İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİ İLE NANO YAPILI KURŞUN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak AŞIK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

KASIM 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİ İLE NANO YAPILI KURŞUN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burak AŞIK
(506101202)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

KASIM 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101202 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Burak AŞIK,** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİ İLE NANO YAPILI KURŞUN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Gökhan ORHAN İstanbul Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Burak ÖZKAL İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **30 Kasım 2012**

Tüm sevdiklerime ve üzerimde emeği geçen herkese…

ÖNSÖZ

Lisans eğitimim boyunca üzerinde durmuş olduğum bireysel çalışma ve proje üretim düşüncesi çerçevesinde yüksek lisans eğitimime başladım. Bu süreçte asıl hedef, var olanı tekrarlamak değil, yeniyi üretmekti. Günümüzün yükselen bilim dalı nanoteknoloji ile tanışmam da bu sayede olmuştur. Nanoteknoloji konusundaki çalışmalarında beni destekleyip, yardım ve deneyimini sonuna kadar bilgime sunan tez danışmanım Prof. Dr. Sebahattin Gürmen'e öncelikli teşekkürü borç bilirim.

Tezim sırasında üretim ve karakterizasyon çalışmaları için pek çok laboratuvar ve ekipmandan yararlanmam gerekti. Bu aşamada özel ilgileri sayesinde, XRD, SEM ve EDS analizleri ile yaptığım çalışmaların sonuçlarını anlamamda bana yardımcı olan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e ve Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarımızda teknik desteklerini esirgemeyen Sn. Hüseyin SEZER; Sn. Talat T. ALPAK, Sn. Mehmet M. DOKUR ve Sn. Sevgin TÜRKELİ'ye teşekkür ederim.

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresinde gerek tez gerekse ders döneminde gelişimizi en iyi şekilde tamamlayıp, yetkin mühendisler olmamız için çaba gösteren tüm İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği öğretim üyelerine teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tüm İTÜ hayatım boyunca her konuda destek ve fikir paylaşımında bulunduğum bölüm arkadaşlarıma, laboratuvar çalışmalarımda yanımda olan Araş. Gör. Burçak EBİN, Araş. Gör. Çiğdem TOPARLI, Yük. Met. ve Malz. Müh. Burak DERMENCİ, Yük. Met. ve Malz. Müh. Münevver KÖROĞLU, Met. ve Malz. Müh. İlayda KOÇ ve Met. ve Malz. Müh. Ramazan Oğuzhan APAYDIN'a teşekkür eder, gelecekteki hayatlarında başarılar dilerim.

Son olarak, bugünlere gelmemde ellerinden gelenin en iyisini verebilmek için büyük çaba sarf eden babam Sedat AŞIK ve annem Ayşe AŞIK'a en içten sevgi ve saygılarımı sunarım.

Kasım 2012

Burak AŞIK
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1 Nanoteknoloji 3
2.2 Nanoteknoloji'nin Tarihçesi 4
2.3 Türkiye'de Nanoteknoloji 5
2.4 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları 6
2.5 Nano Partiküller 7
2.6 Kurşun Oksit Nano Partikülleri, Özellikleri ve Kullanım Alanları 7
3. ENERJİ VE NANOTEKNOLOJİ **11**
3.1 Dünya'da Enerji Alanındaki Nanoteknoloji Yansımaları 12
3.1.1 Enerji dönüşümü 12
3.1.1.1 Solar hücreler 12
3.1.1.2 Yakıt hücreleri 14
3.1.1.3 Termoelektrik sistemler 16
3.1.2 Enerji depolama 18
3.1.2.1 Hidrojen depolama 18
3.1.2.2 Süper kapasitörler 19
3.1.2.3 Şarj edilebilir piller 20
3.2 Türkiye'de Enerji Alanındaki Nanoteknoloji Yansımaları 22
4. NANO PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ **25**
4.1 Hidrotermal Üretim Yöntemi 27
4.2 Sonokimyasal Üretim Yöntemi 28
4.3 Koordinasyon Polimerleri ile Üretim Yöntemi 30
4.4 Mikrodalga Yöntemi 31
4.5 Termal Bozunma ile Üretim Yöntemi 33
4.6 Sol-Jel Üretim Yöntemi 34
4.7 Sprey Piroliz (SP) Üretim Yöntemi 35
5. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ (USP) **37**
5.1 Ultrasonik Sprey Piroliz Yönteminin Genel Prensibi 38
5.2 Aerosol Oluşum Modeli 39
5.3 Damlacık Oluşum Modeli 40
5.4 Partikül Oluşum Modeli 41

5.5 Nihai Ürüne Etki Eden Parametreler 43
5.5.1 Konsantrasyon etkisi 43
5.5.2 Çalışma frekansı etkisi 44
5.5.3 Sıcaklık etkisi 44
6. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR 45
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 49
7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Teçhizat 49
7.2 Başlangıç Çözeltilerinin Hazırlanması 51
7.3 Deneylerin Yapılışı 52
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER 55
8.1 Parçalanma Reaksiyonunun Termodinamik Açıdan İncelenmesi 55
8.2 Sıcaklık – Partikül Dönüşüm İlişkisi 56
8.3 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonu – Partikül Dönüşüm İlişkisi 58
8.4 Partikül Karakterizasyonu 61
8.4.1 X-ışınları analizi (XRD) 61
9. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 65
10. ÖNERİLER 67
KAYNAKÇA 69
ÖZGEÇMİŞ 77

