

Ekran Uygulamaları İçin Bulanıklık Azaltıcı Metal Nanotel Saydam Elektrotlar

Program Kodu: 2523

Proje No: 112M572

Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Murat ÇITIR

Araştırmacı(lar):

Doç. Dr. Ünal ŞEN

Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Yrd. Doç. Dr. Ali CANLIER

Danışman(lar):

Prof. Dr. Ali ATA

Bursiyer(ler):

Duygu TAHAOĞLU

Ekrem GÖREN

Hüseyin ŞAKALAK

Mehmet ÖZDEMİR

Serpil KARAKUŞ

ŞUBAT 2015

KAYSERİ

ÖNSÖZ

Günümüzde kullanılmakta olan İndiyum Kalay Oksit (ITO) saydam elektrotunun indiyum elementinin doğada az bulunması, malzemelerin ve prosesin pahalı olması, esnek ve dokunmatik ekranlarda ölümcül olabilecek mekanik kırılabilirliğinin olması gibi özellikleri kullanımını sınırlamaktadır. ITO'nun yerine geçebilecek karbon nanotüp, grafen ve metal nanotel elektrotlar gibi gelecek vaat eden saydam iletken malzemeler çalışılmaktadır. Bunlar arasında metal nanoteller, ITO'nun sayılan dezavantajlarını gidermesine ek olarak optik ve elektriksel özelliklerinin en az ITO kadar iyi olmasından dolayı özellikle gelecek vaat etmektedir.

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından 112M572 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca NRF-İkiliği İşbirliği kapsamında olduğu için proje kapsamında Kore tarafında bulunan KAIST Üniversitesi ile önemli işbirlikleri kurulmuştur. Özellikle projemize verdiği destekten dolayı Doç. Dr. Seung Min Jane Han'a teşekkürlerimizi sunarız.

ÖZET

Günümüzde kullanılmakta olan İndiyum Kalay Oksit (ITO) saydam elektrotunun indiyum elementinin doğada az bulunması, malzemelerin ve prosesin pahalı olması, esnek ve dokunmatik ekranlarda ölümcül olabilecek mekanik kırılabilirliğinin olması gibi özellikleri kullanımını sınırlamaktadır. ITO'nun yerine geçebilecek karbon nanotüp, grafen ve metal nanotel elektrotlar gibi gelecek vaat eden saydam iletken malzemeler çalışılmaktadır. Bunlar arasında metal nanoteller, ITO'nun sayılan dezavantajlarını gidermesine ek olarak optik ve elektriksel özelliklerinin en az ITO kadar iyi olmasından dolayı özellikle gelecek vaat etmektedir. Metal nanoteller çözelti sentezi yöntemiyle yüksek verimde üretilebilir ve çözeltiye dağıtılmış nanoteller spin-coating veya sprey yöntemiyle geniş substratlara kolayca kaplanabilir. Bu devrim niteliğindeki teknoloji özellikle mekanik esneklik isteyen ürünlerde kullanılmak üzere ekran endüstrisine büyük etkisi olacaktır.

Önerilen proje kapsamında, hedef geçirgenlik başına nanotel elektrotların iletkenliği iki yöntemle geliştirilmesi amaçlanmaktadır: 1) daha ince ve daha uzun nanoteller sentezleyip kesişim nokta (junction) sayısını azaltmak ve 2) nanoteller üzerindeki oksit tabakasını gidererek ve nanotelleri iletkenliği yüksek altın (veya inert metal) tabakasıyla kaplayarak junction direncini azaltmak. Böylece bu çalışmayla ekran uygulamaları için hedeflenen levha direncine daha az nanotel kullanılarak ulaşılabilecektir. Bu durum toplam geçirgenliğin iyileşmesini ve bulanıklık seviyesinin düşmesini sağlayacaktır. Son çalışmalara göre bulanıklık seviyesi 8 ohm/sq levha direnç ve %80 diffüzyon geçirgenlikte %15 seviyesindedir. Bulanıklık seviyesinin yüksek olması güneş pilleri için bir avantaj iken, yüksek-teknolojik ve askeri uygulamalarda kullanılacak ekranlar için düşük bulanıklık (<5%) seviyesine ihtiyaç vardır. Önerilen projede nanotellerin en-boy oranını küçülterek ve junction direncini azaltarak toplam bulanıklığın azaltılmasıyla bu teknolojinin ekranlar için uygun hale gelmesi amaçlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Gümüş Nanotel, Bakır Nanotel, Esnek Ekranlar, Saydam Elektrot, Galvanik Değişim

ABSTRACT

Currently used Indium Tin Oxide (ITO) transparent electrode has limitations including scarcity of indium, high costs of materials and processing as well as mechanical brittleness that could be fatal to flexible displays and touch screens. Promising candidates being studied for replacing ITO are carbon nanotubes (CNT), graphene, and metal nanowire electrodes. Among them, metal nanowire electrode is especially promising since it is able to overcome the limitations of ITO listed above while providing similar or superior optical and electrical properties compared to those of ITO. Metal nanowires can be fabricated using the solution synthesis methods with high yield, and the solution suspended nanowires can simply be spin-coated or sprayed onto a large scale substrate. This revolutionary technology is expected have a significant impact for the display industry, especially for flexible displays that requires mechanical flexibility.

We propose to improve the conductivity of the nanowire electrode per target transmittance by 1) reducing the number of junctions by synthesis of longer and thinner nanowires and 2) minimizing the junction resistance itself by removal of oxide and coating with inert metal passivation that has high conductivity. Therefore, our work will achieve the targeted sheet resistance for display application with less nanowires that will result in improved total transmittance and consequently minimize haze. The current level of haze is 15% at 8 ohm/sq sheet resistance and 80% diffusive transmittance as reported by Hu et al. Our recent work in modifications to the polyol synthesis has allowed us to obtain longer and thinner nanowire that reduced haze down to ~7% at <20 ohm/sq sheet resistance and 80% diffusive transmittance. Whereas high haze value is an advantage for solar cell applications, displays for high-tech devices and military applications, much lower haze value (<5%) is desired. Our proposed study aims to tackle both aspects of reducing aspect ratio and reducing junction resistance to reduce the overall haze to make this technology suitable for displays.

Keywords: Silver Nanowire, Copper Nanowire, Flexible Displays, Transparent Electrode, Galvanic Exchange

İÇERİK

| | |
|---|-----|
| ÖNSÖZ | i |
| ÖZET | ii |
| ABSTRACT | iii |
| İÇERİK..... | iv |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | vi |
| TABLolar LİSTESİ | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 2 |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEM | 4 |
| 3.1 Kullanılan Kimyasallar | 4 |
| 3.2 Nanotel Sentez Yöntemleri..... | 5 |
| 3.2.1 Gümüş Nanotel Sentezi | 6 |
| 3.2.2 Bakır Nanotel Sentezi..... | 8 |
| 3.3 Nanotel Yüzeylerinin İnert Metallerle Kaplanması | 11 |
| 3.3.1 Gümüş Nanotellerinin Altın İle Kaplanması | 12 |
| 3.3.2 Gümüş Nanotellerinin Platin İle Kaplanması..... | 21 |
| 3.3.3 Gümüş Nanotellerinin Paladyum İle Kaplanması..... | 22 |
| 3.3.4 Bakır Nanotellerinin Altın İle Kaplanması..... | 26 |
| 3.3.5 Bakır Nanotellerinin Platin İle Kaplanması..... | 31 |
| 3.3.6 Bakır Nanotellerinin Pladyum İle Kaplanması | 32 |
| 3.4 Elektrot Yapımı ve Nanotel Elektrot Karakterizasyonu..... | 32 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 35 |
| 4.1 Gümüş Nanotel Sentezi ve Altın İle Kaplanması | 35 |
| 4.2 Gümüş Nanotellerinin Paladyum İle Kaplanması..... | 45 |

| | |
|--|----|
| 4.3 Bakır Nanotellerin Sentezi ve İner Metallerle Kaplanması | 52 |
| 5. SONUÇ | 59 |
| KAYNAKÇA | 61 |

GCCRIS

ŞEKİL LİSTESİ

| | |
|---|----|
| Şekil 1. Azot altında yapılan çalışmayı gösteren deney düzeneği..... | 7 |
| Şekil 2. İki oktadesilamin tarafından koordine edilen Cu(II) katyonları alifatik zincirlerin sıralanmasıyla mini reaktörler içine alınır. Sonuç olarak oldukça yüksek boyut oranlarında nanotel elde edildiği önceki çalışmalarda görülmüştür..... | 9 |
| Şekil 3. Gümüş nanotel üzerine altın kaplanmasının şematik gösterimi (solda). Son ürüne ait SEM görüntüleri (Sun vd. 2002, Sun vd. 2003)..... | 13 |
| Şekil 4. (a) Galvanik değişim reaksiyonun aşamaları. (b) Galvanik değişimden önce gümüş nanoteller. (c) H _{Au} Cl ₄ kullanılarak elde edilen çekirdek/kabuk Ag/Au nanotelleri. (d) [Au(en) ₂]Cl ₃ kullanılarak elde edilen çekirdek/kabuk Ag/Au nanotelleri. (Kim vd. 2014)..... | 14 |
| Şekil 5. AgNW'ların altın kaplandıktan sonra agregasyona uğraması..... | 15 |
| Şekil 6. AgNW'ların [Au(en) ₂]Cl ₃ kullanılarak Au kaplanması sonucu elde edilen nanoteller..... | 16 |
| Şekil 7. [Au(en) ₂]Cl ₃ kullanılarak kısmi titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi..... | 17 |
| Şekil 8. [Au(en) ₂]Cl ₃ kullanılarak kısmi titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri..... | 18 |
| Şekil 9. [Au(en) ₂]Cl ₃ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi..... | 18 |
| Şekil 10. [Au(en) ₂]Cl ₃ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri..... | 19 |
| Şekil 11. H _{Au} Cl ₄ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi..... | 20 |
| Şekil 12. H _{Au} Cl ₄ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri..... | 20 |
| Şekil 13. [Pt(en) ₂]Cl ₃ kullanılarak kısmi titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi..... | 21 |
| Şekil 14. [Pt(en) ₂]Cl ₂ kullanılarak kısmi titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri..... | 22 |

| | |
|---|----|
| Şekil 15. $[Pd(en)_2]Cl_2$ kullanılarak kısmi titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi. | 23 |
| Şekil 16. : $[Pd(en)_2]Cl_2$ kullanılarak kısmi titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri. | 24 |
| Şekil 17. $[Pd(en)_2]Cl_2$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi. | 24 |
| Şekil 18. $[Pd(en)_2]Cl_2$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri. | 25 |
| Şekil 19. CuNW'ların fazla miktarda $Au(en)_2Cl_2$ ile titrasyonu sonucu elde edilen NW'ların SEM görüntüleri. | 27 |
| Şekil 20. CuNW'ların $H AuCl_4$ ile titrasyonu sonucu elde edilen NW'ların SEM görüntüleri. | 28 |
| Şekil 21. $H AuCl_4$ kullanılarak kısmi titrasyon ile Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi. | 28 |
| Şekil 22. $H AuCl_4$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi. | 29 |
| Şekil 23. $H AuCl_4$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin SEM görüntüleri. | 29 |
| Şekil 24. $Au(en)_2Cl_3$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi. | 30 |
| Şekil 25. $Au(en)_2Cl_3$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin SEM görüntüsü. | 30 |
| Şekil 26. $Pt(en)_2Cl_2$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi. | 31 |
| Şekil 27. $Pt(en)_2Cl_2$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin SEM görüntüleri | 32 |
| Şekil 28. a) Elektro-sprey sistemi. b) Ag nanotellerin SEM görüntüsü. c) Polikarbonat sübstrat üzerinde saydam gümüş ince filmi. Levha direnci: 25 ohm.sq^{-1} , saydamlık: 91% (polikarbonat referansıyla). d) Polikarbonat sübstrat üzerindeki gümüş filminin SEM görüntüsü. | 33 |

| | |
|--|----|
| Şekil 29. Ag nanotellerin değişik yöntemlerle elde edilmiş SEM görüntüleri: (a) orijinal poliol indirgemesi (AgNO_3 , etilen glikol, AgCl , NaCl), (b) a'ya KBr ilave edilmesi, (d) a'ya KBr eklenmesi ve AgCl 'nin çıkarılarak sadece AgNO_3 'ün sonradan azar azar eklenmesi, (e) a'ya KBr eklenmesi ve AgNO_3 'ün tek seferde eklenmesi yöntemleriyle elde edilen Ag nanoteller..... | 36 |
| Şekil 30. (a) Cam filtre ile süzme düzeneği (b) süzmeden önceki ve (c) sonraki nanotel çözeltilerinin SEM görüntüleri. | 36 |
| Şekil 31. 1 günlük dinlendirme sonrasında a) Üst kısım (supernatant): düşük miktarda nanotel ama temiz. b) Alt kısım (decanted): yüksek miktarda nanotel ama çok miktarda nanopartikül ... | 37 |
| Şekil 32. a)PVP10 ile sentezlenen nanoteller. a)PVP40 ile sentezlenen nanoteller. c)PVP360 ile sentezlenen nanoteller | 39 |
| Şekil 33. Ag/Au core/shell nanotelinin HRTEM görüntüsü. Tek kristal yapının devamlılığı görülmektedir. | 40 |
| Şekil 34. Ag/Au core/shell nanotelinin HRTEM görüntüsü. Uniform Au kaplama görülmektedir. | 40 |
| Şekil 35. Ag/Au core/shell nanotelinin HRTEM görüntüsü ve EDS grafiği. | 41 |
| Şekil 36. Değişik miktarlarda HAuCl_4 ile titre edilmiş gümüş nanotellerinin UV-Vis spektraları ... | 42 |
| Şekil 37. No. 5 (15 ml $\text{AgNW}+269 \mu\text{l HAuCl}_4$) örneğinin EDX analizi | 42 |
| Şekil 36. (a) Farklı sprej hacimleri için geçirgenlik – dalgaboyu grafikleri. (b) Farklı sprej yöntemiyle elde edilen gümüş filmler ile ticari ITO filminin geçirgenlik vs levha direnci karşılaştırması. (c) Sprej ve Meyer-çubuğu yöntemlerinin bulanıklık vs geçirgenlik grafikleriyle karşılaştırılması. | 43 |
| Şekil 47. a) Ag nanotel fimi (levha direnci: 20.8 Ohm/sq) ile Au/Ag core-shell nanotel filminin (levha direnci: 21.9 Ohm/sq) UV-Vis spektrumları. Inset: bulanıklık vs. dalga boyu grafiği. b) Artan Au oranıyla gümüş kaynaklı yüzey plazmon rezonansının (SPR) zayıfladığı görülmüştür. 350-400 nm arasındaki Ag aktivitesinden 650-700 nm arasındaki Au aktivitesine doğru küçük bir değişim de fark edilebilir. | 44 |
| Şekil 40. (e)'deki 2D FDTD simülasyonlarında modellenen farklı Pd kalınlıklarının şematik gösterimi. 300-900 nm dalga boyu aralığında FDTD simülasyonlarında TM modunda (c) ve TE modunda (d) elde edilen kalınlıklara göre (a) saçılma ve (b) absorpsiyon değerleri. (f) normalize edilen ortalama saçılma ve absorpsiyon (TE+TM modu) | 47 |

| | |
|---|----|
| Şekil 41. Galvanik yerdeğiştirme reaksiyonu ile Ag nanotellerin Pd kaplanması prosesinin şematik gösterimi. Pd(en) ₂](NO ₃) ₂ ile kaplanmış Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotellerine ait TEM görüntüleri | 49 |
| Şekil 42. Pd@Ag çekirdek/kabuk nanotellere ait SEM görüntüleri (solda) ve Pd ve Ag için SEM-EDS verileri | 49 |
| Şekil 43. Ag nanotel kesitinin Pd kaplamadan önce ve sonraki şematik görünümü..... | 50 |
| Şekil 44. Pd(NO ₃) ₂ kullanılarak Pd kaplanmış Ag nanotellerin SEM görüntüleri (Solda). [Pd(en) ₂](NO ₃) ₂ kullanılarak Pd kaplanmış Ag nanotellerin SEM görüntüleri (Sağda). | 50 |
| Şekil 45. Polikarbonat substrat üzerinde arka zemini gösteren Ag@Pd nanotel filmine ait fotoğraf (solda). Ag@Pd nanotel filmlere ait SEM ve ışık mikroskopu (küçük resim) görüntüsü (ortada). Aynı filme ait, ortalama 95% geçirgenlik ve ~1,9% bulanıklık oranı gösteren Uv-görünür bölge spektrumu (sağda). Filmin levha direnci 4-noktalı prob kullanılarak 175 Ohm/sp olarak ölçüldü. Kıyaslamak amacıyla, daha önceki çalışmamızdaki Ag nanotel filme (levha direnci: 21,9 Ohm/sq) ve Ag@Au nanotel filme (levha direnci:20,8 Ohm/sq) ait UV-görünür bölge spektrası da birlikte çizildi. | 51 |
| Şekil 46. Sulu çözelti içerisinde Ad@Pd nanotellerle ait UV-görünür bölge spectrumları. Ag nanotel için SPR pik şiddetindeki azalma ve hafif kıvrıma kayma görünmektedir. | 52 |
| Şekil 47. 160 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden elde ettiğimiz bakır nanotellere ait SEM görüntüleri | 53 |
| Şekil 48. 185 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden elde edilen bakır nanotellere ait SEM görüntüsü (solda), üst katmana ait SEM görüntüsü (sağda). | 54 |
| Şekil 49. 185 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden çıkan üst katmanın görüntüleri | 54 |
| Şekil 50. 185 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden çıkan alt katmanın hekzan içerisinde görüntüleri | 55 |
| Şekil 51. 170 °C'de oluşan bakır nano levhalar..... | 56 |
| Şekil 52. 210 °C'de oluşan nano parçacıkların ışık mikroskopu görüntüsü | 57 |
| Şekil 53. 210 °C'de oluşan bakır nano parçacıklar..... | 57 |
| Şekil 54. Bakır nano parçacıkların EDX analizi | 58 |
| Şekil 55. Bakır nanoteller (solda) ve bakır nano şekiller (sağda)..... | 58 |

Şekil 56. Oluşan nanotel ve diğer nano yapılara ait SEM görüntüleri..... 59

GCCRIS

TABLÖLAR LİSTESİ

| | |
|--|----|
| Tablo 1. 25 ml EG içerisinde çözünen PVP miktarları..... | 8 |
| Tablo 2. Sıcaklığa bağı nanotel oluşumu | 53 |

GCCRIS

1. GİRİŞ

Yüksek elektrik iletkenlik ve optik geçirgenlik özelliklerinin ikisine birden sahip olan malzemeler organik ışık saçan diyotlar (OLED) ve güneş pilleri gibi optoelektronik cihazların önemli bileşenlerindedir (Granqvist 2007, Liu vd. 2010). Kalay katkılı indiyum oksit (tin-doped indium oxide, ITO) ve flor katkılı kalay oksit (fluorine-doped tin oxide, FTO) gibi katkılanmış metal oksitler yaklaşık kırk yıldır bu alanda tek başlarına kullanılmaktadırlar (Edwards vd. 2004, Fortunato vd. 2007). Bu tür malzemelerin yaygın olarak kullanılmasının nedeni kalınlıklarının ve kompozisyonlarının çok kontrollü şekilde ayarlanabilmesindedir. Ancak geleceğin optoelektronik cihazları hafif, esnek, ucuz ve seri üretim metotlarına uygun olan saydam iletken elektrotlara ihtiyaç duymaktadır. ITO filmleri kırılğan olduğu için esnek optoelektronik cihazlarda kullanılması mümkün değildir. Ayrıca indiyum rezervlerinin azlığından kaynaklanan maliyetin aşırı arttırmasından dolayı alternatif saydam iletken malzemelerin bulunması ihtiyacı acil hale gelmiştir.

ITO ve FTO gibi elektrotların yukarda sayılan eksikliklerinden dolayı esnek ve düşük maliyetli alternatif saydam iletken malzeme arayışı son yıllarda artmıştır. Bu çalışmalar arasında öne çıkanlar karbon nanotüp filmler (Ma vd. 2007, Dan vd. 2009, Niu 2011), grafen filmler (Becerril vd. 2008, Liu vd. 2011, Nguyen vd. 2012), metal nanotel yapılarıdır (Rathmell vd. 2010, Liu ve Yu 2011, Rathmell ve Wiley 2011). Çözelti esaslı karbon nanotüp filmler alternatif esnek malzeme olarak düşünülmesine karşın şimdiye kadar üretilen malzemeler ışığı absorbe etmektedir ve nanotüpler arasında zayıf elektriksel bağlantıdan dolayı daha düşük geçirgenliğe ve levha direncine sahiptirler. Benzer şekilde elde edilen grafen filmler genel olarak karbon nanotüp filmlere göre daha kötü özellikler göstermiştir. Ancak metal nanoteller ITO'nun sayılan tüm eksikliklerini giderebilecek seviyededir ve en az ITO kadar iyi optik ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Ayrıca metal nanoteller çözelti yöntemleri kullanılarak çok yüksek verimde elde edilebilir ve spin-coating veya elektro/hava-sprey yöntemleriyle geniş substratlara kaplanabilmektedir.

Önerilen proje kapsamında, hedef geçirgenlik başına nanotel elektrotların iletkenliğinin iki yöntemle geliştirilmesi amaçlanmaktadır: 1) Daha ince ve daha uzun nanoteller sentezleyip bağlantı nokta (junction) sayısını azaltmak ve 2) Nanoteller üzerindeki oksit tabakasını gidererek ve nanotelleri iletkenliği yüksek inert metal tabakasıyla kaplayarak junction direncini azaltmak. Böylece bu çalışmayla ekran uygulamaları için hedeflenen levha direncine daha az nanotel kullanılarak ulaşılabilecektir. Bu durum toplam geçirgenliğin iyileşmesini ve bulanıklık seviyesinin

düşmesini sağlayacaktır. Son çalışmalara göre bulanıklık seviyesi 8 ohm/sq levha direnç ve %80 diffusive geçirgenlikte %15 seviyesindedir (Hu vd. 2010). Bulanıklık seviyesinin yüksek olması güneş pilleri için bir avantaj iken, yüksek-teknolojik ve askeri uygulamalarda kullanılacak ekranlar için düşük bulanıklık (<5%) seviyesine ihtiyaç vardır. Gerçekleştirilen projede nanotellerin en-boy oranını küçülterek ve junction direncini azaltarak toplam bulanıklığın azaltılmasıyla bu teknolojinin ekranlar için uygun hale gelmesi amaçlanmaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Saydam elektrotların birçok optoelektronik cihazda iletken katman olarak kullanılmasına bilimsel ve teknolojik anlamda yoğun ilgi gösterilmektedir. Özellikle düşük levha direnci ($R_s < 100$ Ohm/sq) ve yüksek geçirgenlik ($T = 90\%$) gösteren düşük maliyetli, esnek, saydam elektrot malzemelerin geliştirilmesi, mekanik olarak esnek ekranların, müdahalesiz biyomedikal cihazların, organik alan etkili/ışık yayan transistörlerin (OFETs/OLEDs), organik ışık yayan diyotların (OLEDs) ve fotovoltaiik hücrelerin (OPVs) (Granqvist 2007, Liu vd. 2010) hayata geçirilmesi için çok önemlidir. Son yıllarda, indiyum kalay oksit (ITO) şeffaf elektrotlar için kullanılan en popüler malzeme olmuştur (Sun vd. 2003, Edwards vd. 2004). Ancak, ITO esaslı elektrotlar mekanik kırılabilirlik, indiyum kaynaklarının kısıtlı olması, yüksek malzeme ve üretim maliyetleri gibi birçok dezavantajları nedeniyle düşük maliyetli, esnek cihazlar için uygulanabilir değildir. Ayrıca yeterli iletkenliğe ulaşabilmesi için yüksek proses sıcaklığına (300–400 °C) ihtiyaç duyulması, polimer substratların kullanımını içeren esnek optoelektronik uygulamaları için önemli bir engeldir. Bu nedenle çok sayıda araştırma, ITO'nun yerine kullanılacak, karbon nanotüpler (Elechiguerra vd. 2005, Dan vd. 2009, Nguyen vd. 2012), grafen (Becerril vd. 2008, Liu vd. 2011, Nguyen vd. 2012) ve metal nanoteller (Rathmell vd. 2010, Liu ve Yu 2011, Rathmell ve Wiley 2011, Kim vd. 2013) gibi alternatif elektrot malzemelerinin geliştirilmesine yoğunlaşmıştır.

Bu alternatif iletken malzemeler içerisinde, metal nanoteller (NW), mükemmel optik ve elektriksel özellikleri sayesinde saydam iletken elektrotlar olarak son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir. Yakın zamandaki çalışmalar Ag nanotel ağının, 90% iletkenlikte 100 Ohm/sq'den düşük levha direncine sahip olması ile ITO'yu geride bırakabileceğini göstermiştir (Deng vd. 2001, De vd. 2009). Bu çalışmalarda Ag nanoteller solüsyon içerisinde poliol indirgeme yolu ile sentezlenmiştir (Kim vd. 2013). Ag nanotel filmler birçok bükülmeden sonra bile optik ve elektriksel özelliklerini koruyabilmekte ve bu durum Ag nanotel filmleri esnek cihazlar için uygun

hale getirmektedir (Yang vd. 2011, Yu vd. 2011). Ayrıca Ag nanotellerin birçok malzemeden ve geometriden oluşan substrat üzerine büyük ölçekli sprey ile kaplanmasının kolaylığı, ITO maliyetinin düşürülebilmesini mümkün kılar.

Ekran uygulamalarında Ag nanotel filmlerin temel dezavantajlarından biri, yüksek bulanıklığa sebep olan (8-15%), Ag yüzeyinden yüksek seviyede ışık saçılmasıdır. Bu durum genel olarak gümüşün Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) etkisine dayandırılmaktadır. Önceki çalışmalarda, Ag nanotellerin üzerine yavaş galvanik yer değiştirme reaksiyonu ile ince bir Au tabakası kaplanabileceğini gösterilmiştir (Kim vd. 2014). Bu kaplama tabakası, Ag nanotellerin optik özelliklerini değiştirerek bulanıklığın, esnek saydam elektrotlar için endüstriyel gerekliliği karşılayacak şekilde azalması (8-15%'den 2-4%'ye) ile sonuçlanmıştır. Buna ek olarak, Ag nanotel filmlerin kimyasal kararlılığının Au kaplama ile büyük ölçüde geliştirildiği bulunmuştur. 80 °C'de 2 hafta boyunca ısıtma, Ag@Au nanotel filmlerinin levha direncinin çok az bir oranda artmasına neden olmuştur. Bu artış Ag nanotel filmlerde 10 kattan daha fazladır.

Nanotellerde kristal büyüme hızını kontrol etmek için kullanılan klorür ve bromür iyonlarına ilaveten eser miktarda iyodür, belli oranlarda asetat gibi anyonlar, pridin gibi ligandlar ile kompleksleştirerek kristalleşme hızının kontrolü ve homojenik büyüme hedeflenmektedir. Halkalı ve/veya bidentate ligandların gümüşün arjentofilik özelliğini de katarak oligomer yapılar oluşturduğu bilinmektedir (Kim vd. 2012). Bu yapılar ve moleküller arası etkileşimle sıralı geometride bulunan yapılar metal atomlarını yaklaştırarak nanotel sentezini kolaylaştırmaktadır. Bu özelliklerin uygun kombinasyonu; PVP ve benzeri templatelerin derişimi, reaksiyon sıcaklığı, stabilizör anyon ve katyonların varyasyonu; sulu, susuz, protik, aprotik ortamlar ve emülsiyonlarının çözücü olarak denenmesiyle oldukça ilginç sonuçlar alınabilir.

Film iletkenliğini artırmak için junction direncini de azaltmak gerekmektedir. Bunun için gümüş nanotel filmlerine altın ile kaplama yöntemi uygulanmış (Hu vd. 2010) ve başarılı olunmuştur. Altın kaplamanın junctionlardaki teması güçlendirdiği ve film direncini çok büyük oranda azalttığı görülmüştür. Bununla beraber PVP gibi surfactantlar ve yüzeyi kaplayan metal oksitler de film direncini artırdığı için gümüş oksitlerin uzaklaştırma ön işleminden sonra altınla kaplanmanın en iyi sonucu vereceği düşünülmektedir. Gümüş nanotellerin plastik filmlerinin sıcak solüsyona daldırılması filmleri bozabileceği için bu projede nanotellerin doğrudan çözelti içerisinde galvanik değişim (galvanic exchange) yöntemiyle ince altın tabakasıyla kaplanması önerilmektedir. Uygun çözücü ve spreyleme şartları da optimize edildiği takdirde çeşitli yüzeylere film uygulaması mümkün olacaktır. Altınla kaplamanın diğer bir avantajı da yüzeylerin kimyasal

olarak çok daha kararlı/inert hale gelmesi ve oksitlenmeye karşı korunmasıdır. Altınla kaplamanın belki de en önemli avantajlarından biriyse altının gümüşe göre spektrumda daha dar alanda yüzey plazmon polariton etkisi göstermesidir (Zhu vd. 2009). Gümüş elementinin bu özelliğinden kaynaklanan ışığın yansıma ve saçılması nedeniyle gümüş nanotel filmlerinde gözlenen 15%'lik bulanıklığı azaltmak için altınla kaplama iyi bir fikir olacaktır. Bakır nanoteller için de aynı şekilde altınla kaplama yöntemi düşünülmektedir. Gümüş ve bakır elementlerinin redoks potansiyelleri farklı olduğu ve reaksiyonu daha düşük potansiyellerde yürütmek için doğrudan H_{Au}Cl₄ gibi kuvvetli bir reaktif yerine altının amin kompleksleri gibi daha düşük yükseltgenme potansiyeli olan reaktifler kullanılacaktır.(Zhu vd. 2006) H_{Au}Cl₄ ve Ag arasındaki galvanik değişimle gümüş nanotellerden altın nanoshell elde edilmesi bilinen bir metottur. (Sun vd. 2003)

Referansların çoğunda görüldüğü gibi filmleme işlemi genelde Meyer-Rod metoduyla yapılmaktadır. Bu projede bu metot yerine geniş yüzey seçeneği, homojen nanotel dağılımı ve homojen film kalınlığı, hızlı proses gibi avantajlar sağlayan spreyleme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemin sayılan avantajlar dışında maliyet konusunda da avantaj sağlayacağı açıktır. Ancak bu yöntemi verimli bir şekilde kullanabilmek için solüsyonların agregasyona uğramadan yeterli süre saklanabilmesi, elektro-sprey için uygun dielektrik sabitli çözücü kullanılması gerekmektedir. Bu projeye bu konuda da farklı çözücüler ve karışımlarının karşılaştırılması suretiyle araştırmalar yürütülmüştür.

Bunlara ilaveten bakır nanotel çalışmaları çoğunlukla nanotel sentezine odaklanmıştır. Örneğin (Shi vd. 2005)'de boy (~100 mikron)-en (30 nm) oranı fevkalade yüksek nanoteller sentezlenebilmiştir ancak koyu organik matriksten nanotellerin ayrılarak film haline getirilmesi ele alınmamıştır. Bu projede sentez için bu yöntem ve değişik varyasyonları kullanılmakla beraber nanotellerin filme uygun hale getirilmesine çalışılmıştır. Süzme, santrifüj, yüzey ajanı değişimi (surfactant exchange), altın kaplama gibi yöntemler ile bakır nanotellerin filmlemeye uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Gümüş nanotel sentezinde kullanılan kimyasallar: Etilen glikol (EG, ≥99%, Sigma-Aldrich), gümüş nitrat (AgNO₃, ≥99.0%, Sigma-Aldrich), polivinilpirolidon (PVP) (ortalama MW of 10000, PVP10, Sigma-Aldrich), PVP (ortalama MW of 40000, PVP40, Sigma-Aldrich), PVP (ortalama

MW of 360000, PVP360, Sigma-Aldrich), metil alkol (CH₃OH, 99.5%), NaCl (>99.8%, Sigma-Aldrich) ve KBr (≥99.5%, Merck) gümüş nanotellerin sentezinde kullanılmıştır. Polikarbonat substrat (PC, 90% ortalama geçirgenlik) ticari tedarikçiden alınmıştır.

Bakır nanotel sentezinde kullanılan kimyasallar: Oktadesilamin (Sigma-Aldrich), bakır (II) klorür (Sigma-Aldrich), bakır (II) nitrat (Merck), etilendiamine susuz (Fluka, 99.0%), etilen glikol (EG, ≥99%, Sigma-Aldrich), PVP (average MW of 40000, PVP40, Sigma-Aldrich), sodyum klorür (NaCl, ≥99.8%, Sigma-Aldrich) ve potasyum bromür (KBr, ≥99.5%, Merck) bakır nanotellerin sentezinde kullanılmıştır.

Inert metal kaplamasında kullanılan kimyasallar: Hidrojen tetrakloroaurat(III), solution, Au 40-44% w/w (Alfa Aesar), paladyum (II) nitrat dihidrat (Pd(NO₃)₂, ~40% Pd esaslı, Sigma-Aldrich), Dichloro(ethylenediamine) platinum(II) (Pt 59.7% min, Alfa Aesar). Bütün kimyasallar daha fazla saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

3.2 Nanotel Sentez Yöntemleri

Yukarıdaki literatür özetinde de belirtildiği gibi (Rathmell vd. 2010, Liu ve Yu 2011) sentezlenen bakır veya gümüş nanotel kalınlıkları 60-120 nm civarındadır. Bu projedeki ana hedeflerimizden biri literatüre göre daha ince ve daha uzun nanotellerin üretilmesini başarmaktır. Bunun için 50 nm ve daha ince çaplarda, 40-50 mikron veya daha uzun boylarda nanotelleri sentezleyerek aspect ratio'larını artırmaktır istemekteyiz. Nanotellerin kalınlığı ve kısalığından dolayı daha fazla nanotel kullanımının getirdiği düşük percolation oranı saydamlığı azalmakta ve haze-bulanıklığı artırmaktadır. Bu problemleri engellemek için; sentez için gerekli şartların (surfactant, deoxygenation, stabilizörler vs) iyileştirilmesiyle daha yüksek aspect ratiolar hedeflenebilmektedir. Soft templateler, çözücü içerisinde çözünmüş oksijen ve stabilizör anyonlar nanotellerin morfolojisini belirleyen parametrelerdir. Bu parametreler istenilen boyutta nanoteller elde etmek için optimize edilmeye çalışılmıştır. Optimize çalışmaları için denenen yöntemler aşağıda ayrıntılı şekilde açıklanmıştır.

Nanotel sentezleri genelde metal katyonlarının indirgeyici bir ajanın belli sıcaklıklarda aktifleşmesi ve metalin indirgenerek templateler ve stabilizörler kontrolünde belli morfolojilerde kristalleşmesiyle gerçekleşmektedir. Sabit sıcaklıkta ısıtmalar için yüksek sıcaklıklı etüv, kontakt termometreli balon ısıtıcı (termokapıl sistem), yüksek basınç ve sıcaklık için hidrotermal bomba (steel vessel-polimer lining) gibi özel ekipmanlara ihtiyaç vardır. Süzme, atmosfer değiştirme, deriştirme, kurutma gibi işlemler için rotary evaporator ve vakum pompaya ihtiyaç duyulmaktadır.

