiksel analizlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.69’da inorganik-organik nanokompozit kaplamalara ait 670 nm’deki zamana bağlı absorpsiyon spektrumlarının istatistiksel analizleri ve Tablo 4.13’de absorpsiyon değerleri yer almaktadır.

Tablo 4.12: Fotooksidasyon süresince C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 410 nm’deki absorbans değerleri

	C0	C1	C2	C3
0	0.182	0.182	0.182	0.182
10	0.175	0.181	0.181	0.181
20	0.171	0.180	0.180	0.180
30	0.168	0.179	0.178	0.179
40	0.166	0.176	0.177	0.179
50	0.164	0.173	0.175	0.178
60	0.162	0.172	0.174	0.178
70	0.161	0.171	0.172	0.177
80	0.157	0.169	0.170	0.177
90	0.154	0.167	0.169	0.176
100	0.148	0.164	0.166	0.175
110	0.142	0.161	0.165	0.174
120	0.138	0.159	0.163	0.174

Tüm kaplamalar 0,182 absorpsiyon değerindeyken; C3 kaplaması içerdiği %15 oranında Oleat@ZnO ile en yüksek korumayı sergilemiş 120 dk sonunda 0,174’e düşüş göstermiştir. C2 kaplaması %10 Oranında Oleat@ZnO içeriği ile absorpsiyon değeriyle 0,163’e, C1 kaplaması %5 oranında oleat@ZnO içeriği ile 0,159’a ve kör olarak kullanılan C0 kaplaması 0,138’e düşüş gösterdiği analiz edilmiştir. C3

kaplaması %95,6 ile en yüksek korumayı göstermiştir. Fotooksidasyon sonucunda 410 nm’de zeytinyağlarının yaptığı absorpsiyonlara bakarak, kaplamaların koruma etkisini yüksekten düşüğe sırasıyla C3, C2, C1 ve C0 olarak ifade edebiliriz.

Tablo 4.13: Fotooksidasyon süresince C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 670 nm’deki absorbans değerleri

	C0	C1	C2	C3
0	0.061	0.061	0.061	0.061
10	0.058	0.058	0.060	0.061
20	0.057	0.057	0.060	0.061
30	0.055	0.056	0.059	0.061
40	0.051	0.055	0.058	0.061
50	0.050	0.054	0.057	0.061
60	0.047	0.052	0.057	0.061
70	0.043	0.051	0.056	0.060
80	0.041	0.049	0.055	0.060
90	0.040	0.048	0.054	0.060
100	0.039	0.047	0.053	0.060
110	0.038	0.044	0.052	0.060
120	0.036	0.043	0.052	0.060

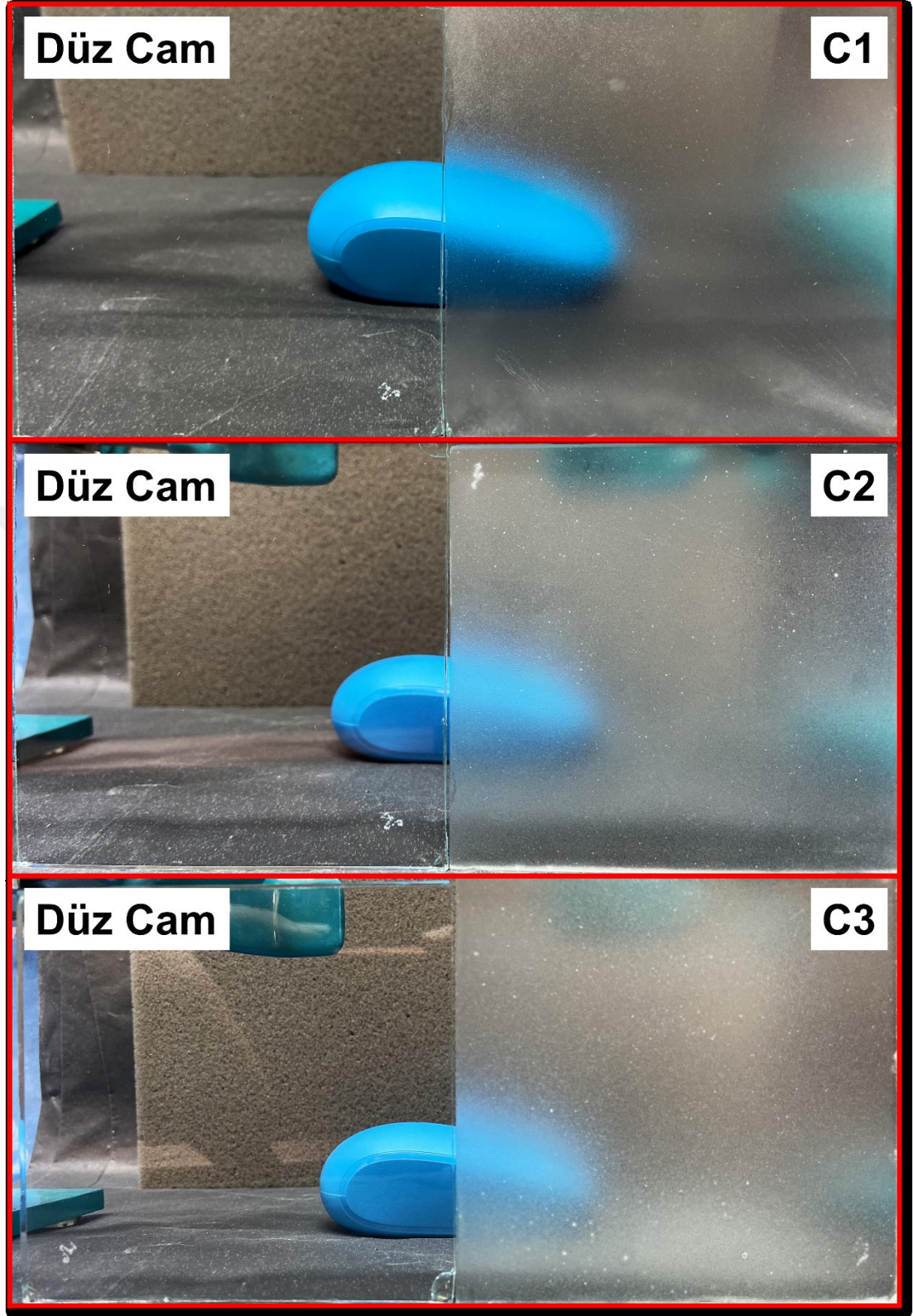
670 nm’deki 120 dk süresince C0, C1, C2 ve C3 numaralı nanokompozit kaplamaların yağ numuneleri üzerindeki koruyucu etkisi 0,061’de başlayan absorpsiyonun sırasıyla 0,036’ya, 0,043’e, 0,052’ye ve 0,060’a düşürmesiyle son bulmuştur. C3 kaplaması %98,3 koruma göstermiştir. Bu durumda 410 nm’de olduğu gibi yüksekten düşüğe en etkili korumayı C3, C2, C1 ve C0 nanokompozit kaplamaları yapmıştır. 410 nm’de çıkan sonuçlar ile uyumludur.

Tablo 4.14: Fotooksidasyon testi süresince C0, C1, C2 ve C3 kaplamalarının 410 ve 670 nm'deki değişimlerinin istatistiksel analizine ait lineer eğrilerin denklemleri

Kaplama Kodu	Lineer eğri Denklemi (410 nm)	Lineer eğri Denklemi (670 nm)
C0	$y = -0.3209x + 179.87$	$y = -0.2165x + 60.374$
C1	$y = -0.1945x + 183.52$	$y = -0.1412x + 60.396$
C2	$y = -0.1615x + 182.92$	$y = -0.0791x + 61.209$
C3	$y = -0,0643x + 181,55$	$y = -0,0115x + 61,231$

Kaplamaların absorpsiyon değerleri üzerinde yapılan istatistiksel analiz sonucunda oluşan lineer eğrilerin denklemleri Tablo 4.14'de verilmiştir. Bu denklemlere göre kaplamaların hepsi grafikte x-y düzlemlerine bağlı olarak negatif eğim değerine sahiptir. Eğriye ait eğim, fotooksidasyon sonucu absorpsiyon değerlerinin azalma hızını ifade etmektedir. Kaplamaların 410 ve 670 nm'deki eğimlerine bakıldığında azalma hızlarını düşükten yükseğe C3, C2, C1 ve C0 olarak sıralayabiliriz ve aynı sıralama ile en iyiden en kötüye koruma performansı gösterdiğini söyleyebiliriz. Bu durum da Oleat@ZnO KP oranının arttıkça fotooksidasyonu engellediğini göstermektedir.

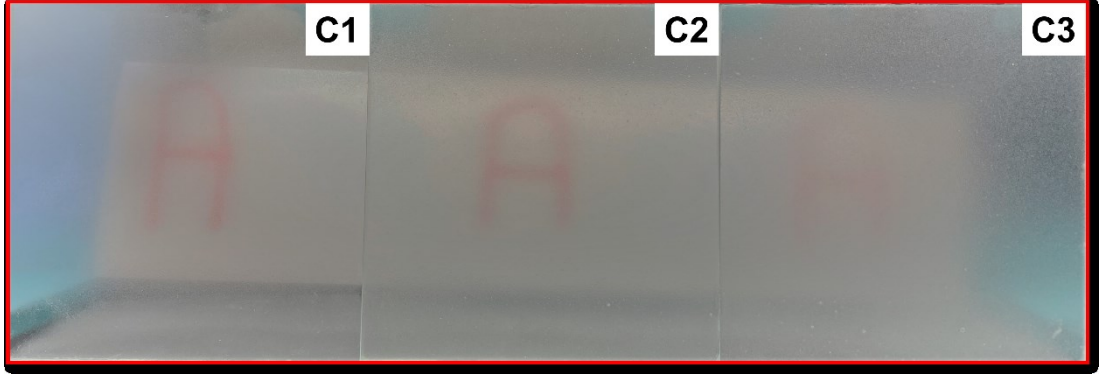
Bütün bunların sonucunda kaplamalarda Oleat@ZnO KP oranının arttıkça kaplamalara Anti-UV yani UV filtresi özelliği kazandırarak zeytinyağı numunelerinin fotooksidasyonunun engellendiğini söyleyebiliriz.