KISALTMALAR

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
UV	: Ultraviyole
SP	: Sprey Piroliz
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
eV	: Elektrovolt
ZT	: Merit Figürü
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
CENG	: Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
STM	: Taramalı Tünel Mikroskobu
AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DTA-TG	: Diferansiyel Termal Analiz – Termal Gravimetri
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
FEG	: Alan Emisyon Tabancası
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
DOE	: ABD Enerji Departmanı
VRLA	: Valf Düzenlemeli Kurşun Asit Batarya
PEM	: Proton Değişim Membranı
ARC	: Antiyansıtıcı Kaplama

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Türkiye'de nanoteknoloji yatırımları. 6
Çizelge 3.1: Nanoteknoloji alanında Türkiye'de özel sektör çalışmaları. 24
Çizelge 7.1: Deneysel çalışma koşulları. 52
Çizelge 7.2: Sıcaklık değişimine bağlı damlacık/partikül fırın içinde kalış sürelerinin değişimi. 54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: PbO kristal yapısı 8
Şekil 3.1: Solar hücre çalışma prensibi..... 13
Şekil 3.2: PEM (Proton Değişim Membranı) yakıt hücresi çalışma prensibi 15
Şekil 3.3: Termoelektrik hücre çalışma prensibi 17
Şekil 3.4: Hidrojen depolama oranını geliştirmek için yapılmış 3 boyutlu karbon esaslı nano yapı 19
Şekil 4.1: Nano partiküllerin üretiminde kullanılan genel yaklaşımlar. 25
Şekil 4.2: Nano partikül üretiminde yaklaşımlar ve üretim yöntemleri. 26
Şekil 4.3: Tek kristal üretiminde kullanılan hidrotermal sentez ünitesi 28
Şekil 4.4: Ultrasonik kavitasyon oluşumu 29
Şekil 4.5: 20-80 kHz arasında çalışan sistemlerin şematik gösterimi (a) Düşük yoğunluklu sistem, 1-2 Wcm^{-2}; (b) Yüksek yoğunluk sistem, >100 Wcm^{-2} 30
Şekil 4.6: Koordinasyon polimerleri yöntemi ile üretilen malzemeler ve sentetik metotlar, (1) $[Pb(DPAcO)_2]_n$; (2) $[Pb(MPAcO)_2]_n$ 31
Şekil 4.7: Isıtma yöntemleri (a) Mikrodalga ısıtma (b) Geleneksel ısıtma 32
Şekil 4.8: Mikrodalga radyasyon cihazının şematik gösterimi 32
Şekil 4.9: Termal bozunma yöntemi ile nano kristal PbO üretim şematik gösterimi 34
Şekil 4.10: Sol-Jel tekniğinin temel adımları ve son ürünlerin şematik gösterimi ... 35
Şekil 4.11: Sprey piroliz yöntemi mekanizmasının şematik gösterimi 36
Şekil 5.1: Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yönteminin şematik gösterimi 38
Şekil 5.2: Damlacık-partikül dönüşüm mekanizması şematik gösterimi 39
Şekil 5.3: Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun prensibi 39
Şekil 5.4: Farklı frekanslarda damlacık boyutu dağılımları, P: Güç, d_d: Damlacık çapı 40
Şekil 5.5: 3 boyutlu damlacık oluşum modeli 40
Şekil 5.6: Ultrasonik frekansa bağlı olarak damlacıkboyutunun değişimi. 41
Şekil 5.7: Konsantrasyona bağlı partikül boyutunun değişimi. 42
Şekil 7.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kurşun asetat trihidrat tuzu. 49
Şekil 7.2: Ultrasonik atomizör sistem bileşenleri a) Ultrasonik atomizör b) Güç kaynağı c) Soğutucu. 50
Şekil 7.3: Kuvars tüp reaktör ve bağlantı ekipmanları (a) Kuvars tüp (b) Bağlantı ekipmanları. 50
Şekil 7.4: Nabertherm R50/250/12 tüp fırın. 51
Şekil 7.5: Deney düzeneği genel görünümü 1) Atomizör 2) Atomizör güç kaynağı 3) Soğutma sistemi 4) Fırın 5) Akış ölçer 6) Kuvars tüp 7) Toz toplama şişesi 52
Şekil 7.6: Ultrasonik atomizör içinde 1) aerosol oluşumu ve 2) taşınımı. 53
Şekil 7.7: Etanol içeren gaz yıkama şişelerinde biriktirilmiş partiküller. 53

Şekil 8.1: Kurşun asetat tuzunun termal parçalanması sırasındaki entalpi, serbest enerji-sıcaklık değişimi. 55
Şekil 8.2: 0,4 M kurşun asetat başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 600 °C, (b) 700 °C ve (c) 800 °C. 57
Şekil 8.3: 0,4M, 800°C koşulları altında üretilen kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin EDS analizi. 58
Şekil 8.4: 800 °C termal bozunma sıcaklığında farklı konsantrasyonda kurşun asetat çözeltisinden üretilen kurşun oksit partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 0,4M (b) 0,6M ve (c) 0,8M. 60
Şekil 8.5: 0,8M, 800°C koşulları altında üretilen kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin EDS analizi. 61
Şekil 8.6: 600 °C-800 °C termal bozunma sıcaklıklarında 0,4M konsantrasyona sahip kurşun asetat çözeltisinden elde edilen kurşun oksit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri. 62
Şekil 8.7: 0,4 M-0,8 M kurşun asetat başlangıç çözelti konsantrasyonunda 800 °C termal bozunma sıcaklığında elde edilen kurşun oksit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri. 63