3.2.1 Gümüş Nanotel Sentezi

Gümüş nanotel sentezi, literatürde çokça işlenen solvotermal sentez yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Poliol indirgenmesi olarak anılan bu yöntem genellikle gümüş tuzunun (AgNO_3) polivinilpirolidon (PVP) polimeri varlığında etilen glikol ile indirgenmesine dayanmaktadır. PVP polimeri burada indirgenen gümüşün nanotel şeklini almasına yardımcı olmaktadır. Gümüş nanotel sentezi, orijinal poliol indirgenme metodunda küçük değişiklikler yapılarak NaCl ve KBr tuzları da eklenerek gerçekleştirilmiştir (Kim vd. 2014). Genel olarak etilen glikol içerisinde çözünen AgNO_3 , polivinilpirolidon(PVP) polimeri, NaCl ve KBr tuzları karışımı 160-175 °C'de birkaç saat reaksiyona sokularak tek kristal gümüş nanotel sentezlenmiştir. Sentez tamamlandıktan sonra elde edilen karışım 5-10 mikron delikli cam filtrelerde süzülerek ve metanol ile yıkanarak iyonlar, fazla PVP, etilen glikol, küçük boyutlardaki nano parçacıklar ve nano çubuklardan arındırılmıştır. Bu yöntem ile daha uzun ve homojen yapıdaki nanoteller elde edilmiştir. Aksi durumda saydamlık ve levha iletkenliğinde azalma görülecektir. Yapılan gümüş nanotel sentezleri, daha uzun nanotellerin sentezi için genellikle solvotermal sentez metodunda değişiklikler yapılarak tekrar edilmiştir.

Gümüş Nanotel Sentezi için Denenen Yöntemler:

6,68 g polivinilpirolidon (PVP) (av. $M_w=40000$), 200 ml etilen glikol (EG) içerisinde çözüldü. Bir miktar PVP-EG çözeltisi, bir beherde sonikatör yardımı ile 2.793 g AgNO_3 'ı çözmek için kullanıldı. Geri kalan PVP-EG çözeltisi, 3 boyunlu balona konarak 0,1 g KBr ve 0,2 g NaCl tuzlarını çözmek için kullanıldı. Hazırlanan AgNO_3 çözeltisi, tuzlarla birlikte balondaki çözeltiye eklendi. Çözelti, mantolu ısıtıcıda 170 °C'ye ısıtıldı ve 4 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Sonuçta çözelti içerisinde herhangi bir metal grisi gözlenmedi. Çözelti cam filtre ile metanolle yıkanarak süzüldü. Ancak filtre üzerinde herhangi bir ürün elde edilemedi. Bu yöntem, sıcaklık 170 °C'ye çıkartıldıktan sonra AgNO_3 eklenerek denendi. 4 saatin sonunda çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Daha sonra gri-kahverengi çözelti, cam filtreden metanolle yıkanarak süzüldü. Yapılan bu değişiklik sonrasında, çözelti içerisinde gümüş grisi gözlendi.

Gümüş nanotel içerisindeki nano parçacıkların daha iyi bir şekilde uzaklaştırılması için reaksiyon sonucu elde edilen nanotel solüsyonu birkaç defa süzme işlemine tabi tutuldu. Ancak filtreleme işleminin artmasının büyük oranda nanotel kaybına da sebep olması nedeniyle nano parçacıkları uzaklaştırmak için nanotel solüsyonu dinlendirildi. Dibe çöken nano parçacıkların uzaklaştırılmasıyla daha temiz bir nanotel solüsyonu elde edilmesi amaçlandı.

Gümüş nanoteller, sistemde değişiklikler yapılarak tekrar sentezlendi. İlk olarak 3,34 g polivinilpirolidon (PVP) (av. $M_w=40000$), 3 boyunlu balon içerisinde 100 ml etilen glikol (EG) ile çözüldü. Balonlar yardımıyla sisteme N_2 verilerek, bütün sistem azot gazı ile dolduruldu. Deney düzeneği Şekil 1.'de gösterilmiştir. PVP çözüldükten sonra, yağ banyosu sıcaklığı $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkartıldı (karıştırma hızı=400 rpm) Sıcaklık $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştıktan sonra 0,05 g KBr ve 0,1 g NaCl tuzlarını eklendi. Tuzlar eklendikten birkaç dakika sonra 1,3965 g $AgNO_3$ çözeltiye eklendi ve 4 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. 4 saat sonra, çözelti oda sıcaklığına gelmesi için bekletildi. Daha sonra gri-kahverengi çözelti, cam filtreden metanolle yıkanarak süzöldü (POR.4=> 5-10 μm). Filtrasyondan sonra 3 defa 300-350 rpm'de 5'er dk. santrifüj uygulanarak altta biriken partikül kısmı atılarak çözelti temizlendi.



Şekil 1. Azot altında yapılan çalışmayı gösteren deney düzeneği

PVP polimerinin gümüş nanotel oluşumuna etkisini araştırmak için, farklı molekül ağırlığına sahip PVP'lerin kullanıldığı sentezler gerçekleştirildi. Bu yöntemde de belli miktarda PVP (detaylar Tablo 1'de yer almaktadır), 25 ml etilen glikol içerisinde çözüldükten sonra yağ banyosunun sıcaklığı $165\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkartıldı. Ardından 0,05 g NaCl ve 0,025 g KBr tuzları

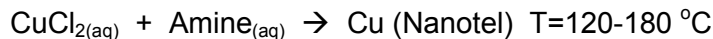
eklendikten birkaç dakika sonra 0,3491 g AgNO₃ solüsyona eklendi. PVP40 ve PVP360 için 3 saat, PVP10 için 1 saat sabit sıcaklıkta sentez gerçekleştirildi. Daha sonra solüsyon oda sıcaklığına soğutuldu ve metanol ile yıkanarak cam filtre ile nano parçacıklardan temizlendi. Filtrasyondan sonra solüsyonlar bekletilerek dipte biriken nano parçacıklardan arındırıldı.

Tablo 1. 25 ml EG içerisinde çözünen PVP miktarları

| PVP/AgNO ₃ molar oran | PVP10 (g) | PVP40 (g) | PVP360 (g) |
|-------------------------------------|--------------|--------------|---------------|
| 0.5 k | - | 0.1143 | 1.0286 |
| 1.5 k | 0.0857 | 0.3429 | 3.0857 |
| 2.5 k | 0.1429 | 0.5714 | 5.1429 |
| 3.5 k | 0.2000 | 0.8000 | - |
| 4.5 k | 0.2571 | 1.0286 | - |
| 5.5 k | 0.3143 | 1.2571 | - |
| 6.5 k | - | 1.4857 | - |

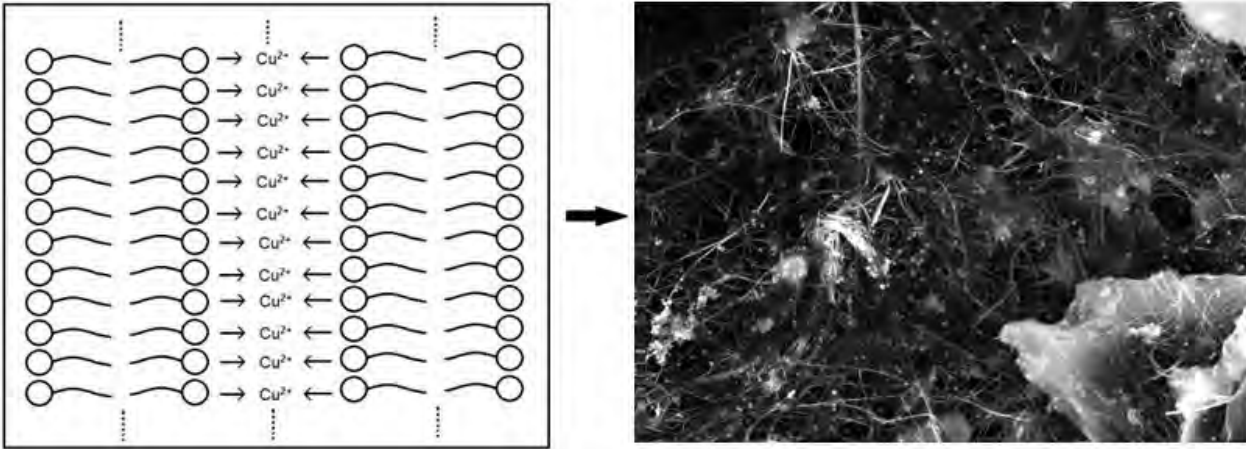
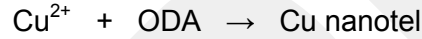
3.2.2 Bakır Nanotel Sentezi

Bakırın ısı ve elektrik iletkenliğinin gümüşe yakın olmasının yanı sıra ucuz olması iletkenlik endüstrisinde popüler olmasını sağlamıştır. En boy oranı 1/10.000'den daha küçük olacak seviyede ince ve uzun bakır nanoteller kolayca sentezlenebilmektedir. Proje kapsamında nanotellerin homojen ve kararlı yapılara sahip olmaması sorunları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Proje kapsamında özellikle aminler kullanılarak hidrotermal prosesle ultra uzun ve ince bakır nanotellerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Aminler ligand-yardımcı template ve indirgeyici olarak kullanılarak yüzlerce mikron uzunlukta ve 30 nm seviyesine kadar ince nanowire lar üretilebilmektedir. Oktadesilamin gibi alifatik aminler sulu çözeltide misel haline gelirler. Bu miseller kendilerini çevreleyen Cu²⁺ iyonları yardımıyla suyla birleşirler. Lameler yapısındaki bu misel yapılar mikro-reaktör görevi yaparak bakır iyonlarının indirgenmesini ve nanotel oluşumunu sağlar (Şekil 2).



Uzun ve ince bakır nanotel sentezlemek için literatürde bulunan birçok yöntemden yararlanılmıştır (Shi vd. 2005, Guo vd. 2013). Çoğunlukla bakır elementinin gümüşe göre çok daha uzun ve ince nanotel oluşumuna uygun olduğu görülmektedir. 1000'den fazla boy/en oranıyla oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Proje grubu olarak Türkiye'de yaptığımız çalışmalarda da benzer solvotermal yöntemler üzerinde durduk.

Bunlardan en etkili olanlarından bir tanesi olan ve literatürde "Obtaining Ultra-Long Copper Nanowires via a Hydrothermal Process" (Shi, Li et al. 2005) isimli makalede anlatılan yöntem denendi. Makalede açıklanan yöntem, yüksek basınç reaktörü içinde uzun zincirli alifatik aminlerin Cu(II) tuzlarının indirgeyici olarak kullanıldığı sulu reaksiyondur. 1:2 oranında CuCl₂:ODA (oktadesilamin) suda 5 saat karıştırılarak elde edilen emülsiyon teflon kap ve çelik muhafazadan oluşan reaktöre doldurularak 48 saat boyunca 160 °C'lik fırında tutulur (Şekil 2).



Şekil 2. İki oktadesilamin tarafından koordine edilen Cu(II) katyonları alifatik zincirlerin sıralanmasıyla mini reaktörler içine alınır. Sonuç olarak oldukça yüksek boyut oranlarında nanotel elde edildiği önceki çalışmalarda görülmüştür.

Bakır Nanotel Sentezi için Denenen Yöntemler:

"Obtaining Ultra-Long Copper Nanowires via a Hydrothermal Process" makalesini referans alarak yaptığımız denemede, 0,06930 g CuCl₂ (97%), 40 ml H₂O içerisinde çözülmüştür

(12,5 mmol/L). 0,2695 g ODA (oktadesilamin), CuCl_2 çözeltisine eklenerek manyetik karıştırıcı ile ~15 saat karıştırıldı. Karıştırdıktan sonra, mavi süspansiyon oluştu. Bu mavi süspansiyon, teflon reaktöre aktarıldı ve reaktör çelik kalıba yerleştirildi. Fırın sıcaklığı, 160 °C'ye ayarlandı ve fırın bu sıcaklığa ulaştığında reaktör fırına yerleştirildi ve 2 gün fırında bekletildi. Reaktör fırından çıkartıldıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Sonuç olarak çok az bakır nanotel oluşumu gözlemlendi. Sentez verimini arttırmak amacıyla, reaksiyon sisteminin bir takım değişiklikleri yapıldı. Bu defa 0,06930 g CuCl_2 (97%), 40 ml H_2O içerisinde çözüldü (12,5 mmol/L). Bu defa 0,2695 g ODA (oktadesilamin), CuCl_2 çözeltisine eklenerek manyetik karıştırıcı ile ~5 saat karıştırıldı. Reaksiyon sıcaklığı, 120 °C'den 180 °C'ye kadar değiştirilerek proses tekrar edildi. Reaksiyon sonucunda oluşan bakır nanoteller, oksitlenmenin önlenmesi için hekzan içerisinde saklandı.

Bakır nanotel sentezi için kullanılan diğer bir yöntem de literatürde bulunan "Copper Nanowires as Fully Transparent Conductive Electrodes" (Guo vd. 2013) isimli makalede kullanılan yöntemdir. Bakır nanotel sentezinde, 0,8 mmol CuCl_2 (97% CuCl_2 'den 0,11088 g) ile 0,4 mmol $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ($m=0,10276$ g) tartıldı. Bu ikisi, 25 ml'lik iki boyunlu balonda, $\text{N}_2(\text{g})$ akışı altında, 80 °C yağ banyosu içerisinde, yaklaşık 10 ml oleylamin ile karıştırıldı. Çözündükten sonra, oluşan çözelti 164 °C'ye ısıtıldı. Yaklaşık 16 saat sonra ısıtıcı kapatıldı ve koyu renk çözelti soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra, çözeltiliye 30 ml hekzan eklendikten sonra 50 ml'lik santrifüj tüpüne aktarıldı. 10000 rpm'de 10 dk. santrifüj yapıldı. Sonuç olarak oluşması beklenen kırmızı renkli çökelek istediğimiz miktarda oluşmadı. Bu yöntemin detayları, Bölüm 4.2.2.'de anlatılmıştır.

Bakır nanotel sentez metodlarından birisi de, bakır (II) nitratın hidrazin ile indirgenmesine dayanan, nanotel şeklini almasını sağlayan etilendiamin varlığında gerçekleştirilen yöntemdir. Bu metod "Large Scale Synthesis of high quality ultralong Copper Nanowires"(Chang vd. 2005).makalesinden referans alınarak denenmiştir. İlk olarak NaOH (sulu) (7M, 45 ml, $m=12$ g) ile $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (aq) (0.1M, 1.5 ml, $m=36.24$ mg) karıştırıldı. Sonra karışım, EDA (0.75 ml) ve N_2H_4 (35% N_2H_4 çözeltisinden 37.5 μl) karışıma eklenerek oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oluşan çözelti 60 °C'deki su banyosunda 1 saat karıştırıldı. Mavi renk kaybolduktan sonra renksiz bir çözelti oluştu ve daha sonra herhangi bir renk değişimi gözlenmedi (Kırmızı renk oluşmadı). Cu^{+2} iyonunun oluşturduğu mavi renk, N_2H_4 eklenmesinden ve su banyosuna yerleştirilmesinden hemen sonra kayboldu. Bu reaksiyon, NaOH çözeltisinden 15 M kullanılarak aynı şekilde tekrar edildi. Sonuç olarak çok az miktarda kırmızı çökelek gözlemlendi. Çökeleği çözmek için uygulanan sonikasyondan sonra, çözelti rengi griye (bulutsu) döndü ve bir süre

sonra berraklaştı. Yetersiz ürün miktarından dolayı daha sonraki prosesler için bir hazırlık yapılmadı. 15 M NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonun süresi 2 saate çıkartılarak bakır nanotel oluşumuna bakıldı. Reaksiyon süresinin artmasıyla daha fazla miktarda kırmızı çökelek elde edildi. 4000 rpm'de 10 dk santrifüjden sonra, üzerindeki su atıldı ve oksidasyonu engellemek için çok seyreltik N_2H_4 çözeltisi eklendi. Bir diğer denemede, 375 μ l hidrazin kullanıldı ve reaksiyon 1 saat sürdürüldü. N_2H_4 eklenmesinden hemen sonra, çok keskin bir renk değişimi gözlemlendi. Çözelti rengi hızla kahverengiye döndü ve 1 saat içerisinde herhangi bir renk değişimi gözlenmedi. 4000 rpm'de 10 dk santrifüjden sonra, üzerindeki su atıldı ve çok seyreltik N_2H_4 çözeltisi eklendi.

Bütün bu yöntemlere ilaveten ve basınçlı sentez sistemlerine alternatif olarak, gümüş nanotel sentezinde kullanılan solvotermal sentez yöntemi de bakır nanotel sentezi için uygulanmıştır. Bakır nanotellerin solvotermal sentez yöntemi ile oluşup oluşmayacağını anlamak için kurulan deney yönteminde uygulanan basamaklar şu şekildedir. 250 ml 2 boyunlu balon içine 1,67 gr PVP ve 50 ml etilenglikol eklendi. Sistem N_2 altında 170 °C'ye çıkarıldı. 0,025 g KBr ve 0,05 g NaCl eklenip 5 dk karıştırıldı. Üzerine 1,98 gr $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ eklendi ve 4 saat karıştırıldı. Reaksiyonda $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ilk eklendiğinde berrak yeşil bir sıvının oluştuğu gözlemlendi, sonrasında bu renk koyulaşmaya başlayıp siyaha yakın bir renk alır almaz ekzotermik bir reaksiyon oluşmaya ve gaz çıkışı gözlemlendi. Renk yaklaşık 10 sn içinde turuncu renge dönüştü. Ayrıca reaksiyon 110, 140 ve 160 °C'lerde de tekrarlandı. 170 °C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ miktarları da 0,993 g, 1,99 g ve 3,97 g olarak denendi. Reaksiyon, NaCl ve KBr tuzları olmadan da tekrar edildi. Tuzlar olmadan gerçekleştirilen sentezlerde sadece nano parçacık oluşumu gözlenmektedir.

3.3 Nanotel Yüzeylerinin İnert Metallerle Kaplanması

Nanotel elektrotun toplam levha direnci daha çok metal oksitlerden ve her bir nanoteli çevreleyen PVP'lerden kaynaklanan junction direncinden oluşmaktadır. Proje kapsamında junction direnç azaltılarak toplam geçirgenlik geliştirilmeye ve hedeflenen levha direnci başına olan hıza miktarı minimize edilmeye çalışılmıştır. Bunu gerçekleştirmek için oksit tabakasının ve yüzey aktif maddelerinin temizlenmesi gerekmektedir. Metal oksitler seyreltik asit çözeltisiyle, amonya ve kompleks ajanı olarak EDTA yapısıyla ve indirgeyici olarak hidrazinle giderilebilmektedir. Ayrıca sentez sırasında kullanılan polimer templatelerden metal yüzeyler üzerinde arta kalan yapılar metal katyonlarıyla kompleks oluşturularak temizlenmesi planlanmıştır.

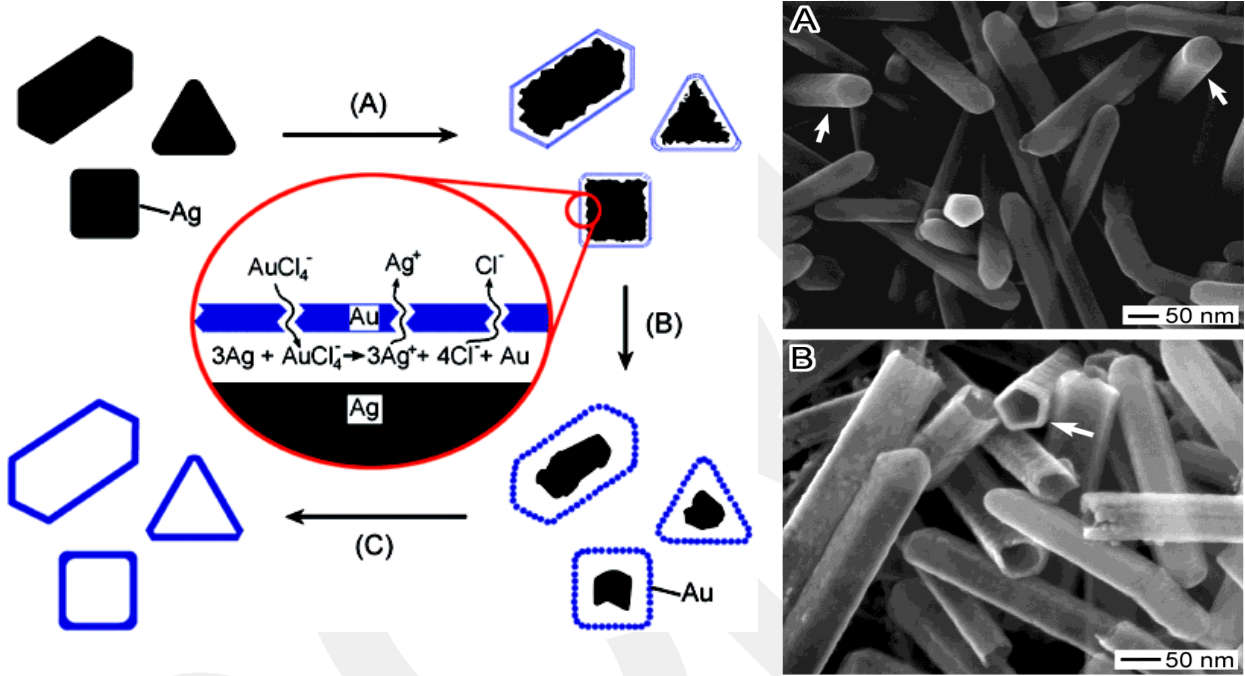
Filmleri oksitlenmeye karşı kararlı hale getirmek için ince altın tabakayla kaplama özellikle bakır nanoteller için henüz çalışılmamış olup, gümüş nanoteller içinse filmler üzerinde doğrudan ve sınırlı boyutta uygulanmıştır (Hu vd. 2010). Referans (Sun vd. 2003)'de görülebileceği gibi doğrudan güçlü bir yükseltgeyici olan HAuCl_4 kullanmak morfolojide büyük değişikliklere ve nanotellerin kırılmasına sebep olabilir. O yüzden bu projede daha düşük yükseltgenliklerdeki amin-altın(III) kompleksleri ve diğer alternatif altın(III) kompleksleri kullanılmıştır. Yumuşak redoks ortamında nanotel yüzeyinde yavaş ve homojen kristal büyümesi mümkün olabilecektir. Bu da morfolojisi korunan ve kimyasal dayanıklılık kazanan yeni Au@Ag nanotelleriyle istenen optik ve elektronik parametrelere ulaşmayı mümkün kılacaktır. Ayrıca gümüş nanotellerin altın ile başarılı şekilde kaplanmasını gerçekleştirdikten sonra hem gümüş hem de bakır nanotellerin Au, Pt ve Pd ile kaplanması için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların ayrıntılarını aşağıda verilmiştir.

3.3.1 Gümüş Nanotellerinin Altın İle Kaplanması

Au(III) bileşiklerinin ticari olarak en yaygın sağlanabilenlerinden AuCl_3 veya HAuCl_4 kullanılarak gümüşün yükseltgenmesi sağlanabilir. 3Ag atomunun yükseltgenerek nanotel yapısından ayrılmasına karşın 1Au atomu kristal yapısına katılır. Stokiyometrik dengesizlikten dolayı gümüş daha hızlı tükendiği için %100 Au/Ag değişimi yapılarak altın nanotüpler elde edilen çalışmalar yapıldığı görülmektedir (Sun vd. 2002, Sun vd. 2003, Sun vd. 2003). Ag ve Au atomlarının atom çaplarının yaklaşık 144 pm değeriyle oldukça yakın olması altının gümüş üzerine üst üste kristallenmesine ve aynı yapının yeni oluşan kabukta da devamına olanak sağlamaktadır. Yeni oluşan nano kabuklarının HRTEM görüntüleriyle bu tespit edilmiştir (Sun vd. 2002, Sun vd. 2003, Sun vd. 2003) (Şekil 3).

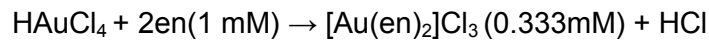
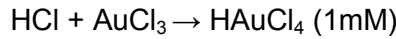
Galvanik değişim reaksiyonu yöntem ve şartları şu şekildedir: 2 mg/mL yoğunlukta elde edilen gümüş nanotel metanol çözeltisi çok küçük porsiyonlara ayrılarak (1 mL) titre edilmiştir. Öncelikle oluşacak AgCl iyonlarının çözünürlüğünü artırmak için çözelti 90-95 °C sıcaklığında sıcak su banyosunda tutulmuş ve su eklenerek 1/20 oranında seyreltme sağlanmıştır. Homojen kaplama için 400 rpm hızında sürekli karıştırılmıştır. 0,25 mM $[\text{Au(en)}_2]\text{Cl}_3$ çözeltisi kullanılarak 0,5 damla/sn hızında manüel titrasyon yapılmıştır. İstenilen oranda galvanik değişim sağlayacak kadar ekleme yapıldıktan sonra 0,15 M amonyum hidroksit eklenerek olası AgCl çökeleğinin çözünmesi ve Au tabakasının homojenize olması sağlanmıştır. Santrifüj yöntemiyle birkaç defa yıkanarak safsızlıklardan arıtılan core/shell Ag/Au nanotelleri metanol çözeltisi olarak tutularak elektro-spreye hazır hale getirilmiştir. Şekil 4'deki ürünün SEM görüntülerine göre oldukça

düzgün nanoteller elde edilmiştir. Ortalama nanotel uzunluğu 10,5 mikron ile orijinal Ag nanotellerinin 13.5 mikron uzunluğuna yakındır. Bu çalışmalar, “Highly Transparent Au coated Ag Nanowire Transparent Electrode with Reduction in Haze” (Kim vd. 2014) isimli makalede yayınlanmıştır.

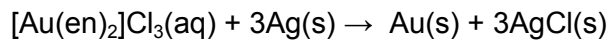


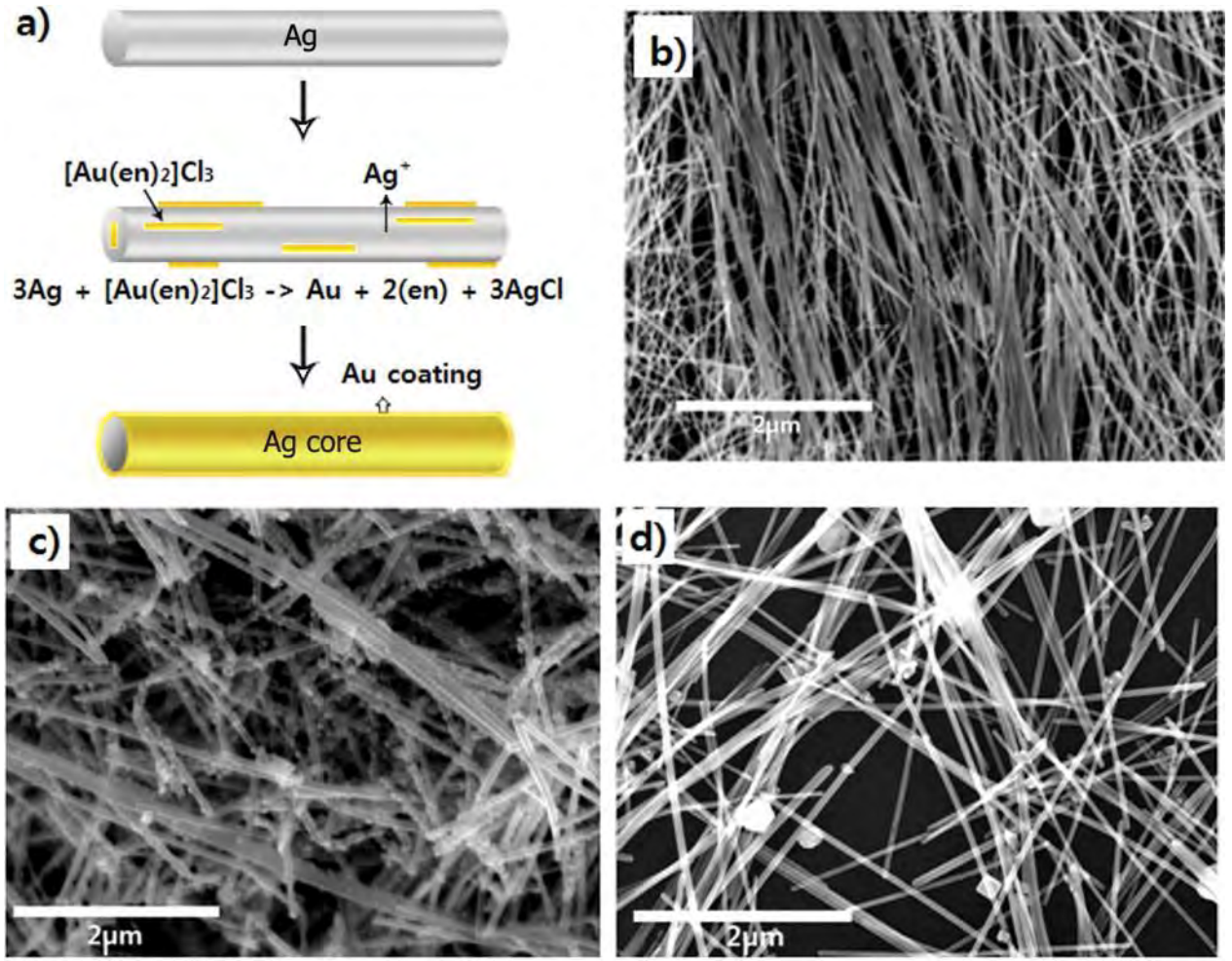
Şekil 3. Gümüş nanotel üzerine altın kaplanmasının şematik gösterimi (solda). Son ürüne ait SEM görüntüleri (Sun vd. 2002, Sun vd. 2003)

Bu çalışmanın modifikasyonu için yapılan deneylerde, $[Au(en)_2]Cl_3$ kompleksini hazırlamak için sırasıyla aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleştirildi:



1 ml AgNW çözeltisi, 6.612 ml $[Au(en)_2]Cl_3$ çözeltisi ile 95 °C'de büret yardımıyla titre edildi.





Şekil 4. (a) Galvanik değişim reaksiyonun aşamaları. (b) Galvanik değişimden önce gümüş nanoteller. (c) HAuCl₄ kullanılarak elde edilen çekirdek/kabuk Ag/Au nanotelleri. (d) [Au(en)₂]Cl₃ kullanılarak elde edilen çekirdek/kabuk Ag/Au nanotelleri. (Kim vd. 2014)

Bu reaksiyonda, [Au(en)₂]Cl₃'ün molü 0,0022 (6,612 ml [Au(en)₂]Cl₃(aq) çözeltisi) alındı. Böylelikle Ag'nin 10%'u, Au ile yer değiştirmesi planlanmıştı. ($n_{Au} = n_{Ag}/12$) Titrasyon 2 boyunlu cam balon içerisinde gerçekleştirildi ve 95 °C'lik yağ banyosu ve soğutucu kullanıldı. [Au(en)₂]Cl₃ çözeltisi, 1 ml AgNW çözeltisi içerisine 2 sn'de 1 damla olacak şekilde eklendi. Bütün [Au(en)₂]Cl₃ çözeltisi eklendikten sonra, ürün oda sıcaklığına gelmesi için bekletildi. Son ürün olarak renksiz sıvı içerisinde koyu gri partiküller gözlemlendi (Şekil 5).. Altın kaplı gümüş nanotellerin SEM için hazırlanması için aşağıdaki prosedür takip edildi:

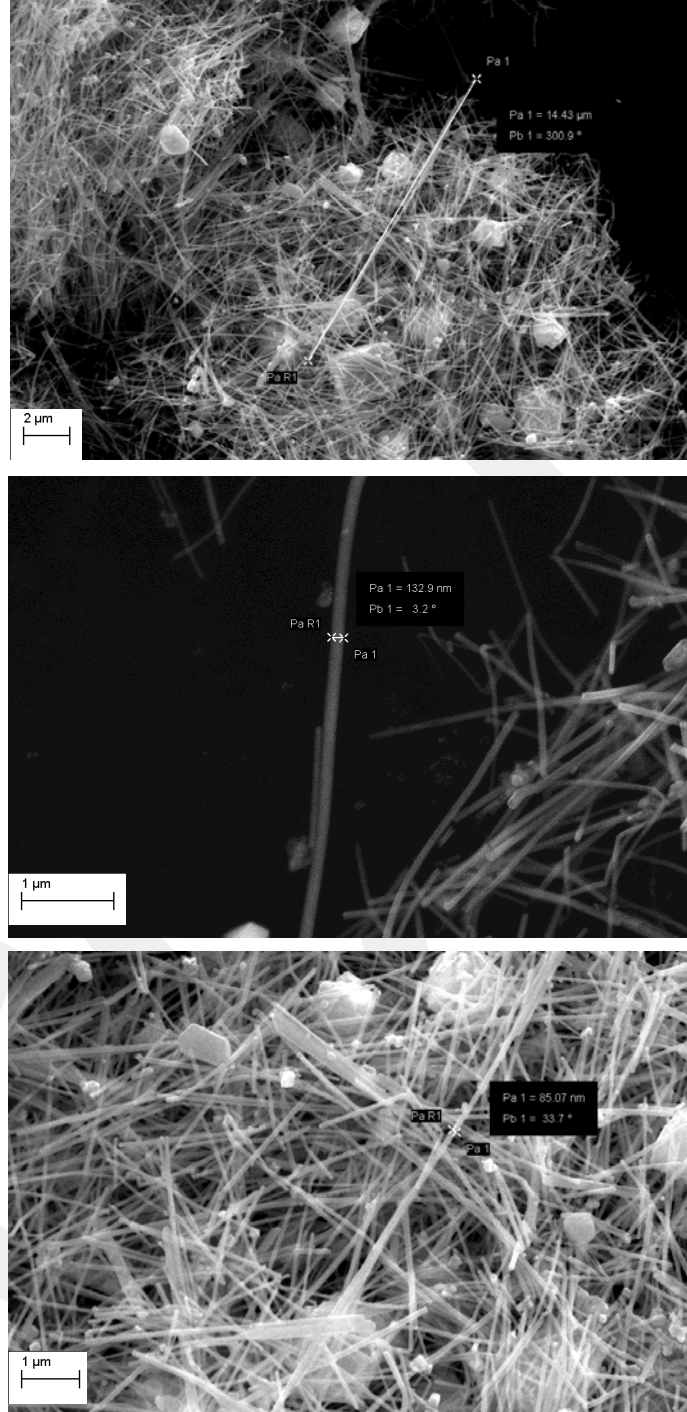
Renksiz sıvı partiküllerden uzaklaştırıldı. Sıcak su eklendi ve tekrar uzaklaştırıldı. (AgCl'yi çözmek ve uzaklaştırmak için) Arkasından metanol eklendi ve 4000 rpm'de santrifüj edildi. Sıvı kısmı tekrar atıldı, metanol eklenip 30 s. sonikasyon uygulandı ve tekrar santrifüjlendi. Sıvı kısım atılıp, tekrar metanol eklendi. Homojen bir çözelti elde edene kadar sonikatörde bekletildi.



Şekil 5. AgNW'ların altın kaplandıktan sonra agregasyona uğraması

Aynı prosedür yoğunluğu 1.7 mg/ml olan AgNW çözeltisi için tekrar edildi. Aynı nanoteller kullanıldı fakat safsızlıklardan arındırmak için tekrar süzüldü ve yoğunluğu 1,7 mg/ml olarak hesaplandı. Galvanik değişim sonrasında, koyu gri partikül miktarında büyük oranda düşüş gözlemlendi. (Elde edilen nanotellerin boyutları: L=12,77 – 14,43 μm , D=132,9 – 85,07 nm) (Şekil 6).