Şekil 4.70: Düz cam ile C1, C2 ve C3 inorganik-organik hibrit kaplamalarının gün ışığında görsel optik özellikleri

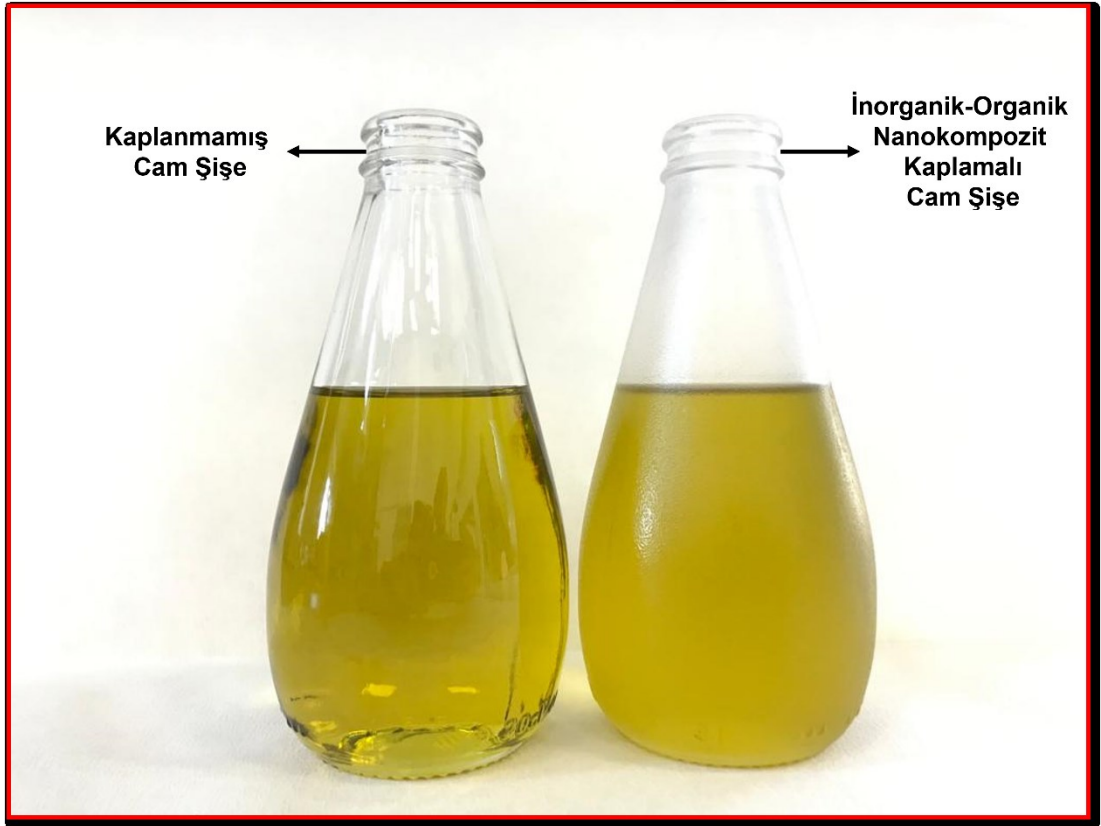
Sentezlenen kaplamalar $Oleat@ZnO$ oranının artmasıyla beraber buzlu cam görünümü kazanmıştır. Şekil 4.70’de düz cam (kaplama uygulanmamış) ile C1, C2 ve C3

inorganik-organik hibrit kaplamalarının ışık geçirgenliklerinin anlaşılması için bir nesne önüne konularak gün ışığında gözle görünür farklılıkları incelenmiştir.



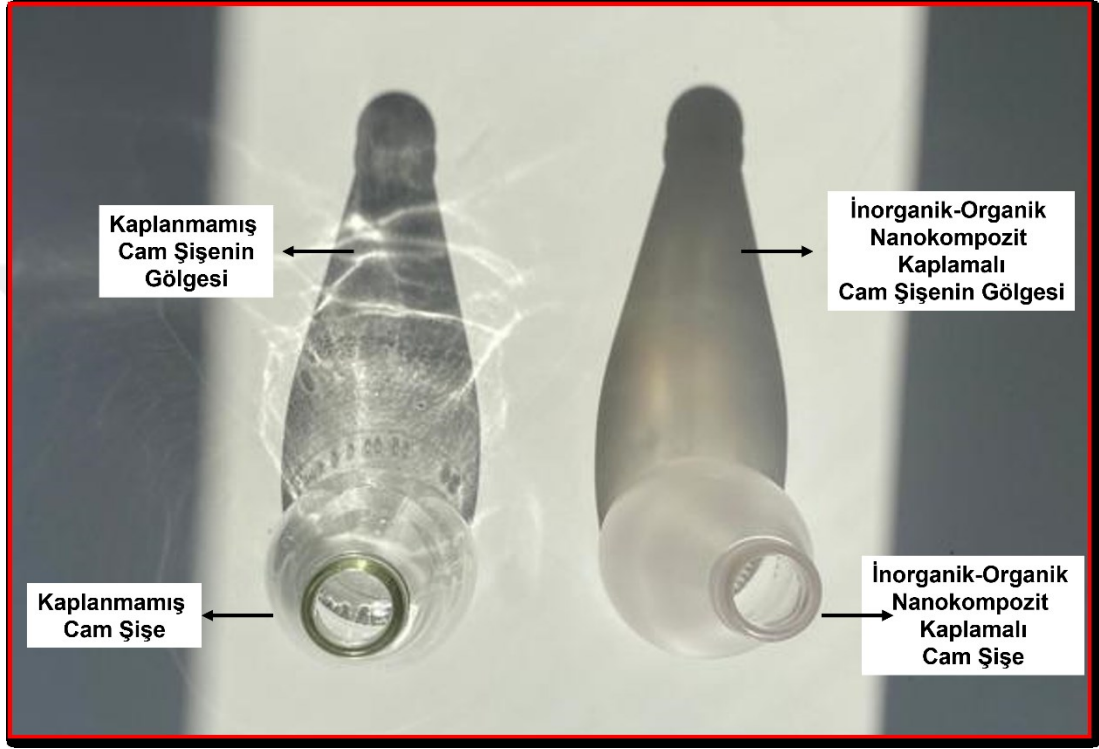
Şekil 4.71: C1, C2 ve C3 kaplamalarının partikül miktarına bağlı olarak gün ışığında geçirgenlik özelliklerinin karşılaştırılması

Yine Şekil 4.71’de C1, C2 ve C3 inorganik-organik hibrit kaplamasının buzlu cam özelliğinin gözlenmesi amacıyla bir yazı önünde aynı mesafe tutularak, yazı okunurluğunun azaldığı bunun nedeninin ise kaplama içerisinde artan Oleat@ZnO KP miktarı olduğu söylenebilir.



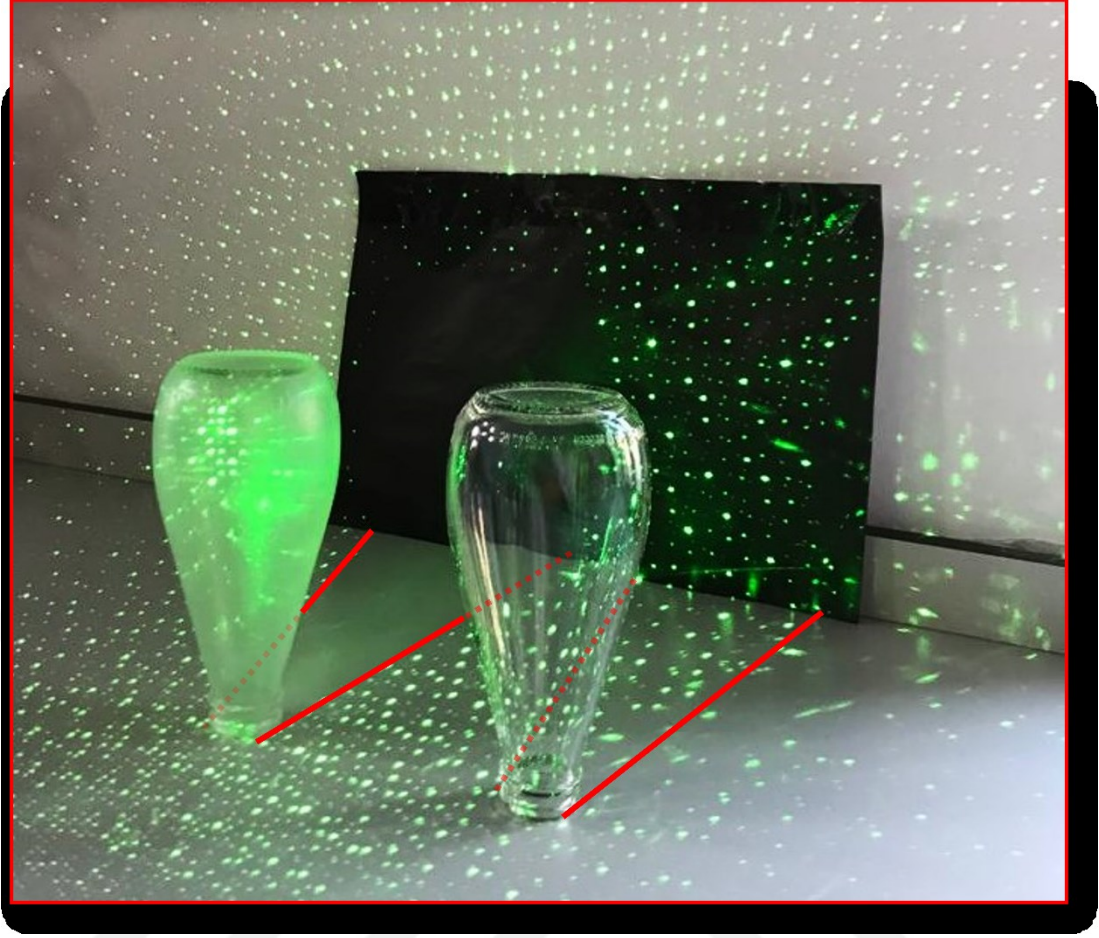
Şekil 4.72: Düz cam şişe ile %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyonunun uygulandığı cam şişeye ait görsel

Gerçekleştirilen tüm analizler sonucunda özellikle fotooksidasyon testinde en iyi Anti-UV yapı özelliği sergileyen %15 oranında Oleat@ZnO içeren C3 inorganik-organik nanokompozit kaplaması formülü bir cam şişe yüzeyinde denendi. Elde edilen inorganik-organik nanokompozit kaplamalı cam şişe Şekil 4.72’de gösterilmiştir. Kaplanmamış cama kıyasla kaplamalı cam yüzeyi daha mat, pürüzlü ve buzlu bir görünüme sahiptir.



Şekil 4.73: Kaplanmamış ve %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyonu ile kaplanmış cam şişelerin güneş ışığı altındaki optik özellikleri

Kaplanmış düz cam şişe ve %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyonu ile kaplanmış cam şişe üzerine vuran güneş ışığının oluşturduğu gölgeler Şekil 4.73’de görülmektedir. Kaplanmamış düz cam güneş ışığını kırarak geçirmekte ve ışık kırınımları cam gölgesi üzerine yansımaktadır. İnorganik-organik nanokompozit yapısına sahip olan cam şişeye denk gelen güneş ışınları kaplama formülasyonu içerisinde bulunan Oleat@ZnO KP’leri tarafından absorbe edilmektedir. Bu durumda kaplama yapılan cam şişe güneş ışığını geçirmeyerek tam bir gölge oluşturmaktadır.