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{c_p}$	: Çözeltinin konsantrasyonu
d	**:** Ortalama damlacık çapı
f	: Ultrasonik dalga frekansı
$\mathbf{M_o}$	: Üretilen malzemenin molekül ağırlığı
$\mathbf{M_s}$	: Çözeltinin molekül ağırlığı
$\boldsymbol{\gamma}$	: Yüzey gerilimi
$\boldsymbol{\rho_o}$	: Partikül yoğunluğu
$\boldsymbol{\rho_s}$	: Atomize edilen çözeltinin yoğunluğu
t	: Süre
P	: Güç

ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİ İLE NANO YAPILI KURŞUN OKSİT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

21. yüzyılın ikinci yarısında ortaya çıkan "Nanoteknoloji" kavramı, üretilen nano boyuttaki malzemelerin özelliklerinin geleneksel malzemelere oranla ne kadar değişebileceğinin fark edilmesi sonrası hızla yaygınlaşmaya başlamış, günümüzün gelecek vaad eden teknolojisi haline gelmiştir. Gelişen teknoloji sayesinde verimi ve güvenilirliği artan karakterizasyon ve üretim uygulamaları, keşfedilecek çalışma alanları ve yeni özellikleri ortaya çıkarılacak pek çok malzemeye ön ayak olmuştur. Boyutları 100 nm altına düşen partiküllerin göstermiş olduğu ilginç özellikler sanayide de pek çok alanda kullanılmaya başlanmış, elektrik-elektronik, boya, tekstil, otomotiv, kimya ve çevre gibi çeşitli disiplinlerde uygulama alanları bulmuştur.

Partikül üretim yöntemleri iki temel yaklaşım çerçevesinde sınıflandırılır. Bunların birincisi yukarıdan aşağıya diğeri ise aşağıdan yukarı yaklaşımıdır. Bu iki yaklaşım altında listelenebilecek pek çok yöntem mevcuttur. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) tekniği bu yöntemler arasında çok yönlülüğü, ekonomik oluşu ve uygulama kolaylığı ile çalışmamıza konu olmuştur. USP tekniği sayesinde çok geniş bir aralıkta kimyasal bileşim, morfoloji ve boyuta sahip metalik, intermetalik ve seramik partikül üretimi mümkündür.

Kurşun oksit sağlık ve çevre alanındaki olumsuz etkilerinden sıkça bahsedilmesine rağmen kullanıldığı alanlarda uzun ve bir güvenilir geçmişe sahip yegâne malzemeler arasındadır. Enerji depolama, gaz sensörü uygulamaları, cam üretimi, pigment endüstrisi ve boya sanayi en önemli uygulama alanları olan kurşun oksit asıl ve en önemli somut faydasını enerji depolama alanında göstermektedir. Özellikle kurşun asit batarya teknolojisinin ortaya çıkışını takiben artan kurşun oksit kullanımı, enerji depolama ünitesi olarak kurşun asit bataryaların kendilerini kanıtlamaları ile birlikte ivmeli bir şekilde artan gelişim göstermiştir. Son yüzyıla damgasını vuran yegâne enerji depolama uygulaması olan kurşun asit bataryalar, yüksek enerji yoğunlukları ile günümüzün en önemli teknolojik gelişmelerinden biri olan elektrikli otomobillerde de diğer enerji depolama uygulamalarına yardımcı ünite olarak düşünülmekte, nanoteknoloji vasıtası ile gelinen noktada da elde edilen gelişmeler kurşun asit bataryaların yeterli verimde çalışmasına olanak sağlamaktadır. Bu sayede gelecekte karşılaşılacak elektrikli otomobillerde de kurşun asit bataryaların kullanılması, bu amaca yönelikte bu alanda nanoteknolojinin de içinde bulunduğu pek çok araştırmanın yapılması muhtemeldir.

Bu tez çalışmamızda Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi ile mikron altı boyutta kurşun oksit partikülleri üretimi için yüksek safiyette kurşun asetat tuzu kullanılmıştır. Üretim sırasında 0,4; 0,6M; 0,8M arasında değişen başlangıç çözelti konsantrasyonu, 600 ºC, 700 ºC, 800 ºC arasında değişen sıcaklıklar, 1,3 MHz ultrasonik frekans ve 0,5 l/dak. sabit gaz (hava) akışı kullanılmıştır. Çalışmalar sonucu üretilen partiküllerin faz analizleri için X ışınları difraktometresi (XRD),

boyut ve morfolojilerinin tespiti için taramalı elektron mikroskobu (SEM) , kütle oralarının tayini için enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. Çalışmaların sonucu olarak nihai ürünlerin özelliklerinin, başlangıç çözelti konsantrasyon ve deney sıcaklığına bağlı değişimi incelenmiştir.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NANO STRUCTURED LEAD OXIDE VIA ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS (USP)