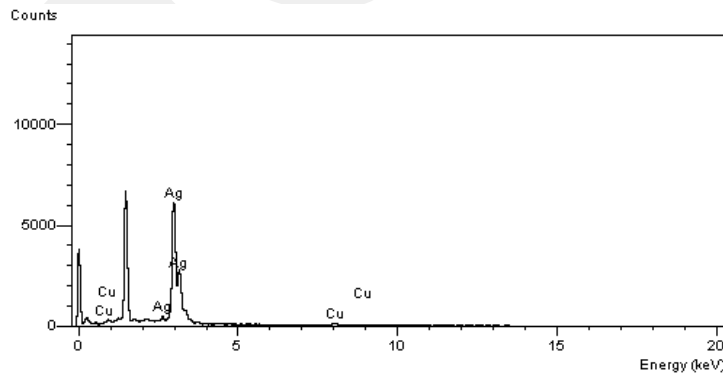
Literatürdeki “Silver nanowires-unique templates for functional nanostructures” (Sun 2010) adlı makale kullanılarak gümüş nanotellerin HAuCl₄ ile kaplanmasına çalışıldı. Makalede HAuCl₄, gümüş nanotellerini okside ederek Au kaplanmasında kullanılmıştır. Bu yüzden biz de HAuCl₄ çözeltisi hazırladık. Farklı miktarlarda 1.0 mM HAuCl₄ çözeltisi, 90-95 °C'de 15 ml AgNW çözeltisine (2.6 mg/ml) eklendi ve eklemeyen 45 dk sonra, oluşan çözelti oda sıcaklığına soğutuldu. Bütün reaksiyon N₂(g) ortamında gerçekleştirildi. Soğuduktan sonra çözeltiler metanol ile 15 ml'ye tamamlandı. (Isıtma esnasında bir miktar hacim kaybı oldu)



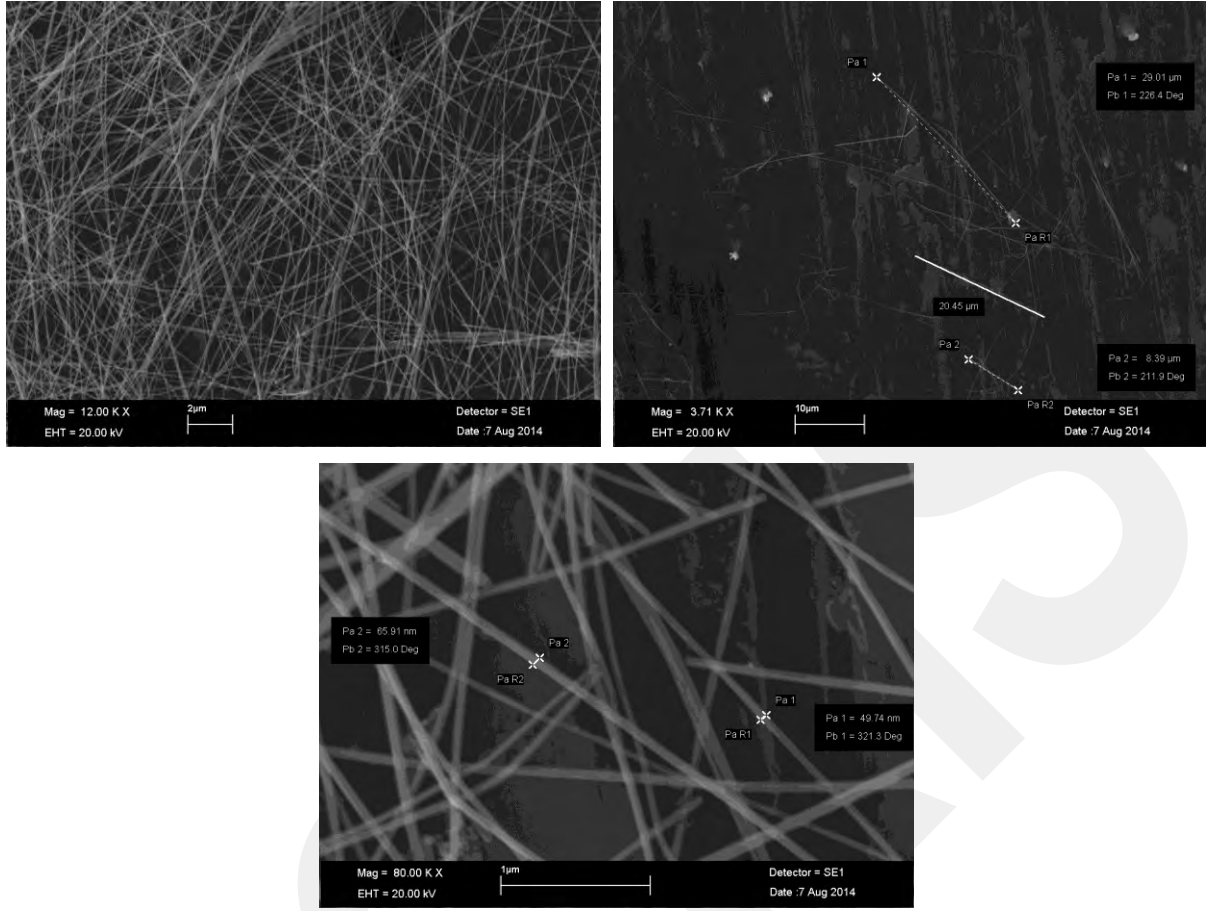
Şekil 6. AgNW'ların $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ kullanılarak Au kaplanması sonucu elde edilen nanoteller

Yaptığımız uygulamalarda kaplama metotlarını iki başlıkta inceleyebiliriz. Kısmi titrasyon olarak adlandırdığımız ilk yöntemde, 1 ml AgNW çözeltisi (1 mg/ml) 19 ml H₂O ile seyreltildi. Solüsyonun sıcaklığı yağ banyosu kullanılarak 90-95 °C çıkarıldı (karıştırma hızı=400 rpm) Geri soğutucu kullanılmadı. Solüsyonun sıcaklığı sabitlendikten sonra 5,1 ml [Au(en)₂]Cl₃ (0.25 mM) çok yavaş bir şekilde damla damla sisteme eklendi. Bu esnada 5 ml NH₃ solüsyonun içine konuldu. Bütün [Au(en)₂]Cl₃ çözeltisi eklendikten sonra, ürünün oda sıcaklığına gelmesi için bekletildi. Soğutma işleminden sonra 2000 rpm'de 20 dk. santrifüj işlemi uygulandı ve sıvı kısım alınarak yerine methanol konuldu. (Bu işlem birkaç defa yapıldı). Sonuç olarak EDX analizlerinde nanotellerin üzerinde Au gözlemlenmedi (Şekil 7). SEM görüntülerinde temiz nanoteller elde edildiği gözlemlendi (Şekil 8).

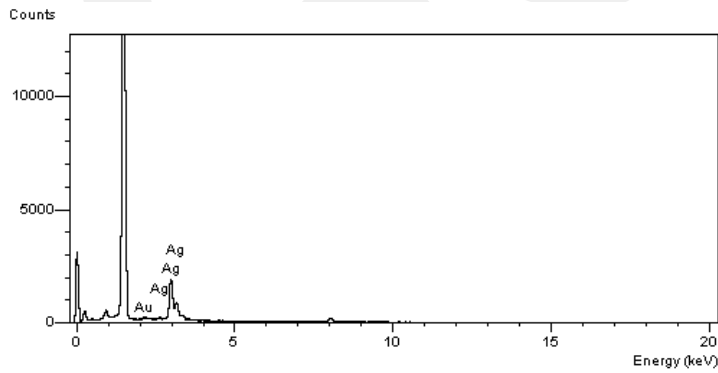
İkinci yöntem ise, iki fazlı titrasyon olarak adlandırdığımız kaplama yöntemidir. Bu yöntem ilk olarak şu şekilde uygulanmıştır. 1 ml AgNW çözeltisi (1 mg/ml), 19 ml H₂O ile, 2 boyunlu balon içerisinde seyreltildi ve üzerine 20 ml etilasetat eklendi. 2 fazlı karışım yağ banyosunda (T=90-95 °C) 150 rpm'de karıştırılarak soğutucu kullanılarak ısıtıldı. Sıcaklık 90-95 °C'ye ulaştıktan sonra 5,1 ml of [Au(en)₂]Cl₃ kompleksi eklendi. Kompleksin eklenmesi sırasında 5 ml NH₃ çözeltisi de balona eklendi. 2,5 saat sonra, solüsyon oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra, 2000 rpm'de 20 dk santrifüj uygulandı, sıvı kısım atılarak metanol eklendi. Tekrar santrifüj yapıldı (2000 rpm, 20 min), sıvı kısım atılarak metanol eklendi. Au kompleksi ile kaplama 10.2 ml kompleks ve 10 ml NH₃ çözeltisi ile tekrarlandı (Diğer miktarlar önceki ile aynı) Bu defa en son elde edilen çözelti AgNW gibi dalgalı ancak sarı bir görünüme sahipti. Sonuç olarak EDX analizlerinde nanotellerin üzerinde Au gözlemlendi. SEM görüntülerinde temiz nanoteller elde edildiği görüldü. (Şekil 9 ve 10)



Şekil 7. [Au(en)₂]Cl₃ kullanılarak kısmi titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi.

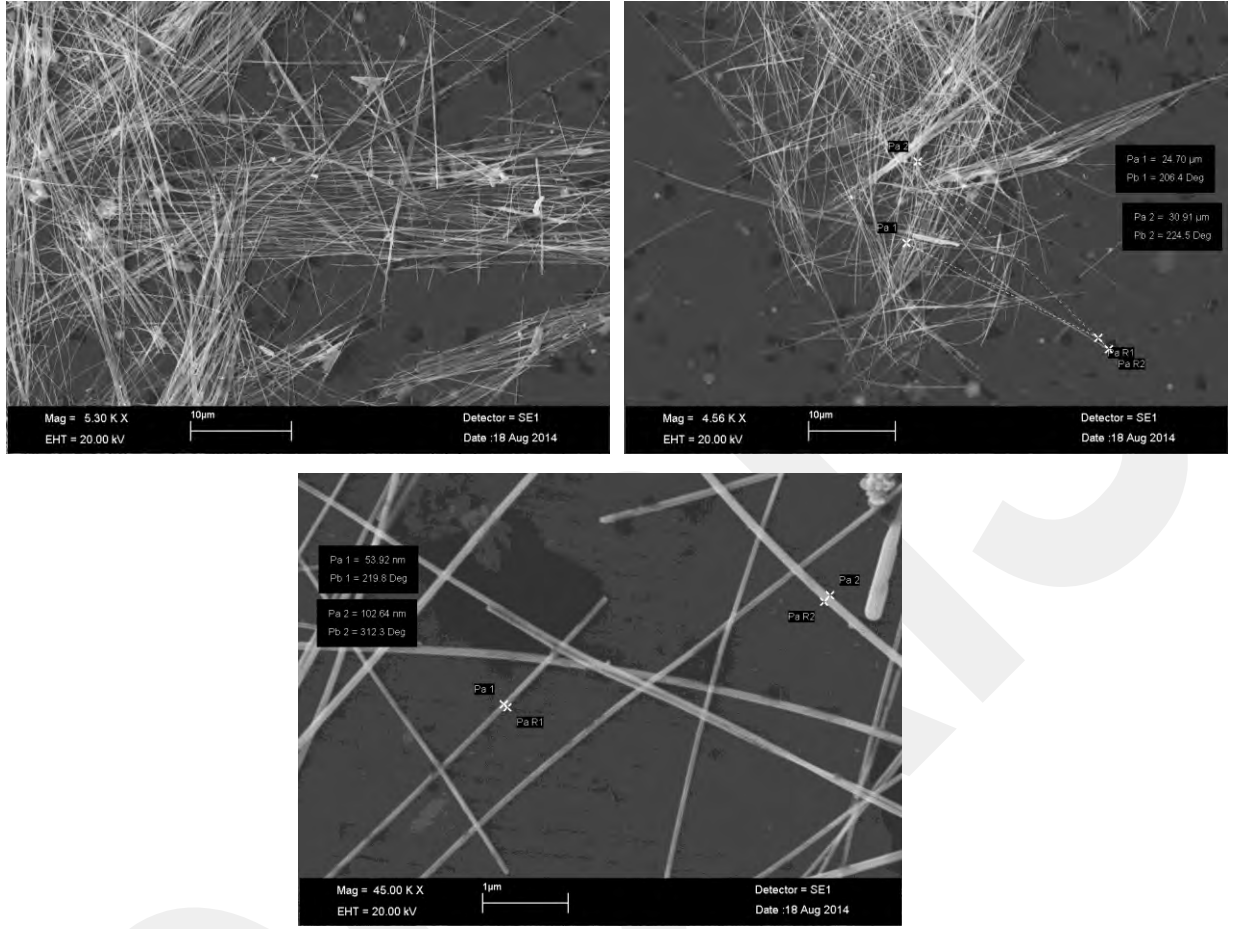


Şekil 8. $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ kullanılarak kısmi titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri.



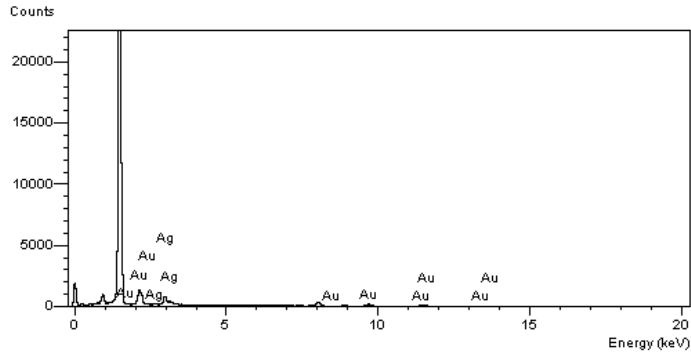
| Element | Element % |
|---------|-----------|
| Ag | 13.38 |
| Au | 0.32 |

Şekil 9. $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi.



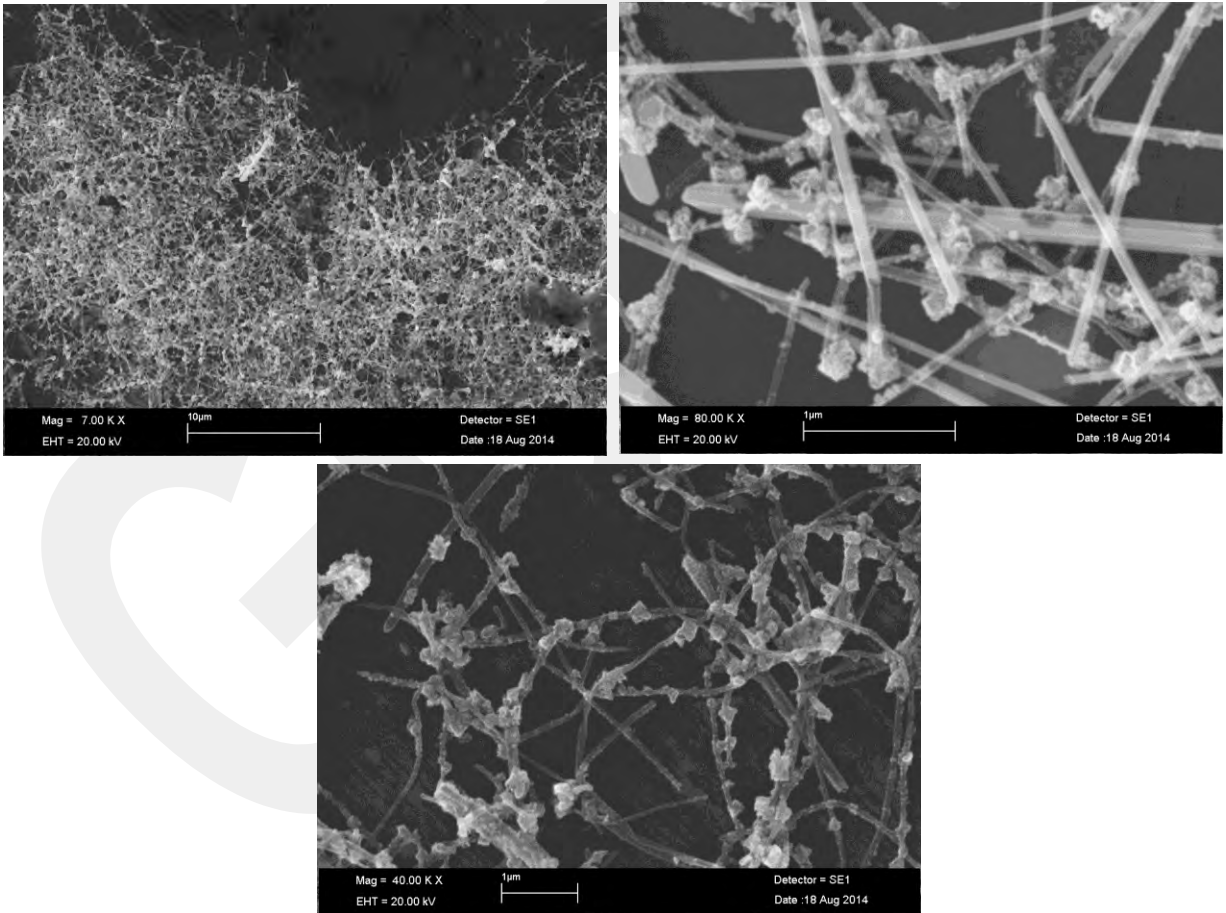
Şekil 10. $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri.

Aynı metot bu sefer de HAuCl_4 kullanılarak tekrar edilmiştir. Oluşan solüsyon optik mikroskopta incelendi ve HAuCl_4 'un bütün nanotelleri parçaladığı görüldü. Bu nedenle, reaksiyon yarı miktarda HAuCl_4 ile tekrar edildi ancak sonucun neredeyse aynı olduğu tespit edildi. (EDX analizleri –Şekil 11, SEM görüntüleri – Şekil 12)



| Element | Element % |
|---------|-----------|
| Ag | 10.85 |
| Au | 13.70 |

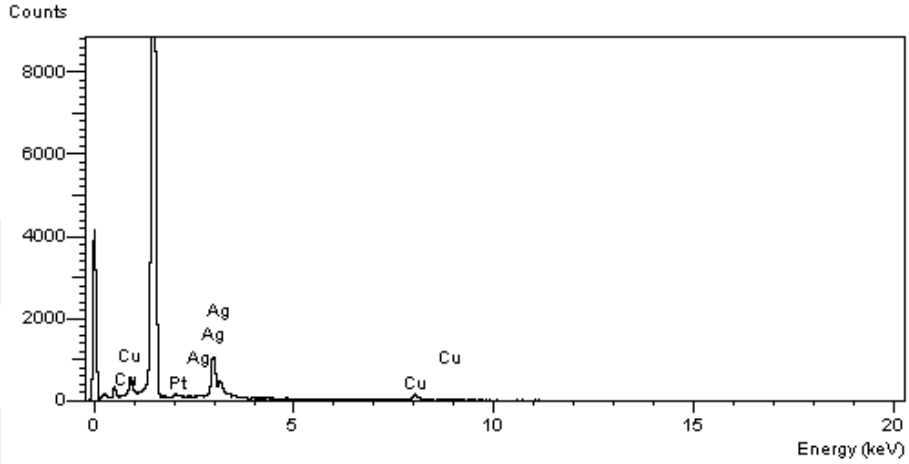
Şekil 11. H_{AuCl₄} kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi.



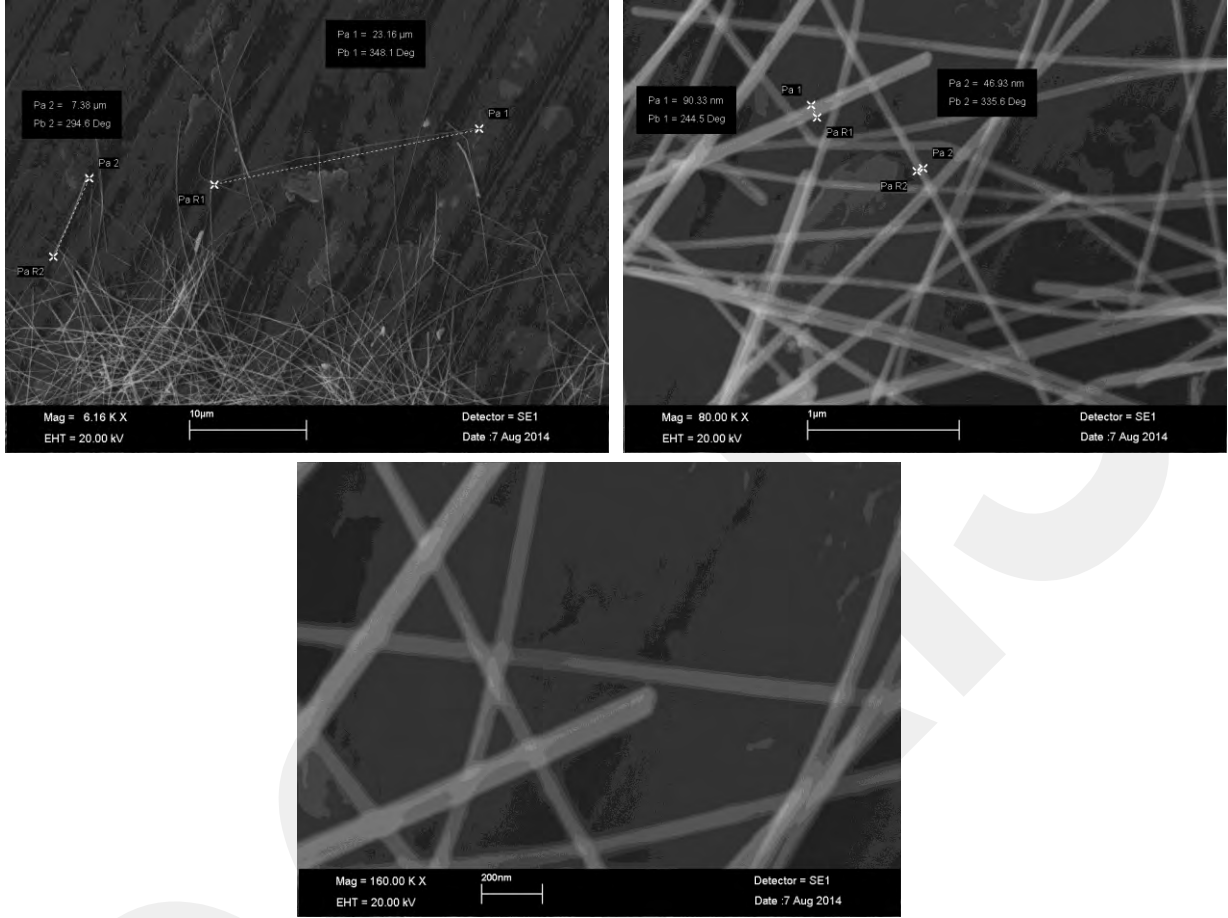
Şekil 12. H_{AuCl₄} kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri.

3.3.2 Gümüş Nanotellerinin Platin İle Kaplanması

Altın kaplamada kullanılan kısmi titrasyon yönteminin aynısı kullanılmıştır. Solüsyonun sıcaklığı sabitlendikten sonra 5,1 ml $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ (0,25 mM) çok yavaş bir şekilde damla damla sisteme eklendi. Son elde ettiğimiz solüsyon çok seyreltik olup, hiçbir renk değişimi gözlemlenemedi. Aynı yöntem 4 ml AgNW (16 ml H_2O ile seyreltildi) kullanılarak tekrarlandı. Bu sefer de 20,4 ml kompleks ve 20 ml NH_3 solüsyonu eklendi. Soğutma işleminden sonra 2000 rpm'de 20 dk. santrifüj işlemi uygulandı ve sıvı kısım alınarak yerine methanol konuldu. (Bu işlem birkaç defa yapıldı) Sonuçta EDX analizlerinde nanotellerin üzerinde Pt olduğu ve SEM görüntülerinde temiz nanoteller elde edildiği gözlemlendi (Şekil 13 ve 14). İki fazlı titrasyon yöntemi Pt kaplama için de uygulanmıştır fakat EDX analizlerinde AgNW'lerinin üzerinde Pt bulunamamıştır.



Şekil 13. $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ kullanılarak kısmi titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi.



Şekil 14. $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ kullanılarak kısmi titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri.

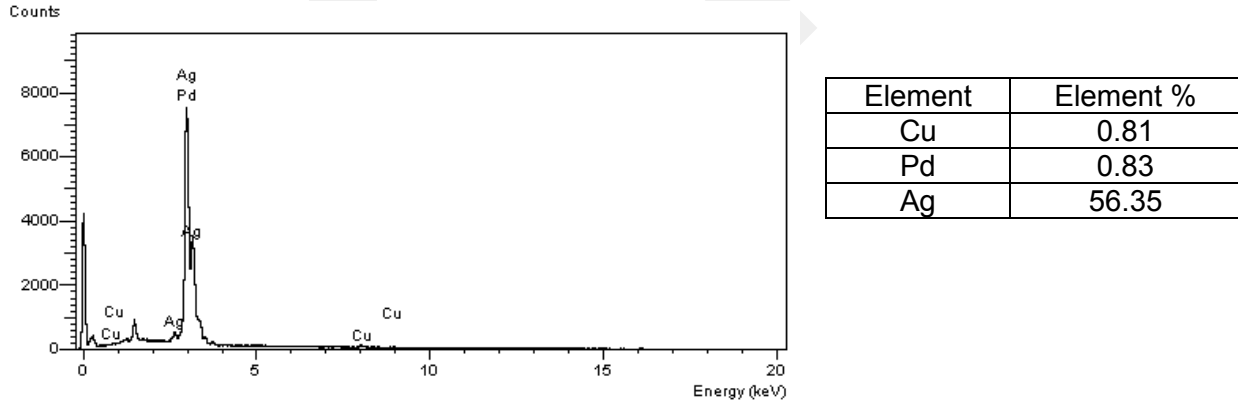
3.3.3 Gümüş Nanotellerinin Paladyum İle Kaplanması

1. Yöntem: Literatürde bulunan "Hollow Ag@Pd core-shell nanotubes as highly active catalysts for the electro-oxidation of formic acid" (Jiang vd. 2012) isimli makalede kullanılan yöntem denendi. Pd çözeltisi hazırlama: 0,034193 g PVP ($M_w=40000$), 5,6989 ml of EG içerisinde çözülerek 0,0017 g PdCl_2 eklendi ve çözüldü. 8 ml AgNW çözeltisi (2.6 mg/ml), 20 ml EG içerisinde çözüldü. Sonrasında, hazırlanan Pd çözeltisi, AgNW çözeltisine eklendi ve ortam $\text{N}_2(\text{g})$ ile dolduruldu. Ekleden sonra, karışım sıcaklığı $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkartıldı. ($88\text{-}94\text{ }^\circ\text{C}$ yağ

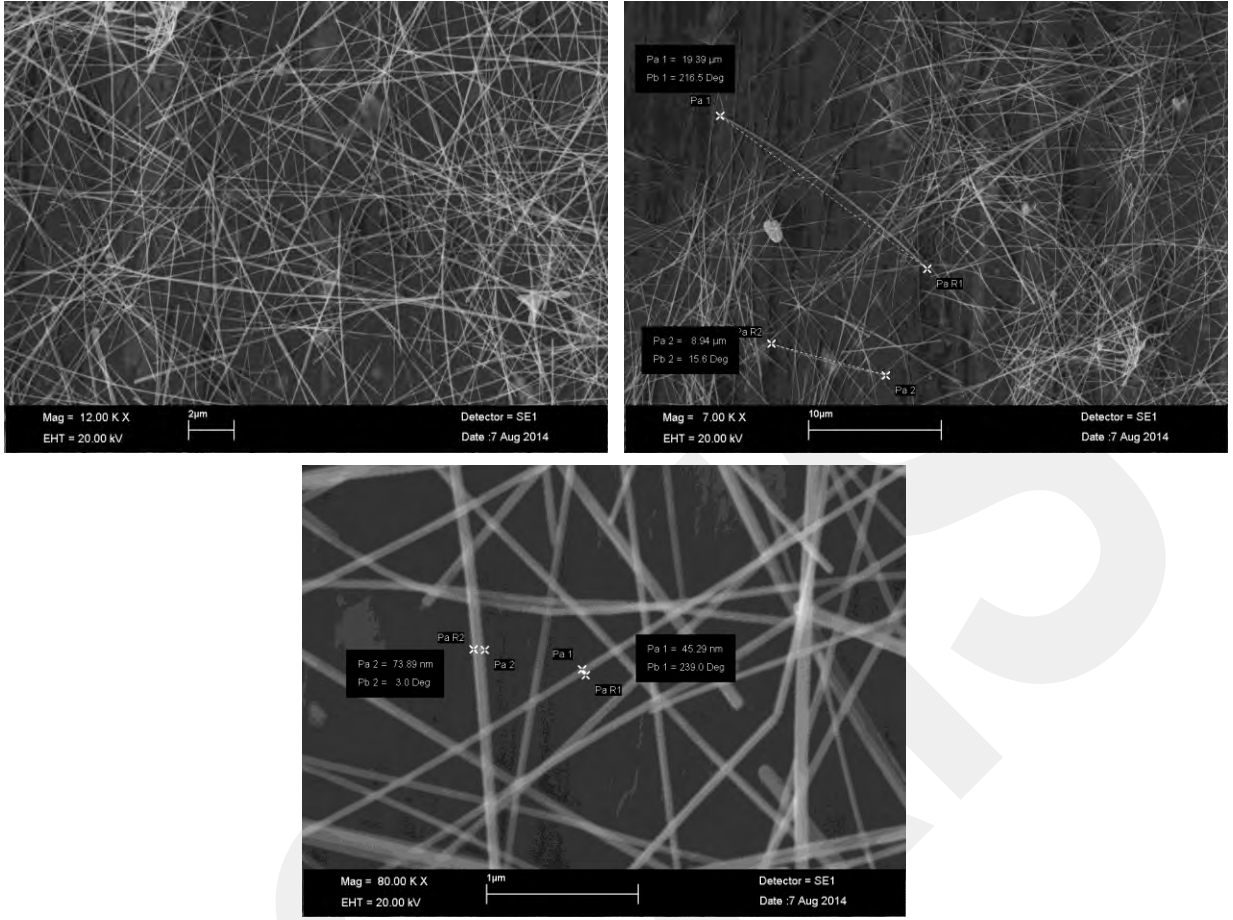
banyosu sıcaklığı). 2 saat sonra, solüsyon oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Oluşan solüsyon, safsızlıklardan kurtulmak için metanolla birkaç defa yıkandı (santrifüj: 1200 rpm, 5'er dk) Santrifüjden sonra UV-Vis spektrofotometre'de örnekler incelendi. Sonuçta gümüş nanotel pikinin yok olduğu gözlemlendi.

2. Yöntem: Altın kaplamada kullanılan kısmi titrasyon yönteminin aynısı kullanıldı. Solüsyonun sıcaklığı sabitlendikten sonra 5,1 ml $[Pd(en)_2]Cl_2$ (0.25 mM) çok yavaş bir şekilde damla damla sisteme eklendi. Son elde ettiğimiz solüsyon çok seyreltik olup, hiçbir renk değişimi gözlemlenemedi. Aynı yöntem 4 ml AgNW (16 ml H_2O ile seyreltildi) kullanılarak tekrarlandı. Bu sefer de 20.4 ml kompleks ve 20 ml NH_3 solüsyonu eklendi. Soğutma işleminden sonra 2000 rpm'de 20 dk. santrifüj işlemi uygulandı ve sıvı kısım alınarak yerine metanol konuldu. (Bu işlem birkaç defa yapıldı) Sonuçta EDX analizlerinde nanotellerin üzerinde çok az Pd gözlemlendi. SEM görüntülerinde temiz nanoteller elde edildiği görüldü (Şekil 15 ve 16).

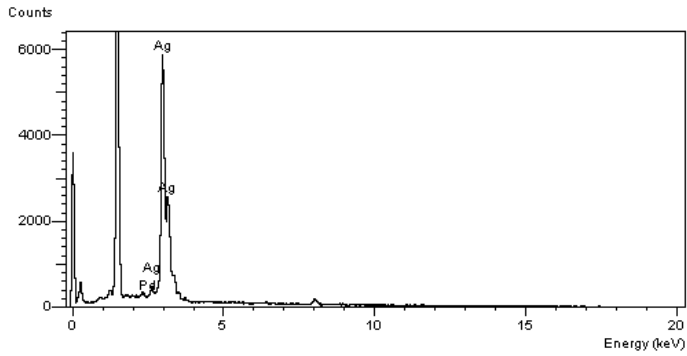
İki fazlı titrasyon yöntemi Pd kaplama için de uygulanmıştır. EDX analizlerinde sadece Pd gümüş nanoteller üzerinde tespit edilebildi (Şekil 17). Pd kaplanmış gümüş nanotellerin SEM görüntüleri Şekil 18'de bulunabilir.



Şekil 15. $[Pd(en)_2]Cl_2$ kullanılarak kısmi titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi.

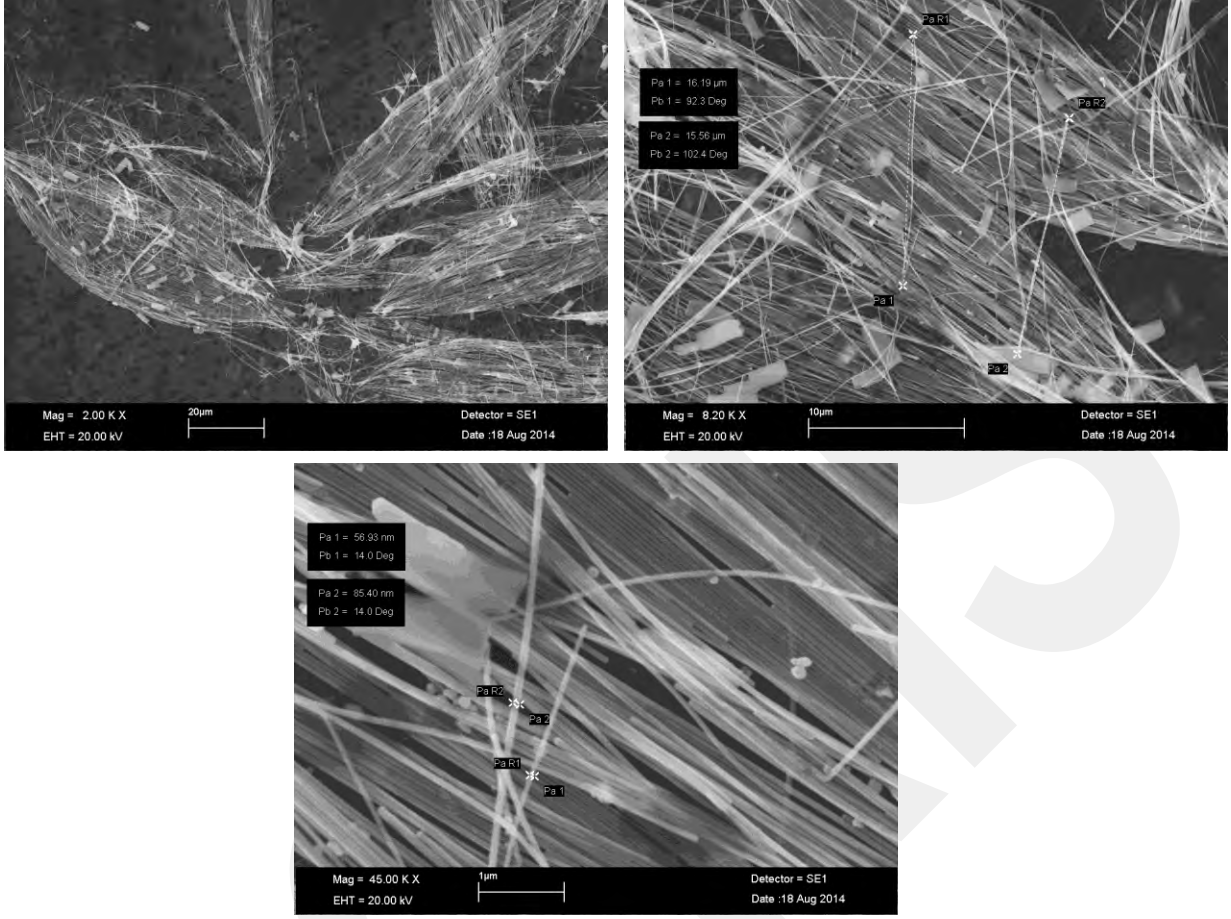


Şekil 16. : $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ kullanılarak kısmi titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri.



| Element | Element % |
|---------|-----------|
| Ag | 39.26 |
| Pd | 0.71 |

Şekil 17. $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin EDX analizi.