Şekil 4.74: Kaplanmamış ve %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyonu ile kaplanmış cam şişelere 532 nm dalga boyundaki yeşil lazer yansıtılmasının şişeler üzerinde oluşturduğu optik özellikler

Şekil 4.74'de kaplanmış düz cam şişe ve %15 Oleat@ZnO KP içeren kaplama formülasyonu ile kaplanmış cam şişe üzerine 532 nm dalga boyuna sahip yeşil lazer yansıtılmıştır. Bu yansıtma sonucunda Oleat@ZnO içeren kaplama lazer ışığını geçirmezken, kaplanmamış şişe lazer ışıklarını geçirmektedir. Bunun nedeni lazerden gelen dalga boyunun kaplama içerisindeki Oleat@ZnO KP'leri tarafından absorbe edilirken, düz camın gelen ışınları kırarak geçirmesidir. Bu ışık deneyi sonucunda Oleat@ZnO KP içeren kaplamamızın etkinliğini gözle görünür bir şekilde ortaya koymaktadır.

SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında; efektif şekilde UV blokajı yapabilen, zeytinyağı dışında gerek gıda sektörü gerek diğer sektörler içerisinde UV ile okside olabilen bütün bileşiklerin korunmasını sağlayabilecek, gıdanın raf ömrünü uzatabilecek, tüketici sağlığını koruyan bir inorganik-organik kaplama üretilmiştir.

1. ZnO KP'leri iyi bir şekilde karakterize edilebilen reaksiyon koşullarından çıkılarak boyutları kontrol edilebilir şekilde sentezlenmiştir.
2. Özellikle boyut kontrolünün, yan grupların (oleat gibi) vasıtası ile çok hassas bir şekilde gerçekleştirilebileceği ortaya konmuştur.
3. Bu çalışmada modifiye sol-jel metodu haline getirilen ZnO KP sentezi hassas bir şekilde modüle edilmiştir.
4. Stöber tekniği kullanılarak küresel ve monodispers yapıda SiO₂ nanopartikülleri sentezlenmiştir.
5. ZnO KP ile SiO₂ NP'lerinin optik, kimyasal ve yüzey özellikleri FT-IR, UV-Vis, SEM, EDX, AH, TEM, XPS, XRD ve TG/DTA analizleri ile tayin edildikten sonra bu KP'leri farklı oranlarda nanokompozit polimer yapılarına ilave edilerek, cam yüzeylere sprej metodu ile uygulanarak farklı oranlarda ZnO katkılı inorganik-organik nanokompozit kaplamalar üretilmiştir.
6. Bu nanokompozit kaplamaların cam yüzeylerinin FT-IR, SEM, EDX, AH, XPS, TG/DTA ve XRD analizleri ile karakterizasyonu gerçekleştirildikten sonra zeytinyağı kompozisyonu, fotooksidasyon özelliklerinin incelenmesi için farklı oranlarda ZnO KP içeren bu yapıların uygulandığı camlar tarafından korunan ve korunmayan ortamlarda test edilmiştir.
7. Özellikle yüksek enerjili Visible ve UV enerjisinin fotooksidasyon kabiliyeti açık bir şekilde bilinir. Kaplamanın yüzeye uygulandığı camlar ise zeytinyağı kompozisyonunu koruma amaçlı test edilmiştir.
8. Özellikle %5, %10 ve %15 ZnO KP içeren bu kaplamalar fotooksidasyonu önlemede oldukça efektif ve verimli sonuçlar sağlamıştır.
9. Kaplama içeriğinde ZnO KP miktarının artması ile koruma verimi artmıştır.
10. Fotooksidasyon testleri sonucu neredeyse %100 UV koruması sonucu %15 ZnO KP katkılı kaplama ile elde edilmiştir.

11. Teorik olarak öngörülen ve boyutları kontrol edildiği için farklı UV-Vis absorpsiyonuna sahip ZnO KP'lerinin nanokompozit yapılara ilavesi ile UV'den koruma sağlayabilen nanokompozit kaplamaların üretilebileceği hem kimyasal hem de fiziksel ve fotoyükseltgenme testleri ile kanıtlanmıştır.
12. Dolayısıyla sadece bahsi geçen nanokompozit formülasyonundan farklı olarak poliamit, poliüretan, epoksi, alkit reçinelerin ve daha bir çok polimerin katkı malzemesi olarak boyut kontrollü ZnO KP'lerinin kullanılabilceği ortaya konmuştur.
13. Bir gıda koruma kaplama malzemesi olarak, cam yüzeyine uygulanan final malzemesinin polimerik birimleri değiştirilerek hemen her türlü polimer-nanokompozit yapı ile kullanılabilceği ortaya konmuştur.

Modifiye sol-jel metodu ile üretilen ve boyutları çok hassas bir şekilde kontrol edilebilen ZnO kuantum partikülleri, inorganik-organik hibrit kaplamalara eklenerek zeytinyağı örneklerinin ışık ile bozunmasını önlemek amacı ile kullanılmıştır. Bu amaçla, konsantrasyonu bilinen başlangıç malzemeleri metal karboksilat tuzlarından çıkılarak hazırlanmış ve adım adım kontrol edilerek boyutları, UV-Vis absorpsiyonu metodu ile izlenmiştir. Bu sayede seçilmiş bir dalga boyunda UV-Vis absorpsiyonu yapabilen ZnO kuantum partikülleri elde edilmiştir. İnorganik-organik ve su bazlı hibrit kaplamaların cam üzerine spreyle kaplama metodu ile gerçekleştirilen uygulamalarında kullanılan ZnO kuantum partiküllerinin, zeytinyağının ışık ile bozunmasını neredeyse %100 oranında azalttığı ortaya konulmuştur. Bu sayede buzlu cam görünümünde olan kaplamaların nano boyutta ZnO ve SiO₂ ilavesiyle benzer ışık absorpsiyonu gerektiren uygulamalarda kullanılabilceği ortaya konulmuştur.

KAYNAKÇA

- Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., Haider, J., Khan, M., Khan, Q., & Maqbool, M. (2021). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*: 102597.
- Aboualigaedari, N., & Rahmani, M. (2021). A review on the synthesis of the TiO₂-based photocatalyst for the environmental purification. *Journal of Composites and Compounds*, 3(6): 25-42.
- Acharya, S., Sarma, D. D., Golan, Y., Sengupta, S., & Ariga, K. (2009). Shape-dependent confinement in ultrasmall zero-, one-, and two-dimensional PbS nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32): 11282-11283.
- Adams, A., van Bloois, S., Otte, B., Caro, E., Mekap, D., & Sandkuehler, P. (2019). Flavor scalping by polyethylene sealants. *Food Packaging and Shelf Life*, 21, 100371.
- Ahmad, Z., & Al-Sagheer, F. (2015). Novel epoxy–silica nano-composites using epoxy-modified silica hyper-branched structure. *Progress in Organic Coatings*, 80: 65-70.
- Ajayan, P. M., Schadler, L. S., & Braun, P. V. (Ed.). (2003). *Nanocomposite Science and Technology* (1. bs). Wiley.
- Al-Gaashani, R., Radiman, S., Daud, A. R., Tabet, N., & Al-Douri, Y. (2013). XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. *Ceramics International*, 39(3): 2283-2292.
- Alivisatos, A. P. (1996). Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31): 13226-13239.
- Allcock, H. R. (1994). Inorganic—Organic polymers. *Advanced Materials*, 6(2): 106-115.

- Allen, J. C., & Hamilton, R. J. (1994). The chemistry of rancidity in foods. *Rancidity in Foods*: 290.
- Amini, M. M., & Mirzaee, M. (2005). Effect of solution chemistry on preparation of boehmite by hydrothermal assisted sol-gel processing of aluminum alkoxides. *Journal of sol-gel science and technology*, 36(1): 19-23.
- Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2): 1-24.
- Arami, H., Stephen, Z., Veisheh, O., & Zhang, M. (2011). Chitosan-coated iron oxide nanoparticles for molecular imaging and drug delivery. *Çinde Chitosan for Biomaterials I*: 163-184.
- Arole, V. M., & Munde, S. V. (2014). Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci*, 1: 89-93.
- Arora, A., & Padua, G. W. (2010). Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food science*, 75(1): R43-R49.
- Arslan, O. (2014). *Synthesis, Characterization and Surface Modification of Titanium and Zinc Oxide Nanostructures for Nanotoxicity, Visible Light Emission and Photocatalytic Studies*. Optimus Verlag.
- Arslan, O., Belkoura, L., & Mathur, S. (2015). Swift synthesis, functionalization and phase-transfer studies of ultrastable, visible light emitting oleate@ ZnO quantum dots. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(45): 11965-11973.
- Arun Kumar, D., Merline Shyla, J., & Xavier, F. P. (2012). Synthesis and characterization of TiO₂/SiO₂ nano composites for solar cell applications. *Applied Nanoscience*, 2(4): 429-436.
- Arunmetha, S., Karthik, A., Srither, S. R., Vinoth, M., Suriyaprabha, R., Manivasakan, P., & Rajendran, V. (2015). Size-dependent physicochemical properties of mesoporous nanosilica produced from natural quartz sand using three different methods. *RSC Advances*, 5(59): 47390-47397.
- Askeland, D. R. (1991). *The Science and Engineering of Materials*. Springer Netherlands.

- Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., & Volpe, M. G. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food chemistry*, 93(3): 467-474.
- Awad, A. B., Williams, H., & Fink, C. S. (2001). Phytosterols reduce in vitro metastatic ability of MDA-MB-231 human breast cancer cells. *Nutrition and cancer*, 40(2): 157-164.
- Azmi, M. A., & Shad, K. F. (2017). Role of nanostructure molecules in enhancing the bioavailability of oral drugs. *Îçinde Nanostructures for novel therapy*: 375-407. Elsevier.
- Badawi, A., Al-Hosiny, N., Abdallah, S., & Talaat, H. (2013). Tuning photocurrent response through size control of CdSe quantum dots sensitized solar cells. *Materials Science-Poland*, 31(1), 6-13.
- Baikousi, M., Bourlinos, A. B., Douvalis, A., Bakas, T., Anagnostopoulos, D. F., Tuček, J., Šafářová, K., Zboril, R., & Karakassides, M. A. (2012). Synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃/carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions. *Langmuir*, 28(8): 3918-3930.
- Balaguru, R. J. B., & Jeyaprakash, B. G. (2013). Quantum size effect, electrical conductivity and quantum transport. *NP^{TEL}, India*.
- Banerjee, A. N. (2011). The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: Focus on TiO₂-based nanostructures. *Nanotechnology, science and applications*, 4: 35.
- Barbero, C. A., Acevedo, D. F., Yslas, E., Broglia, M., Peralta, D. O., Frontera, E., Rivero, R., Rivarola, C. R., Bertuzzi, M., & Rivarola, V. (2010). Synthesis, properties and applications of conducting polymer nano-objects. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 521(1): 214-228.
- Barbieri, O., Hahn, M., Herzog, A., & Kötz, R. (2005). Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors. *Carbon*, 43(6): 1303-1310.
- Bermúdez, B., Pacheco, Y. M., López, S., Abia, R., & Muriana, F. J. (2004). Digestion and absorption of olive oil. *Grasas y aceites*, 55(1): 1-10.