SUMMARY

The concept of "Nanotechnology" came up in the middle of 21th century, spreaded its importance rapidly and became the most promising technology nowadays after understanding how nanotechnology can change whole properties of materials produced via nanotechnological processes compared to traditional methods of production. From the most general perspective, nanotechnology can simply be described as an interdisciplinary science field that involves the characterization, fabrication and/ or manipulation of structures, devices or materials that have at least one dimension that is approximately 1–100 nm in length. In nanotechnology, main dimension is nanometer which represents one part in a billion of meter. When a little mosquito scales only a few milimeters, it is easier to understand how small scale nanometer is so. Gaining such kind of small dimensions makes materials extraordinary, therefore the term of "nano" achieves a big interest and initiates numerous advancements. All advancements regarding nanotechnology now help people to make life more efficient and easier, so that nanotechnology present many products in application fields such as space/aircraft technology, energy, electrics/electronics, chemistry, material science, automotive, medicine, environmental, and military sectors. All these advances are result of discoveries in production and identification techniques. Fabrication and characterization applications which have extremely rising dependability and efficiency through developing technology initiated not only numerous mateials to be discovered and came up with new properties out of ordinary, but also field of studies to be explored. Through this rate of increase in investment and investigation, it is not hard to forecast that market of nanotechnology will reach up to trillions of dollars in the world within a few years.

" Nano size powder, nanoparticle, nano crystalline and nano structure" words have been using extensively since the early of the 1990's. So, the synthesis of nano-structured materials has attracted considerable attention in the past few years. Instead of classical physics theories are obeyed by traditional materials, nano structured materials obey quantum mechanics and quantum laws due to their dimentions and special morphologies. Therefore, they can achieve extra-ordinary, unique properties.

Among nano structured materials, metal oxides find considerable place with wide variety of usage with their assorted properties which make them significant engineering materials. Metal oxide nanoparticles often exhibit very interesting electronic, magnetic, optical, and chemical properties. Their unique features mainly depend on their size, shape, surface composition, and surface atomic arrangement. In order to reach desired features, some special production techniques are being used since the nanoparticles proved their importance.

Particle production methods can be classified basically within the scope of two approaches. One of them these two approaches is bottom up and the other one is top down. Bottom-up approach is based on depositing atoms or molecules as nano-sized structures, whereas "top-down" approach is based on sizing materials down to the nano-sized structures starting from macro-sized, bulk raws. High energy ball milling, electrodeposition, lithography are important examples of top-down approach. On the other hand, sol-gel, chemical vapour condensation (CVC), inert gas condensation (IGC), and aerosol based methods such as flame spray pyrolysis (FSP) and spray pyrolysis (SP) are widely-used methods in bottom-up approach. However, there are plenty of methods can be indexed under these two approaches, Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) method is at one step forward due to its versatile, economic and easy to use nature.

Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP) is an all-round method which has been came up by CENG (Center for Nuclear Studies in Grenoble) in 1971 as pyrosol technique. USP involves four major steps: (1) generation of drops from a precursor solution, (2) drop size shrinkage due to evaporation, (3) reduction/thermal decomposition, and (4) solid particle formation. Among other steps, the key step is aerosol formation. Ultrasound waves are generated in piezoelectric transducer and transferred into the solution. The special design of ultrasonic atomizer focuses ultrasound generated into one point that is called geyser. The effect of ultrasound wave can let aerosol drop free in the carrier gas atmosphere. With the help of the carrier and/or reduction gases, aerosol drops will go through the furnace at desired temperature for the chemical reaction. It's relatively easy method that doesn't need detailed experimental setup preparations. Additionally, it allows producing different kinds of nanomaterials such as metallic, intermetallic, ceramic or composites in very wide variety of chemical composition, morphology and size. As an advantegous method, USP is a simple, inexpensive choice with the added advantage that it allows the deposition of large thick films and can be adapted for on-line manufacturing processes and it is also convenient for the preparation of a large number of simple or complex oxides with its versatile and easy-applicable properties. Among all oxides, lead oxide powders remain widely used because they are cheap and reliable materials for energy storage applications.

Lead oxide compounds have been commercially available for about as long as lead has been refined and used. The earliest uses were for pigmentation and as additives to glass and ceramic glaze formulas. Demonstrated in 1860, Gaston Plante's secondary lead acid cell involved the anodic formation of PbO on sheets of lead in a slow, tedious process where reversal of the electrical charge converted the lead to the electrochemical components. Subsequent developments by Faure and Tudor for pasting lead oxide compounds on plates and grids dramatically improved both the time required to form the active mass and, due to greater quantities of active material, the capacity of the secondary cell. These developments created a market in the emerging lead acid battery industry for large quantities of lead oxide. It was also the impetus for researchers to identify and understand the properties of these compounds, their effect in the lead acid battery system, and which characteristics optimized that system. Lead oxide has many crystalline forms, such as PbO, Pb_2O_3, Pb_3O_4, and PbO_2. Between these crystalline forms, lead oxide and lead dioxide (PbO & PbO_2), which are used as positive active material in lead acid battery, has been extensively studied. Although the negative effects of lead oxides on nature and

health are frequently mentioned, they are the unique materials that have been used for a long time for all current applications dependably. The basic and most significant impact of lead oxides occurs on the energy storing applications however there are many other respectable application fields such as gas sensing, glass production, pigment and paint industry. Particularly the increasing usage of lead oxides later then the invention of lead acid battery technology, showed a cumulatively rising trend after lead acid batteries proved themselves as a trustable energy storage unit.