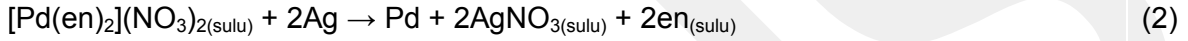


Şekil 18. $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pd kaplaması yapılmaya çalışılan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri.

3. Yöntem: Ag nanoteller daha önceki çalışmamızda anlatılan poliol metoduna göre sentezlenmiştir (Kim vd. 2013). Metanol içerisinde bulunan Ag nanotellerin yoğunluğu, iyi dağılmış birim hacimdeki Ag nanotel solüsyonunun ve vakumla kurutulduktan sonra kalan Ag nanotellerin tartılması ile hesaplandı. Pd kaplama için iki ayrı metot uygulanmıştır. İlk metotta (1. eşitlik), 21,4 mL 0.25 mM'lık $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, 50 mL'lik deiyonize su içerisinde Ag nanotel solüsyonuna (yoğunluk = 0.116 mg/mL) 0,5 damla/sn hızla titre edilerek galvanik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince karıştırma hızı 400 rpm olarak tutuldu. Pd (II) solüsyonunun pH'ı seyreltik nitrik asit eklenerek titrasyon öncesinde 4,0 a ayarlandı.



İkinci metotta (2. eşitlik), ilk olarak $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{sulu})$ ile etilendiamin(en)_(sulu) 1:4 oranında karıştırılarak yavaş oksitleme özelliğine sahip $[\text{Pd}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2(\text{sulu})$ kompleksi hazırlandı. Sonrasında, titrasyon öncesi reaksiyon çözeltisinin pH'ı seyreltik nitrik asit eklenerek 4.0'e ayarlandı. Metanol içerisinde saklanan Ag nanotel solüsyonundan alınan 1 mL hacim (yoğunluk=1.16 mg/mL), 19 mL deiyonize su ile küçük bir cam şişede seyreltikten sonra, $[\text{Pd}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2(\text{sulu})$ (4.3 mL, 0.25 mM) kompleksi ile 0.5 damla/sn hızda 400 rpm'de karıştırılarak titre edildi.

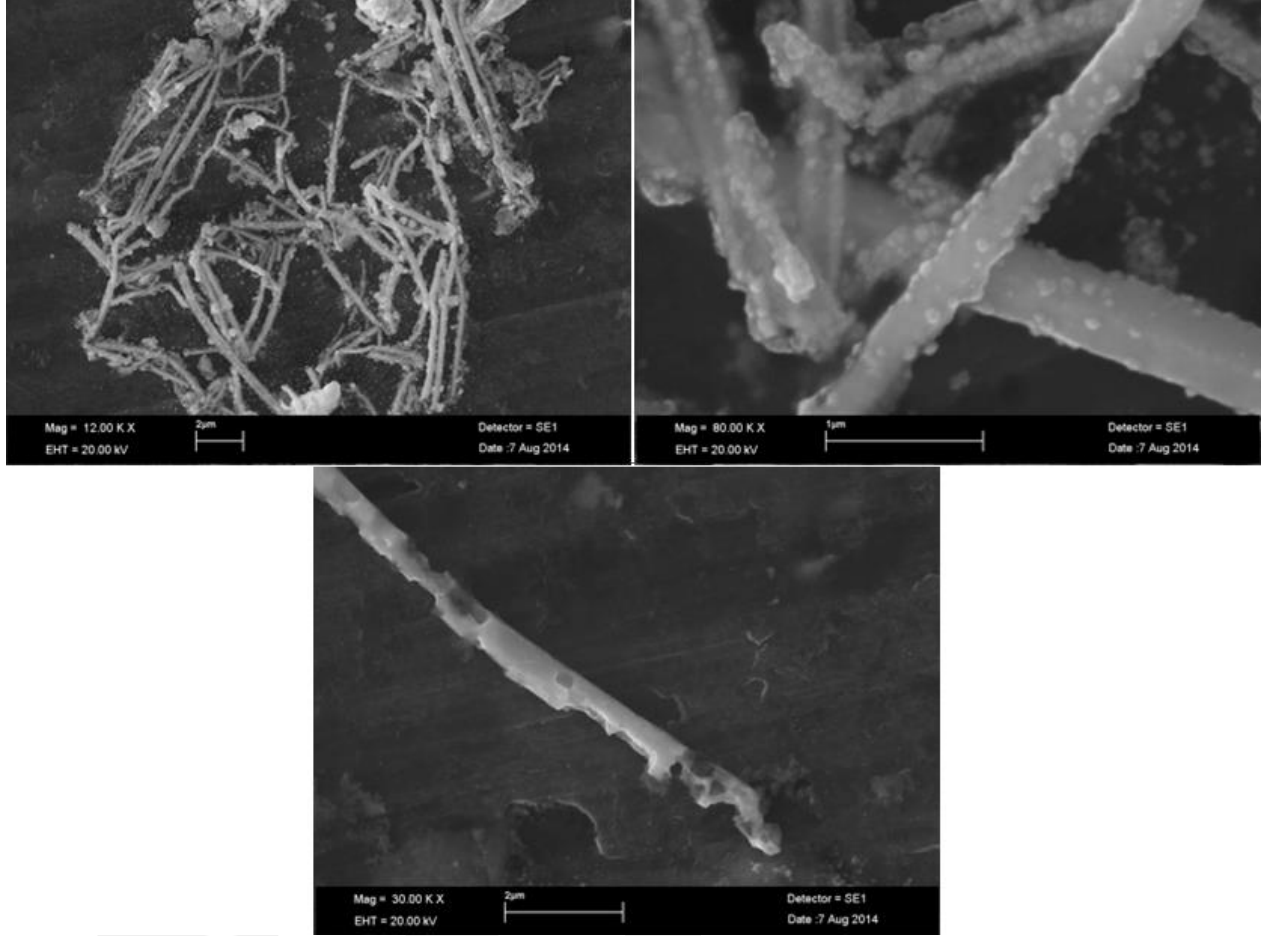


Çözelti karışımı, nanotel ve nanoçubukları çözeltiden ayırmak için 2000 rpm hızla 20 dakika santrifüj edildi. Pd kaplı Ag nanoteller yoğunluğu 0.5 mg/mL olacak şekilde metanol içerisinde muhafaza edildi.

3.3.4 Bakır Nanotellerinin Altın İle Kaplanması

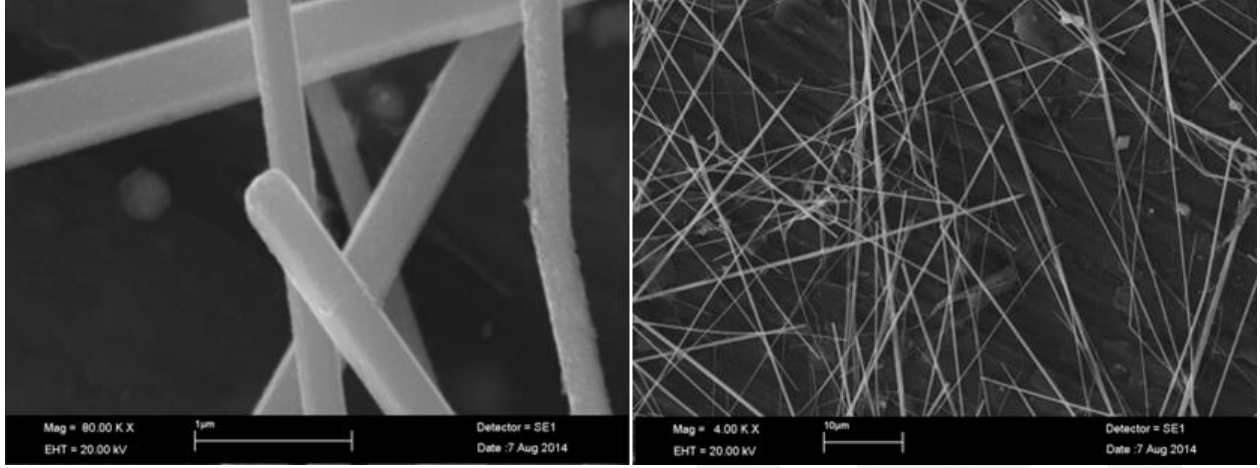
Bakır nanotellerin Au ile kaplanmasında da kısmi titrasyon ve iki fazlı titrasyon, $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ (0.25 mM) altın kompleksi ve HAuCl_4 çözeltisi kullanılarak uygulanmıştır. Yöntemin detaylarını şu şekilde gösterebiliriz.

Kısmi Titrasyon Yöntemini Kullanarak Kaplama ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$): Oda sıcaklığında, 9,5 ml hegzan ve içine 0,5 ml 5g/L CuNW eklendi. Üzerine 1 M'lık $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ den 5,1 ml eklendi. Tüm titrasyon çalışmalarındaki eklemelerin hepsi 5 damla damlatıp minimum 3 dk karıştırıp yeni damla eklenerek yapıldı. Sonrasında bütün solüsyon 2 saat hızlı bir şekilde karıştırıldı. Solüsyon renginde herhangi bir değişim gözlemlenmedi. Ayrıca $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ 'ten fazla miktarda kullanılarak aynı deney tekrarlandı. 9,5 ml hegzan ve içine 0,5 ml 5g/L CuNW eklendi (oda sıcaklığında). Üzerine 1 M'lık $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ den >10 ml'den fazla eklendi. Tüm titrasyon çalışmalarındaki eklemelerin hepsi 5 damla damlatıp minimum 3 dk karıştırıp yeni damla eklenerek yapıldı. Sonrasında bütün solüsyon 2 saat hızlı bir şekilde karıştırıldı. Solüsyon renginde değişim gözlemlendi. SEM görüntülerinde CuNW parçalandığı görüldü (Şekil 19).

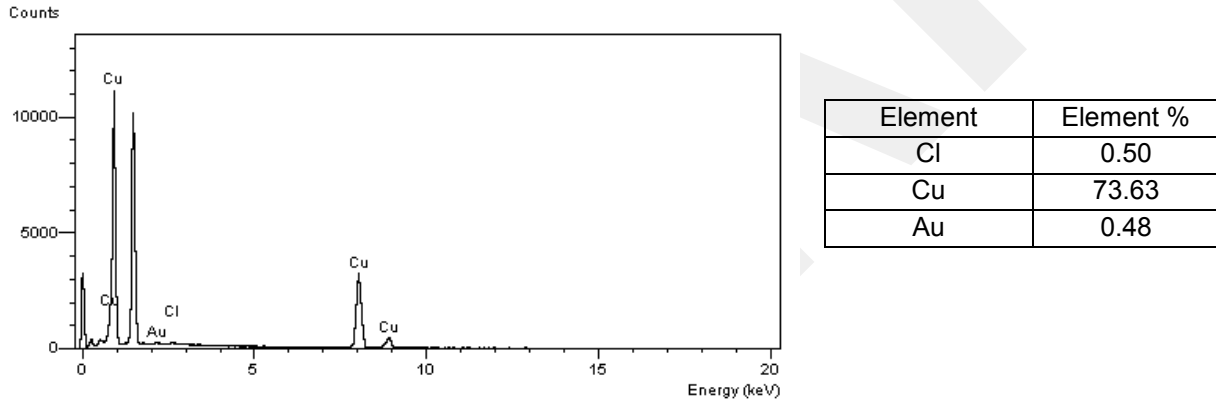


Şekil 19. CuNW'ların fazla miktarda Au(en)₂Cl₂ ile titrasyonu sonucu elde edilen NW'ların SEM görüntüleri.

Kısmi titrasyon yöntemi, H₂AuCl₄ kullanılarak tekrar gerçekleştirilmiştir. Sonuçta solüsyon renginde herhangi bir değişim gözlemlenmedi. SEM görüntülerinde CuNW'ların sağlam şekilde kaldığı fakat EDX analizlerinde CuNW'ların üzerinde az miktarda Au gözlemlendi görüldü (Şekil 20 ve 21)

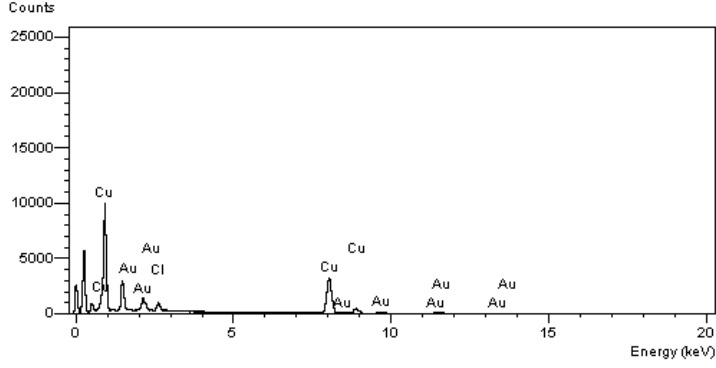


Şekil 20. CuNW'ların HAuCl_4 ile titrasyonu sonucu elde edilen NW'ların SEM görüntüleri.



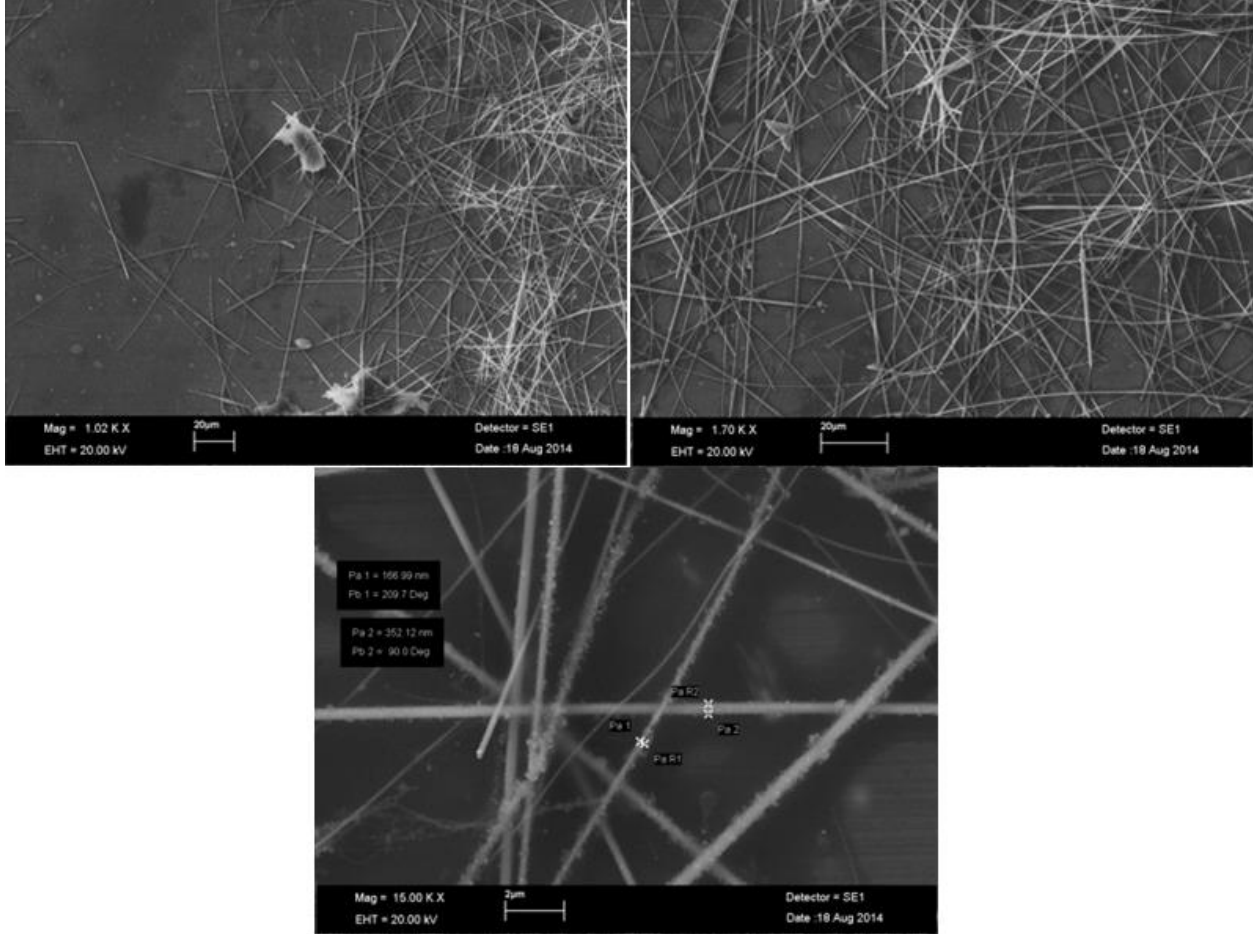
Şekil 21. HAuCl_4 kullanılarak kısmi titrasyon ile Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi.

İki Fazlı (Biphase) Titrasyon Yöntemi Kullanarak Kaplama (HAuCl_4): 9,5 ml hegzan ve içine 0,5 ml 5g/L CuNW eklendi. 0,25 M'lık HAuCl_4 den 1 ml alındı ve üzerine 2 ml su eklendi. İki solüsyon yavaşça birbirine karıştırılarak iki fazlı bir solüsyon oluşması sağlandı. 100 rpm de 3 saat karıştırıldı. İki faz arasında solüsyon renginde çok hafif bir siyahlaşma gözlemlendi. EDX analizlerinde (Şekil 39) ve SEM görüntülerinde (Şekil 40) CuNW'ların Au ile kaplandığı görüldü.



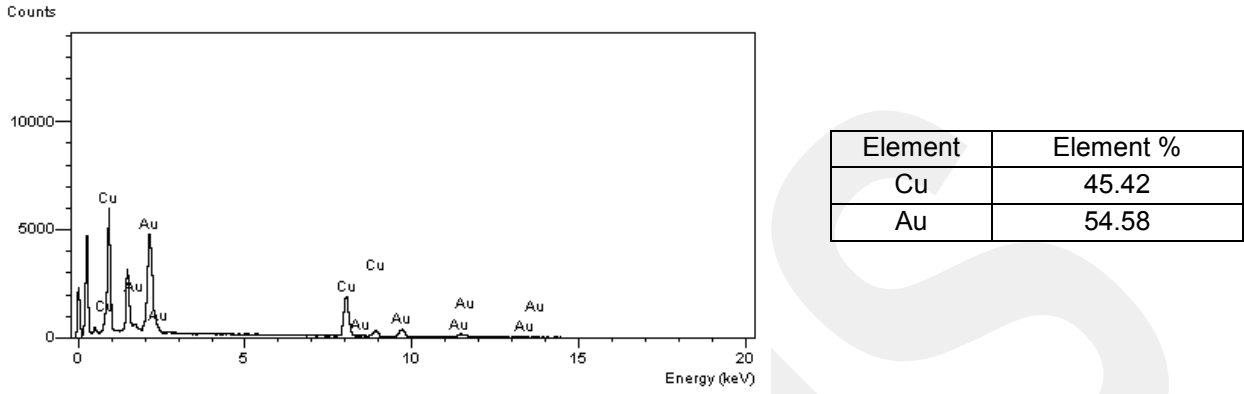
| Element | Element % |
|---------|-----------|
| Cl | 3.52 |
| Cu | 75.43 |
| Au | 13.86 |

Şekil 22. HAuCl_4 kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi.

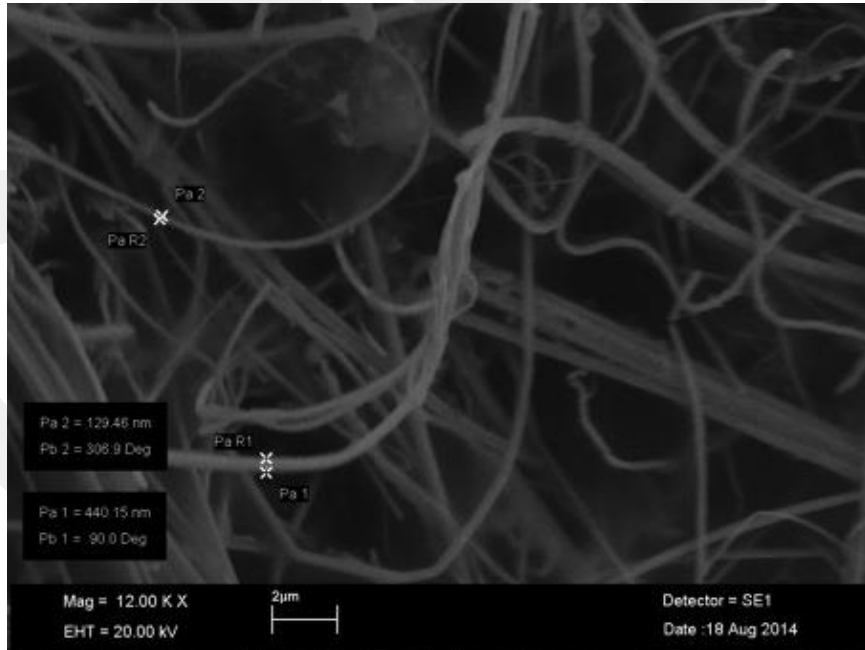


Şekil 23. HAuCl_4 kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin SEM görüntüleri.

İki fazlı titrasyon yöntemiyle de altın kompleksi kullanılarak kaplama yapılmıştır. EDX analizlerinde (Şekil 24) ve SEM görüntülerinde (Şekil 25) CuNW'ların Au ile kaplandığı görüldü.



Şekil 24. Au(en)₂Cl₃ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi.



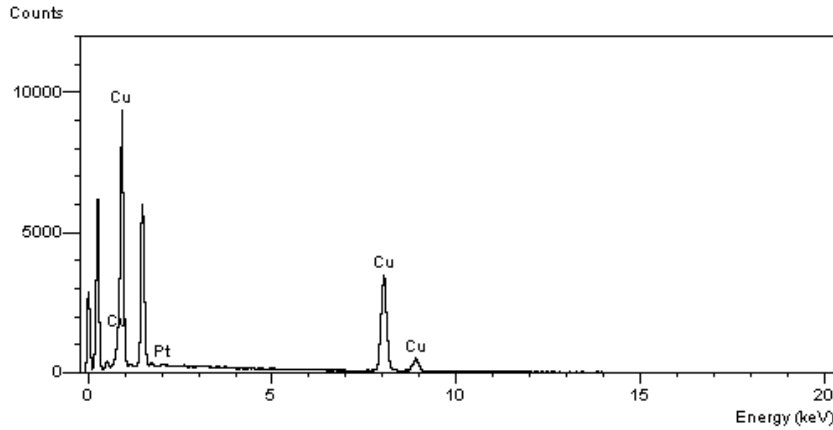
Şekil 25. Au(en)₂Cl₃ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Au kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin SEM görüntüsü.

3.3.5 Bakır Nanotellerinin Platin İle Kaplanması

Daha önce bahsedilen iki kaplama metodu bakır nanotellerin platin kaplanmasında da kullanılmıştır.

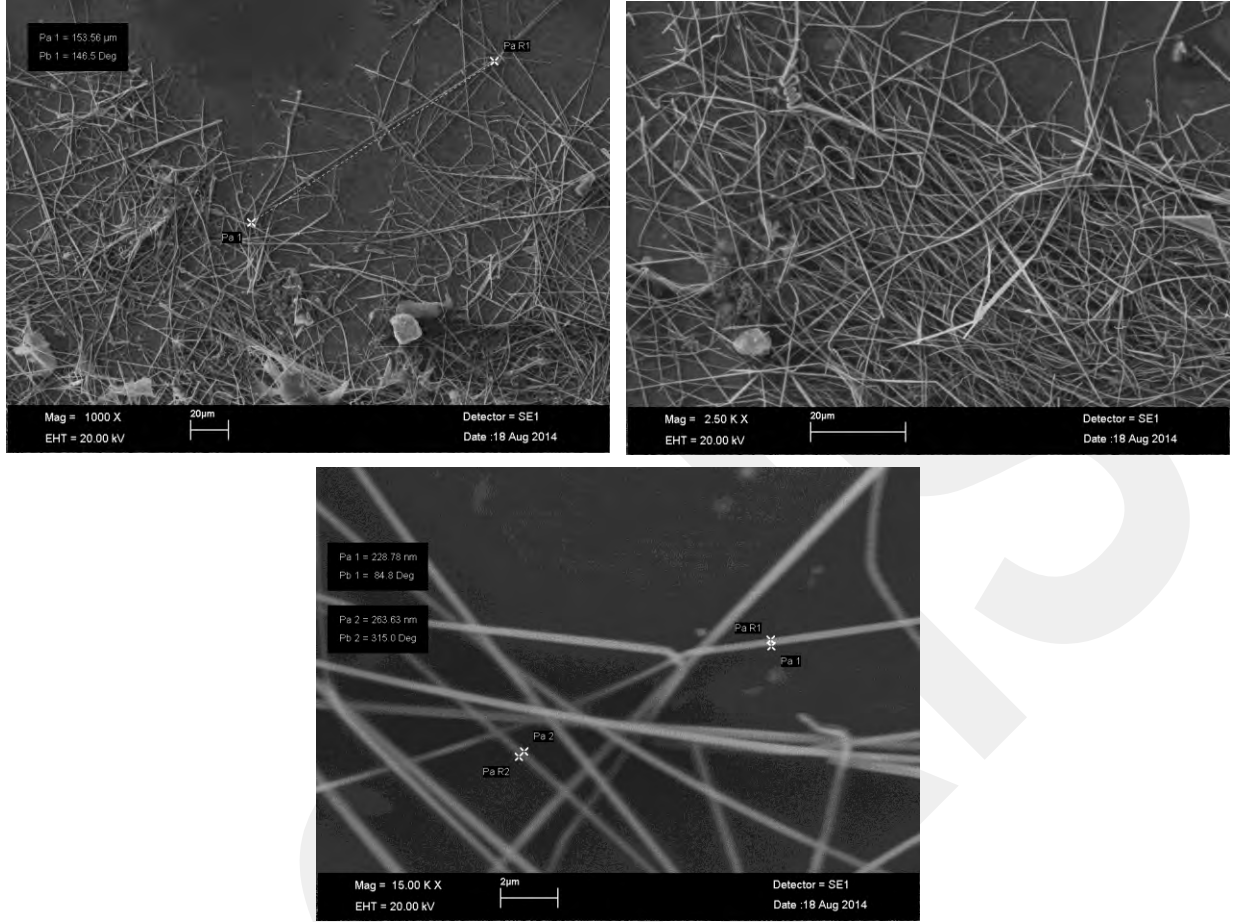
Kısmi Titrasyon Yöntemi Kullanarak Kaplama (Pt(en)₂Cl₂): 9,5 ml hegzan ve içine 0,5 ml (5g/L) CuNW eklendi (oda sıcaklığında). Üzerine 1 M'lık Pt(en)₂Cl₂ den 1 ml ve 2 ml H₂O oluşan karışım eklendi. Sonrasında bütün solüsyon 2 saat hızlı bir şekilde karıştırıldı. Solüsyon renginde herhangi bir değişim gözlemlenmedi. EDX analizlerinde CuNW'ların üzerinde Pt bulunmadı.

İki Fazlı (Biphase) Titrasyon Yöntemi Kullanarak Kaplama (Pt(en)₂Cl₂): 9,5 ml hegzan ve içine 0,5 ml (5g/L) CuNW eklendi (oda sıcaklığında). Üzerine 1 M'lık Pt(en)₂Cl₂ den 1 ml ve 2 ml H₂O oluşan karışım eklendi. İki solüsyon yavaşça birbirine karıştırılarak iki fazlı bir solüsyon oluşması sağlandı. 100 rpm de 3 saat karıştırıldı. Renk değişimi gözlemlendi. Bakır kırmızısı kayboldu. EDX analizlerinde (Şekil 26) ve SEM görüntülerinde (Şekil 27) CuNW'ların Au ile kaplandığı görüldü.



| Element | Element % |
|---------|-----------|
| Cu | 71.07 |
| Pt | 0.94 |

Şekil 26. Pt(en)₂Cl₂ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin EDX analizi.



Şekil 27. $Pt(en)_2Cl_2$ kullanılarak iki fazlı titrasyonla Pt kaplaması yapılmaya çalışılan bakır nanotellerin SEM görüntüleri

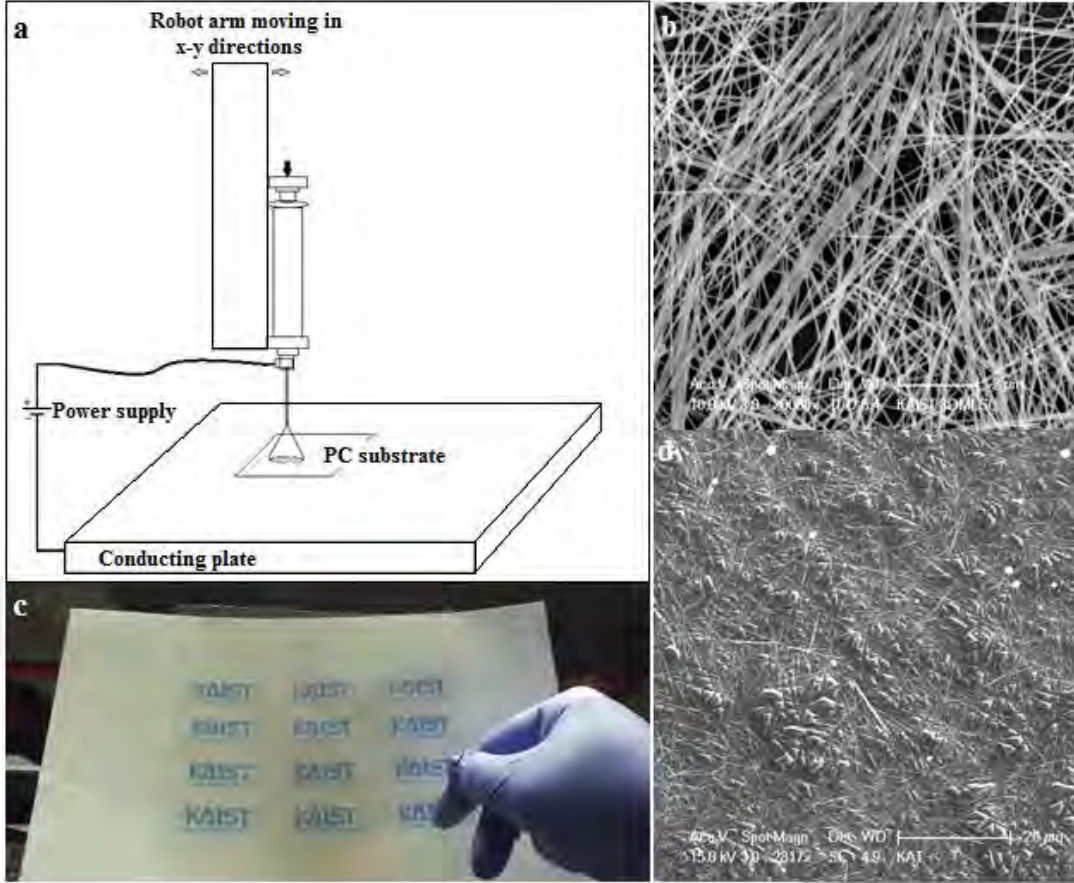
3.3.6 Bakır Nanotellerinin Pladyum İle Kaplanması

Bakır nanotelleri kısmı ve iki fazlı titrasyon yöntemleriyle $Pd(en)_2Cl_2$ kompleksi kullanılarak Pd kaplanmaya çalışıldı. Bu denemelerimize rağmen kayda değer bir sonuç elde edilemedi.

3.4 Elektrot Yapımı ve Nanotel Elektrot Karakterizasyonu

Partnerimiz KAIST Üniversitesi'nde elektro-sprey yöntemi ile polikarbonat sübstrat üzerine saydam ve iletken film dökümü denenmiştir. Bunun için 2 mg/mL yoğunluktaki gümüş nanotel metanol çözeltisi metal uçlu şırıngaya doldurulmuştur. Polikarbonat sübstratının oturduğu iletken plaka ile şırınga arasında 30 kV voltaj uygulanmış ve 15 mL/saat hızla çözelti pompalanmıştır. Robot kolun belli bir algoritma ile plaka üzerinde homojen spre y sağlamak üzere gezmesi

sağlanmıştır. Daha sonra elde edilen film, PVP gibi organik içeriğin nanotel bağlantıları (junction) arasından ayrılması ve nanotellerin kaynaşması (fusion) amacıyla ısıtılmasına tabi tutulmuştur. 160 °C-180 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklar daha çabuk etkili sonuç alınmasını sağlamakla beraber polikarbonat ve diğer birçok esnek ve plastik malzemenin cam geçiş sıcaklığından daha fazla olduğu ve filmlerin defromasyonuna neden olduğu için optimal sıcaklık olarak 120 °C tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta 8 saat kadar bekletmenin levha direncini düşürdüğü/levha iletkenliğini artırdığı görülmüştür. Şekil 28'te ortalama 10 mL spray edilmiş bir 15 cmx15 cm ebadındaki polikarbonat üzerindeki gümüş filme ait görüntülere bakılabilir.



Şekil 28. a) Elektro-sprey sistemi. b) Ag nanotellerin SEM görüntüsü. c) Polikarbonat sübstrat üzerinde saydam gümüş ince filmi. Levha direnci: 25 ohm.sq⁻¹, saydamlık: 91% (polikarbonat referansıyla). d) Polikarbonat sübstrat üzerindeki gümüş filminin SEM görüntüsü.

Gümüş nanotellerde kullanılan aynı elektro-sprey yöntemiyle polikarbonat üzerine altın ile kaplanmış gümüş nanotellerden ince filmler de dökülmüştür. Bu filmler de 120 °C'de ısı işleminden geçirilerek nanotel kesişmeleri güçlendirilmesi ve direncin düşürülmesi sağlanmıştır.

Pd kaplı Ag nanotellerin elektrostatik sprej yöntemi ile substrat üzerine kaplanması daha önceki çalışmalarımızda anlatıldığı şekilde yürütülmüştür (Kim vd. 2013, Kim vd. 2014). Pd@Ag çekirdek/kabuk nanoteller metanol içerisindeki yoğunluğu 0.5 mg/mL olacak şekilde optimize edildi. Nanoteller, polikarbonat yüzey üzerine NanoNC A.Ş.'den ticari olarak sağlanabilen elektrostatik sprej sistemi ile kaplandı. Nanotel çözümü, şırınga ile çekildikten sonra iğne ucu ile zemine yerleştirilen polikarbonat substrat arasındaki mesafe 3.6 cm olarak ayarlandı ve voltaj 30 kV'ta tutuldu. Enjeksiyon hızı 20 mL/saat olarak uygulandı ve nanotel kaplama yoğunluğu sprej çözümü hacmi ile kontrol edildi. Sprejleme işleminden sonra Pd kaplı Ag nanotel elektrotta, kesişme direncini dolayısıyla da levha direncini düşürmek amacıyla bir kutu fırın içerisinde 120 °C'de 8 saat tavlama işlemi uygulandı.

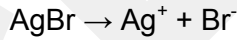
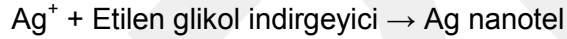
Polikarbonat substrat üzerine elektrostatik olarak sprej edilen Pd kaplı Ag nanotel elektrotun geçirgenliği UV-Görünür bölge spektroskopisi (Shimadzu, UV-1800&Perkin-Elmer, LAMBDA 950) ile 300-800 nm görünür ışık spektrumunda taranarak ölçülmüştür. Levha direnci, potansiyostat (Gamry, Interface 1000) üzerinden Gamry yazılımı çalıştıran bilgisayara bağlı dört noktalı prob (Lucas Lab 302) kullanılarak ölçüldü. Pd kaplı Ag nanotellerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Stereoscan S440, Leo) kullanılarak görüntülendi ve ortalama bileşimi ise SEM-EDS aracılığıyla belirlendi. Pd kaplı Ag nanotellerin yüksek çözünürlükte görüntülerinin elde edilmesinde düzeltilmiş Cs'li (küresel sapma) geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (FEI, Tecnai G2 F30) kullanıldı.