- Bernardi, M., Giulianini, M., & Grossman, J. C. (2010). Self-assembly and its impact on interfacial charge transfer in carbon nanotube/P3HT solar cells. *ACS nano*, 4(11): 6599-6606.
- Bhushan, B. (Ed.). (2016). *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer Netherlands.
- Bogush, G. H., Tracy, M. A., & Zukoski Iv, C. F. (1988). Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction. *Journal of non-crystalline solids*, 104(1): 95-106.
- Borello, E., & Domenici, V. (2019). Determination of pigments in virgin and extra-virgin olive oils: A comparison between two near UV-Vis spectroscopic techniques. *Foods*, 8(1), 18.
- Boskou, D. (2011). 9–Olive oil. *Vegetable oils in food technology. Composition, properties and uses*. Wiley-Blackwell, Oxford: 243-269.
- Botey, M., Martorell, J., Lozano, G., Míguez, H., Dorado, L. A., & Depine, R. A. (2010). Anomalous group velocity at the high energy range of real 3D photonic nanostructures. *Photonic Crystal Materials and Devices IX*, 7713: 155-164.
- Boylu, B., Arslan, O., & ABALI, Y. (2020). Effects of the cool beginnings: Modulation of SiO₂ nanoparticles. *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(3): 26-31.
- Böttcher, S., Steinhäuser, U., & Drusch, S. (2015). Off-flavour masking of secondary lipid oxidation products by pea dextrin. *Food chemistry*, 169: 492-498.
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- Bruchez Jr, M., Moronne, M., Gin, P., Weiss, S., & Alivisatos, A. P. (1998). Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385): 2013-2016.
- Caponio, F., Bilancia, M. T., Pasqualone, A., Sikorska, E., & Gomes, T. (2005). Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage. *European Food Research and Technology*, 221(1): 92-98.
- Chan, W. C., & Nie, S. (1998). Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *Science*, 281(5385): 2016-2018.

- Chen, D., Gao, Y., Wang, G., Zhang, H., Lu, W., & Li, J. (2007). Surface tailoring for controlled photoelectrochemical properties: Effect of patterned TiO₂ microarrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(35): 13163-13169.
- Chen, H., Weiss, J., & Shahidi, F. (2006). Nanotechnology in nutraceuticals and functional foods. *Food technology (Chicago)*, *60*(3): 30-36.
- Chen, J., & Li, W. (2011). Hydrothermal synthesis of high densified CdS polycrystalline microspheres under high gravity. *Chemical engineering journal*, *168*(2): 903-908.
- Chen, J. S., Archer, L. A., & Lou, X. W. D. (2011). SnO₂ hollow structures and TiO₂ nanosheets for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(27): 9912-9924.
- Chen, L., Xu, Z., Dai, H., & Zhang, S. (2010). Facile synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe₃O₄/silica nanocomposite microspheres with embedded structures via a direct solution-based route. *Journal of alloys and compounds*, *497*(1-2): 221-227.
- Claros, M., Setka, M., Jimenez, Y. P., & Vallejos, S. (2020). AACVD synthesis and characterization of iron and copper oxides modified ZnO structured films. *Nanomaterials*, *10*(3): 471.
- Colaiani, L., Kung, S. C., Taggart, D., De Giorgio, V., Greaves, J., Cioffi, N., & Penner, R. M. (2009). Gold nanowires: Deposition, characterization and application to the mass spectrometry detection of low-molecular weight analytes. *2009 3rd International Workshop on Advances in sensors and Interfaces*: 20-24.
- Comini, E., Baratto, C., Faglia, G., Ferroni, M., Vomiero, A., & Sberveglieri, G. (2009). Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. *Progress in Materials Science*, *54*(1): 1-67.
- Dar, G. N. (2015). *Metal oxide nanostructures and their applications* (Doktora Tezi).
- Das, J., Pradhan, S. K., Sahu, D. R., Mishra, D. K., Sarangi, S. N., Nayak, B. B., Verma, S., & Roul, B. K. (2010). Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. *Physica B: Condensed Matter*, *405*(10): 2492-2497.

- Di Francia, G., Alfano, B., & La Ferrara, V. (2009). Conductometric gas nanosensors. *Journal of Sensors*, 2009.
- Djurišić, A. B., & Leung, Y. H. (2006). Optical properties of ZnO nanostructures. *small*, 2(8-9): 944-961.
- Dorantes-Alvarez, L., Ortiz-Moreno, A., & García-Ochoa, F. (2012). Avocado. İçinde *Tropical and subtropical fruits: Postharvest physiology, processing and packaging*.
- dos Santos, J. A. L., Baum, F., Kohlrausch, E. C., Tavares, F. C., Pretto, T., dos Santos, F. P., Leite Santos, J. F., Khan, S., & Leite Santos, M. J. (2019). 3-Mercaptopropionic, 4-mercaptopbenzoic, and oleic acid-capped cdse quantum dots: İnterparticle distance, anchoring groups, and surface passivation. *Journal of Nanomaterials*, 2019.
- Drummond, C., McCann, R., & Patwardhan, S. V. (2014). A feasibility study of the biologically inspired green manufacturing of precipitated silica. *Chemical Engineering Journal*, 244: 483-492.
- D'souza, S. L., Chettiar, S. S., Koduru, J. R., & Kailasa, S. K. (2018). Synthesis of fluorescent carbon dots using *Daucus carota* subsp. *Sativus* roots for mitomycin drug delivery. *Optik*, 158: 893-900.
- Dubey, R. S., Rajesh, Y., & More, M. A. (2015). Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles via sol-gel method for industrial applications. *Materials Today: Proceedings*, 2(4-5): 3575-3579.
- Duncan, S. E., & Chang, H.-H. (2012). Implications of light energy on food quality and packaging selection. *Advances in food and nutrition research*, 67, 25-73.
- Egambaram, O. P., Kesavan Pillai, S., & Ray, S. S. (2020). Materials science challenges in skin UV protection: A review. *Photochemistry and Photobiology*, 96(4), 779-797.
- Eriksson, J., Khranovskyy, V., Söderlind, F., Käll, P.-O., Yakimova, R., & Spetz, A. L. (2009). ZnO nanoparticles or ZnO films: A comparison of the gas sensing capabilities. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 137(1): 94-102.

- Euliss, L. E., DuPont, J. A., Gratton, S., & DeSimone, J. (2006). Imparting size, shape, and composition control of materials for nanomedicine. *Chemical Society Reviews*, 35(11): 1095-1104.
- Fardad, M. A. (2000). Catalysts and the structure of SiO₂ sol-gel films. *Journal of Materials science*, 35(7): 1835-1841.
- Fauchais, P. L., Heberlein, J. V. R., & Boulos, M. I. (2014). Nanostructured or Finely Structured Coatings. İçinde P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, & M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*: 981-1111. Springer US.
- Faure, B., Salazar-Alvarez, G., Ahniyaz, A., Villaluenga, I., Berriozabal, G., De Miguel, Y. R., & Bergström, L. (2013). Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Science and technology of advanced materials*.
- Fazilleau, J., Delbos, C., Rat, V., Coudert, J.-F., Fauchais, P., & Pateyron, B. (2006). Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: Suspension injection and behavior. *Plasma chemistry and plasma processing*, 26(4): 371-391.
- Feussner, I., & Wasternack, C. (2002). The lipoxygenase pathway. *Annual review of plant biology*, 53(1): 275-297.
- Fonoberov, V. A., & Balandin, A. A. (2006). ZnO quantum dots: Physical properties and optoelectronic applications. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 1(1): 19-38.
- Frankel, E. N. (2012). Photooxidation of unsaturated fats. İçinde *Lipid Oxidation*: 51-66.
- Frasco, M. F., & Chaniotakis, N. (2009). Semiconductor quantum dots in chemical sensors and biosensors. *Sensors*, 9(9): 7266-7286.
- Frenzel, H., Lajn, A., Von Wenckstern, H., Lorenz, M., Schein, F., Zhang, Z., & Grundmann, M. (2010). Recent progress on ZnO-based metal-semiconductor field-effect transistors and their application in transparent integrated circuits. *Advanced Materials*, 22(47): 5332-5349.

- Frey, P. A., Hegeman, A. D., & Reed, G. H. (2006). Free radical mechanisms in enzymology. *Chemical reviews*, 106(8): 3302-3316.
- Gajera, H. P., Savaliya, D. D., Patel, S. V., & Golakiya, B. A. (2015). Lipoxygenase-related defense response induced by *Trichoderma viride* against *Aspergillus niger* Van Tieghem, inciting collar rot in groundnut (*Arachis hypogaea* L.). *Phytoparasitica*, 43(2): 229-240.
- García-Betancourt, M. L., Jiménez, S. I. R., González-Hodges, A., Salazar, Z. E. N., Escalante-García, I. L., & Aparicio, J. R. (2020). Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water. İçinde *Trace Metals in the Environment-New Approaches and Recent Advances*.
- Garnacho-Montero, J., Garnacho-Montero, M. C., Ortiz-Leyba, C., Garcia Garmendia, J. L., Jimenez-Jimenez, F. J., Perez Paredes, C., Moyano del Estad, M. R., & Momterrubio, J. (1999). Bacterial translocation can be ameliorated using different intravenous lipid emulsions. *JPEN J Parenter Enteral Nutr*, 23(1): 15.
- Geng, L. J. P. X. J., & Che, B. Q. F. D. Y. (2009). Applications of Nanotechnology in Capillary Electrophoresis and Microfluidic Chip Electrophoresis Biomolecular Separations. *Progress In Chemistry*, 21(09): 1905.
- George, J., Ramana, K. V., & Bawa, A. S. (2011). Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(1): 50-57.
- Gholami, T., Salavati-Niasari, M., Bazarganipour, M., & Noori, E. (2013). Synthesis and characterization of spherical silica nanoparticles by modified Stöber process assisted by organic ligand. *Superlattices and Microstructures*, 61: 33-41.
- Gibson, G. (2017). Epoxy Resins. İçinde *Brydson's Plastics Materials: 773-797*. Elsevier.
- Gidwani, B., Sahu, V., Shukla, S. S., Pandey, R., Joshi, V., Jain, V. K., & Vyas, A. (2021). Quantum dots: Prospectives, toxicity, advances and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 61: 102308.