Modern technology, nowadays, appears impossible without the use of different rechargeable batteries in various electronic devices. Nevertheless, none of the new developed battery types (e.g. Li-ion and Ni-MH batteries) has so far reached the commercial success of the lead-acid batteries. This is partly a result of the continuous development and evolution of the lead-acid battery technology, which has led to major improvements in performance. Relatively good specific power has caused widespread use of lead-acid batteries in starting, lighting and ignition of engine (SLI) purposes for vehicular (e.g., automotive, marine and aviation) applications. Beside, lead acid technology currently remains the most reliable, safe and affordable power source. Lead acid batteries, unique energy storing application that stamped its remarkable impact on last century, are also considered as the supportive unit for automotive batteries, one of the leading technological developments nowadays, and some other energy storage applications such as solar cells, hydrogen storage units etc. with their high energy density. The main requirements for lead acid batteries in such kind of applications are high power and discharge rates, a long life and, increasingly, a substantial weight reduction. By the way, the obtained evolvements at the point science reached with the help of nanotechnology allow lead acid batteries to present adequate efficiency. Therefore it is extremely expectative to see lead acid batteries in electric vehicles will be common in soon time and other units and to face most of studies, including nanotechnology, goal-oriented for developing lead acid battery technology.

In this study, commercial grade high purity lead acetate trihydrate salt was used in order to produce submicron sized lead oxide particles via Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP). During production, precursor solution with different concentrations varying from 0,4M; 0,6M; 0,8M temperatures varying from 600°C, 700°C and 800°C, constant ultrasonic frequency fixed up to 1,3 MHz and 0,5ml/min carrier gas (air) flow rate were determined as experimental variables. Yield particles were subjected to X-ray diffraction analyses (XRD) for phase analyses, crystalline size and crystal structure, Scanning Electron Microscopy (SEM) for particle size and morphology, Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) for mass ratio determination. As consequence, yield particles' properties such as crystal and particle size, morphology were investigated according to temperature and precursor solution concentration change. Primary and secondary particles can be clearly revealed from SEM images. The morphology of the particles is almost spherical and lamellar at lower temperature, but it turned into spherical and porous structure by temperature increase. According to EDS results, there were no impurity trace which breaks stochiometric rates. Crystalline size is also calculated with the help of well-knwns Debye-Scherrer equation. Results showed that crystalline size of lead oxide particles show ascending trend by temperature rise whereas there were no big change by concentration increase.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji vaat ettiği çarpıcı özellikler ile son yıllarda ilgi odağı olmuş, interdisipliner çalışmaya dayalı, malzeme bilimi, elektronik, tıp, enerji, çevre, otomotiv, havacılık, kimya, fizik gibi pek çok farklı alanda çok önemli bir yere sahip günümüzün yükselen teknolojisidir. Nano terimi en genel anlamda milyarda bir anlamına gelmektedir. Basitçe nanometre, metrenin milyarda biri olarak tanımlanmaktadır. Boyutsal anlamda da 100 nm altındaki partiküller nano partiküller olarak adlandırılırlar. Amaç olarak nano ölçekli yapıların analizi, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi, üstün özellikli ürünler için üretim süreçlerinin geliştirilmesi, bu sayede daha hafif, daha dayanıklı malzeme üretimi sağlayarak malzeme ve enerji tasarrufu sağlamak olan nanoteknoloji sayesinde elektronik, manyetik, optik, kimyasal, katalitik pek çok özellikte gelişim sağlanmıştır [1,2].

Metal oksitler mühendislik uygulamaları açısından gösterdikleri üstün özellikler ve kullanım alanlarının genişliği nedeni ile kimya, fizik ve malzeme bilimimin pek çok dalında önemli role sahip malzemelerdir [3-8]. Metal oksit nano partiküller mikroelektronik devre, sensör, piezzo elektrik, yarı iletken cihazlar, yakıt hücreleri, bataryalar, korozyona karşı direnç sağlama amaçlı yüzey pasivasyonu ve katalizör uygulamaları, polimer UV direnci ve dayanıklılık gibi özelliklerinin geliştirilmesi, kirlilik giderimi, kanser tedavisinde manyetik ilaç taşıyıcı gibi pek çok kullanım alanına sahiplerdir [9-13].

Kurşun oksit, özellikle otomotiv sektöründe kurşun asit bataryalarda elektroaktif elemanı olarak kullanılmaktadır. Günümüzde kullanılan geleneksel yöntemler ile üretilen kurşun oksitler nano boyuta taşındığında daha yüksek enerji kapasitesi, daha fazla çevrim ömrü gibi pek çok avantaj sağlamaktadır. Bu sayede güvenilirliği ve ekonomik avantajı kanıtlanmış olan kurşun oksit batarya uygulamaları için önemli bir hale gelmektedir [14,15]. Kurşun oksit, enerji uygulamalarında olduğu kadar kurşun camı, seramik, sır, boya, pigment ve katot ışın tüp camı üretimi [16], seramiklerin elekromekanik özelliklerinin geliştirilmesi [17], kimyasal reaksiyonlarda aktif katalizör olarak kullanım [18] gibi pek çok farklı alanda da

kullanılmaktadır. Günümüze kadar kurşun oksit nano partiküllerinin üretimi için hidrotermal metot [19], sonokimyasal metot [20,21], koordinasyon polimerleri metodu [22-24], mikrodalga ışınım metodu [25], termal bozunma metodu [26-28], kimyasal metot [29], darbeli akım metodu [30] ve sprey piroliz [14,15,31] gibi pek çok farklı yöntem kullanılmıştır.