Ag (2.984 eV) ve Pd'a (2.838 eV) ait en düşük EDS enerjilerinin birbirine çok yakın ve neredeyse örtüşmüş olması nedeniyle Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotel bileşiminin belirlenmesinde ek bir nicel analiz daha yapılmıştır. Galvanik reaksiyon sonucunda elde edilen ürüne uygulanan filtreleme, yıkama, kurutma ve tavlama işlemlerinden sonra 0.153 g Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotel tartıldıktan sonra nanoteller 40 mL derişik HCl_(sulu) çözeltisinin içerisine konuldu. Kaynamaya başladıktan sonra, 15 mL nitrik asit damla damla eklendi. Karışım, duman oluşumu sonlanana kadar kaynaması sürdürüldü. Sonrasında çözelti NaOH_(sulu) eklenerek nötr hale getirildi. Daha önceden tartılan bakır şerit, yavaşça karıştırılan çözeltiye 10 dakika boyunca daldırıldı. Sonrasında bakır şerit tekrar tartıldı ve bileşimi hesaplandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

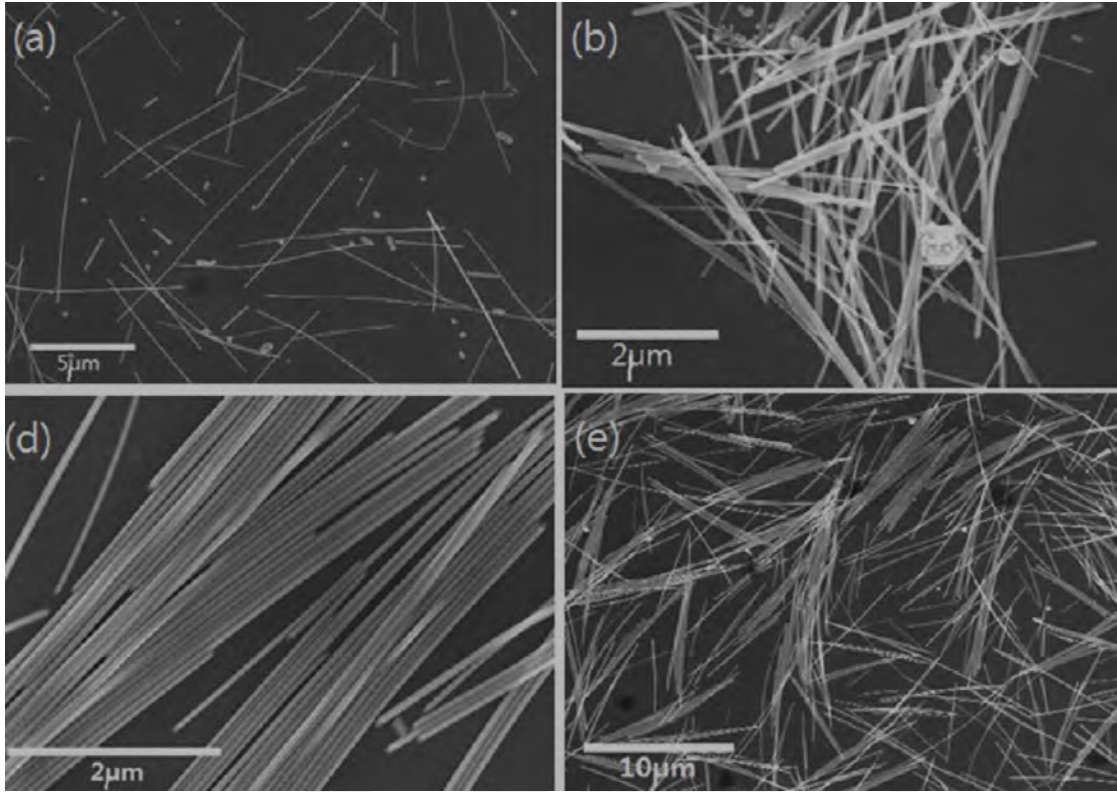
4.1 Gümüş Nanotel Sentezi ve Altın İle Kaplanması

Kullandığımız modifiye edilmiş poliol indirgeme sentezinde gümüş kaynaklarının tamamının AgNO_3 olarak yer alması ve AgCl kullanılmaması önemli farklardan biridir. Nanotel oluşumunun ilk aşamalarında ve sonraki nanotellerin stabilizasyonunda önemli rol oynayan klorür iyonları da sadece NaCl olarak ortama katılmıştır. Bu uygulamanın daha uzun ve homojen nanotel oluşumuna katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. $160\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat gerçekleştirilen bu sentezde sonuç olarak ortalama 13.5 mikron uzunluğunda ve 62 nm çapında nanoteller elde edilebilmiştir (Şekil 29). Bu yöntemde başta eklenen KBr tuzunun da önemli etkileri vardır. AgBr bileşiğinin çözünürlüğü AgCl 'ye göre çok daha az olduğu için Ag(I) iyonlarının indirgenmesiyle rekabete girerek indirgenmenin yavaş ve daha kararlı yürütmesine katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

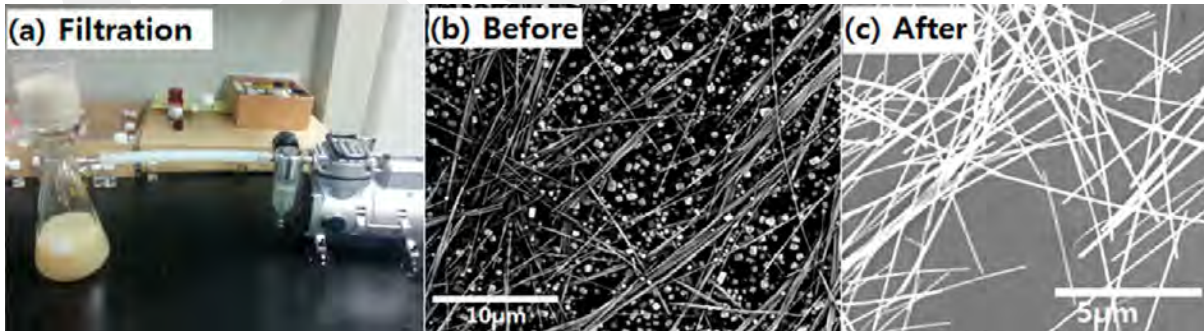


Etilen glikol solventi, $150\text{ }^\circ\text{C}$ ve üstü sıcaklıklarda gümüş katyonunu indirgeyebilecek duruma ulaşmaktadır. Aynı zamanda bu sıcaklıklara kadar sıvı formunda kalarak iyi bir çözücü de olmaktadır. Bazı araştırmalarda bir triol olan gliserol da kullanılmakta ve reaksiyon $210\text{ }^\circ\text{C}$ gibi daha yüksek sıcaklıklarda yürütülmektedir. Bunda da benzer sonuçlar alınabilmektedir. Öte yandan polivinilpirolidon polimeri (PVP) de pirolidon monomerleri üzerindeki oksijenler aracılığıyla gümüş atomlarına zayıfça bağlanarak stabilizasyon ve morfolojinin şekillenmesinde önemli bir rol üstlenmektedir. PVP ve klorür iyonlarının herhangi birinin yokluğunda nanotel sentezi başarısız olmaktadır. Bromür eklenmesiyle daha ince nanotel sentezlenebilmektedir. Bromürsüz yapılan sentezlerde 100 nm ve üstü kalınlıklarda nanoteller çoklukla bulunmasına rağmen bromür eklenmesiyle bu çok aza inmiş ve ortalama nanotel çapı 62 nm'ye düşmüştür.

Sentez sonrasında solüsyon içerisinde nanotellerin yanında birçok nano parçacık da bulunmaktadır. Nanotel solüsyonu, bu parçacıklardan cam filtreleme ile büyük oranda arındırılır. Sentez tamamlandıktan sonra elde edilen karışım 5-10 mikron delikli cam filtrelerde süzülerek ve metanol ile yıkanarak iyonlar, fazla PVP, etilen glikol, küçük boyutlardaki nanoparçacıklar ve nanoçubuklardan arındırılmıştır. Bu yöntem ile daha uzun ve homojen yapıdaki nanoteller elde edilmiştir. Aksi durumda saydamlık ve levha iletkenliğinde azalma görülecektir (Şekil 30).

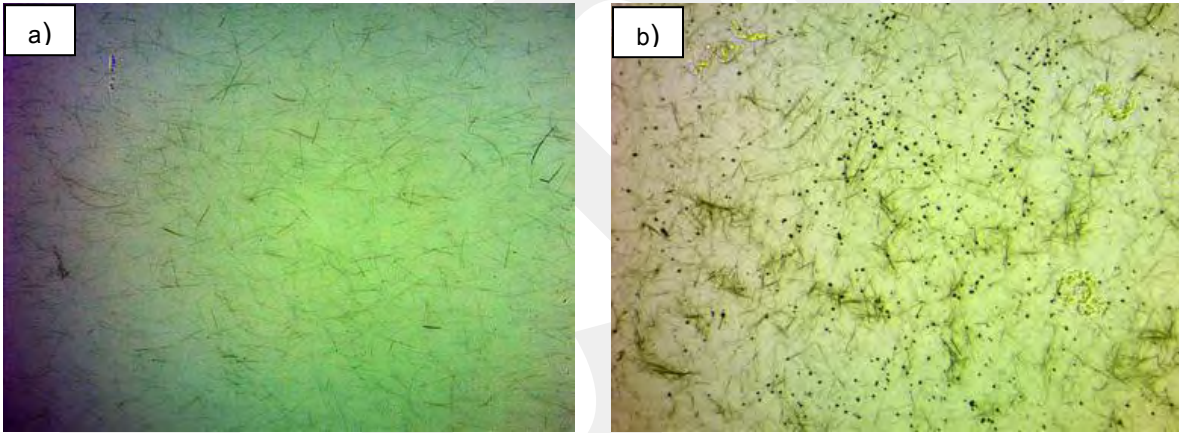


Şekil 29. Ag nanotellerin değişik yöntemlerle elde edilmiş SEM görüntüleri: (a) orijinal poliöl indirgemesi (AgNO_3 , etilen glikol, AgCl , NaCl), (b) a'ya KBr ilave edilmesi, (d) a'ya KBr eklenmesi ve AgCl 'nin çıkarılarak sadece AgNO_3 'ün sonradan azar azar eklenmesi, (e) a'ya KBr eklenmesi ve AgNO_3 'ün tek seferde eklenmesi yöntemleriyle elde edilen Ag nanoteller.



Şekil 30. (a) Cam filtre ile süzme düzeneği (b) süzmeden önceki ve (c) sonraki nanotel çözeltilerinin SEM görüntüleri.

Filtreleme işleminin tekrar sayısının artmasıyla daha temiz nanotel solüsyonu elde edilmesine rağmen, bu işlem aynı zamanda çok miktarda nanotel kaybına da sebep olmaktadır. Aynı zamanda Ek-1'de görüldüğü üzere, AgCl parçacıkları, boyutlarının büyük olması nedeniyle filtreden geçememekte ve gümüş nanotel solüsyonundan kolaylıkla uzaklaştırılmamaktadır. Boyutları büyük olan bu parçacıklar, nanotel solüsyonu 1 defa süzme işleminden sonra 1 gün dinlendirildiğinde dibeye çökmekte ve pembe bir tortu tabakası oluşturmaktadır. Bu bölge incelendiğinde yüksek miktarda nano parçacık ve az miktarda nanotel olduğu görülmüştür (Şekil 31). Nano parçacıklar, nanotellere göre daha hızlı çökmektedir. Bu sebeple solüsyonu dinlendirme süresi kısaltılarak pembe tortunun dibeye çöktüğü görüldükçe bu kısım solüsyondan uzaklaştırıldı ve bu işlem birkaç defa tekrar edildi. Sonrasında bir defa filtreleme işlemi uygulandı ve sonuçta az miktarda nanotel kaybı ile temiz bir nanotel solüsyonu elde edildi.



Şekil 31. 1 günlük dinlendirme sonrasında a) Üst kısım (supernatant): düşük miktarda nanotel ama temiz. b) Alt kısım (decanted): yüksek miktarda nanotel ama çok miktarda nanopartikül

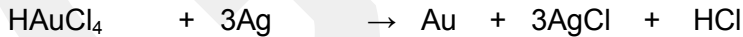
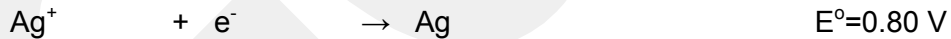
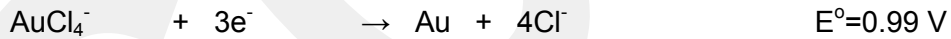
Daha uzun gümüş nanotellerin sentezi için solvotermal sentez metodunda değişiklikler yapılarak tekrar edilmiştir. Bu yöntemlerde uygulanan değişiklikler ve sonuçları şu şekildedir: Reaksiyon çözeltisi hazırlanırken, $AgNO_3$ sıcaklık yükseltilmeden eklendiğinde, sonuçta nanotel oluşumu gözlenmemektedir. Ancak sıcaklık $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkartıldıktan sonra eklenerek yapılan sentezde, çözelti içerisinde gümüş grisi gözlemlendi. Metanolla yıkanarak süzülen gümüş nanoteller için SEM ölçümleri yapıldı. Sonuçta $\sim 120\text{ nm}$ çapta, $\sim 22\text{ }\mu\text{m}$ boya sahip gümüş nanoteller elde edilmiştir. Ancak tek basamaklı süzme işleminin zor ve safsızlıklardan kurtulmak için yeterli olmadığı görülmüştür. Birkaç defa yapılan süzme işleminden sonra hem daha eşit dağılımı hem

de daha temiz nanotel solüsyonu elde edilebilmektedir. Süzme işlemlerinin nanotel solüsyonu üzerindeki etkisini, Ek-1 bölümündeki SEM verilerinden daha detaylı görebilirsiniz.

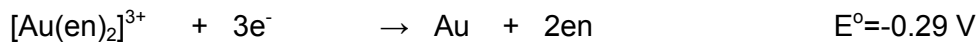
Sentez sırasında nanotel oluşumunun havadaki oksijenden etkilenip etkilenmediğinin belirlenmesi için reaksiyon azot ortamında da gerçekleştirildi. Ayrıca düşük hızda santifüj yapılarak dipte kalan nano parçacıklar da temizlendi. Sonuç olarak azot ortamında sentezlenen nanotelerde büyük bir değişiklik gözlenmedi.

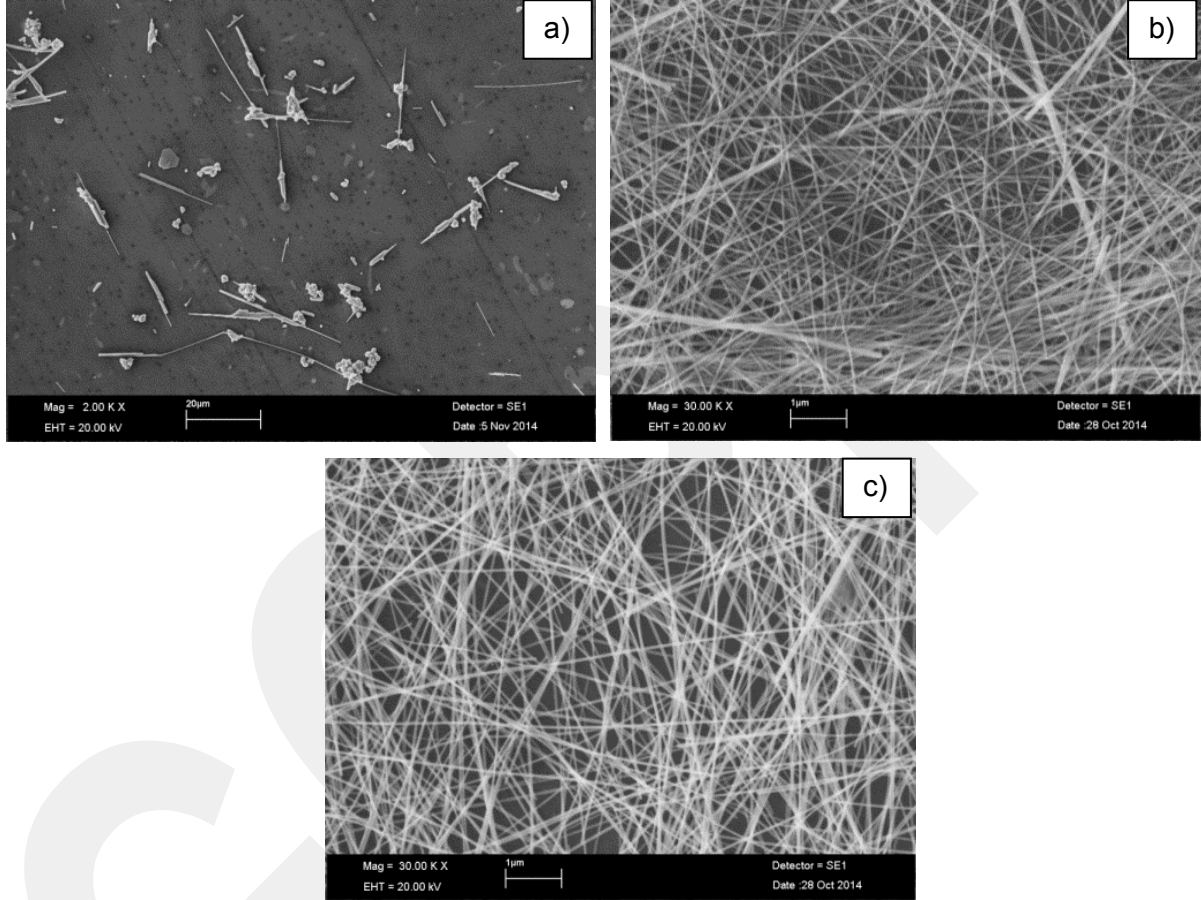
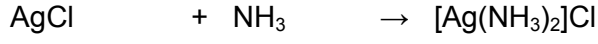
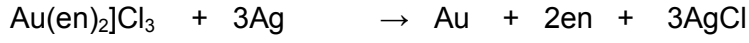
Farklı molekül ağırlığına sahip PVP moleküllerinin gümüş nanotel oluşumu üzerindeki etkisini araştırmak için yürütülen reaksiyonlar sonucunda, boy/en oranı olarak en iyi değerler PVP40'ta elde edilmiştir (Şekil 32). Ayrıca reaksiyon sonunda elde edilen ürün miktarları bakımından da en fazla verim yine PVP40 ile sağlanmıştır. Diğer PVP'lerde de uzun ve ince nanoteller elde edilmesine rağmen özellikle PVP10 polimerinin kullanıldığı sentezlerde verim oldukça düşüktür.

Gümüş nanotellerin inert metallerle kaplanması konusunda bizim yaptığımız deneylerde HAuCl_4 kullanılması durumunda redoks reaksiyonun yüksek enerjili olması ve hızlı kinetiğinden dolayı düzgün yapıların elde edilmesinin zor olduğu görülmüştür. Ayrıca yapıya karışan iyi çözünemeyen AgCl bileşiğinin düzgün ve devamlı kabuk oluşumuna engel olduğu, sonikasyon işlemlerinde büyük kırılmalara neden olduğu da gözlenmiştir. Bu yüzden Au(III) katyonun yer aldığı farklı bir kompleks denenerek daha düşük enerjili ve yavaş redoks reaksiyonuyla galvanik değişim yapmak hedeflenmiştir.



HAuCl_4 başta olmak üzere Au(III) 'ün piridin, amonyak, etilendiamin, anilin, metilamin ile yaptığı kompleksler denenerek kinetik ve elektrokimyasal açıdan gümüş ile olan galvanik değişime uygunluğu araştırılmıştır. Bunlar arasında en uygun olanının $[\text{Au(en)}_2]\text{Cl}_3$ kompleks bileşiği olduğu tespit edilmiştir (en:etilendiamin).



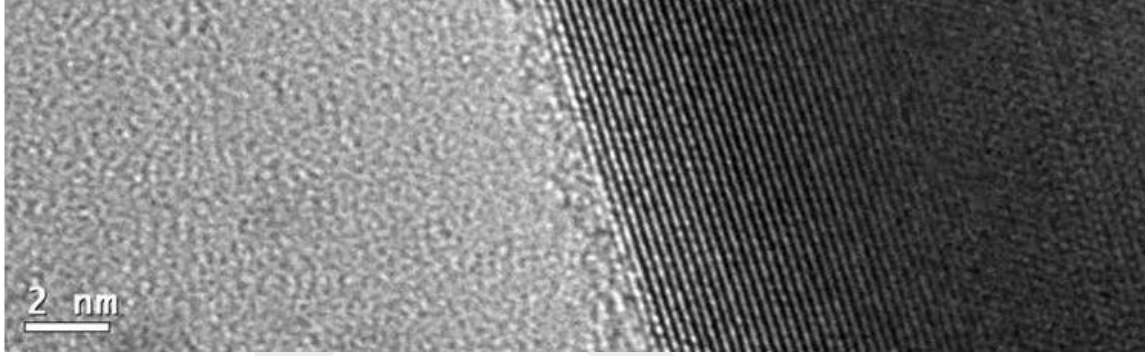


Şekil 32. a)PVP10 ile sentezlenen nanoteller. a)PVP40 ile sentezlenen nanoteller. c)PVP360 ile sentezlenen nanoteller

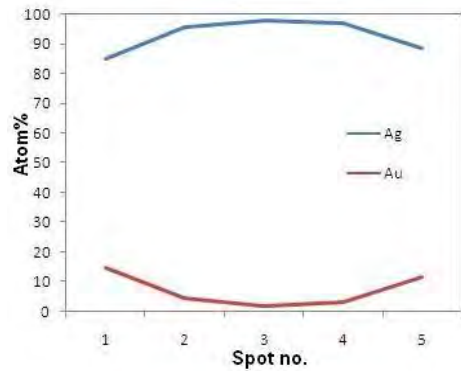
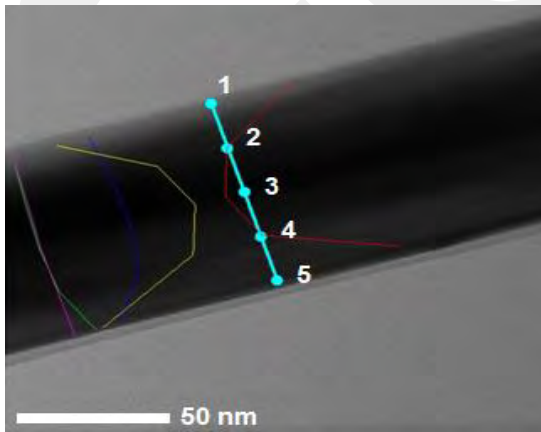
Kısmi galvanik değişimler (%5-%15 Au oranı) ile gümüş yüzeyi ince bir altın tabakayla kaplanarak hem kimyasal dayanıklılık kazandırılabilir (Şekil 4), hem de altın ve gümüş maddelerinin farklı optik özelliklerinin ve ışıkla etkileşim farklarının saydamlık ve bulanıklık üzerindeki etkisi incelenebilecektir. İnce gümüş ve altın filmlerinin kırılma indisleri ve ışığı tüketim sabitleri farklıdır. Şimdiye kadarki gözlemlere göre ışığın görünür bölgesinde gümüşün ışıkla

daha güçlü bir etkileşimi olduğu ve yüzey plazmonlarının daha etkin rol aldığı görülmüştür. Altın için de yüzey plazmon rezonansları etkin olmakla birlikte daha düşük seviyede ve spektrumun farklı bölgelerinde etkin olduğu söylenebilir. Bunu gözlemek için absorpsiyon grafiklerine bakılmış ve aynı zamanda teorik yöntemlerle hesaplamalar da yapılmıştır.

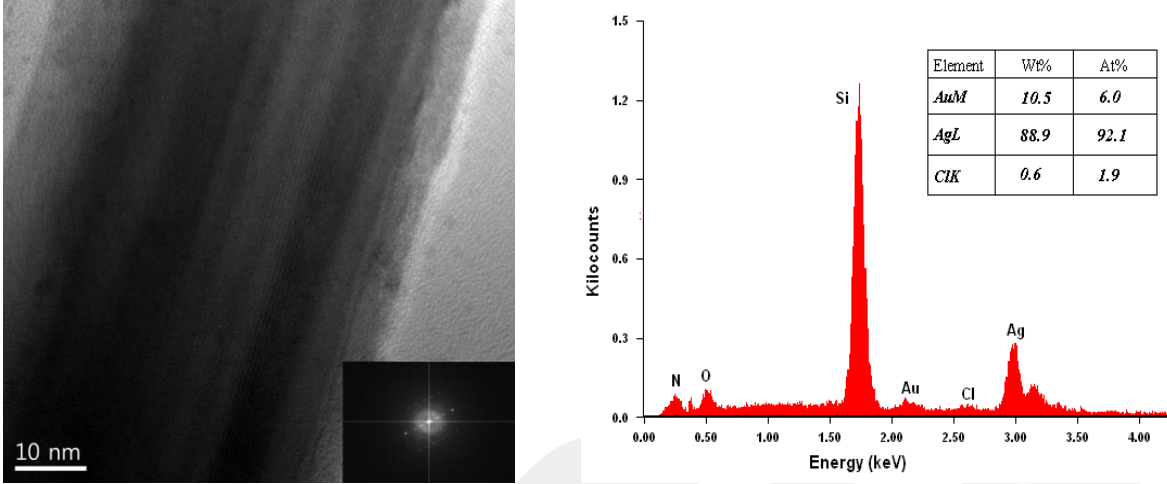
Ag ve Au atomlarının atom çaplarının yaklaşık 144 pm değeriyle oldukça yakın olması altının gümüş üzerine üst üste kristallenmesine ve aynı yapının yeni oluşan kabukta da devamına olanak sağlamaktadır. Yeni oluşan nanokabuklarının HRTEM görüntüleriyle bu tespit edilmiştir (Şekil 33). Ag/Au Nanotellerinin karakterizasyonu için çekilen HRTEM görüntüleri ve EDS grafiği Şekil 34 ve 35'te verilmiştir.



Şekil 33. Ag/Au core/shell nanotelinin HRTEM görüntüsü. Tek kristal yapının devamlılığı görülmektedir.



Şekil 34. Ag/Au core/shell nanotelinin HRTEM görüntüsü. Uniform Au kaplama görülmektedir.



Şekil 35. Ag/Au core/shell nanotelinin HRTEM görüntüsü ve EDS grafiği.

Literatürdeki “Silver nanowires-unique templates for functional nanostructures” (Sun 2010) adlı makale kullanılarak gümüş nanotellerin HAuCl_4 ile kaplandığı çalışmada, kaplanan örneklerde, orijinal gümüş nanotel çözeltisine göre daha hızlı çökme gözlemlendi. Reaksiyon sonrasında oluşan her bir ürünün 1 ml’si, 2 ml metanol ile seyreltilerek UV-Vis spektra çekildi. Gümüş nanotel pikinin, artan HAuCl_4 miktarı ile azaldığı gözlemlendi (Şekil 36). Sonuç olarak çok temiz nanoteller elde edildi. 15 ml AgNW+67,2 μl HAuCl_4 (No 5) örneği haricinde uzunluk ve kalınlıkta çok bir değişim olmadı. No.5 ‘te çok kısa nanoteller de gözlemlendi ve EDX analizlerinde nanotellerde hiç altın bulunamadı (Şekil 37). Örneklere ait SEM görüntüleri EK.3’te gösterilmiştir.

HAuCl_4 miktarları:

No.1) 15 ml AgNW+16.8 μl HAuCl_4

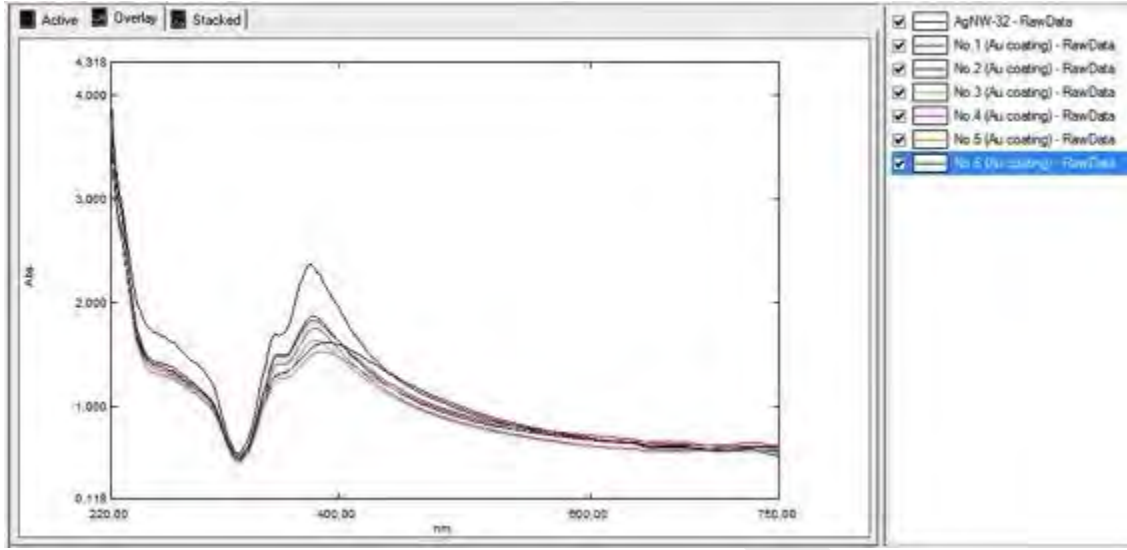
No.4) 15 ml AgNW+67.2 μl HAuCl_4

No.2) 15 ml AgNW+33.6 μl HAuCl_4

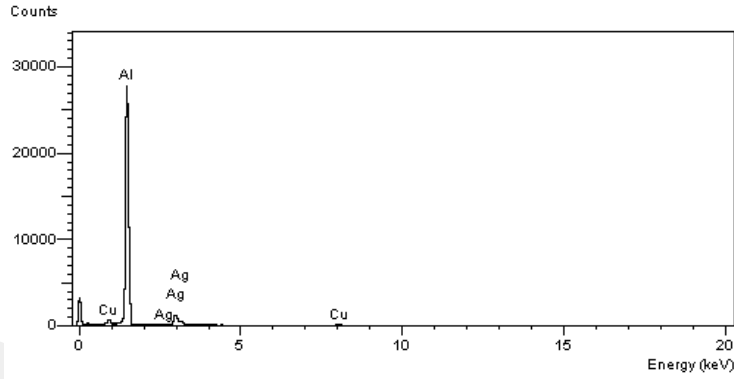
No.5) 15 ml AgNW+269 μl HAuCl_4

No.3) 15 ml AgNW+50.4 μl HAuCl_4

No.6) 15 ml AgNW+538 μl HAuCl_4



Şekil 36. Değişik miktarlarda HAuCl_4 ile titre edilmiş gümüş nanotellerinin UV-Vis spectraları

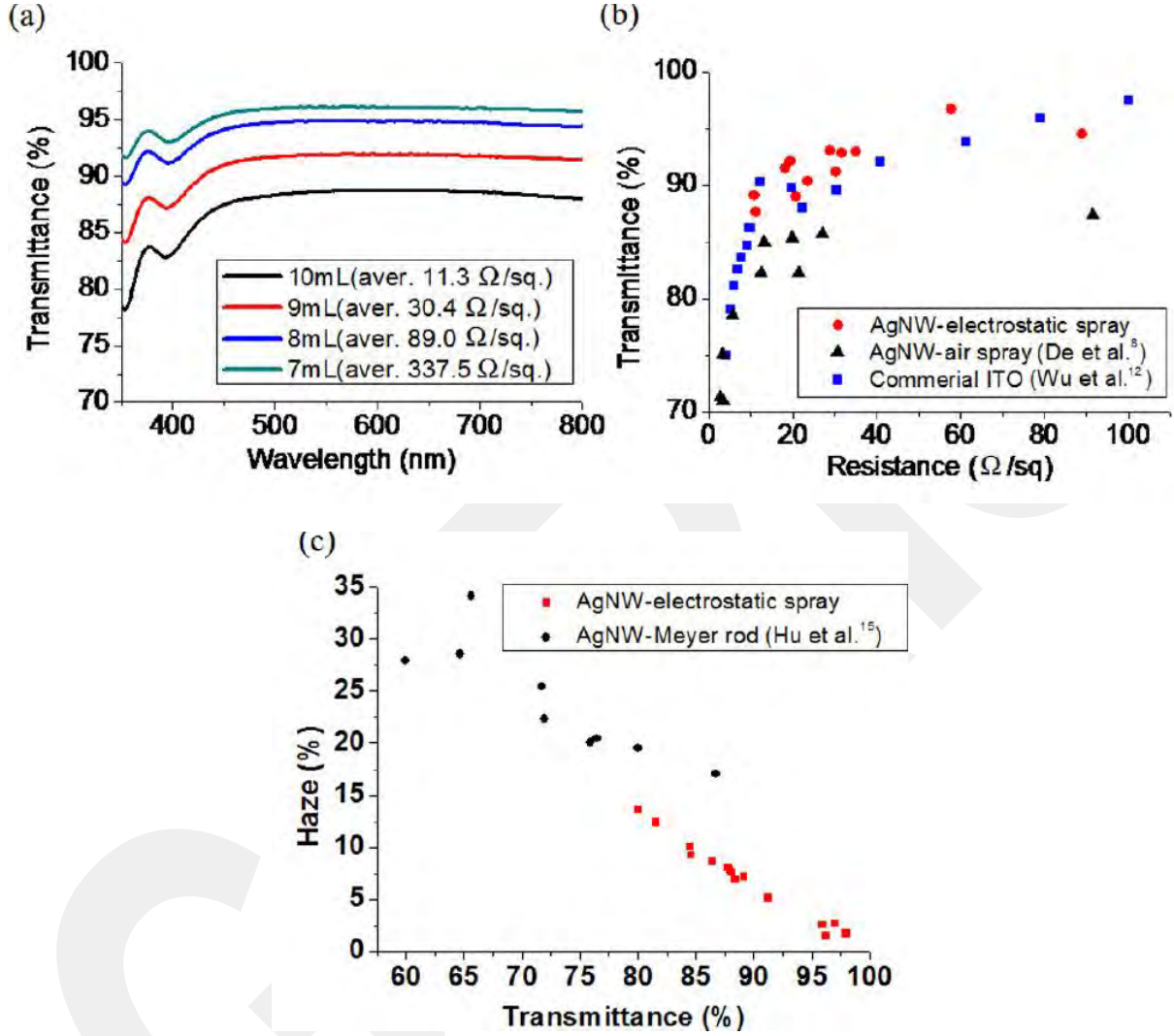


Şekil 37. No. 5 (15 ml AgNW+269 µl HAuCl_4) örneğinin EDX analizi

Gümüş Nanotellerin İnce Filme Uygulanması:

Bu yöntemle büyük ölçelerde elde edilen nanoteller metanol çözeltisi haline getirilerek uzun süre saklanabilmektedir. Saklama için etanol ya da propanol gibi alkoller de kullanılabilir. Metanolün dielektrik sabiti 32,7 ile diğer solventlere göre yüksek sayılabilir. Bu yüzden elektro-sprey yöntemine uygun bir solventtir. Suya ait dielektrik sabiti 80,1 ile çok daha yüksek olmasına rağmen spreyleme sonucunda geç buharlaşma ve daha yüksek yüzey gerilimi nedeniyle topaklanma görülmektedir. Bu da homojen film oluşumu önünde önemli bir engeldir. Su kullanabilmek için çok daha kuvvetli pompalar ve buharlaşmayı hızlandırmak için substratları ısıtacak düzenekler önerilebilir. Gümüş nanotellerden elde edilen filme ait sonuçları Şekil 36'da

görebilirsiniz. Yapılan filmin ticari ITO'lara yakın sonuçlar verdiği, özellikle elektrostatik spre y yöntemiyle yapılan filmlerde başarılı sonuçlar elde edildiğini söyleyebiliriz.