- Gleiter, H. (1995). Nanostructured materials: State of the art and perspectives. *Nanostructured materials*, 6(1-4): 3-14.
- Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y.-F., Hu, M.-C., Schaefer, D. W., & Harris, M. T. (2003). Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 266(2): 346-358.
- Guerrero-Martínez, A., Pérez-Juste, J., & Liz-Marzán, L. M. (2010). Recent progress on silica coating of nanoparticles and related nanomaterials. *Advanced materials*, 22(11): 1182-1195.
- Guglielmi, M., Kickelbick, G., & Martucci, A. (2014). *Sol-gel nanocomposites*. Springer.
- Guillén, M. D., & Cabo, N. (2002). Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, 77(4): 503-510.
- Guo, S., & Dong, S. (2011). Metal nanomaterial-based self-assembly: Development, electrochemical sensing and SERS applications. *Journal of Materials Chemistry*, 21(42): 16704-16716.
- Guo, S., & Wang, E. (2011). Functional micro/nanostructures: Simple synthesis and application in sensors, fuel cells, and gene delivery. *Accounts of Chemical Research*, 44(7): 491-500.
- Gupta, R., & Chaudhury, N. K. (2007). Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors: Problems and future prospects. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(11): 2387-2399.
- Gust, D., Moore, T. A., & Moore, A. L. (2001). Mimicking photosynthetic solar energy transduction. *Accounts of Chemical Research*, 34(1), 40-48.
- Gutiérrez, F., & Fernández, J. L. (2002). Determinant parameters and components in the storage of virgin olive oil. Prediction of storage time beyond which the oil is no longer of “extra” quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(3): 571-577.
- Hargrove, R. L., Etherton, T. D., Pearson, T. A., Harrison, E. H., & Kris-Etherton, P. M. (2001). Low fat and high monounsaturated fat diets decrease human low

- density lipoprotein oxidative susceptibility in vitro. *The Journal of nutrition*, *131*(6): 1758-1763.
- Hatkar, V. M., Patil, V. J., Bhoge, Y. E., Narkhede, J. S., Patil, U. D., & Kulkarni, R. D. (2018). Solution spray synthesis and surface modification of SiO₂ nanoparticle for development of UV curable concrete coatings. *Vacuum*, *147*: 158-162.
- He, L., Cui, B., Liu, J., Song, Y., Wang, M., Peng, D., & Zhang, Z. (2018). Chemical structure of hollow carbon spheres and polyaniline nanocomposite. *Data in brief*, *17*: 796-800.
- Hernandez, C., & Pierre, A. C. (2000). Influence of the sol- gel acidic synthesis conditions on the porous texture and acidity of SiO₂- Al₂O₃ catalysts with a low Al proportion. *Langmuir*, *16*(2): 530-536.
- Hohng, S., & Ha, T. (2004). Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(5): 1324-1325.
- Hua, J. (2009). Recent developments and applications of iron oxide nanomaterials. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*.
- Huvaere, K., & Skibsted, L. H. (2015). Flavonoids protecting food and beverages against light. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *95*(1), 20-35.
- Huynh, K. A., & Chen, K. L. (2011). Aggregation kinetics of citrate and polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Environmental science & technology*, *45*(13): 5564-5571.
- Ibarra, J., Melendres, J., Almada, M., Burboa, M. G., Taboada, P., Juárez, J., & Valdez, M. A. (2015). Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan nanoparticles. *Materials Research Express*, *2*(9): 095010.
- Iler, K. R. (1979). The chemistry of silica. *Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica*.
- Ivanovskii, A. L. (2003). Fullerenes and related nanoparticles encapsulated in nanotubes: Synthesis, properties, and design of new hybrid nanostructures. *Russian journal of inorganic chemistry*, *48*(6): 846-860.

- Jacobsson, T. J. (2014). *Highly Efficient CIGS Based Devices for Solar Hydrogen Production and Size Dependent Properties of ZnO Quantum Dots* [Doktora Tezi]. Acta Universitatis Upsaliensis.
- Jakhmola, A., Bhandari, R., Pacardo, D. B., & Knecht, M. R. (2010). Peptide template effects for the synthesis and catalytic application of Pd nanoparticle networks. *Journal of materials chemistry*, 20(8): 1522-1531.
- Jeantet, R., Croguennec, T., Schuck, P., & Brulé, G. (2016). *Handbook of Food Science and Technology 1: Food Alteration and Food Quality*. John Wiley & Sons.
- Ji, C., & Park, H. S. (2007). Characterizing the elasticity of hollow metal nanowires. *Nanotechnology*, 18(11): 115707.
- Ji, G., & Zhao, M. (2017). Membrane Separation Technology in Carbon Capture. İçinde Y. Yun (Ed.), *Recent Advances in Carbon Capture and Storage*. InTech.
- Jiang, P., Sun, C.-H., Linn, N. C., Ho, B. J., & Venkatesh, S. (2007). Self-assembled photonic crystals and templated nanomaterials. *Current Nanoscience*, 3(4): 296-305.
- Johari-Ahar, M., Barar, J., Alizadeh, A. M., Davaran, S., Omidi, Y., & Rashidi, M.-R. (2016). Methotrexate-conjugated quantum dots: Synthesis, characterisation and cytotoxicity in drug resistant cancer cells. *Journal of drug targeting*, 24(2): 120-133.
- Joshua Du, Y., Damron, M., Tang, G., Zheng, H., Chu, C.-J., & Osborne, J. H. (2001). Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. *Progress in Organic Coatings*, 41(4): 226-232.
- Judeinstein, P., & Sanchez, C. (1996). Hybrid organic–inorganic materials: A land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, 6(4): 511-525.
- Kalua, C. M., Allen, M. S., Bedgood Jr, D. R., Bishop, A. G., Prenzler, P. D., & Robards, K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food chemistry*, 100(1): 273-286.
- Kanavouras, A., Hernandez-Munoz, P., & Coutelieiris, F. A. (2006). Packaging of olive oil: Quality issues and shelf life predictions. *Food Reviews International*, 22(4), 381-404.

- Kathalewar, M., & Sabnis, A. (2014). Epoxy resin from cardanol as partial replacement of bisphenol-A-based epoxy for coating application. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(4): 601-618.
- Katz, E., & Willner, I. (2004). Integrated nanoparticle–biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(45): 6042-6108.
- Kaul, A. B., Megerian, K., Bagge, L., LeDuc, H. G., Epp, L., Coles, J. B., Eastwood, M., & Foote, M. (2010). Carbon-based nanodevices for electronic and optical applications. *Nanotechnology*: 304-307.
- Keller, A. A., Wang, H., Zhou, D., Lenihan, H. S., Cherr, G., Cardinale, B. J., Miller, R., & Ji, Z. (2010). Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices. *Environmental Science & Technology*, 44(6): 1962-1967.
- Keller, J., Camaré, C., Bernis, C., Astello-García, M., de la Rosa, A.-P. B., Rossignol, M., Díaz, M. del S. S., Salvayre, R., Negre-Salvayre, A., & Guéraud, F. (2015). Antiatherogenic and antitumoral properties of *Opuntia cladodes*: Inhibition of low density lipoprotein oxidation by vascular cells, and protection against the cytotoxicity of lipid oxidation product 4-hydroxynonenal in a colorectal cancer cellular model. *Journal of physiology and biochemistry*, 71(3): 577-587.
- Kerrihard, A. L., Pegg, R. B., Sarkar, A., & Craft, B. D. (2015). Update on the methods for monitoring UFA oxidation in food products. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(1): 1-14.
- Kim, D. J., Hwang, H. Y., & Nam, S. Y. (2013). Characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone)(SPAES)/silica-phosphate sol-gel composite membrane: Effects of the sol-gel composition. *Macromolecular Research*, 21(11): 1194-1200.
- Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Thanakkasaranee, S., Sadeghi, K., & Seo, J. (2022). ZnO nanostructures in active antibacterial food packaging: Preparation methods, antimicrobial mechanisms, safety issues, future prospects, and challenges. *Food Reviews International*, 38(4): 537-565.

- Kim, J., Kim, B. C., Lopez-Ferrer, D., Petritis, K., & Smith, R. D. (2010). Nanobiocatalysis for protein digestion in proteomic analysis. *Proteomics*, *10*(4): 687-699.
- Kirakosyan, A., Kim, J., Lee, S. W., Swathi, I., Yoon, S.-G., & Choi, J. (2017). Optical properties of colloidal CH₃NH₃PbBr₃ nanocrystals by controlled growth of lateral dimension. *Crystal Growth & Design*, *17*(2): 794-799.
- Kiritsakis, A. K., & Min, D. B. (1989). Flavour chemistry of olive oil. *Flavour Chemistry of Lipid Foods*.
- Klingshirn, C., Fallert, J., Zhou, H., Sartor, J., Thiele, C., Maier-Flaig, F., Schneider, D., & Kalt, H. (2010). 65 years of ZnO research—old and very recent results. *physica status solidi (b)*, *247*(6): 1424-1447.
- Kolahalam, L. A., Viswanath, I. K., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y. L. N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, *18*: 2182-2190.
- Kontominas, M. G. (2017). Olive oil packaging: Recent developments. *Olives and olive oil as functional foods: Bioactivity, Chemistry and Processing*, 279-294.
- Kratochvil, B. E., Dong, L., Zhang, L., & Nelson, B. J. (2007). Automatic nanorobotic characterization of anomalously rolled-up SiGe/Si helical nanobelts through vision-based force measurement. *2007 IEEE International Conference on Automation Science and Engineering*: 57-62.
- Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar energy materials and solar cells*, *93*(4): 394-412.
- Kubow, S. (1992). Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in foods. *Free radical biology and medicine*, *12*(1): 63-81.
- Kulkarni, S. K., & Kulkarni, S. K. (2015). *Nanotechnology: Principles and practices*. Springer.
- Kurajica, S., Mali, G., Gazivoda, T., Sipusic, J., & Mandic, V. (2009). A spectroscopic study of calcium aluminate gels obtained from aluminium sec-butoxide chelated with ethyl acetoacetate in various ratios. *Journal of sol-gel science and technology*, *50*(1): 58-68.