USP yöntemi özellikle ince film üretimi için en kolay yöntem olarak bilinmesiyle birlikte, mikron altı ve nano boyutta pek çok farklı çeşitteki malzemenin ekonomik, basit, geniş boyut, morfoloji ve kompozisyon aralığında, homojen kalınlık ve biriktirme oranları ile üretilmesi konusunda verimli bir yöntemdir [2,32,33]. Bu yöntemde, temel prensip aerosol damlacığı oluşumu ve bu damlacığın termal bozunma/redüksiyon yardımı ile nihai ürüne dönüşümüdür. Metal tuzlarından hazırlanmış çözeltilerin ultrasonik atomizör yardımı ile aerosole dönüştürüldükten sonra taşıyıcı gaz ile termal bölgeye taşınımı ve bu kısımda nihai ürüne dönüşümü yöntemin temel basamaklarıdır. Nihai ürün özelliklerinin çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, ultrasonik atomizör frekansı ve taşıyıcı gaz debisi ile değiştirildiği yöntem, mikron altı ve nano boyutta kurşun oksit partiküllerinin geniş çaplı üretimi için de uygun bir yöntemdir [14,33,34].

Bu çalışmanın amacı; USP yöntemini kullanarak enerji sektöründe, kurşun asit aküler için pasta bileşimine katkı ve lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak yüksek safiyette kurşun oksit mikron altı partiküllerinin üretimi ve üretim parametrelerinin optimizasyonudur. Kurşun oksit partiküller, farklı konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerinden, 1,3 MHz ultrasonik frekans altında, farklı sıcaklıklarda termal bozunma sonucu üretilecek olup, çalışma sırasında taşıyıcı gaz olarak 0,5 l/dak. sabit debide hava kullanılacaktır. Uygulanan farklı sıcaklık ve kullanılan farklı konsantrasyondaki çözeltiler yardımı ile bu parametrelerin nihai ürün üzerine etkisi incelenerek, üretim optimizasyonun da gerçekleştirilmesi sağlanacaktır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Nanoteknoloji

"Nano" kelimesi Yunanca nannos kelimesinden gelen, "küçük yaşlı adam veya cüce" anlamında, "Teknoloji" kelimesi ise yine Yunanca tekhné ve logia kelimelerinin bir araya gelmesiyle oluşan, Tekhné "el işi veya sanat", logia ise "bir konunun çalışılması" anlamında kelimelerdir. Bu çerçevede, nanoteknoloji, boyutsal anlamda mikron altı skalada yer alan, bu sayede hacimsel malzemelere oranla üstün özellikler gösteren malzemelerin üretim, tasarım, özellik geliştirme ve kullanım alanlarını tanımlayan bilim dalı olarak nitelendirilir [1,36]. Nanoteknoloji nano malzemeler üzerine kurulu bir bilim dalıdır. Nano malzemeler nano kristal, nano partikül, nano tüp, nano tel, nano çubuk, nano ince film gibi pek çok farklı morfolojide karşımıza çıkabilirler. Nano malzemelerde ilgi yaratan özelliklerin asıl nedeni belli boyut altında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilindik fizik kurallarına göre değişim göstermesidir. Nano skalaya inildiğinde bilindik Newton fizik kuralları yerine kuantum fiziği kuralları devreye girmektedir. Basit bir örnek verilecek olunursa, hacimsel karbon ve karbon nano tüp mukavemetleri arasındaki farka bakılabilir. Hacimsel karbonun mukavemeti düşükken, nano tüp formundaki karbon çeliğe göre 100 kat daha fazla mukavemet gösterir. Bunun gibi nanoteknoloji sayesinde alışagelmedik özellikler kazanan malzemelere verilecek özellikler çeşitlendirilebilir [1,36,37].

Nanoteknoloji her ne kadar sonradan ortaya çıkmış bir bilim dalı gibi gözükse de doğada hali hazırda var olan nanoteknoloji ürünlerine rastlamamız mümkündür. Detaylı incelendiğinde doğal fotokimyasal ürünler, volkanik ürünler ve egzoz dumanları içinde dahi nanoteknoloji tecrübe edilebilinir [38]. Bu doğal oluşumların yanında gerek doğadan esinlenilerek üretilmiş, gerekse sentetik olarak nanoteknoloji kullanılarak yapılan pek çok malzeme de mevcuttur. Bu ürünler sayesinde keşfedilen farklı özellikler, pek çok farklı bilimsel uygulamada kendine yer bulmuş ve pek çok gelişimin önünü açmıştır. Geleneksel malzemelere oranla özellikleri dramatik olarak

değişen bu malzemeler, kullanıldıkları sistemlerin performans ve verimi üzerinde büyük değişiklik ve gelişime neden olmuşlardır.