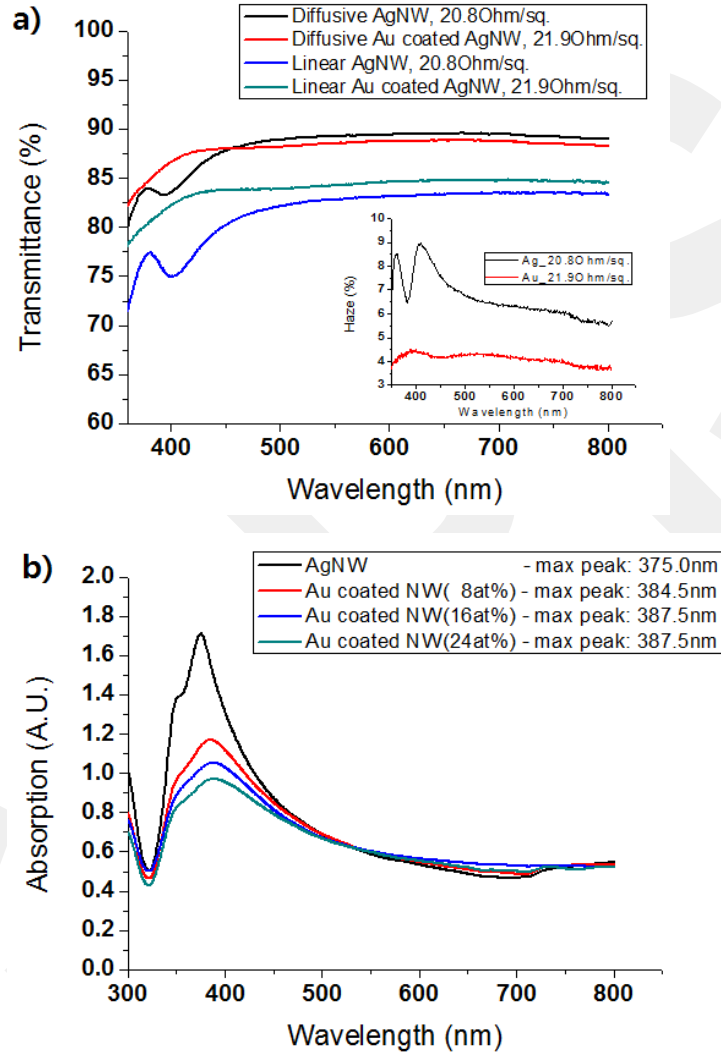


Şekil 38. (a) Farklı spre y hacimleri için geçirgenlik – dalgaboyu grafikleri. (b) Farklı spre y yöntemiyle elde edilen gümüş filmler ile ticari ITO filminin geçirgenlik vs levha direnci karşılaştırması. (c) Spre y ve Meyer-çubuğu yöntemlerinin bulanıklık vs geçirgenlik grafikleriyle karşılaştırılması.

Core/shell Ag/Au nanotellerinden ince film yapılması

Gümüş nanotellerde kullanılan aynı elektro-spre y yöntemiyle polikarbonat üzerine ince filmler dökülmüştür. Bu filmler de 120 °C'de ısı l işlemden geçirilerek nanotel kesişmeleri güçlendirilmesi ve direncin düşürülmesi sağlanmıştır. 21.9 ohm/sq levha direncine karşılık %88.0

ışık geçirgenliği elde edilmiştir. En önemli olduğunu düşündüğümüz sonuç ise bulanıklığın gümüş nanotel filmindeki %4,5'ten %2 seviyesine düşmesi olmuştur (Şekil 33).



Şekil 39. a) Ag nanotel filmi (levha direnci: 20.8 Ohm/sq) ile Au/Ag core-shell nanotel filminin (levha direnci: 21.9 Ohm/sq) UV-Vis spektrumları. Inset: bulanıklık vs. dalga boyu grafiği. b) Artan Au oranıyla gümüş kaynaklı yüzey plazmon rezonansının (SPR) zayıfladığı görülmüştür. 350-400 nm arasındaki Ag aktivitesinden 650-700 nm arasındaki Au aktivitesine doğru küçük bir değişim de fark edilebilir.

4.2 Gümüş Nanotellerinin Paladyum İle Kaplanması

Ag nanotellerin üzerine galvanik yer değiştirme reaksiyonu ile Au kaplama çalışmamızdan elde ettiğimiz sonuçlardan ilham alarak, Ag nanotellerin paladyum (Pd) gibi farklı bir metal ile ince tabaka kaplanmasını incelemeye ilgi duyduk. İki metalin kırılma indisleri ve sönüm katsayıları arasındaki fark sayesinde, Ag nanotel üzerine Pd kaplamanın, filmlerdeki bulanıklık seviyesini, yüksek geçirgenliği koruyarak (>90%), azaltması beklenebilir. Diğer bir yandan, Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotel filmlerin, Pd metalinin Ag'ye kıyasla yükseltgenmeye daha dirençli olmasından dolayı ($E_p[\text{Pd}^{2+}, 0.915 \text{ V}] > E_p[\text{Ag}^+, 0.800 \text{ V}]$) daha yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması beklenmektedir. Ag nanotellerin üzerine Pd kaplamanın bulanıklığı azaltacağı düşünülmektedir. Bunun sebebi genel olarak Pd (105,4 nΩ·m) ve Ag (15,87 nΩ·m) metallerinin yığın dirençleri arasındaki farktır. Ayrıca bu yeni Ag@Pd çekirdek/kabuk sistemi, yüksek boy/en oranı sonucunda çok iyi katalitik özellikler gösterebilir ve kaplanan ince tabakanın çok az miktarda Pd malzemesi gerektirmesinden dolayı kataliz maliyetini düşürebilir. Paladyum türevleri ve Pd içeren nano yapıların katalizör olarak kullanıldığı çok sayıda kimyasal reaksiyon ve sentezin literatürde birçok örneği vardır (Jana vd. 2000, Lu vd. 2001, Uozumi vd. 2006). Özellikle nano yapıda Pd katalizörler, yüzey alanının anahtar özellik olduğu kimyasal reaksiyonlarda hız verimini arttırmaktadır (Jana vd. 2000). Öte yandan, Pd içerikli yakıt hücreleri Pd kullanılmayanlardan daha fazla enerji üretir (Rice vd. 2003). CO₂ çevrimine ve emisyonunun kontrolüne katkıda bulunan formik asit yakıt hücreleri, Pd katalizörler (Garron ve Epron 2005) ile iyi çalışmaktadır. Yukarıda bahsedilen hususları dikkate alarak, yeni Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotel filmlerin, galvanik değişim prosesinin ve spreyle kaplama yönteminin kolaylığı sayesinde, birçok uygulamada yeni olasılıklara öncü olabileceğini düşünüyoruz.

Ag nanotel üzerinde bulunan ince Pd tabakasının ışığı, daha zayıf yüzey plazmon rezonansına ve görünür bölge boyunca havayla daha düşük bir kırılma indis oranına sahip olması nedeniyle (örneğin; $\lambda=589,29 \text{ nm}$ 'de $n_{\text{Hava}}=1.000$, $n_{\text{Pd}}=1.695$, $n_{\text{Ag}}=0.121$) Ag nanotele göre daha az dağıtması beklenmektedir. 4.0 nm kalınlığındaki bir film, $75^\circ > \theta > 15^\circ$ geliş açısında her iki metal için de yansımaları (R) ölçmek için test edildiğinde, sönüm katsayıları (k) ve absorbanları (α) değerleri daha yakın olmasına rağmen birbirinden oldukça farklı sonuçlar elde edildi: $0.714 > R_{\text{Pd}} > 0.674$ ve $0.967 > R_{\text{Ag}} > 0.962$ ($\lambda=589,29 \text{ nm}$, film kalınlığı=4.0 nm). Ag nanotellerin inert bir metal ile kaplanmasının sağladığı bir diğer avantaj da Ag yüzeyinin Ag₂O or Ag₂S oluşumuna karşı pasif hale getirilmesidir (Elechiguerra vd. 2005). Bu sebeple, Ag nanotel yüzeyi üzerinde

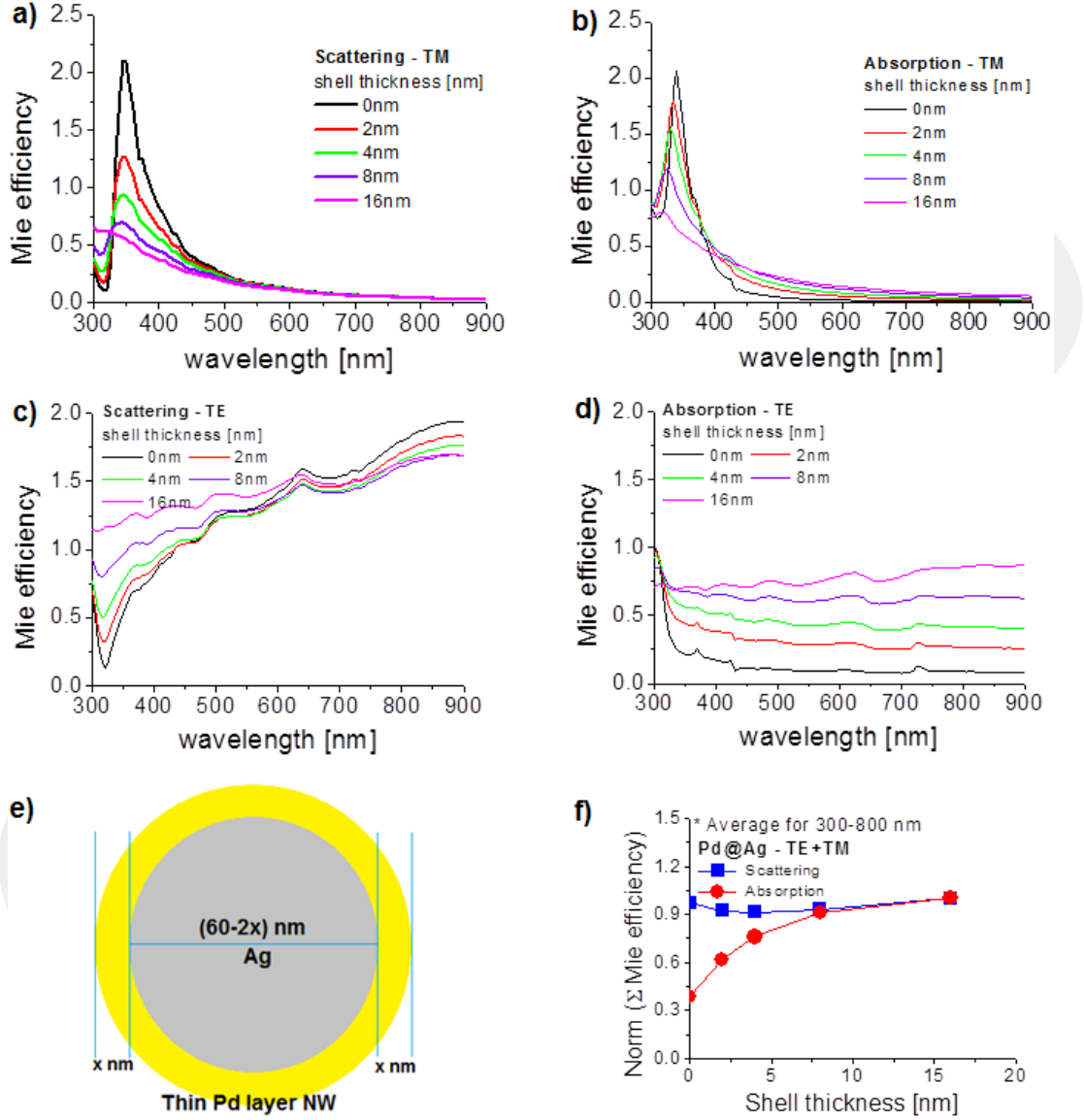
ince bir Pd tabakasının olması, düşük malzeme ve proses maliyetinin yanında optik özelliklerin ve kimyasal kararlılığın geliştirilmesinde potansiyele sahiptir.

Pd kaplı Ag nanotel sentezinden önce, yeni çekirdek-kabuk nanotel sistemimiz için optimum kaplama kalınlığını ve bulanıklık azaltma mekanizması hakkında bir fikre sahip olmak amacıyla hesaplamalı analiz yürütüldü. Farklı kalınlıkta Pd kaplı Ag nanotelin optik özellikleri, sonlu farklar zaman bölgesi (FDTD) simülasyonları kullanılarak çalışıldı. 2D toplam alan saçılmış alan (TFSF) ışık kaynağını kullanan simülasyonlar, 0,5 nm göz büyüklüğüne sahip hava ortamında yürütüldü. Ag ve Pd için optik sabitler literatürden elde edildi (Palik 1985). Şekil 40'deki şematik gösterimde ifade edildiği üzere farklı kalınlıkta Pd tabakası ile kaplanmış Ag nanotel için, kolaylık sağlamak adına sabit dış çaplı 1:1 değişim olacak şekilde idealleştirilmiş bir durum kullanılmıştır.

Çekirdek-kabuk yapılarının saçılma ve absorpsiyon özelliklerine ait TE ve TM modlarındaki simülasyon sonuçları Şekil 40a-d'de gösterilmiştir. Ayrıca 300-800 nm aralığı üzerindeki birleştirilmiş (TE+TM) değeri de normalize edilmiş ve Şekil 40f'te gösterilmiştir. Beklenildiği üzere, Ag nanoteller için ışık saçılması, Pd tabakasının kalınlığının artışı ile azalma gösterdi. Bununla birlikte toplam absorpsiyon yükseldi. Bu durum, Ag ve Pd metallerinin, Ag ve Au metallerinde olduğu gibi, temel optik özellikleri arasındaki farka dayandırılmaktadır (Kim vd. 2014). Şekil 40b, indirgenmiş pik absorpsiyon miktarının, artan kabuk kalınlığına bağlı olarak, daha uzun dalga boylarındaki absorpsiyon artışından daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, çekirdek/kabuk yapısının toplam absorpsiyonu, Şekil 40f'te gösterildiği üzere kabuk kalınlığının artışıyla artmaktadır. Şekil 40'de, çekirdek-kabuk özelliğinin, kabuk kalınlığının artmasıyla Pd'ye daha yakın olduğu gösterilmektedir. Bu etki, 8 nm kalınlıktan sonra genellikle daha yoğun olmaktadır. FDTD simülasyonlarında, 3-4 nm Pd tabakası kalınlığının, düşük absorpsiyon miktarı korunarak, saçılmanın azaltılmasında optimum değerde olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak, daha ince Pd tabakası (3-4 nm), optimal bulanıklık-geçirgenlik dengesi için daha iyi çalışmaktadır.

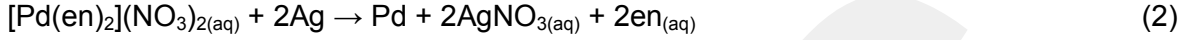
Ag nanotelin Au, Pt ve Pd ile tam galvanik değişimleri, literatürde nano kabuk yapımı için gösterilmiştir (Sun vd. 2003, Jiang vd. 2012). Bu reaksiyonlarda, Pd(II)'nin indirgenme potansiyelinin Ag(I)'den daha yüksek olmasından dolayı, reaksiyon Ag'nin çözünmesi ve yüzeyde Pd çökmesi şeklinde ilerler. İki Ag atomu, 1 tane Pd atomu ile yer değiştirir. Bu galvanik değişim reaksiyonları sırasında, inert bir metalin klorürlü bileşiği kullanılırsa, derişim kritik değere ulaştığında AgCl çökeleği oluşur. Bu nedenle, AgCl çökmesini engellemek için bu çalışmada

klorürsüz bir bileşik olan $(\text{Pd}(\text{NO}_3)_2)$ kullanılmıştır. Büyük potansiyel farkın yürüttüğü galvanik değişim reaksiyonları yüksek hızlarda ilerler. Yüksek hızlı elektrokimyasal reaksiyonlar nanotellerde, tabaka kalınlığının bozulması ve istenmeyen yüzey morfolojilerinin oluşması ile sonuçlanan kesiklere neden olabilir.



Şekil 40. (e)'deki 2D FDTD simülasyonlarında modellenen farklı Pd kalınlıklarının şematik gösterimi. 300-900 nm dalga boyu aralığında FDTD simülasyonlarında TM modunda (c) ve TE modunda (d) elde edilen kalınlıklara göre (a) saçılma ve (b) absorpsiyon değerleri. (f) normalize edilen ortalama saçılma ve absorpsiyon (TE+TM modu)

Sadece dış Ag tabakasını değiştirmek için, iyi kontrol edilmiş bir galvanik değişim reaksiyonu, şelat oluşturunucuların yüksek oluşma sabitleri ($\log \beta > 20$)²⁹ ile kompleks bileşimini stabilize ettiği, inert metal içeren kompleksler kullanılarak başarılabilir. Diaminler, Pd(II) katyonlarını iki amino grubu ile düzenlerler ve kararlı, 5 parçalı şelat halkası oluştururlar. Komplekslerin kararlılığı, indirgenme potansiyellerini büyük ölçüde düşürür.



Burada, $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}/\text{Pd}^0$ 'nın indirgenme potansiyeli, (en) ligandının Pd^{2+} 'nın indirgenmeye karşı yükseltgenme halini stabilize etmesinden dolayı, $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$ 'den küçüktür (Zhu vd. 2006, Grden vd. 2008, Tang ve Zuo 2008). $[\text{Pd}(\text{en})_2]^{2+}$ kompleksleri, literatürde sentezlenmiş ve de izole edilmiş olmasına rağmen, bildiğimiz kadarıyla indirgenme potansiyelleri rapor edilmemiştir. Zhu ve ekibinin çalışmasında (Zhu vd. 2006), $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}/\text{Au}^0$ ve $\text{AuCl}_4^-/\text{Au}^0$ arasındaki indirgenme potansiyel farkı ($E_p[\text{AuCl}_4^-]$, 0.410 V) $>$ $E_p[\text{Au}(\text{en})\text{Cl}_2^+]$, 0.140 V) $>$ $E_p[\text{Au}(\text{en})_2^{3+}]$, -0.290 V) -0.7 V'tur ve benzer indirgenme potansiyel kayması eşitlik 1 ve 2 için de beklenmektedir. Örneğin, $\log \beta=20$ Pd(II) kompleksi için yeni indirgenme potansiyeli, $E_p[\text{Pd}(\text{II}) \text{ kompleksi}]$, standart koşullarda 0.324 V olacaktır. Fark, Nernst Eşitliği ile bulunabilir:

$$E = E^0 - 2.303RT(\log \beta)/nF$$

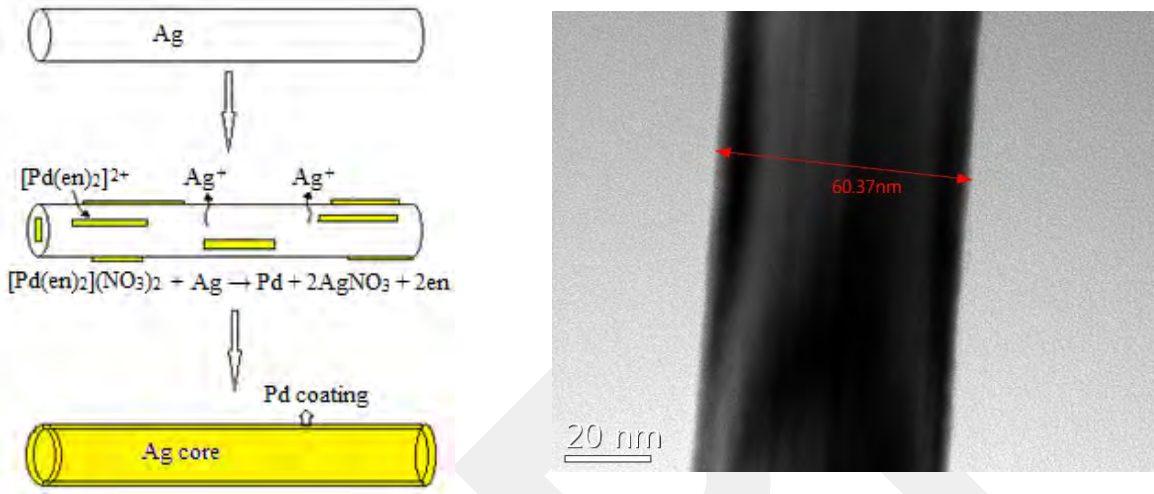
$$\Delta E = E - E^0 = -2.303RT(\log \beta)/nF$$

$$\Delta E = -2.303 \cdot 8.314 \cdot 298 \cdot 20 / 2 \cdot 96485 = -0.591 \text{ V}$$

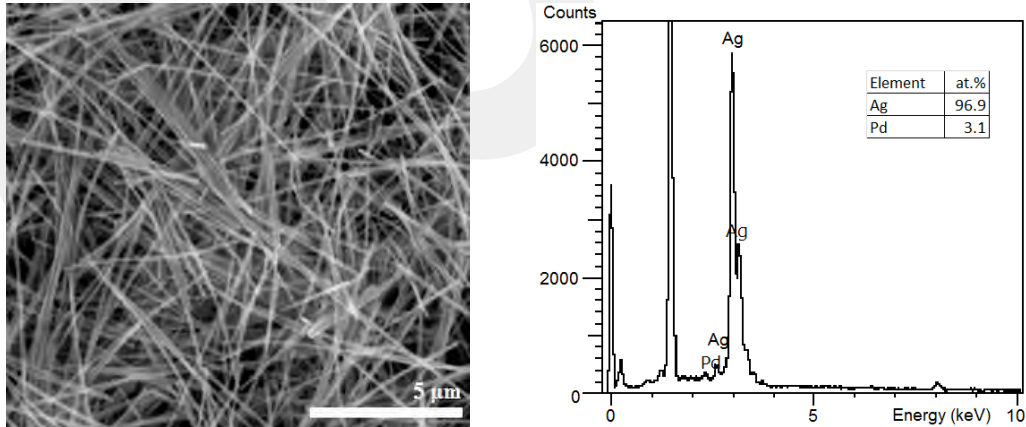
Şelat oluşturunucu (etilendiamin) eklenmeden önce, solüsyonun pH'ı (~4.0) çözünmez hidroksit türlerinin oluşumunu engellemek için olabildiğince düşük tutulmuştur. Yine de, çekirdek/kabuk nanotel karışımındaki Pd oranı, Pd kompleksinin kısmen reaksiyona girdiğini ve Pd oranının planlanandan düşük olduğunu göstermektedir. Planlanan 8% değişim reaksiyonu, yaklaşık 3.1 % Pd ile sonuçlanmıştır. Bu çalışmanın temel amacı, Ag nanotellerin dış yüzeyinin inert bir metalle kaplanmasında daha ılımlı reaksiyon koşulları oluşturmaktır. İnert metal tabakanın kalınlığı, solüsyon içindeki kompleks yoğunluğu ile kontrol edilebilir. (Şekil 41)

Şekil 42'te gösterilen SEM-EDS sonuçlarına göre, nanotel uzunlukları, yalnızca ufak kesilmeler olarak ılımlı reaksiyon ile korunmuştur. Görüntülerde, nanotel yüzeyleri pürüzsüz görünmektedir. Bu da nanotellerin homojen olarak kaplandığının kanıtıdır. Galvanik yer değiştirme reaksiyonunda toplam derişim Ag@Pd nanotel için 3,1 %'dir. Bu derişim 0.40 nm Pd kaplaması ile sonuçlanacaktır. Tabaka kalınlığı, silindirik çekirdek/kabuk sisteminden türetilen bir

formülasyon ile kabaca hesaplanmıştır (Şekil 42). Atom sayıları (N_{atom}) EDS sonuçlarından alındı, $R_{Ag}=144,5$ pm, $R_{Pd}=137,0$ pm. Formülasyon, önceki çalışmamızda detaylı olarak anlatılmıştır.(Kim vd. 2014)

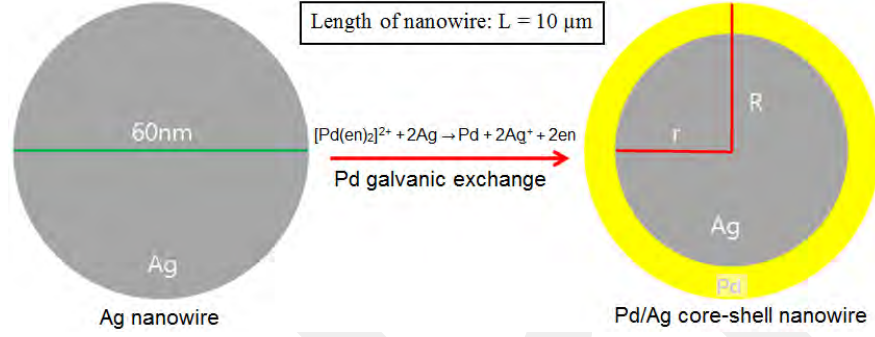


Şekil 41. Galvanik yerdeğiştirme reaksiyonu ile Ag nanotellerin Pd kaplanması prosesinin şematik gösterimi. $Pd(en)_2(NO_3)_2$ ile kaplanmış Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotellerine ait TEM görüntüleri

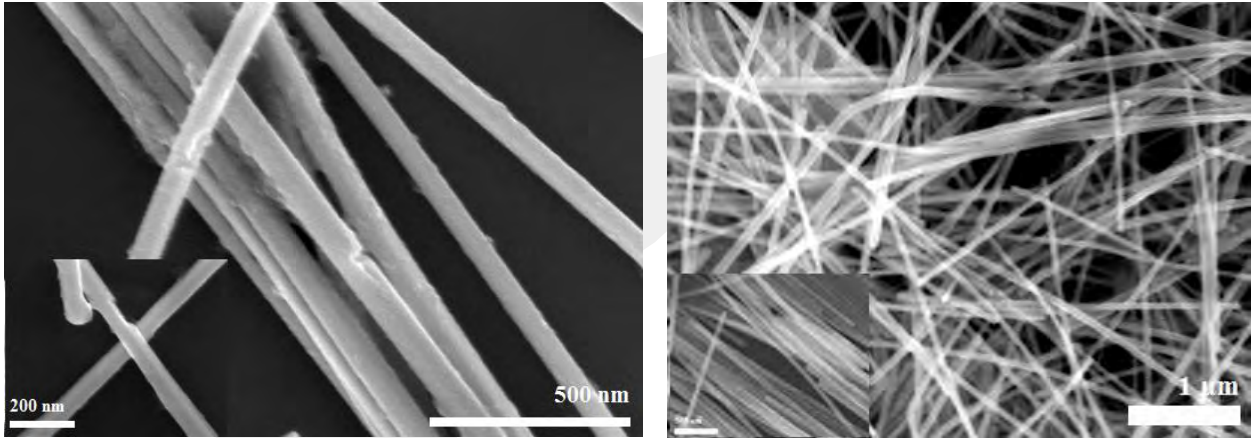


Şekil 42. Pd@Ag çekirdek/kabuk nanotellere ait SEM görüntüleri (solda) ve Pd ve Ag için SEM-EDS verileri

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak yapılan kaplanmış nanotellerin morfolojileri Şekil 43'te SEM görüntülerinde gösterilmiştir. Nanoteller kesilmiş ve kısmen deforme olmuştur. Diğer yandan, $[\text{Pd}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ kullanılarak kaplanan nanotel yüzeyleri pürüzsüz kaldı ve uzunluk dağılımının gösterdiği üzere boy, başlangıçtaki $13,5 \mu\text{m}$ 'lik Ag nanotel boyuna yakın olarak ortalama $12,5 \mu\text{m}$ 'de kalmıştır. İlımlı oksitleyicinin nanotel morfolojinin korunmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir (Şekil 44).

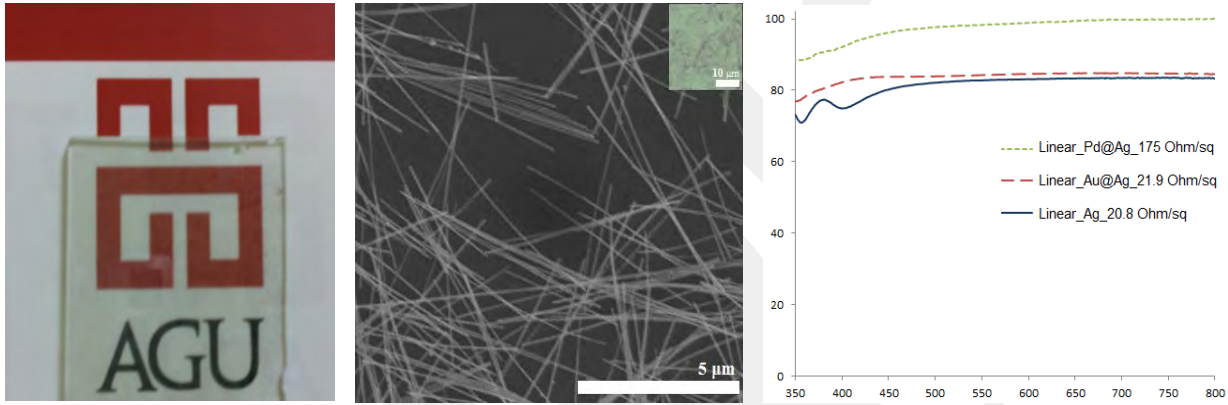


Şekil 43. Ag nanotel kesitinin Pd kaplamadan önce ve sonraki şematik görünümü



Şekil 44. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak Pd kaplanmış Ag nanotellerin SEM görüntüleri (Solda). $[\text{Pd}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2$ kullanılarak Pd kaplanmış Ag nanotellerin SEM görüntüleri (Sağda).

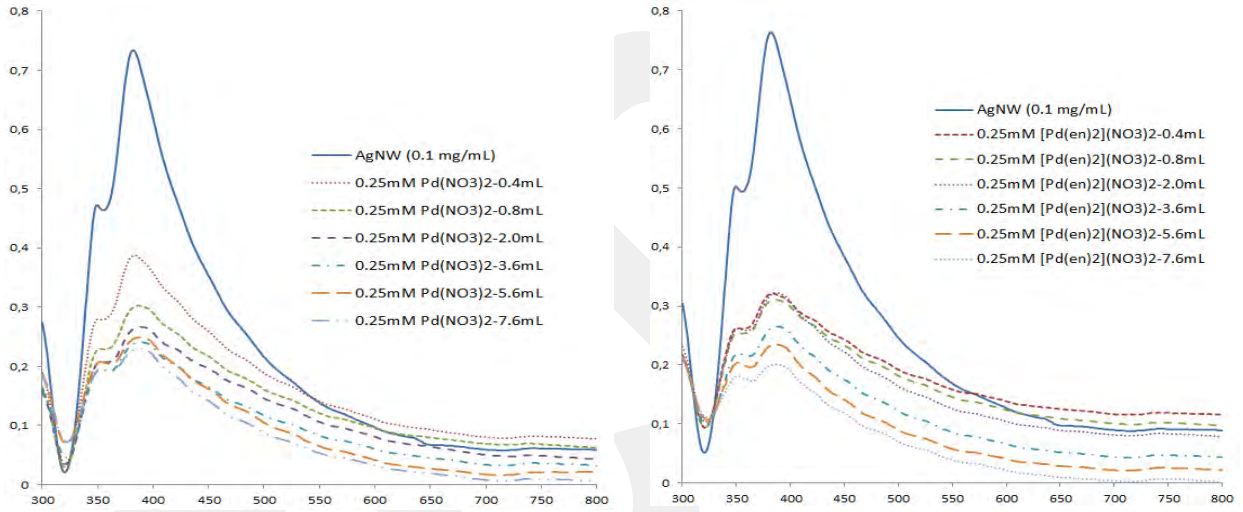
Ag nanotellerin solüsyon içerisinde kaplanması, sentezlenmiş çekirdek/kabuk nanotellerin istenilen bir substrat üzerine büyük ölçekli olarak kaplanmasına yeni olasılıklar getirmiştir. Bu amaçla, inert metal kaplanmış, metanol içerisindeki nanoteller elektrostatik olarak polikarbonat substrat üzerine spreyle edilerek Şekil 45’de görüldüğü üzere UV-görünür bölge spektroskopisi aracılığıyla optik özellikleri ölçüldü. Ayrıca, Şekil 46’de görüldüğü gibi 2 türdeki Pd kaplamasının etkisi UV-görünür bölge spektroskopisi ile görüntülendi.



Şekil 45. Polikarbonat substrat üzerinde arka zemini gösteren Ag@Pd nanotel filmine ait fotoğraf (solda). Ag@Pd nanotel filmlere ait SEM ve ışık mikroskopu (küçük resim) görüntüsü (ortada). Aynı filme ait, ortalama 95% geçirgenlik ve ~1,9% bulanıklık oranı gösteren Uv-görünür bölge spektrumu (sağda). Filmin levha direnci 4-noktalı prob kullanılarak 175 Ohm/sp olarak ölçüldü. Kıyaslamak amacıyla, daha önceki çalışmamızdaki Ag nanotel filme (levha direnci: 21,9 Ohm/sq) ve Ag@Au nanotel filme (levha direnci:20,8 Ohm/sq) ait UV-görünür bölge spektrumu da birlikte çizildi.

Görünür dalga boyunda, Ag nanotel saydam elektrot, 375 nm ve 400 nm’de iki plazmonik pik gösterdi, ancak plazmonik pikler Pd kaplı Ag nanotel elektrotta daha kısadır. Farklı derecelerde Pd galvanik değişime ait, Şekil 46’de gösterilen absorpsiyon spektrumunda, Ag’nin güçlü, keskin absorpsiyon piklerinin Pd derişiminin artmasıyla kıvrılarak daha geniş ve zayıf şiddete sahip olduğu görülmektedir. Ag plazmonik rezonans pikindeki değişim, $[Pd(en)_2](NO_3)_2$ ile kaplamanın yüzey özelliklerini başarılı bir şekilde değiştirdiğinin de bir göstergesidir. Ag@Pd nanotüpler yakıt hücrelerindeki katalitik uygulamaları için çalışılmıştır.²⁷ Jiang ve ekibinin

çalışmasında yazarlar, Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotel ve nanotüplerin SPR piklerinin spektrumunda kızıl kayma ile sonuçlanabileceğini de göstermişlerdir. Polikarbonat substrat ile yapılan Ag@Pd nanotel filminin 40 gün hava ortamında saklanması, levha direncini sadece birkaç Ohm/sq değiştirdi (175 Ohm/sq → 184 Ohm/sq). Ancak, Pd kaplı nanotellerin metanol içerisinde Ag nanotellerden farklı adezyon özellik göstermesinden dolayı, daha homojen kaplama elde edebilmek için farklı türde mürekkep solüsyonları ile başka çalışmalar yapmak gereklidir (Şekil 45). Bildiğimiz kadarıyla, literatürde ilk defa, yüksek geçirgenlik ve nanotel oksitlenmesine karşı güçlü kimyasal dirence sahip saydam elektrot dizaynı için Ag nanotel üzerine Pd kaplama uygulanmıştır.