- Kurajica, S., Škorić, I., Lozić, I., & Mandić, V. (2014). Ethyl acetoacetate ligand distribution in the course of titanium n-butoxide chelation. *Materials Chemistry and Physics*, *147*(3): 1058-1067.
- Lam, C.-W., James, J. T., McCluskey, R., & Hunter, R. L. (2004). Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation. *Toxicological sciences*, *77*(1): 126-134.
- Lee, D. Y., Kim, H. H., Noh, J.-H., Lim, K.-Y., Park, D., Lee, I.-H., & Choi, W. K. (2022). Enhanced Luminance of CdSe/ZnS Quantum Dots Light-Emitting Diodes Using ZnO-Oleic Acid/ZnO Quantum Dots Double Electron Transport Layer. *Nanomaterials*, *12*(12): 2038.
- Lee, J., Koo, N., & Min, D. B. (2004). Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, *3*(1): 21-33.
- Lee, K. T., & Cho, J. (2011). Roles of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries. *Nano today*, *6*(1): 28-41.
- Lee, R. F. (2003). Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils. *Spill Science & Technology Bulletin*, *8*(2): 157-162.
- Lewicka, Z. A., Benedetto, A. F., Benoit, D. N., Yu, W. W., Fortner, J. D., & Colvin, V. L. (2011). The structure, composition, and dimensions of TiO₂ and ZnO nanomaterials in commercial sunscreens. *Journal of Nanoparticle Research*, *13*(9): 3607-3617.
- Li, C., Li, Y., Wu, Y., Ong, B. S., & Loutfy, R. O. (2008). Synthesis of zinc oxide nanocrystals by thermal decomposition of Zn-oleate in organic medium. *Science in China Series E: Technological Sciences*, *51*(12): 2075-2079.
- Li, H. (2008). *Synthesis and characterization of aqueous quantum dots for biomedical applications*.
- Li, J., & Chu, D. (2018). Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. *Içinde Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy*: 49-78.
- Li, J., Li, Z., Wang, H., Wu, Z., Wang, Z., & Li, S. (2016). Liquid oxygen compatibility and cryogenic mechanical properties of a novel

- phosphorous/silicon containing epoxy-based hybrid. *RSC Advances*, 6(93): 91012-91023.
- Li, Q., Kang, Z., Mao, B., Wang, E., Wang, C., Tian, C., & Li, S. (2008). One-step polyoxometalate-assisted solvothermal synthesis of ZnO microspheres and their photoluminescence properties. *Materials Letters*, 62(16): 2531-2534.
- Livage, J., & Ganguli, D. (2001). Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 68(3-4): 365-381.
- Lo, P. K., Karam, P., Aldaye, F. A., McLaughlin, C. K., Hamblin, G. D., Cosa, G., & Sleiman, H. F. (2010). Loading and selective release of cargo in DNA nanotubes with longitudinal variation. *Nature chemistry*, 2(4): 319-328.
- Lopez-Segura, F., Velasco, F., Lopez-Miranda, J., Castro, P., Lopez-Pedrerera, R., & Blanco, A. (1996). Jimenez-Pereperez J, Torres A, Trujillo J, Ordovas JM, Pérez-Jiménez F. Monounsaturated fatty acid-enriched diet decreases plasma plasminogen activator inhibitor type 1. *Arterioscler Thromb Vasc Biol*, 16: 82-88.
- Lu, P., & Hsieh, Y.-L. (2012). Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw. *Powder Technology*, 225: 149-155.
- Lu, Y.-K., & Yan, X.-P. (2004). An imprinted organic- inorganic hybrid sorbent for selective separation of cadmium from aqueous solution. *Analytical chemistry*, 76(2): 453-457.
- Ma, H., Zhang, X., Ju, F., & Tsai, S.-B. (2018). A Study on Curing Kinetics of Nano-Phase Modified Epoxy Resin. *Scientific Reports*, 8(1): 3045.
- Ma, J., Zhang, X., Bao, Y., & Liu, J. (2015). A facile spraying method for fabricating superhydrophobic leather coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 472: 21-25.
- Ma, R., Levard, C., Marinakos, S. M., Cheng, Y., Liu, J., Michel, F. M., Brown Jr, G. E., & Lowry, G. V. (2012). Size-controlled dissolution of organic-coated silver nanoparticles. *Environmental science & technology*, 46(2): 752-759.
- Ma, Y., Choi, T.-W., Cheung, S. H., Cheng, Y., Xu, X., Xie, Y.-M., Li, H.-W., Li, M., Luo, H., Zhang, W., So, S. K., Chen, S., & Tsang, S.-W. (2019). Charge

transfer-induced photoluminescence in ZnO nanoparticles. *Nanoscale*, 11(18), 8736-8743.

Macan, J., & Ivanković, H. (2006). Influence of hydrolysis conditions on curing and properties of an epoxysilane based hybrid material. *Conference on Materials, Processes, Friction and Wear MATRIB*, 6: 22-24.

Malfatti, L., & Innocenzi, P. (2011). Sol-gel chemistry: From self-assembly to complex materials. *Journal of sol-gel science and technology*, 60(3): 226-235.

Mandal, S., Dahuja, A., Kar, A., & Santha, I. M. (2014). In vitro kinetics of soybean lipoxygenase with combinatorial fatty substrates and its functional significance in off flavour development. *Food chemistry*, 146: 394-403.

Mangas-Cruz, M. A., Martínez-Brocca, M., Ortiz-Leyba, C., Garnacho-Montero, J., Cunill, J. P., & García-Luna, P. P. (2004). Olive oil in clinical nutrition. *Grasas y aceites*, 55(1): 76-83.

Manna, C., Galletti, P., Cucciolla, V., Moltedo, O., Leone, A., & Zappia, V. (1997). The protective effect of the olive oil polyphenol (3, 4-Dihydroxyphenyl)-ethanol counteracts reactive oxygen metabolite-induced cytotoxicity in Caco-2 cells. *The Journal of nutrition*, 127(2): 286-292.

Mansur, H. S. (2010). Quantum dots and nanocomposites. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2(2): 113-129.

McIlroy, D. N., Corti, G., Cantrell, T., Beaux II, M. F., Prakash, T., & Norton, M. G. (2009). Engineering high surface area catalysts for Clean Tech Applications. *Clean Technology 2009*: 195-198.

Mclaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G., & Tsang, S. C. (2009). Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35): 12540-12541.

Mehrotra, R. C. (1990). Chemistry of alkoxide precursors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121(1-3): 1-6.

Mer, V. K. L. (1952). Nucleation in Phase Transitions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6): 1270-1277.

- Metak, A. M. (2015). Effects of nanocomposite based nano-silver and nano-titanium dioxide on food packaging materials. *International Journal of Applied Science and Technology*, 5(2): 26-40.
- Meulenkamp, E. A. (1998). Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(29), 5566-5572.
- Middleton, S. J., Rucker, J. T., Kirby, G. A., Riordan, A. M., & Hunter, J. O. (1995). Long-chain triglycerides reduce the efficacy of enteral feeds in patients with active Crohn's disease. *Clinical Nutrition*, 14(4): 229-236.
- Milanez, K. D. T. M., Nóbrega, T. C. A., Nascimento, D. S., Insausti, M., Band, B. S. F., & Pontes, M. J. C. (2017). Multivariate modeling for detecting adulteration of extra virgin olive oil with soybean oil using fluorescence and UV-Vis spectroscopies: A preliminary approach. *LWT-Food Science and Technology*, 85, 9-15.
- Mishra, A., Bhatt, N., & Bajpai, A. K. (2019). Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. İçinde *Nanomaterials-Based Coatings*: 397-424.
- Muncke, J. (2021). Tackling the toxics in plastics packaging. *PLoS Biology*, 19(3), e3000961.
- Mobin, R., Rangreez, T. A., Chisti, H. T. N., Inamuddin, & Rezakazemi, M. (2019). Organic-Inorganic Hybrid Materials and Their Applications. İçinde M. A. Jafar Mazumder, H. Sheardown, & A. Al-Ahmed (Ed.), *Functional Polymers* (ss. 1135-1156). Springer International Publishing.
- Moussodia, R.-O., Balan, L., Merlin, C., Mustin, C., & Schneider, R. (2010). Biocompatible and stable ZnO quantum dots generated by functionalization with siloxane-core PAMAM dendrons. *Journal of Materials Chemistry*, 20(6): 1147-1155.
- Mullin, J. W. (2001). *Crystallization*. Elsevier.
- Nandanwar, R., Singh, P., & Haque, F. Z. (2015). Synthesis and characterization of SiO₂ nanoparticles by sol-gel process and its degradation of methylene blue. *Am. Chem. Sci. J*, 5(1): 1-10.

- Neo, Y. P., Ray, S., Jin, J., Gizdavic-Nikolaidis, M., Nieuwoudt, M. K., Liu, D., & Quek, S. Y. (2013). Encapsulation of food grade antioxidant in natural biopolymer by electrospinning technique: A physicochemical study based on zein–gallic acid system. *Food chemistry*, 136(2): 1013-1021.
- Nikafshar, S., Zabihi, O., Hamidi, S., Moradi, Y., Barzegar, S., Ahmadi, M., & Naebe, M. (2017). A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA. *RSC advances*, 7(14), 8694-8701.
- Nishimori, H., Tatsumisago, M., & Minami, T. (1997). Growth mechanism of large monodispersed silica particles prepared from tetraethoxysilane in the presence of sodium dodecyl sulfate. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 9(1): 25-31.
- Nordell, K. J., Boatman, E. M., & Lisensky, G. C. (2005). A safer, easier, faster synthesis for CdSe quantum dot nanocrystals. *Journal of chemical education*, 82(11): 1697.
- Ochekpe, N. A., Olorunfemi, P. O., & Ngwuluka, N. C. (2009). Nanotechnology and drug delivery part 1: Background and applications. *Tropical journal of pharmaceutical research*, 8(3).
- Oh, J.-W., Jung, J.-Y., Song, K., Nam, Y., Sung, K.-Y., Oh, S., & Shim, J. (2019). Characteristics analysis of the developed surface modification technologies to improve the anti-corrosion performances for offshore equipments. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 33(8): 3971-3979.
- Ohya, Y. (2018). Aqueous Precursors. İçinde L. Klein, M. Aparicio, & A. Jitianu (Ed.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*: 155-180.
- Okamoto, H., Sugiyama, Y., & Nakano, H. (2011). Synthesis and modification of silicon nanosheets and other silicon nanomaterials. *Chemistry—A European Journal*, 17(36): 9864-9887.
- Olpin, S. E. (2005). Fatty acid oxidation defects as a cause of neuromyopathic disease in infants and adults. *Clinical laboratory*, 51(5-6): 289-306.