2.2 Nanoteknoloji'nin Tarihçesi

Nanoteknoloji konusunda teorik olarak kabul edilebilecek çalışmalara imza atan ilk bilim adamı Faraday olmuştur. Faraday 19. yüzyıl ortalarında yaptığı çalışmalarında küçülen boyutlarla birlikte malzemelerin özellikleri üzerinde ne gibi değişiklikler olduğunu gözlemlemiştir. Faraday'ın bu konu hakkındaki en ünlü çalışması kollaidal altın çözeltileridir. Faraday yaptığı bu çalışmada boyutsal olarak küçülen altın partiküllerinin gösterdiği renk değişimi üzerine incelemeler yapmıştır. Sistematik çalışma konusunda öncü olan Faraday'ın takipçisi, 1959 yılında Amerika Fizik Topluluğu'da yaptığı "There is Plenty of Room at the Bottom" adlı çalışması ile Richard P. Feynman olmuştur. Aşağıda daha çok yer olduğunu söylediği bu çalışmada,Feynman, bilgisayarların boyutlarının küçültülmesinden, tekil atomların hareket ettirilmesinden ve küçük boyutların incelenmesi için üretilecek makinalar hakkında teorilerini sunmuştur. Her ne kadar izleyenler tarafından ilk başta fikirler çok fantastik ve teoriden ibaret bulunsa da gelecek zamanda pek çok bilim adamına ilham kaynağı olmuşlardır. 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesi'nde görev yapan Norio Tanuguchi "Temel Nano-Teknoloji Konseptleri" adlı makalesinde ilk kez nanoteknolojikelimesinikullanarak, bilim literatürüne yeni bir terim kazandırmıştır. Aynı zaman diliminde Finlandiya'da Tuomo Suntolo tek atom kalınlığında ince film kaplama yaparak teorik fikirlerin yanına ilk fonksiyonel nanoteknoloji ürününü koymuştur. Sonraki dönemde üretilen bu tip ürünlere yönelik inceleme ve karakterizasyon teknikleri üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1981 yılında geliştirilen taramalı tünel mikroskobu (STM) ve 1986 yılında üretilen atomik kütle mikroskobu (AFM) bu çalışmaların ilk çıktısıdır. Bu cihazlar vasıtası ile nano boyutta karakterizasyon işlemleri daha verimli ve hızlı hale gelmiş, nanoteknoloji asıl ivmesini ve önemini kazanmıştır [39]. 1986 yılında yayınlanan "Engines of Creation" ve 1989 yılındaki yayına başlayan "Nanotechnology" dergiside hazırlanmış ilk basılı eserler olarak sıralanabilir. 2000'li yıllara gelindiğinde, ülkelerin nanoteknolojinin önemini anlaması ve bu doğrultuda hükümet politikaları geliştirmeleri daha da yaygınlaşmış, 1999 yılında ABD "Ulusal Nanoteknoloji Adımı" ile başlayan süreç, 2001 yılında Avrupa Birliği çevre programı için

nanoteknolojinin de dahil edilmesi ile devam etmiştir. Sonrasında Japonya, Tayvan, Singapur, Çin, İsrail ve İsviçre gibi ülkelerde hükümet programlarında değişiklikler yaparak nanoteknolojinin yönetimsel düzeyde gelişmesi konusunda adımlarını atmışlardır.

2.3 Türkiye'de Nanoteknoloji

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) bünyesinde 1960 yılında başlatılan "Planlı Dönem" çalışmaları günümüze kadar gelmektedir. Bu çalışmaların son ürünü 2001 yılında başlanan ve 2003-2023 yılları arasında gerçekleştirilecek olan bilimsel ve sanayi yatırımlarına rehber olması planlanan "VİZYON 2023" projesidir [40]. Türkiye rekabet gücünde ve refah seviyesinde istenen gelişimlerin sağlanması amaçlı güçlü bir ulusal bilim, teknoloji ve yenilik politikaları ağının oluşmasını sağlamak ve odak noktasında bulunmak bu projenin temel amacıdır.

"VİZYON 2023" projesinde nanoteknolojik uygulamalar, büyük bütçelerle desteklenmektedir. Proje dahilinde, Avrupa Birliği 7. Çevre Programı tarafından da desteklenen alanlardan birisi olan, Nanobilimler, Nanoteknolojiler, Malzemeler ve Yeni Üretim Teknolojileri (NMP)'de desteklenen alanlar arasındadır. Nano bilimler ve nanoteknolojiler kapsamdaki aktiviteler sonucu nanoteknolojinin toplum üzerindeki etkisini incelenmesi ve toplumsal sorunların çözülmesi, malzemeler ve yeni üretim teknolojileri kapsamındaki aktiviteler sonucu da rekabet edebilirliğinin sağlanması ve sağlık, elektronik, enerji, taşımacılık ve güvenlik gibi birçok alanda teknik ilerleme sağlanması hedeflenmektedir. Nanoteknoloji çalışmalarına destek vermek ve gerekli gelişimlerin sağlanması konusunda devletinde fikrini ve desteğini ortaya koymak için pek çok alanda üniversiteler bünyesinde tesisleşme faaliyetleri de başlamıştır [41]. 2010 yılı verilerine göre tesisler ve kuruluş bütçeleri Çizelge 2.1'de sıralanmıştır.

Tablodan görüleceği üzere 2010 yılı itibarı ile toplam yatırımın 100 Milyon TL seviyesi üzerine çıkması, Türkiye'nin de ivmeli bir şekilde nanoteknoloji konusunda anahtar oyunculardan biri olma hedefini açık şekilde ortaya koymaktadır.

Çizelge 2.1: Türkiye'de nanoteknoloji yatırımları [42].