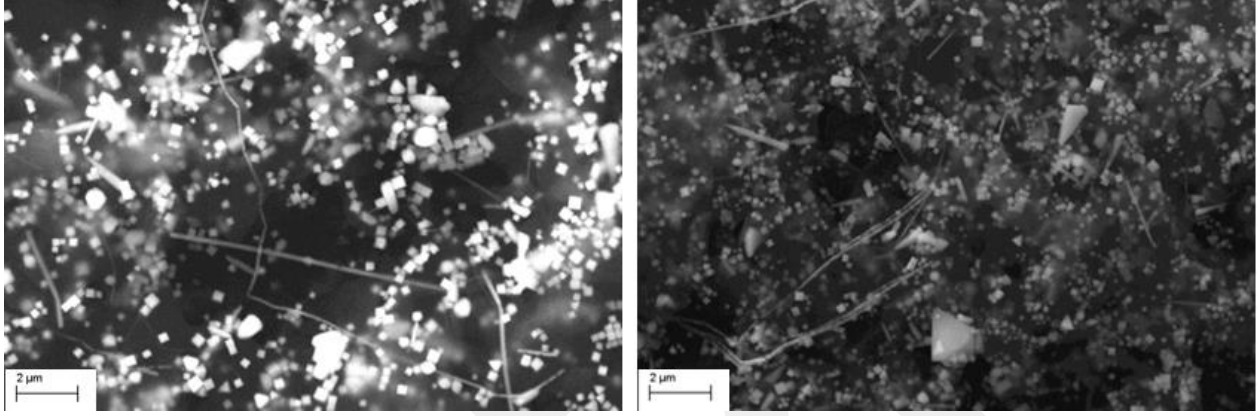
Şekil 46. Sulu çözelti içerisinde Ad@Pd nanotellerle ait UV-görünür bölge spektrumları. Ag nanotel için SPR pik şiddetindeki azalma ve hafif kızıla kayma görülmektedir.

4.3 Bakır Nanotellerin Sentezi ve İner Metallerle Kaplanması

Cu (II) tuzlarının, yüksek basınç reaktörü içerisinde uzun zincirli alifatik aminler tarafından indirgenmesine dayanan bakır nanotel sentez yönteminin, yapılan birkaç modifikasyonla en iyi yöntem olduğuna karar verildi. Özellikle sıcaklığın nanotel oluşumunda oldukça büyük bir etkisi olduğu gözlemlendi.

Literatürdeki benzer çalışmada (Shi vd. 2005) reaktör 120 °C 48 saat bekletildiğinde bakır nanotellerin oluştuğu ama ideal sıcaklığın 145-160 °C arası olduğu belirtilmektedir. İlk yaptığımız

çalışmalarda 245 °C kadar çıktığımızda reaktördeki solüsyonun kırmızıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Oluşan yapılar nanotelden çok nanopartikül karakteristiğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. 160 oC de 48 saat bekletilen reaktörden elde ettiğimiz CuNW'ların SEM görüntüleri Şekil 47'de verilmiştir. Çok seyrek oranda nanoteller elde edildiği görülmüştür.



Şekil 47. 160 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden elde ettiğimiz bakır nanotellere ait SEM görüntüleri

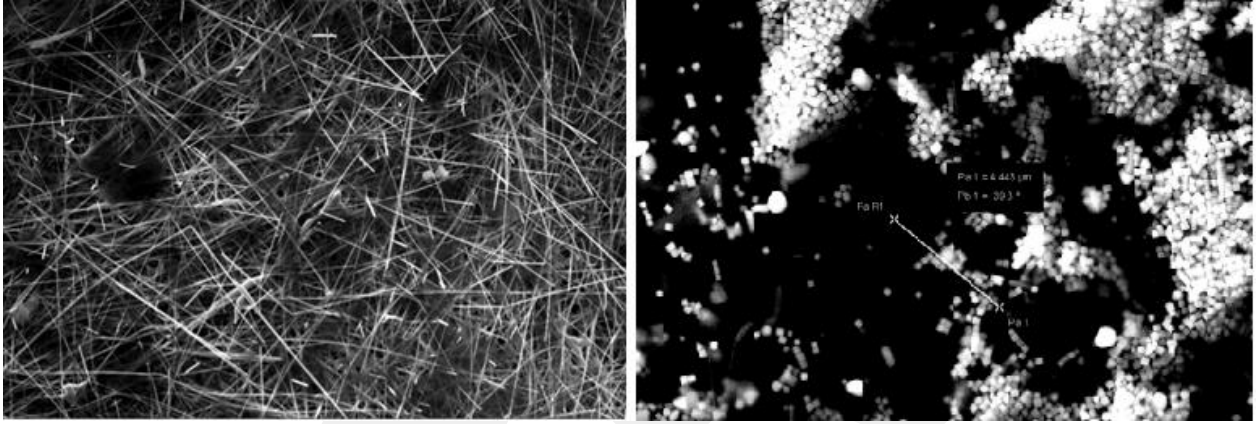
Reaksiyon, aşağıdaki tabloda gösterilen sıcaklık değerlerinde tekrar edilmiştir. Sıcaklığın 185 °C'ye çıkması ile nanotel oluşumunda verim gözle görünür şekilde artmıştır.

Tablo 2. Sıcaklığa bağlı nanotel oluşumu

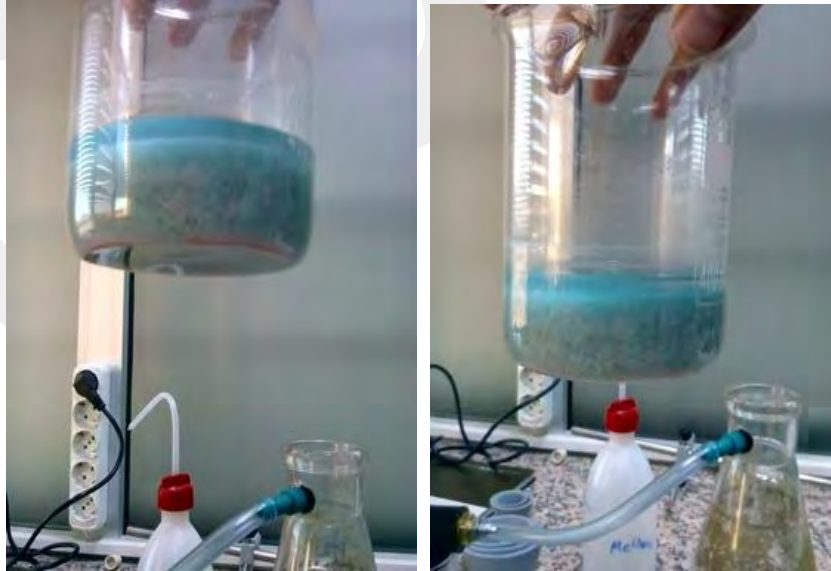
| Süre | Sıcaklık (°C) | Sonuç |
|---------|---------------|----------------|
| 48 saat | 120 | CuNW oluşmadı |
| 48 saat | 135 | CuNW oluşmadı |
| 48 saat | 140 | CuNW oluşmadı |
| 48 saat | 150 | CuNW oluşmadı |
| 48 saat | 160 | CuNW az oluştu |
| 48 saat | 165 | CuNW az oluştu |
| 48 saat | 180 | CuNW oluştu |
| 84 saat | 165 | CuNW oluştu |

Reaksiyon 185 °C'de gerçekleştirildiğinde, 48 saat bekletilen reaktörden elde ettiğimiz bakır nanotellerin SEM görüntüleri Şekil 48'de verilmiştir. Alınan ölçümlerde yaklaşık olarak 120

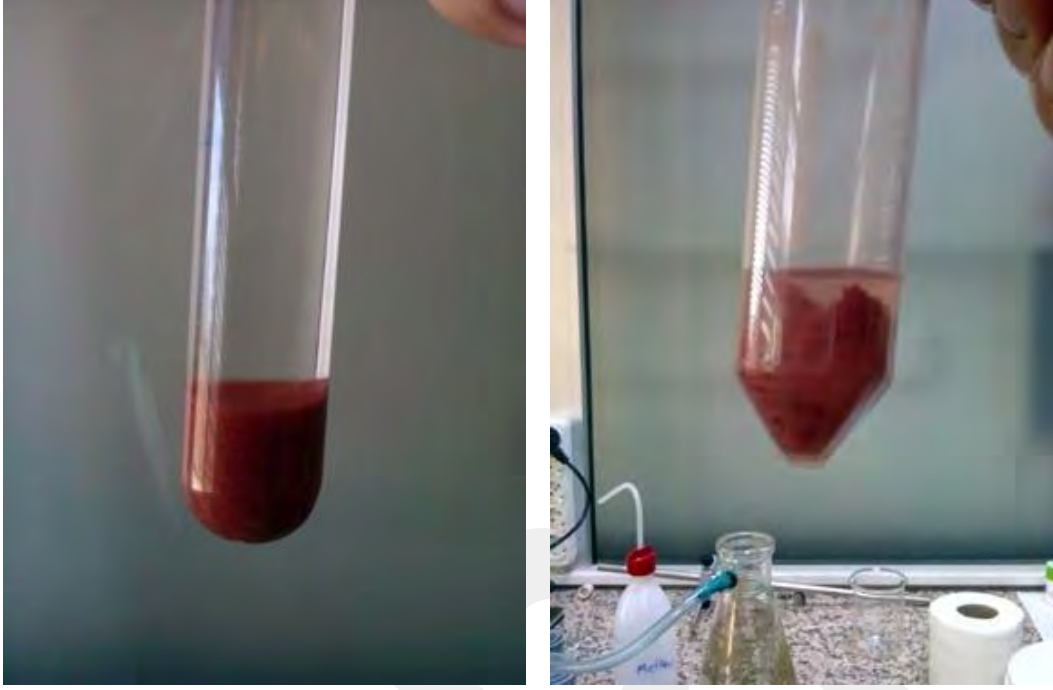
ile 90 µm arasında değişen uzunluğa sahip nanoteller oluştuğu görülmüştür. Reaktörde iki katmanlı bir solüsyon oluştuğu gözlemlenmiştir. Bakır nanotelleri toplayabilmek için üst katmandan dikkatlice ayırmak gerekmektedir. Üst katmanın rengi Şekil 49'de görüldüğü gibi bulanık ve mavi bir karışımdır. Bakır nanoteller alt katmanda toplanmıştır, rengi kırmızı ve kan pıhtısına benzemektedir (Şekil 50). Bu katman üst taraftan ayrıldıktan sonra birkaç defa hekzan ile yıkanıp santrifüj ile sıvı katmandan ayrılmaya çalışılmıştır. Bu proses temiz nanotel elde edilinceye kadar tekrarlanmıştır. Fakat ODA'yı nanotellerden ayırmakta zorlanılmıştır. Üst katmandan elde ettiğimiz SEM görüntüleri Şekil 48'de verilmiştir.



Şekil 48. 185 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden elde edilen bakır nanotellere ait SEM görüntüsü (solda), üst katmana ait SEM görüntüsü (sağda).



Şekil 49. 185 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden çıkan üst katmanın görüntüleri

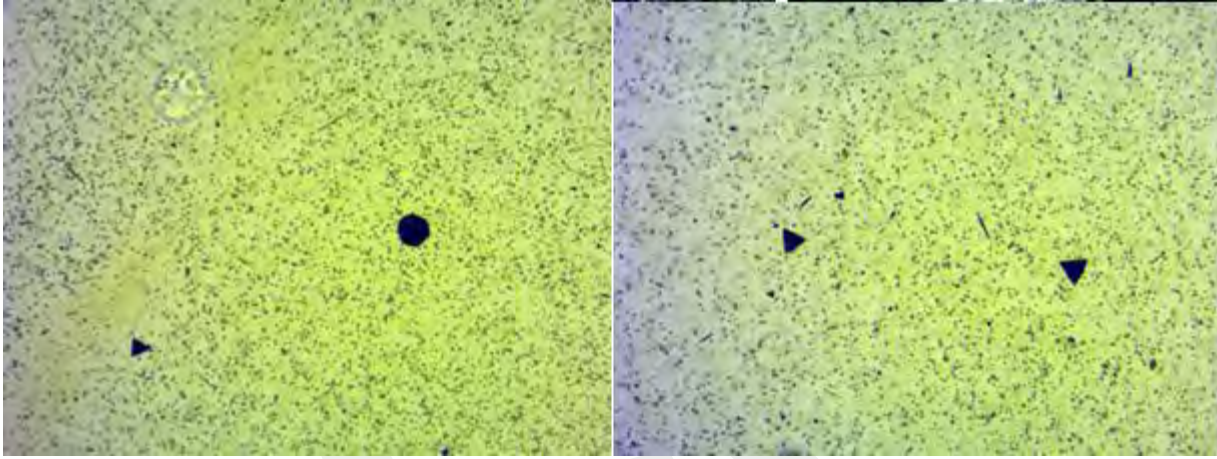


Şekil 50. 185 °C'de 48 saat bekletilen reaktörden çıkan alt katmanın hekzan içerisinde görüntüleri

“Copper Nanowires as Fully Transparent Conductive Electrodes” (Guo vd. 2013) isimli makaleden referans alınarak uygulanan bakır nanotel sentezi sonucunda beklenen kırmızı renkli çökelek oluşmadı, reaksiyon başarısız oldu. “Large Scale Synthesis of high quality ultralong Copper Nanowires”(Chang vd. 2005).makalesi referans alınarak denenen bakır nanotel sentezi yönteminde ilk olarak NaOH (sulu) (7M, 45 ml, m=12 g) ile $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (aq) (0.1M,1,5 ml, m=36.24 mg), EDA (0.75 ml) ve N_2H_4 (35% N_2H_4 çözeltisinden 37.5 μl) kullanılarak yapılan çalışmada mavi renk kaybolduktan sonra renksiz bir çözelti oluştu ve daha sonra herhangi bir renk değişimi gözlenmedi (Kırmızı renk oluşmadı). Cu^{+2} iyonunun oluşturduğu mavi renk, N_2H_4 eklenmesinden ve su banyosuna yerleştirilmesinden hemen sonra kayboldu. Reaksiyon, 15 M NaOH çözeltisi kullanılarak tekrar edildiğinde çok az miktarda kırmızı çökelek gözlendi. Çökeleği sıvı içerisinde dağıtmak için uygulanan sonikasyondan sonra, çözelti rengi griye (bulutsu) döndü ve bir süre sonra berraklaştı. Yetersiz ürün miktarından dolayı daha sonraki prosesler için bir hazırlık yapılmadı. 15 M NaOH kullanılarak yapılan reaksiyonun süresi 2 saate çıkartılarak bakır nanotel

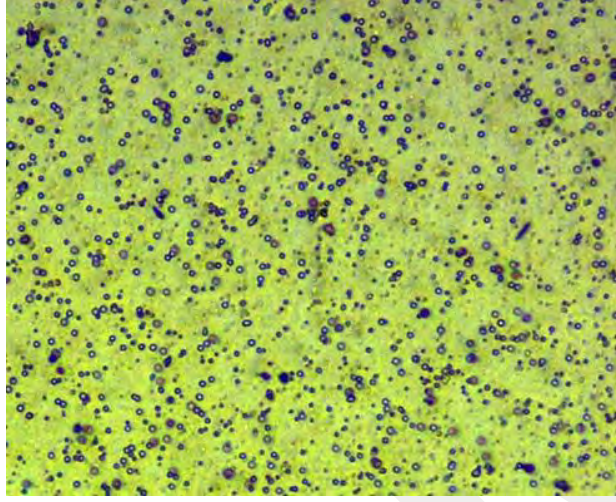
oluşumuna bakıldığında reaksiyon süresinin artmasıyla daha fazla miktarda kırmızı çökelek elde edildiği gözlenmiştir. Hidrazinin reaksiyondaki etkisini görmek amacıyla aynı reaksiyon düzeninde 10 kat daha fazla hidrazin kullanıldığında, kahverengi bir karışım oluşmuştur.

Gümüş nanotel sentezinde kullanılan metotla bakır nanotel sentezi denemelerinde bakır nanotel oluşumunun yanında üçgen ve altıgen bakır nano şekillerin de oluştuğu gözlenmiştir. 1,67 gr PVP, 50 ml etilenglikol, 0,025 g KBr, 0,05 g NaCl ve 1,98 gr $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ile 170 °C'de 4 saat gerçekleştirilen deneyde, aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi bakır nano şekiller oluşmuştur (Şekil 51).

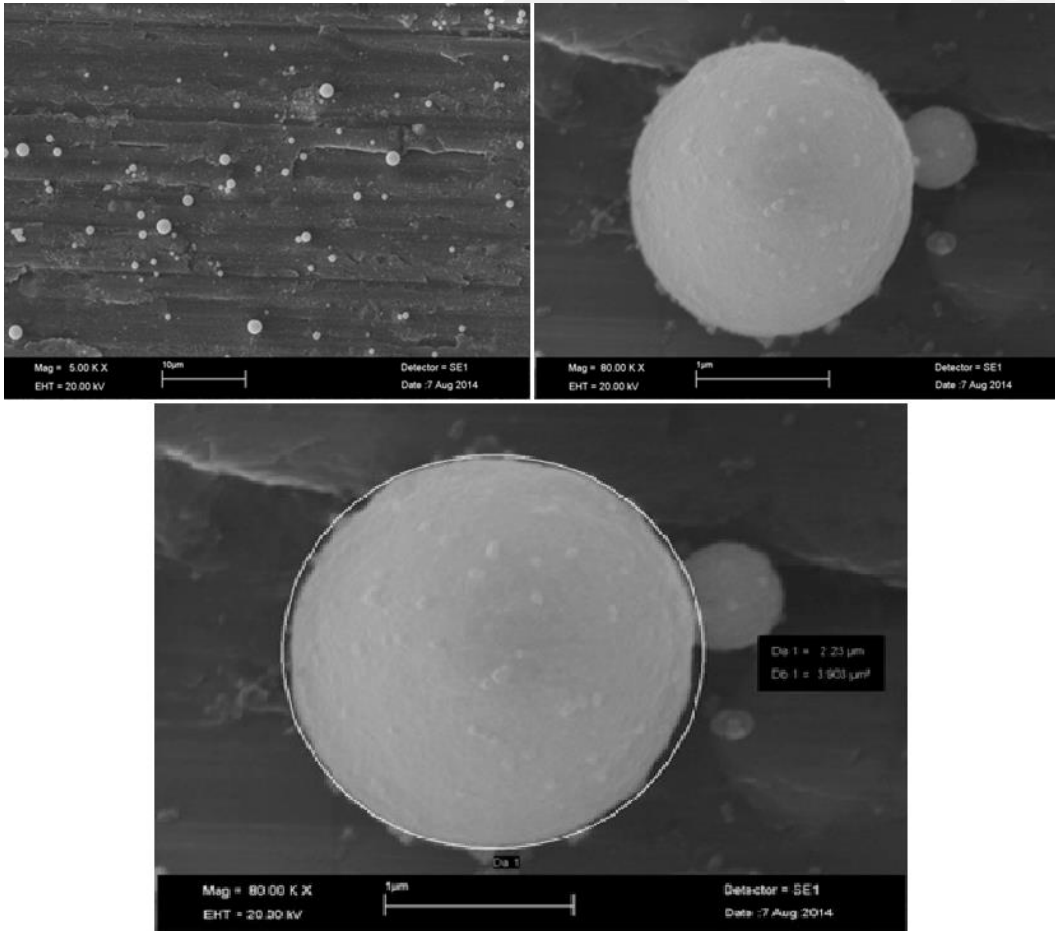


Şekil 51. 170 °C'de oluşan bakır nano levhalar

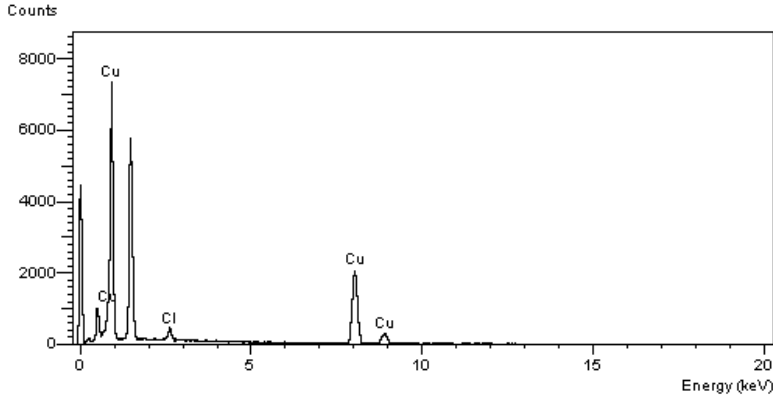
Aynı malzemeler kullanılarak 210 °C derece denenen reaksiyon sonucunda turuncu renkli bir çözelti oluştu ve mikroskopta bakıldığında sadece nano partiküller gözlemlendi. Oluşan solüsyonun mikroskop görüntüleri aşağıdaki gibidir (Şekil 52). 210 °C'de oluşan bu bakır nano parçacıklar aynı zamanda SEM ile görüntülenip EDX analizi yapılarak incelenmiştir (Şekil 53 ve 54).



Şekil 52. 210 °C'de oluşan nano parçacıkların ışık mikroskobu görüntüsü



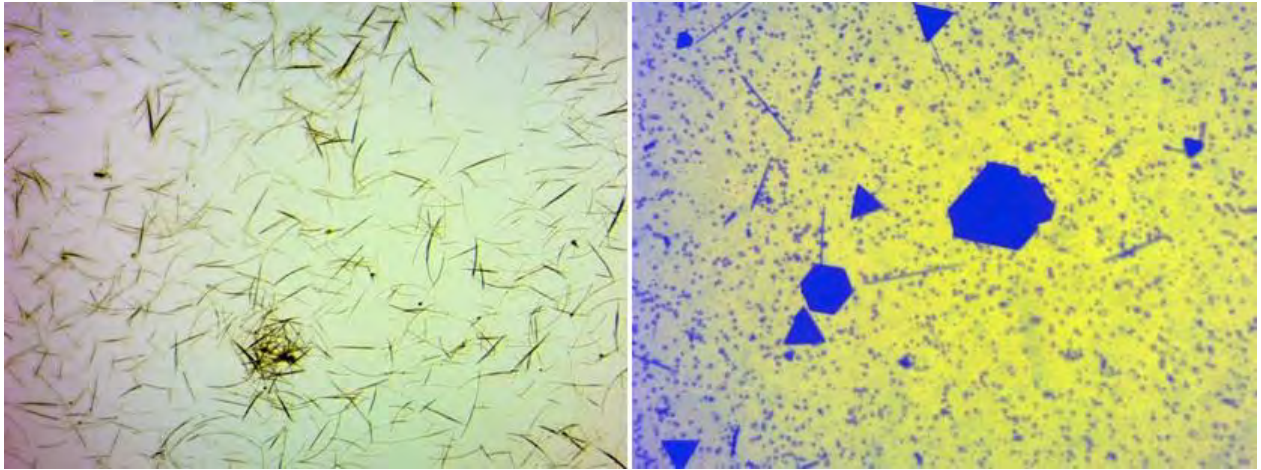
Şekil 53. 210 °C'de oluşan bakır nano parçacıklar



Şekil 54. Bakır nano parçacıkların EDX analizi

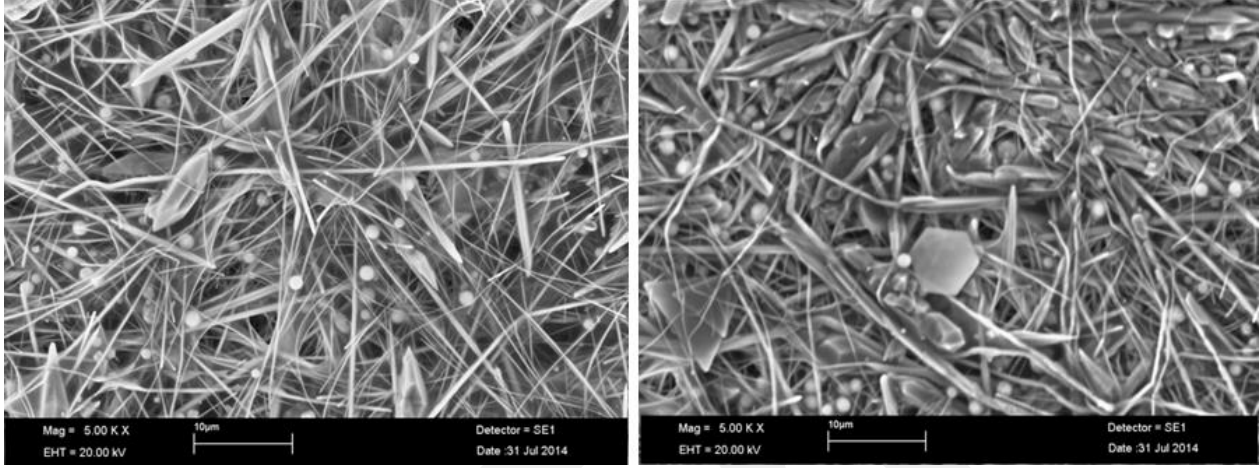
Reaksiyon 110 °C'de çalışıldığından herhangi bir renk değişimi gözlenmedi. Sıcaklık 140 °C ve 160 °C olarak denendiğinde nano parçacık oluşumu gözlemlendi.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ miktarı azaltılarak 0.993 g kullanıldığında nanotel oluşmaktadır. 1.99 g da ise daha büyük bakır nano yapılar görülmektedir. Oluşan yapılara ait mikroskop görüntüleri aşağıdaki gibidir. İkinci deney 6 saat gibi daha uzun bir sürede yapıldığında oluşan nano tellerin kalınlığı artmaktadır. NaCl ve KBr tuzlarının kullanılmadığı reaksiyonlarda ise sadece nano parçacık oluşumu gözlenmiştir (Şekil 55).



Şekil 55. Bakır nanoteller (solda) ve bakır nano şekiller (sağda)

Oluşan yapıları solüsyondan ayırmakta problemler yaşanmaktadır. Özellikle uzun süre etilen glikol solüsyonunun içinde kalan nanotel ve diğer büyük yapıların parçalandığı gözlemlenmiştir. Elde ettiğimiz bakır nanotellerin ve yapıların SEM görüntüleri Şekil 56'de verilmiştir.



Şekil 56. Oluşan nanotel ve diğer nano yapılara ait SEM görüntüleri

5. SONUÇ

Proje kapsamında ince ve uzun Ag ve Cu nanotellerin sentezlenmesiyle bunların inert metallerle kaplanarak oksitlenmeye karşı korunması çalışmalarına odaklanılmıştır. Ag nanotel sentezinde değişik yöntemlerle başarı elde edilmiştir. Ortalama 13,5 mikron boyunda ve 60 nm eninde Gümüş nanotel(AgNW) sentezi gerçekleştirilmiş ve 5-10 mikron poröziteli cam filtrelerden süzmek yoluyla metanol ortamına aktararak oldukça homojen nanotel dağılımı elde edilmiştir. Yapılan gümüş nanotel filmlerinden %95 civarında saydamlık ve 20 ohm/sq civarında yüzey direnci elde edilmiştir.

Ag nanotellerin Au ile kaplanması için özel yöntemler geliştirilmiştir. H_{Au}Cl₄ ile kaplamada galvanik değişim metodu kullanıldığında reaksiyon şartları sert olduğu için homojen kaplamada sorun gözlenmiştir. Bu yüzden H_{Au}Cl₄ yerine daha yumuşak bir yükseltgen olan Au(en)₂Cl₃ denenerek başarılı kaplama yapılmıştır. İnce altın tabaka ile kaplanan Ag nanotellerden elde edilen filmlerin uzun süre ısıtılma tutulmasıyla levha direnci değişikliğinde fazla değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun aksine salt Ag nanotel filmleri ise yüzey oksitlenmelerinin etkisiyle levha direncinde büyük artış sergilemiştir. Bu da kaplamanın başarılı olduğunu

göstermiştir. Aynı zamanda UV-Vis spektrumlarından elde edilen sonuçlara göre bulanıklıkta iyileştirme gözlemlenmiştir. %5 civarındaki bulanıklık %2-4 aralığına düşürülmüştür. Bu sonuçlardan dolayı oksit tabakasının giderilebilmesi için öncelik inert metal kaplamasına verilmiş ve Au, Pd, Pt kaplamaları yapılmıştır. Aynı kaplamalar Cu nanoteller için de denenmiş ve her iki nanotel türü için kısmi olarak başarılı olunmuştur. Au, Pd, Pt ile kaplanan metal nanoteller oksitlenmeye karşı dayanıklı olacağı ve yüzeyi PVP ve diğer organik maddelerden temizleneceği için bağlantı dirençleri de düşürülebilecektir.

[Pd(en)₂](NO₃)₂ kullanılarak galvanik değişim yoluyla inert metal kaplama, Ag nanotel üzerine ince bir Pd tabakası kaplanması için kullanılmıştır. İlimli galvanik değişim reaksiyonu, Ag nanotellerin dış yüzeylerinin kesilmeler olmadan ince bir Pd tabakası ile yavaş bir reaksiyon hızıyla kaplanması ile sonuçlanmıştır. Pd kaplı Ag nanotellerin metanol süspansiyonları, elektrostatik olarak polikarbonat üzerine kaplandı ve elektriksel ve optik özellikleri değerlendirildi. Ortalama 3,1 % derişiminde Pd kaplı Ag nanotel için toplam geçirgenlik 90% üzerindedir. Pd tabakasının bulunması, Ag plazmonik piklerinin azalması ve kızıl kaymaya uğraması ile sonuçlandı ve Ag nanotel yüzeyinin Pd ile değiştirilmesinin saçılmanın ve bulanıklığın azaltılmasını sağlayacağı, FDTD simülasyonları ile doğrulandı. Pd kaplı Ag nanoteller, bulunan 175 Ohm/sq levha direncinde daha az levha direncine sahip, daha homojen kaplanmış filmler elde edebilmek için daha çok çalışma gerektirmektedir. Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotel filmler için 100 Ohm/sq'den daha düşük levha direnci beklenebilir. Ag@Pd çekirdek/kabuk nanotel filmler, yüksek yüzey alanı ile yakıt hücre sistemleri ve organik reaksiyonlarda Pd katalizörü olarak değerlendirilebilir. Filmlerin geçirgenliği, spektroskopi metotları ile gözlemlenebilen yeni reaksiyon sistemlerine ilham verebilir. Spektrokimyasal çalışmalar, elektrokimya ile eşzamanlı olarak UV-görünür bölge ve FTIR spektroskopi metotları ile çalışan sistemlere fayda sağlayabilir.

Sonuç olarak inert metal tabakası, oksitlenmeye ve kükürtlenmeye karşı Ag nanotel yüzeyinin pasif hale getirilmesinde etkin olarak kullanılabilir. Pd kaplı Ag nanotel elektrot uzun süre havaya maruz kaldığında, Ag nanotel elektrota kıyasla levha direncinde daha az bir artış göstermiştir. Bu çalışmanın çıktıları, Pd kaplı Ag nanotellerin daha düşük bulanıklığa sahip, kimyasal olarak kararlı ve esnek ekranlarda ya da yüksek görüşlü diğer cihazlarda daha sağlam saydam elektrot olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKÇA

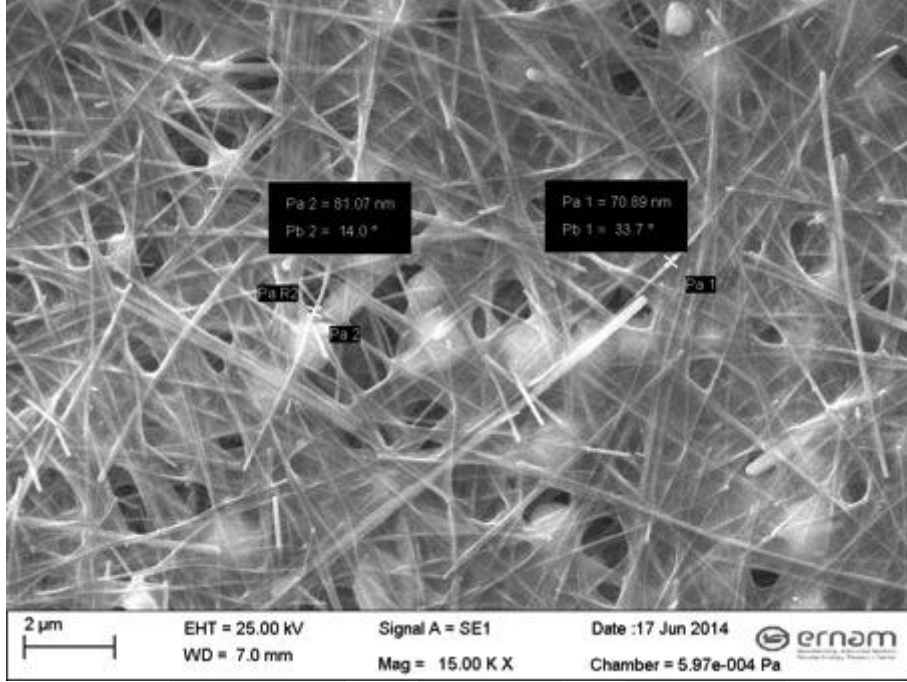
- Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z. ve Chen, Y. **2008**. "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors." *Acs Nano*, 2(3), 463-470.
- Chang, Y., Lye, M. L. ve Zeng, H. C. **2005**. "Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires." *Langmuir*, 21(9), 3746-3748.
- Dan, B., Irvin, G. C. ve Pasquali, M. **2009**. "Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films." *Acs Nano*, 3(4), 835-843.
- De, S., Higgins, T. M., Lyons, P. E., Doherty, E. M., Nirmalraj, P. N., Blau, W. J., Boland, J. J. ve Coleman, J. N. **2009**. "Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios." *Acs Nano*, 3(7), 1767-1774.
- Deng, W., Ohgi, T., Nejo, H. ve Fujita, D. **2001**. "Development of conductive transparent indium tin oxide (ITO) thin films deposited by direct current (DC) magnetron sputtering for photon-STM applications." *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 72(5), 595-601.
- Edwards, P. P., Porch, A., Jones, M. O., Morgan, D. V. ve Perks, R. M. **2004**. "Basic materials physics of transparent conducting oxides." *Dalton Transactions*(19), 2995-3002.
- Elechiguerra, J. L., Larios-Lopez, L., Liu, C., Garcia-Gutierrez, D., Camacho-Bragado, A. ve Yacaman, M. J. **2005**. "Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles." *Chemistry of Materials*, 17(24), 6042-6052.
- Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H. ve Paine, D. C. **2007**. "Transparent conducting oxides for photovoltaics." *Mrs Bulletin*, 32(3), 242-247.
- Garron, A. ve Epron, F. **2005**. "Use of formic acid as reducing agent for application in catalytic reduction of nitrate in water." *Water Research*, 39(13), 3073-3081.
- Granqvist, C. G. **2007**. "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(17), 1529-1598.
- Grden, M., Lukaszewski, M., Jerkiewicz, G. ve Czerwinski, A. **2008**. "Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption." *Electrochimica Acta*, 53(26), 7583-7598.
- Guo, H. Z., Lin, N., Chen, Y. Z., Wang, Z. W., Xie, Q. S., Zheng, T. C., Gao, N., Li, S. P., Kang, J. Y., Cai, D. J. ve Peng, D. L. **2013**. "Copper Nanowires as Fully Transparent Conductive Electrodes." *Scientific Reports*, 3.
- Hu, L., Kim, H. S., Lee, J.-Y., Peumans, P. ve Cui, Y. **2010**. "Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes." *ACS Nano*, 4(5), 2955-2963.
- Jana, N. R., Wang, Z. L. ve Pal, T. **2000**. "Redox catalytic properties of palladium nanoparticles: Surfactant and electron donor-acceptor effects." *Langmuir*, 16(6), 2457-2463.
- Jiang, Y. Y., Lu, Y. Z., Han, D. X., Zhang, Q. X. ve Niu, L. **2012**. "Hollow Ag@Pd core-shell nanotubes as highly active catalysts for the electro-oxidation of formic acid." *Nanotechnology*, 23(10).
- Kim, M.-J., Cho, Y.-S. ve Huh, Y.-D. **2012**. "Synthesis of Silver Nanowires by Reduction of Silver-Pyridine Complexes." *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(5), 1762-1764.