- Ormond, A. B., & Freeman, H. S. (2013). Dye sensitizers for photodynamic therapy. *Materials*, 6(3), 817-840.
- Owen, R. W., Giacosa, A., Hull, W. E., Haubner, R., Spiegelhalder, B., & Bartsch, H. (2000). The antioxidant/anticancer potential of phenolic compounds isolated from olive oil. *European Journal of Cancer*, 36(10): 1235-1247.
- Pandey, S., Zaidib, M. G. H., & Gururani, S. K. (2013). Recent developments in clay-polymer nano composites. *Scientific Journal of Review*, 2(11): 296-328.
- Parak, W. J., Boudreau, R., Le Gros, M., Gerion, D., Zanchet, D., Micheel, C. M., Williams, S. C., Alivisatos, A. P., & Larabell, C. (2002). Cell motility and metastatic potential studies based on quantum dot imaging of phagokinetic tracks. *Advanced Materials*, 14(12): 882-885.
- Parani, S., Lakshmi, B. S., & Pandian, K. (2012). Biopolymer encapsulation of CdTe quantum dot for In vitro controlled drug delivery release of 6-mercaptopurine. *Advanced Materials Research*, 584: 258-262.
- Park, H. S., Cai, W., Espinosa, H. D., & Huang, H. (2009). Mechanics of crystalline nanowires. *MRS bulletin*, 34(3): 178-183.
- Pashchanka, M., Hoffmann, R. C., Gurlo, A., & Schneider, J. J. (2010). Molecular based, chimie douce approach to 0d and 1d indium oxide nanostructures. Evaluation of their sensing properties towards co and h₂. *Journal of Materials Chemistry*, 20(38): 8311-8319.
- Pelicano, C. M., Rapadas, N. J., & Magdaluyo Jr, E. (2017). X-ray peak profile analysis of zinc oxide nanoparticles formed by simple precipitation method. *AIP Conference Proceedings*, 1901(1): 020016.
- Petrović, Z. L., Radmilovic-Radenović, M., Maguire, P., Radetić, M., Puać, N., Marić, D., Radenović, B., & Malović, G. (2010). Application of non-equilibrium plasmas in top-down and bottom-up nanotechnologies and biomedicine. *2010 27th International Conference on Microelectronics Proceedings*: 29-36.
- Pham, H. Q., & Marks, M. J. (2005). Epoxy Resins. *Verfügbar über: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.*
- Pierre, A. C. (2020). *Introduction to sol-gel processing*. Springer Nature.

- Pietryga, J. M., Zhuravlev, K. K., Whitehead, M., Klimov, V. I., & Schaller, R. D. (2008). Evidence for barrierless Auger recombination in PbSe nanocrystals: A pressure-dependent study of transient optical absorption. *Physical review letters*, *101*(21): 217401.
- Polte, J. (2015). Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, *17*(36): 6809-6830.
- Pradhan, N., Singh, S., Ojha, N., Shrivastava, A., Barla, A., Rai, V., & Bose, S. (2015). Facets of nanotechnology as seen in food processing, packaging, and preservation industry. *BioMed research international*.
- PREMAZU, P. T. (2012). Stabilization of rutile TiO₂ nanoparticles with glymo in polyacrylic clear coating. *Materiali in tehnologije*, *46*(1): 19-24.
- Qi, L., & Gao, X. (2008). Emerging application of quantum dots for drug delivery and therapy. *Expert opinion on drug delivery*, *5*(3): 263-267.
- Raoufi, D., & Raoufi, T. (2009). The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied surface science*, *255*(11): 5812-5817.
- Ren, G., Su, H., & Wang, S. (2020). The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *96*(1): 108-120.
- Rigail-Cedeño, A., & Sung, C. S. P. (2005). Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines. *Polymer*, *46*(22), 9378-9384.
- Robertson, M. A., Rudkin, R. A., Parsonage, D., & Atkinson, A. (2003). Mechanical and thermal properties of organic/inorganic hybrid coatings. *Journal of sol-gel science and technology*, *26*(1): 291-295.
- Roche, H. M., Zampelas, A., Knapper, J. M., Webb, D., Brooks, C., Jackson, K. G., Wright, J. W., Gould, B. J., Kafatos, A., & Gibney, M. J. (1998). Effect of long-term olive oil dietary intervention on postprandial triacylglycerol and factor VII metabolism. *The American journal of clinical nutrition*, *68*(3): 552-560.
- Sahu, N., Parija, B., & Panigrahi, S. (2009). Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*, *83*(4): 493-502.

- Salvador, M. D., Aranda, F., & Fregapane, G. (1999). Contribution of chemical components of Cornicabra virgin olive oils to oxidative stability. A study of three successive crop seasons. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(4): 427-432.
- Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M., & Nicole, L. (2011). Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: From laboratory to market. *Chemical Society Reviews*, 40(2): 696-753.
- Sanchez, J., Rankin, S. E., & McCormick, A. V. (1996). ²⁹Si NMR kinetic study of tetraethoxysilane and ethyl-substituted ethoxysilane polymerization in acidic conditions. *Industrial & engineering chemistry research*, 35(1): 117-129.
- Sattler, K. (2002). The energy gap of clusters, nanoparticles, and quantum dots. İçinde *Handbook of Thin Films*: 61-97.
- Sayıłkan, H., Arpac, E., & Şener, E. (1997). The modification of aluminium tri-sec-butoxide with different alcohols and chelating ligands: Hydrolysis and condensation of the products. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 27(10): 1437-1452.
- Schladt, T. D., Schneider, K., Schild, H., & Tremel, W. (2011). Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment. *Dalton Transactions*, 40(24): 6315-6343.
- Semo, E., Kesselman, E., Danino, D., & Livney, Y. D. (2007). Casein micelle as a natural nano-capsular vehicle for nutraceuticals. *Food hydrocolloids*, 21(5-6): 936-942.
- Shankar, P. (2011). *Nanoelectronics approach based on nano structures & nanomaterial*.
- Shankar, S., & Rhim, J.-W. (2016). Polymer Nanocomposites for Food Packaging Applications. İçinde A. Dasari & J. Njuguna (Ed.), *Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites*: 29-55.
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2010). Materials for electrochemical capacitors. İçinde *Nanoscience and technology: A collection of reviews from Nature journals*: 320-329.

- Sondi, I., & Salopek-Sondi, B. (2004). Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of colloid and interface science*, 275(1): 177-182.
- Song, K. M., & Cho, Y.-S. (2015). A parametric study of the confined spraying distance, solution concentration, and spraying time for the spraying technique used to fabricate PS superhydrophobic surfaces. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 29(12): 5335-5343.
- Sotiriou, G. A., Teleki, A., Camenzind, A., Krumeich, F., Meyer, A., Panke, S., & Pratsinis, S. E. (2011). Nanosilver on nanostructured silica: Antibacterial activity and Ag surface area. *Chemical Engineering Journal*, 170(2-3): 547-554.
- Soto, C. M., & Ratna, B. R. (2010). Virus hybrids as nanomaterials for biotechnology. *Current opinion in biotechnology*, 21(4): 426-438.
- Srivastava, N., Srivastava, M., Mishra, P. K., & Gupta, V. K. (2020). *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*. John Wiley & Sons.
- Stender, C. L., Sekar, P., & Odom, T. W. (2008). Solid-state chemistry on a surface and in a beaker: Unconventional routes to transition metal chalcogenide nanomaterials. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(7): 1621-1627.
- Stöber, W., Fink, A., & Bohn, E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, 26(1): 62-69.
- Sugimoto, T. (1987). Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 28: 65-108.
- Sugiyama, S., Toriyama, T., Nakamura, K., & Dao, D. V. (2010). Evaluation and analysis of physical properties of nanomaterials for highly sensitive mechanical sensing devices. *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, 130(5): 146-151.
- Sui, X., Luo, C., Wang, C., Zhang, F., Zhang, J., & Guo, S. (2016). Graphene quantum dots enhance anticancer activity of cisplatin via increasing its cellular and nuclear uptake. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12(7): 1997-2006.

- Sun, R., Yu, N., Zhao, J., Mo, J., Pan, Y., & Luo, D. (2021). Chemically stable superhydrophobic polyurethane sponge coated with ZnO/epoxy resin coating for effective oil/water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 611: 125850.
- Surendra, M. K., Dutta, R., & Rao, M. R. (2014). Realization of highest specific absorption rate near superparamagnetic limit of CoFe₂O₄ colloids for magnetic hyperthermia applications. *Materials Research Express*, 1(2): 026107.
- Tadros, T. (Ed.). (2013). *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. Springer Berlin Heidelberg.
- Taylor, H. S. (1926). States of Aggregation (Tammann, G.).
- Thostenson, E. T., Li, C., & Chou, T.-W. (2005). Nanocomposites in context. *Composites science and technology*, 65(3-4): 491-516.
- Tirosh, O., Shpaizer, A., & Kanner, J. (2015). Lipid peroxidation in a stomach medium is affected by dietary oils (olive/fish) and antioxidants: The Mediterranean versus western diet. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(31): 7016-7023.
- Tsai, C., Tseng, R. J., Yang, Y., & Ozkan, C. S. (2008). Quantum dot functionalized one dimensional virus templates for nanoelectronics. *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*, 3(2): 133-136.
- Tuantranont, A. (2013). Applications of nanomaterials in sensors and diagnostics. *Springer series on chemical sensors and biosensors: 14*.
- Turova, N. Y., Turevskaya, E. P., Kessler, V. G., & Yanovskaya, M. I. (2006). *The chemistry of metal alkoxides*. Springer Science & Business Media.
- Vaia, R. A., & Giannelis, E. P. (2001). Polymer nanocomposites: Status and opportunities. *MRS bulletin*, 26(5): 394-401.
- van Heeren, H. (2006). *Nanotechnology and Lifestyle*. ENABLINGMNT DORDRECHT (NETHERLANDS).
- Vance, M. E., Kuiken, T., Vejerano, E. P., McGinnis, S. P., Hochella Jr, M. F., Rejeski, D., & Hull, M. S. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the

- nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1): 1769-1780.
- Velasco, J., & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104(9-10): 661-676.
- Venables, J. A., & Spiller, G. D. T. (1983). Nucleation and Growth of Thin Films. İçinde V. T. Binh (Ed.), *Surface Mobilities on Solid Materials* (ss. 341-404). Springer US.
- Verduin, J., Den Uijl, M. J., Peters, R. J. B., & Van Bommel, M. R. (2020). Photodegradation products and their analysis in food. *J. Food Sci. Nutr*, 6(67.10), 24966.
- Verma, S., Domb, A. J., & Kumar, N. (2011). Nanomaterials for regenerative medicine. *Nanomedicine*, 6(1): 157-181.
- Vicens, J., & Vicens, Q. (2011). Emergences of supramolecular chemistry: From supramolecular chemistry to supramolecular science. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 71(3): 251-274.
- Visioli, F., & Galli, C. (1998). Olive oil phenols and their potential effects on human health. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10): 4292-4296.
- Visioli, F., & Galli, C. (2002). Biological properties of olive oil phytochemicals. *Critical reviews in food science and nutrition*, 42(3): 209-221.
- Viswanatha, R., & Sarma, D. D. (2007). Growth of Nanocrystals in Solution. İçinde C. N. R. Rao, A. Miller, & A. K. Cheetham (Ed.), *Nanomaterials Chemistry* (ss. 139-170). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Vollath, D. (2008). Nanomaterials an introduction to synthesis, properties and application. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6): 865-870.
- Wager, J. F. (2003). Transparent electronics. *science*, 300(5623): 1245-1246.
- Wagner, C. D. (1979). *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer.

- Wang, J. (2005). Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: A review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 17(1): 7-14.
- Wang, L., Kang, Y., Liu, X., Zhang, S., Huang, W., & Wang, S. (2012). ZnO nanorod gas sensor for ethanol detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162(1): 237-243.
- Wang, Y., Li, Z., Wang, J., Li, J., & Lin, Y. (2011). Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in biotechnology*, 29(5): 205-212.
- Weiss, J., Takhistov, P., & McClements, D. J. (2006). Functional materials in food nanotechnology. *Journal of food science*, 71(9): R107.
- Weller, H. (1993). Colloidal semiconductor q-particles: Chemistry in the transition region between solid state and molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 32(1): 41-53.
- Wen, J., & Wilkes, G. L. (1996). Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*, 8(8): 1667-1681.
- Williams, C. M., Francis-Knapper, J. A., Webb, D., Brookes, C. A., Zampelas, A., Tredger, J. A., Wright, J., Meijer, G., Calder, P. C., & Yaqoob, P. (1999). Cholesterol reduction using manufactured foods high in monounsaturated fatty acids: A randomized crossover study. *British Journal of Nutrition*, 81(6): 439-446.
- Williams, D. (2008). The relationship between biomaterials and nanotechnology. *Biomaterials*, 29(12): 1737-1738.
- Wu, L., Zhang, Y., Yang, G., Zhang, S., Yu, L., & Zhang, P. (2016). Tribological properties of oleic acid-modified zinc oxide nanoparticles as the lubricant additive in poly-alpha olefin and diisooctyl sebacate base oils. *Rsc Advances*, 6(74): 69836-69844.
- Xiong, H.-M. (2010). Photoluminescent ZnO nanoparticles modified by polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 20(21), 4251-4262.

- Yan, X., & Guo, Z. (2018). Introduction to Nanocomposites. İçinde Z. Guo, Y. Chen, & N. L. Lu, *Multifunctional Nanocomposites for Energy and Environmental Applications* (ss. 1-5). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Ye, L., Yong, K.-T., Liu, L., Roy, I., Hu, R., Zhu, J., Cai, H., Law, W.-C., Liu, J., & Wang, K. (2012). A pilot study in non-human primates shows no adverse response to intravenous injection of quantum dots. *Nature nanotechnology*, 7(7): 453-458.
- Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A., & Ali, H. (2019). Surfaces for Self-Cleaning. İçinde *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility* (ss. 45-98). Elsevier.
- Yoda, S., Ohshima, S., Kamiya, K., Kawai, A., Uchida, K., Gotoh, A., & Ikazaki, F. (1996). Effects of ethanalamines catalysts on properties and microstructures of silica aerogels. *Journal of non-crystalline solids*, 208(1-2): 191-198.
- Yoldas, B. E. (1975). A transparent porous alumina. *Ceramic Bulletin*, 54: 289-290.
- Yu, M., Long, Y.-Z., Sun, B., & Fan, Z. (2012). Recent advances in solar cells based on one-dimensional nanostructure arrays. *Nanoscale*, 4(9): 2783-2796.
- Zampelas, A., & Kafatos, A. G. (2004). Olive oil intake in relation to cardiovascular diseases. *Grasas y aceites*, 55(1): 24-32.
- Zemann, J. (1965). *Crystal structures, 2 nd edition, Vol. 2* by R. W. G. Wyckoff. *Acta Crystallographica*, 19(3): 490-490.
- Zhang, S. (2003). Building from the bottom up. *Materials Today*, 6(5): 20-27.
- Zhang, W. (2014). Nanoparticle Aggregation: Principles and Modeling. İçinde D. G. Capco & Y. Chen (Ed.), *Nanomaterial* (C. 811, ss. 19-43). Springer Netherlands.
- Zhao, Y. S., Fu, H., Peng, A., Ma, Y., Liao, Q., & Yao, J. (2010). Construction and optoelectronic properties of organic one-dimensional nanostructures. *Accounts of chemical research*, 43(3): 409-418.
- Zhao, Y. S., Fu, H., Peng, A., Ma, Y., Xiao, D., & Yao, J. (2008). Low-dimensional nanomaterials based on small organic molecules: Preparation and optoelectronic properties. *Advanced Materials*, 20(15): 2859-2876.

- Zheng, J. H., Jiang, Q., & Lian, J. S. (2011). Synthesis and optical properties of flower-like ZnO nanorods by thermal evaporation method. *Applied Surface Science*, 257(11): 5083-5087.
- Zolghadr, M., Zohuriaan-Mehr, M. J., Shakeri, A., & Salimi, A. (2019). Epoxy resin modification by reactive bio-based furan derivatives: Curing kinetics and mechanical properties. *Thermochimica Acta*, 673: 147-157.
- Zrazhevskiy, P., Sena, M., & Gao, X. (2010). Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery. *Chemical Society Reviews*, 39(11): 4326-4354.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Ebru AL

Eğitim ve Öğretim

Lisans 2020, İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi
Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Gıda
Mühendisliği
Ağırlıklı Genel Not Ortalaması: 3.49 / 4.0

Lisans İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Sağlık
Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik
Ağırlıklı Genel Not Ortalaması: 3.15 / 4.0

Yüksek Lisans 2022, İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi,
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağırlıklı Genel Not Ortalaması: 3.86 / 4.0

İş Deneyimi

Haziran 2019-Temmuz 2019 Stajyer Mühendis
Bayrampaşa İlçe Gıda, Tarım ve
Hayvancılık Müdürlüğü

Beceriler

Microsoft Office

OriginPro

ChemDraw

ChemSketch

Image J

Alınan Eğitimler

TS EN ISO 14001

Çevre Yönetim Sistemi

Temel Eğitimi

İSTANBUL SABAHATTİN

ZAİM ÜNİVERSİTESİ

SÜREKLİ EĞİTİM MERKEZİ

Temel Gıda Hijyen Eğitimi

İSTANBUL SABAHATTİN

ZAİM ÜNİVERSİTESİ

SÜREKLİ EĞİTİM MERKEZİ

TS EN ISO 9001-2015

Kalite Yönetim Sistemi

Temel Eğitimi

İSTANBUL SABAHATTİN

ZAİM ÜNİVERSİTESİ

SÜREKLİ EĞİTİM MERKEZİ

TS EN ISO 22000

Gıda Güvenliği Yönetim Sistemi

Temel Eğitimi

İSTANBUL SABAHATTİN

ZAİM ÜNİVERSİTESİ

SÜREKLİ EĞİTİM MERKEZİ

TS 18001-2014

İSTANBUL SABAHATTİN

İş Sağlığı ve Güvenliği Yönetim
Sistemi Temel Eğitimi

ZAİM ÜNİVERSİTESİ
SÜREKLİ EĞİTİM MERKEZİ

HORIBA FLORESANS
SPEKTROMETRESİ Sistemleri

BİLİM LABORATUAR
CİHAZLARI SAN. LTD. ŞTİ.

HORIBA RAMAN
SPEKTROMETRESİ Sistemleri

BİLİM LABORATUAR
CİHAZLARI SAN. LTD. ŞTİ.

Yayınlar

Bildiriler

- E. AL, B. BOYLU, F. SAMAN, O. ARSLAN & Y. ABALI, Boyut Kontrollü ZnO Kuantum Partiküllerinin Zeytinyağının Işıktan Korunması Amacı ile Hibrit Kaplamalarda Kullanılması, Sözlü Sunum, VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 02 Eylül 2021, 05 Eylül 2021.
- E. AL, B. BOYLU, F. SAMAN, O. ARSLAN & Y. ABALI, Boyut Kontrollü ZnO Kuantum Partiküllerinin UV Koruyucu Olarak Nanokompozit Kaplamalarda Kullanılması, Poster Sunumu, VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 02 Eylül 2021, 05 Eylül 2021, 110- null.
- M. E. ÇELİK, E. AL, F. SAMAN, O. ARSLAN & Y. ABALI, Ligant Kontrollü ZnO Kuantum Partiküllerinin Fotokatalizi, Poster Sunumu, VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 02 Eylül 2021, 05 Eylül 2021.
- M. E. ÇELİK, E. AL, F. SAMAN, O. ARSLAN & Y. ABALI, Uzun ve Kısa Zincirli Ligantların Modifiye Sol-Jel Metodu İle Üretilen ZnO Kuantum Partiküllerinin Fotokatalizine Etkisi, Sözlü Sunum, VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 02 Eylül 2021, 05 Eylül 2021, 42– 43.
- B. BOYLU, F. SAMAN, E. AL, O. ARSLAN & Y. ABALI, Kontrollü Monodisperse SiO₂ Nanopartikül Üretimi ve SiO₂ Katkılı Nanokompozit

Kaplama Karakterizasyonu, Sözlü Sunum, 8. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 02 Eylül 2021, 05 Eylül 2021.

- B. BOYLU, F. SAMAN, E. AL, O. ARSLAN & Y. ABALI, Stöber Metodu ile Hassas Boyut Kontrollü SiO₂ Nanopartiküllerinin Elde Edilmesi, Poster Sunumu, VIII. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 02 Eylül 2021, 05 Eylül 2021, 107- null.

Projeler

- ÖZEL KURULUŞ, OG Seviyelerindeki Elektrik Alana Duyarlı Lüminesans Nanokompozit Sensör Geliştirme, Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ (Yurt İçi), Eylül 2019, Eylül 2021

- ÖZEL KURULUŞ, Arıza Kaynaklı Isınmaların Elektriksel Ekipmanlarda Tespiti için Termal İşaretleme Tekniği Geliştirilmesi (Termosign), Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ (Yurt İçi), 2020-2022.

- KURUMSAL (BAP V.B.), Yağ Koru, Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ (Yurt İçi), 01 Haziran 2020, 01 Kasım 2020.

- ÖZEL KURULUŞ, Kendi Temizleme Özellikli Kaplama Geliştirilmesi ve İzolatörlerde Uygulanması (Self Clean İzolatör), Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ (Yurt İçi), 2020-Devam Ediyor

- KURUMSAL (BAP V.B.), Core/Shell Gümüş Nanopartikül Eldesi, Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ (Yurt İçi), Ocak 2021- Haziran 2021.

- KURUMSAL (BAP V.B.), Türkiye’de Tescil Edilmiş Yerli Kenevir Tohumu Çeşitlerinin Fiziko-Kimyasal ve Biyolojik yararlılık Özelliklerinin Belirlenerek Fonksiyonel Gıda Üretiminde Kullanım İmkanlarının Araştırılması, Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ (Yurt İçi), 01 Mart 2021, 21 Ekim 2021.

- KURUMSAL (BAP V.B.), Selüloz Asetat Nanofiberleri ile Gıda Boyası Kaynaklı Su Kirliliğini Filtreleme Yapacak Nanoyapıların Sentezi ve

Karakterizasyonu, Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM
ÜNİVERSİTESİ (Yurt İçi), Ocak 2022, Haziran 2022.

- KURUMSAL (BAP V.B.), Gıda Sektörü için Termokromik Kaplamalar,
Yürütülen Kuruluş: İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
(Yurt İçi), Ocak 2022, Ocak 2023.