- Kim, T., Canlier, A., Cho, C., Rozyyev, V., Lee, J. Y. ve Han, S. M. **2014**. "Highly Transparent Au-Coated Ag Nanowire Transparent Electrode with Reduction in Haze." *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6(16), 13527-13534.
- Kim, T., Canlier, A., Kim, G. H., Choi, J., Park, M. ve Han, S. M. **2013**. "Electrostatic Spray Deposition of Highly Transparent Silver Nanowire Electrode on Flexible Substrate." *Acs Applied Materials & Interfaces*, 5(3), 788-794.
- Liu, C. H. ve Yu, X. **2011**. "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film." *Nanoscale Research Letters*, 6.
- Liu, H. Y., Avrutin, V., Izyumskaya, N., Ozgur, U. ve Morkoc, H. **2010**. "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices." *Superlattices and Microstructures*, 48(5), 458-484.
- Liu, J., Xu, G., Rochford, C., Lu, R., Wu, J., Edwards, C. M., Berrie, C. L., Chen, Z. ve Maroni, V. A. **2011**. "Doped graphene nanohole arrays for flexible transparent conductors." *Applied Physics Letters*, 99(2), 023111.
- Liu, J. W., Xu, G. W., Rochford, C., Lu, R. T., Wu, J., Edwards, C. M., Berrie, C. L., Chen, Z. J. ve Maroni, V. A. **2011**. "Doped graphene nanohole arrays for flexible transparent conductors." *Applied Physics Letters*, 99(2).
- Lu, Z. H., Liu, G. J., Phillips, H., Hill, J. M., Chang, J. ve Kydd, R. A. **2001**. "Palladium nanoparticle catalyst prepared in poly(acrylic acid)-lined channels of diblock copolymer microspheres." *Nano Letters*, 1(12), 683-687.
- Ma, W. J., Song, L., Yang, R., Zhang, T. H., Zhao, Y. C., Sun, L. F., Ren, Y., Liu, D. F., Liu, L. F., Shen, J., Zhang, Z. X., Xiang, Y. J., Zhou, W. Y. ve Xie, S. S. **2007**. "Directly synthesized strong, highly conducting, transparent single-walled carbon nanotube films." *Nano Letters*, 7(8), 2307-2311.
- Nguyen, D. D., Tai, N. H., Chen, S. Y. ve Chueh, Y. L. **2012**. "Controlled growth of carbon nanotube-graphene hybrid materials for flexible and transparent conductors and electron field emitters." *Nanoscale*, 4(2), 632-638.
- Nguyen, D. D., Tai, N. H., Chen, S. Y. ve Chueh, Y. L. **2012**. "Controlled growth of carbon nanotube-graphene hybrid materials for flexible and transparent conductors and electron field emitters." *Nanoscale*, 4(2), 632-638.
- Niu, C. M. **2011**. "Carbon nanotube transparent conducting films." *Mrs Bulletin*, 36(10), 766-773.
- Palik, E. D. (1985). *Handbook of Optical Constants of Solids*. Burlington, Academic Press.
- Rathmell, A. R., Bergin, S. M., Hua, Y. L., Li, Z. Y. ve Wiley, B. J. **2010**. "The Growth Mechanism of Copper Nanowires and Their Properties in Flexible, Transparent Conducting Films." *Advanced Materials*, 22(32), 3558-3563.
- Rathmell, A. R. ve Wiley, B. J. **2011**. "The Synthesis and Coating of Long, Thin Copper Nanowires to Make Flexible, Transparent Conducting Films on Plastic Substrates." *Advanced Materials*, 23(41), 4798-4803.
- Rice, C., Ha, S., Masel, R. I. ve Wieckowski, A. **2003**. "Catalysts for direct formic acid fuel cells." *Journal of Power Sources*, 115(2), 229-235.
- Shi, Y., Li, H., Chen, L. Q. ve Huang, X. J. **2005**. "Obtaining ultra-long copper nanowires via a hydrothermal process." *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(7), 761-765.

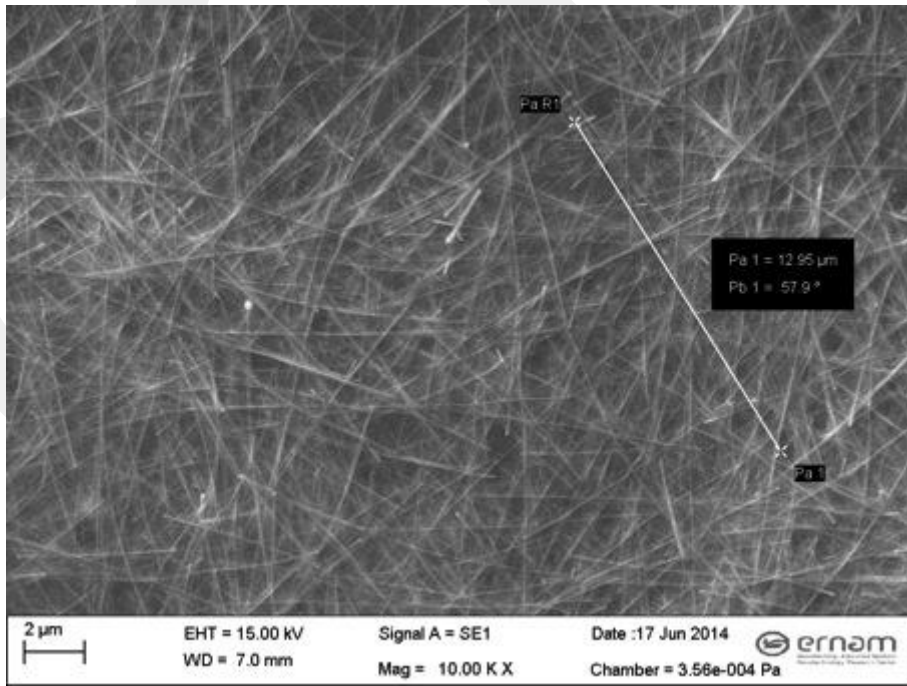
- Sun, Y., Mayers, B., Herricks, T. ve Xia, Y. **2003**. "Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence." *Nano Letters*, 3(7), 955-960.
- Sun, Y., Mayers, B. ve Xia, Y. **2003**. "Metal Nanostructures with Hollow Interiors." *Advanced Materials*, 15(7-8), 641-646.
- Sun, Y., Mayers, B. T. ve Xia, Y. **2002**. "Template-Engaged Replacement Reaction: A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors." *Nano Letters*, 2(5), 481-485.
- Sun, Y. G. **2010**. "Silver nanowires - unique templates for functional nanostructures." *Nanoscale*, 2(9), 1626-1642.
- Sun, Y. G., Mayers, B. ve Xia, Y. N. **2003**. "Metal nanostructures with hollow interiors." *Advanced Materials*, 15(7-8), 641-646.
- Tang, J. L. ve Zuo, Y. **2008**. "Study on corrosion resistance of palladium films on 316L stainless steel by electroplating and electroless plating." *Corrosion Science*, 50(10), 2873-2878.
- Uozumi, Y., Yamada, Y. M. A., Beppu, T., Fukuyama, N., Ueno, M. ve Kitamori, T. **2006**. "Instantaneous carbon-carbon bond formation using a microchannel reactor with a catalytic membrane." *Journal of the American Chemical Society*, 128(50), 15994-15995.
- Yang, L. Q., Zhang, T., Zhou, H. X., Price, S. C., Wiley, B. J. ve You, W. **2011**. "Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes." *Acs Applied Materials & Interfaces*, 3(10), 4075-4084.
- Yu, Z. B., Zhang, Q. W., Li, L., Chen, Q., Niu, X. F., Liu, J. ve Pei, Q. B. **2011**. "Highly Flexible Silver Nanowire Electrodes for Shape-Memory Polymer Light-Emitting Diodes." *Advanced Materials*, 23(5), 664-668.
- Zhu, G., Li, H., Clavero, C., Yang, K., Lukaszew, A., Podolskiy, V. A. ve Noginov, M. A. (2009). Surface Plasmon Polaritons in Silver-Gold Sandwich Structure. Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2009).
- Zhu, S., Gorski, W., Powell, D. R. ve Walmsley, J. A. **2006**. "Synthesis, Structures, and Electrochemistry of Gold(III) Ethylenediamine Complexes and Interactions with Guanosine 5'-Monophosphate." *Inorganic Chemistry*, 45(6), 2688-2694.

EKLER

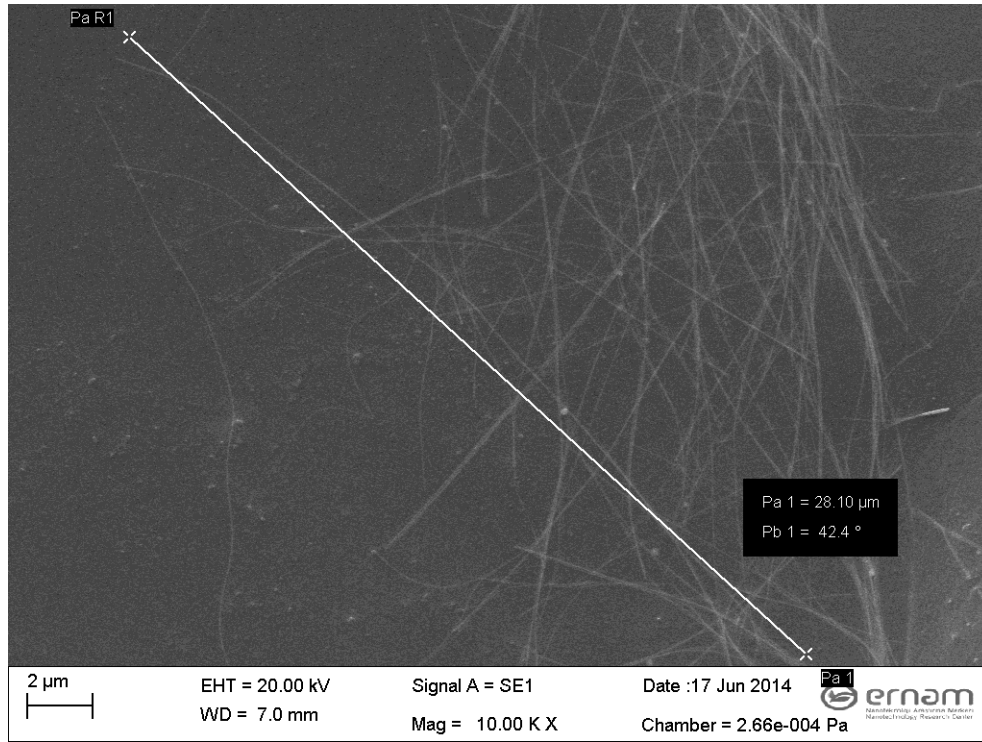
EK.1. Filtreleme tekrarının gümüş nanotel solüsyonu üzerindeki etkileri



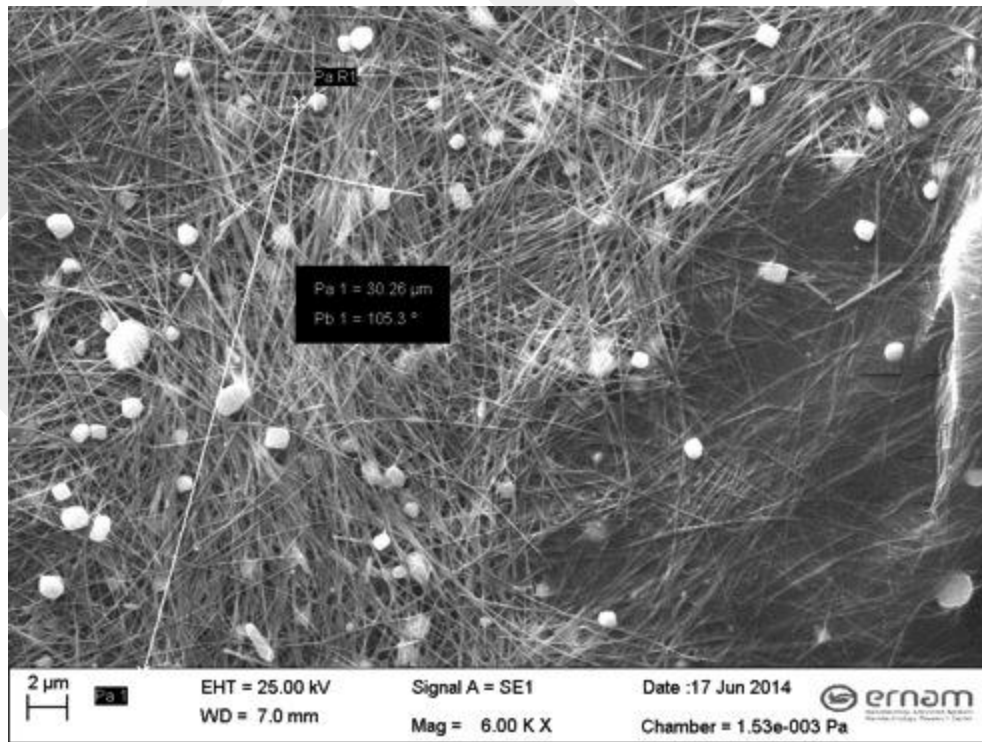
Ek 1.1. İlk süzme işleminden sonra elde edilen AgNW'lar



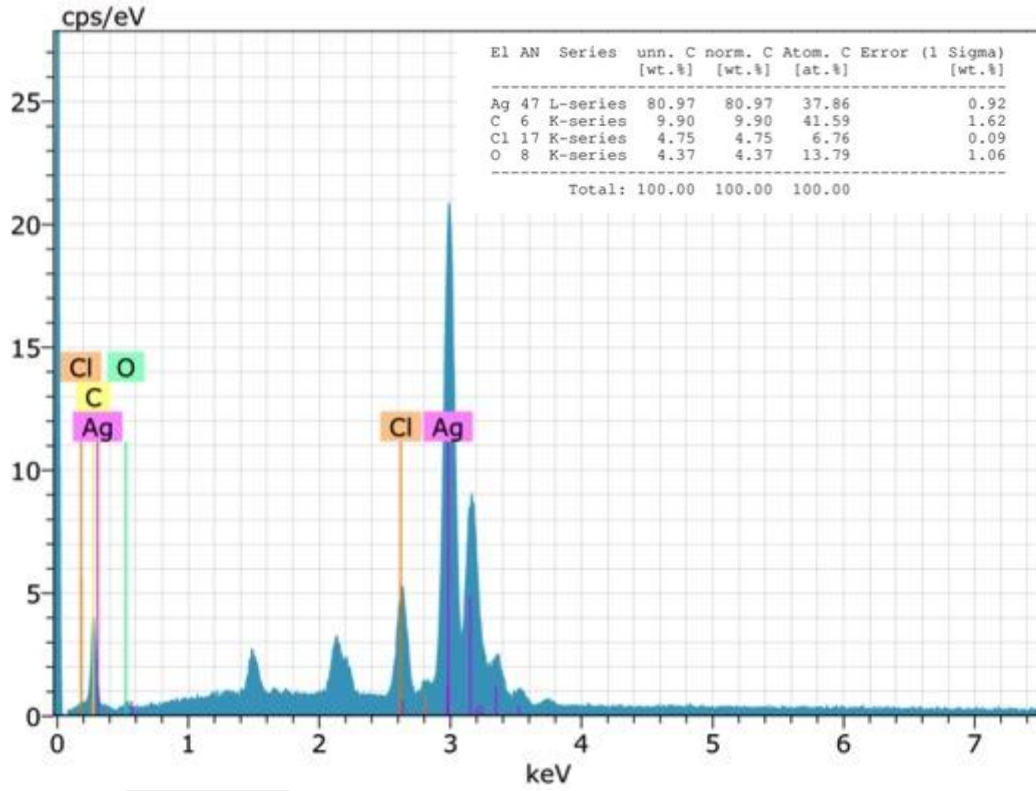
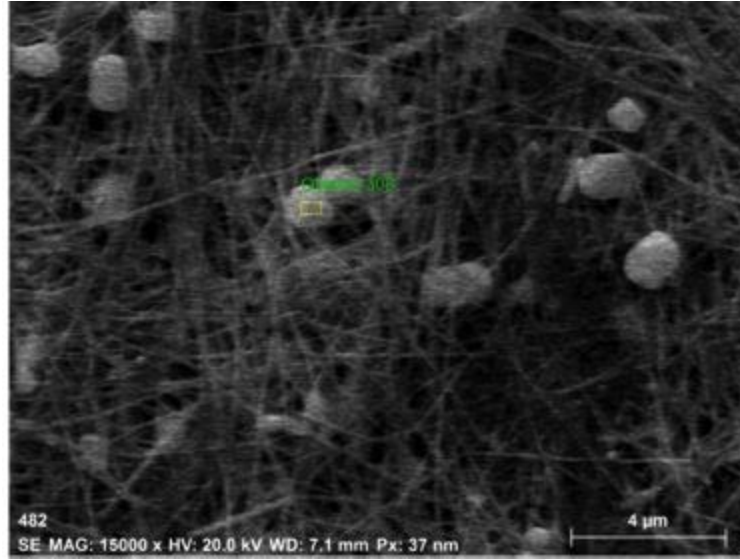
Ek 1.2. İkinci süzme işleminden sonra elde edilen AgNW'lar



Ek 1.3. Birkaç süzme işleminden sonra elde edilen AgNW'lar

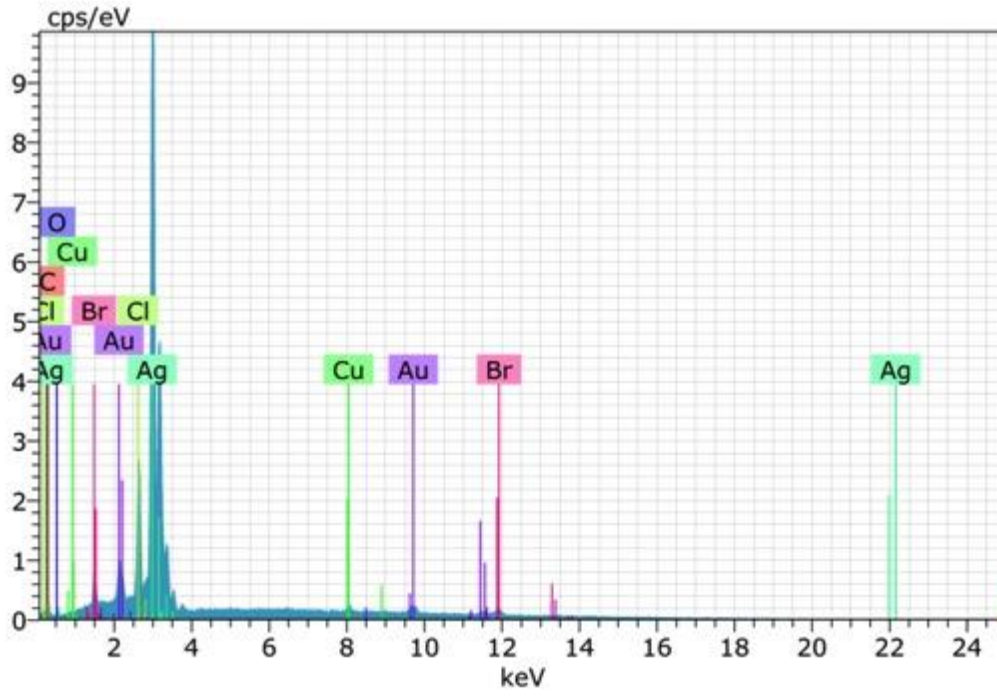
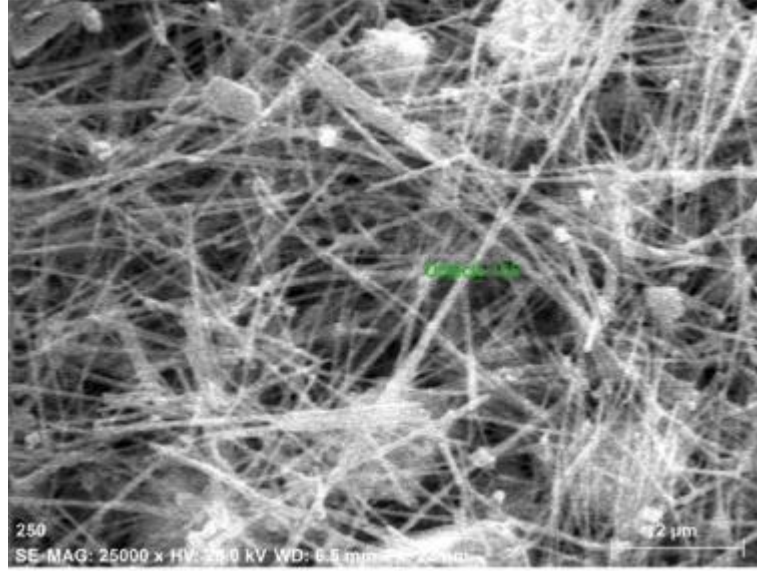


Ek 1.4. Birkaç süzme işleminden sonra elde kalan AgNW'lar ve AgCl kristalleri

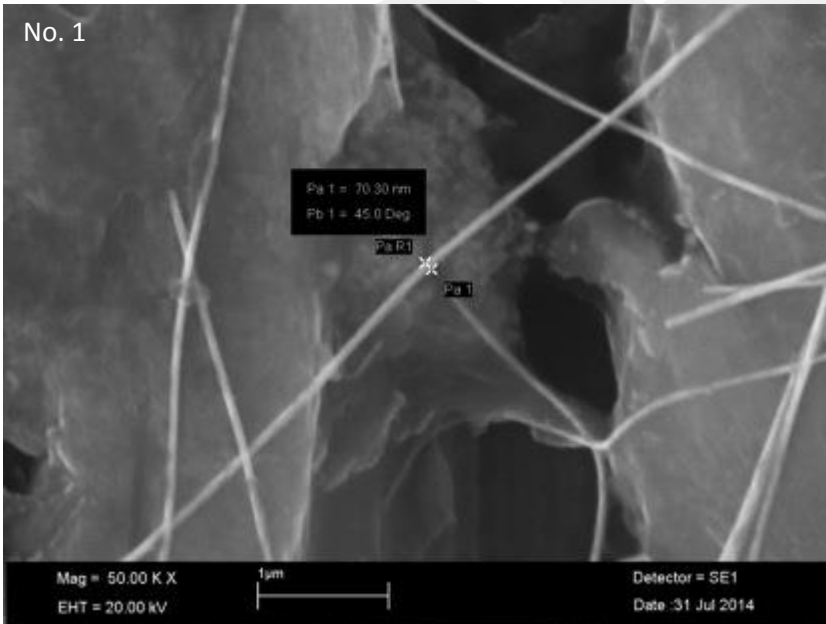
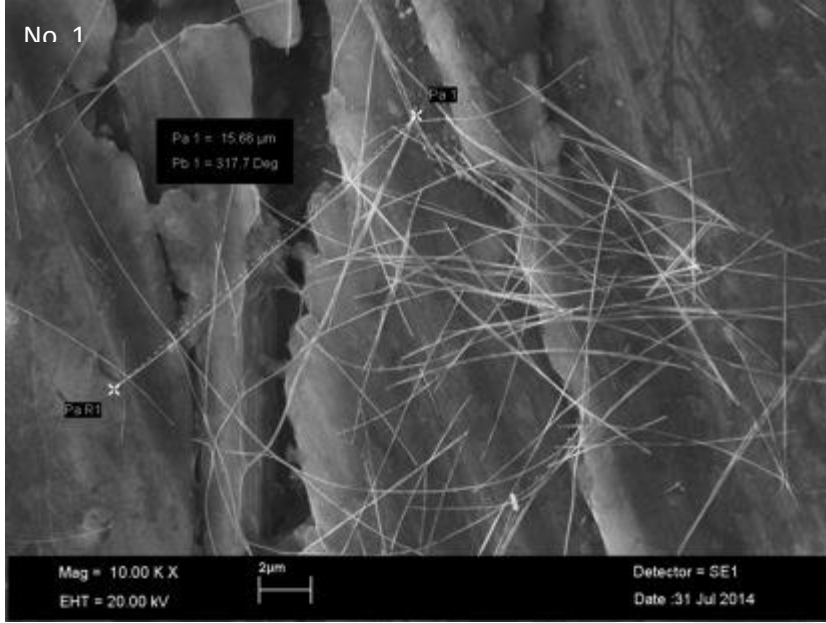


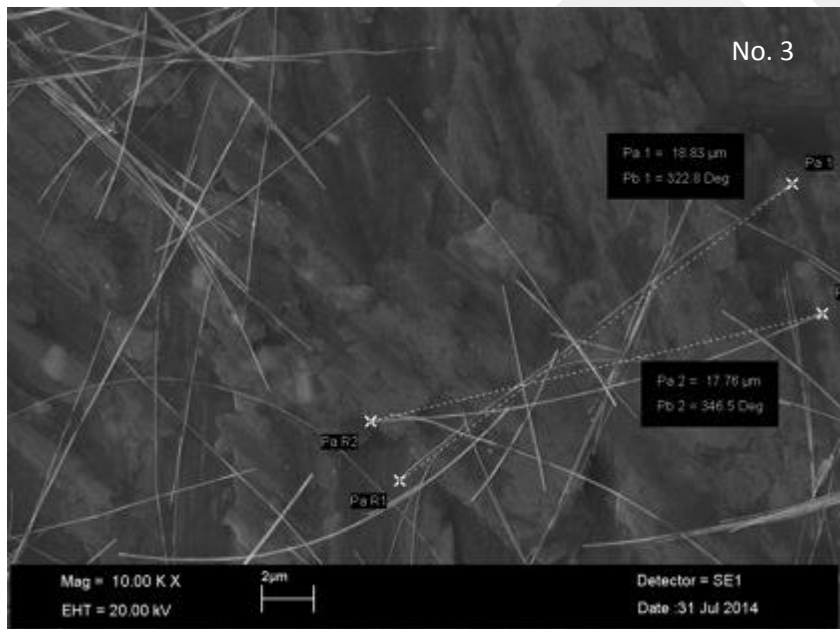
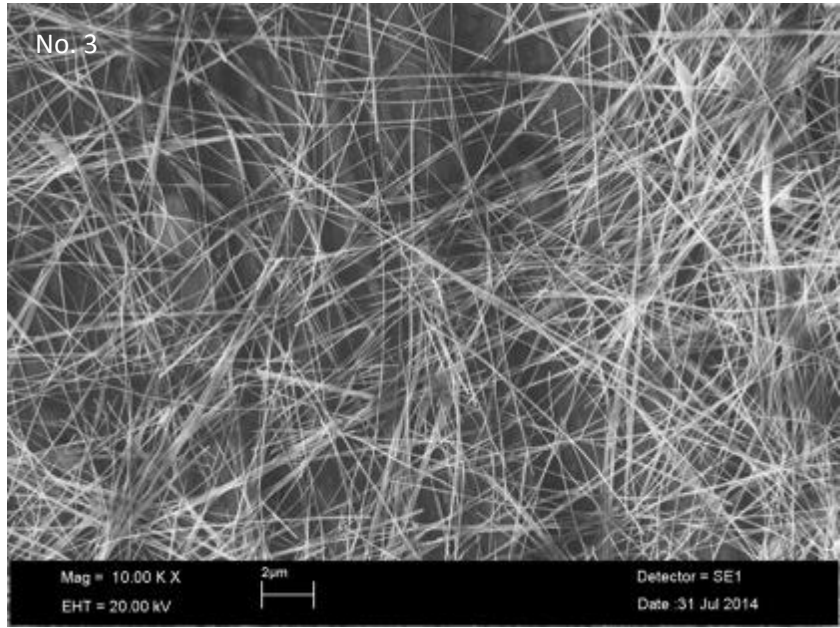
Ek 1.5. Birkaç süzme işleminden sonra elde kalan AgNW'lar arasındaki büyük parçacıkların EDX analiz sonuçları

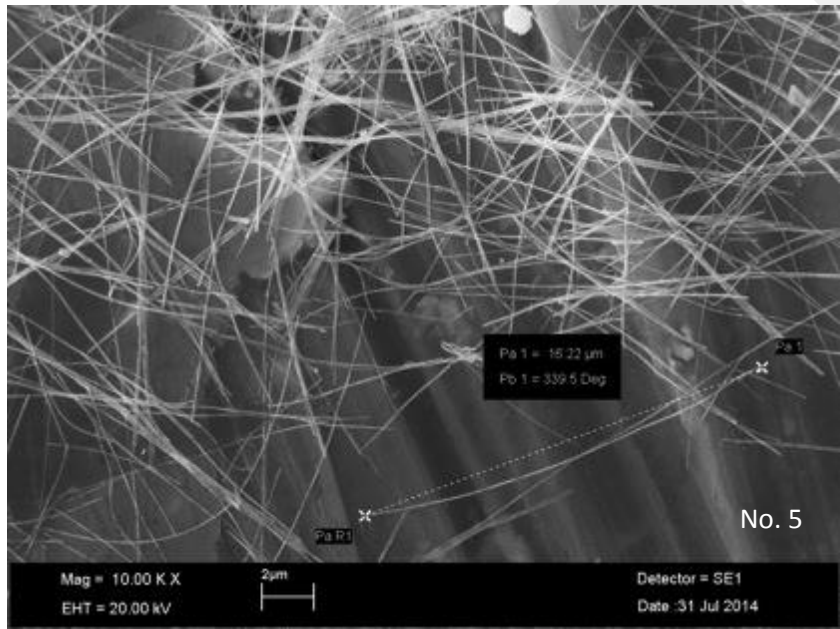
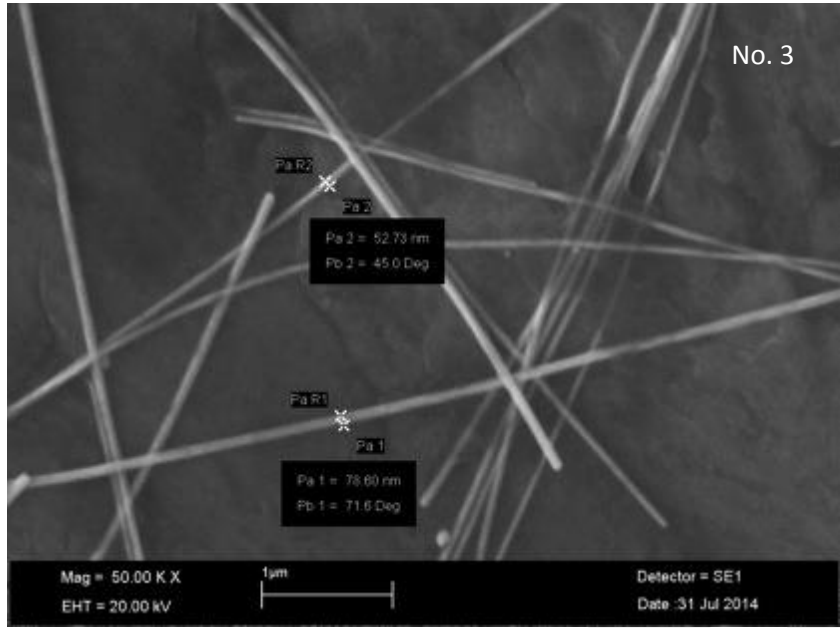
EK.2. Au kompleksi ile kaplanmış gümüş nanotellerinin EDX yapılan bölgesinin SEM görüntüsü ve EDX analizi



EK.3. “Silver nanowires-unique templates for functional nanostructures” (Sun 2010) adlı makale kullanılarak kaplanan gümüş nanotellerin SEM görüntüleri







TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

| | |
|---|---|
| Proje Yürütücüsü: | Doç. Dr. MURAT ÇITIR |
| Proje No: | 112M572 |
| Proje Başlığı: | Ekran uygulamaları için bulanıklık azaltıcı metal nanotel saydam elektrotlar |
| Proje Türü: | Uluslararası |
| Proje Süresi: | 24 |
| Araştırmacılar: | ÜNAL ŞEN, AHMET KILIÇ, ALİ CANLIER |
| Danışmanlar: | ALİ ATA |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | ABDULLAH GÜL Ü. MÜHENDİSLİK VE DOĞA BİLİMLERİ F. MALZEME BİLİMİ VE NANOTEKNOLOJİ MÜH. B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 01/03/2013 - 01/03/2015 |
| Onaylanan Bütçe: | 281835.0 |
| Harcanan Bütçe: | 253860.1 |
| Öz: | <p>Günümüzde kullanılmakta olan İndiyum Kalay Oksit (ITO) saydam elektrotunun indiyum elementinin doğada az bulunması, malzemelerin ve prosesin pahalı olması, esnek ve dokunmatik ekranlarda ölümcül olabilecek mekanik kırılabilirliğinin olması gibi özellikleri kullanımını sınırlamaktadır. ITO'nun yerine geçebilecek karbon nanotüp, grafen ve metal nanotel elektrotlar gibi gelecek vaat eden saydam iletken malzemeler çalışılmaktadır. Bunlar arasında metal nanoteller, ITO'nun sayılan dezavantajlarını gidermesine ek olarak optik ve elektriksel özelliklerinin en az ITO kadar iyi olmasından dolayı özellikle gelecek vaat etmektedir. Metal nanoteller çözelti sentezi yöntemiyle yüksek verimde üretilebilir ve çözeltiye dağıtılmış nanoteller spin-coating veya sprej yöntemiyle geniş substratlara kolayca kaplanabilir. Bu devrim niteliğindeki teknoloji özellikle mekanik esneklik isteyen ürünlerde kullanılmak üzere ekran endüstrisine büyük etkisi olacaktır.</p> <p>Önerilen proje kapsamında, hedef geçirgenlik başına nanotel elektrotların iletkenliği iki yöntemle geliştirilmesi amaçlanmaktadır: 1) daha ince ve daha uzun nanoteller sentezleyip kesişim nokta (junction) sayısını azaltmak ve 2) nanoteller üzerindeki oksit tabakasını gidererek ve nanotelleri iletkenliği yüksek altın (veya inert metal) tabakasıyla kaplayarak junction direncini azaltmak. Böylece bu çalışmayla ekran uygulamaları için hedeflenen levha direncine daha az nanotel kullanılarak ulaşılabilecektir. Bu durum toplam geçirgenliğin iyileşmesini ve bulanıklık seviyesinin düşmesini sağlayacaktır. Son çalışmalara göre bulanıklık seviyesi 8 ohm/sq levha direnç ve %80 diffusivite geçirgenlikte %15 seviyesindedir. Bulanıklık seviyesinin yüksek olması güneş pilleri için bir avantaj iken, yüksek-teknolojik ve askeri uygulamalarda kullanılacak ekranlar için düşük bulanıklık (5% ten büyük) seviyesine ihtiyaç vardır. Önerilen projede nanotellerin en-boy oranını küçültmek ve junction direncini azaltarak toplam bulanıklığın azaltılmasıyla bu teknolojinin ekranlar için uygun hale gelmesi amaçlanmaktadır.</p> |
| Anahtar Kelimeler: | Gümüş Nanotel, Bakır Nanotel, Esnek Ekranlar, Saydam Elektrot, Galvanik Değişim |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |

| | |
|----------------------------|--|
| Projenin Yapılan Yayınlar: | <ol style="list-style-type: none">1- Highly Transparent Au-Coated Ag Nanowire Transparent Electrode with Reduction in Haze (Makale - Diğer Hakemli Makale),2- Metal Nanowire Transparent Electrode with Reduction in Haze for Display Applications (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),3- Experimental Methods for Thin Layer Coating of Metal Nanowires with Inert Metals Through Galvanic Exchange Reactions (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),4- Ag/Au Core-Shell Nanowire for Haze Reduction of Flexible Transparent Electrode (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),5- Cu/Pt Core/Shell Nanowire Films for Haze Reduction and Efficient Passivation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),6- Haze Reduction in Transparent Silver Films by Gold Coating (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum),7- Optical Manipulation and Chemical Enhancement of Transparent Metal Nanowire Films (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), |
|----------------------------|--|

GÖRÜŞMELERİS
TÜBİTAK