Üniversite	Tesis	Süreç	Bütçe (Milyon TL)
Bilkent Üniversitesi	Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) 2. Faz Altyapı Projesi	2007 – 2010	31,9
Sabancı Üniversitesi	Nano-Mikro Disiplinlerarası İleri Araştırma Merkezi	2009 – 2011	27
İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ)	Nanobilim ve Nanoteknoloji İleri Araştırmalar Merkezi	2008 – 2011	23
Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü (GYTE)	Nano-Magnetizm Araştırma Merkezi	2009 – 2011	14
Bilkent Üniversitesi	Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (UNAM) 1. Faz	2005 – 2006	13,6
Gazi Üniversitesi	Nanotıp-Nanoteknolojiye Dayalı Yeni Tanı ve Tedavi Yöntemlerinin Geliştirilmesi Merkezi	2007 – 2010	12
Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü (GYTE)	GYTE-KOSGEB Nanoteknoloji Araştırma Merkezi	2003 – 2006	9
Fatih Üniversitesi	Biyo Nanoteknoloji Araştırma Laboratuvarı	2008 – 2010	7,1

2.4 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Nanoteknoloji interdisipliner bir bilim dalı olarak hem diğer bilim dallarından yardım almakta hem de pek çok farklı bilim dalında ürünlerin ortaya çıkmasına yardımcı olmaktadır. Günlük hayat ve bilim alanında üretilen yeni ve çarpıcı özelliklere sahip ürünler sayesinde önemi her geçen gün artmakta olan nanoteknoloji malzeme, elektronik, bilgisayar teknolojileri, tıp, havacılık, enerji biyo teknoloji gibi pek çok alanda yakın gelecekte öncü ürünlerin üretilmesinde anahtar faktör olacaktır.

- Enerji dönüşümü ve depolama (Güneş hücreleri, termoelektrik sistemler, hidrojen depolama üniteleri)
- Yönlendirmeli ilaç taşınım sistemleri (Nano biyo magnetler, nano kapsüller)

- Tıbbi görüntüleme uygulamaları (Kolestrol, glukoz v.s. görüntüleme amaçlı nano partiküller, nano sensörler, kuantum noktalar)
- İnşaat sektörü için yapısal malzemeler (Kendi kendini temizleyen boyalar, ısıya dayanıklı malzemeler)
- Atık su geri dönüşümü (Nano membranlar, fotokatalitik nano yapılar)
- Hava kirliliği giderimi (Nano katalizörler, nano sensörler)
- Zirai verimlilik (Nano poröz zeolit)
- Gıda üretim ve depolama (Antimikrobiyal nano emülsiyonlar)
- Haşere tespiti (Nano sensörler, nano partiküller)

Nanoteknoloji yatırımları ile gelişim sürecini en hızlı yaşayan ülkelerde nanoteknolojinin gelişimine katkıda bulunacağı muhtemel ilk 10 uygulama alanı yukarıda sıralanmıştır [43].

2.5 Nano Partiküller

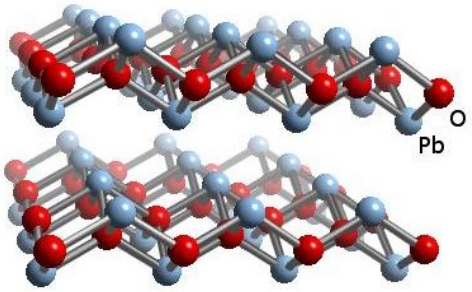
1-100 nm arasında boyuta sahip partiküllere nano partiküller denir. Boyut, şekil, yüzey özellikleri ve atomik dizilimlerine göre fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen nano partiküller, yüksek yüzey/hacim oranı sayesinde üstün mekanik, manyetik, elektriksel, optik, termal ve daha pek çok farklı özelliklere kavuşurlar [2,44]. Örnek verilecek olursa batarya uygulamalarında nano partiküller sayesinde elde edilen yüksek yüzey alanları, verimli reaksiyon alanında artışa neden olmakta, sonuç olarak batarya elektrokimyasal performansı önemli ölçüde değişmektedir [14,15,20,31].

Elektronik sektörü, makine ve kimya sektöründe süper iletkenler, katalizörler, ilaç taşıyıcılar, sensörler, manyetik malzemeler ve pigment gibi pek çok uygulama nano partiküllere olan ilgi günden güne arttırmaktadır [45].

2.6 Kurşun Oksit Nano Partikülleri, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Kurşun (II) oksit, moleküler ağırlığı 223,20 g/mol, yoğunluğu 9,53 g/cm^3, ergime sıcaklığı 888ºC olan fotoaktif yarı iletken bir metal oksittir. Tetragonal yapıda kırmızı litarj ve ortorombik yapıda sarı masikot olmak üzere iki polimorfa sahiptir. Bu iki polimorf arasındaki dönüşüm 490 ºC de gerçekleşir. Litarj ve masikot formlarının bant aralıkları sırası ile 1.92 eV ve 2.7 eV'dır. Su içinde çözünürlükleri bakıldığında litarjın 0,00504 g/100 ml, masikotun 0,01065 g/100 ml'dir. Her iki

polimorfun etanol ve aseton gibi alkoller içinde de çözünürlüğü yoktur. Kurşun oksit kristal yapısının şematik görünümü Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1: PbO kristal yapısı [46].

Enerji uygulamalarında önem arz iden diğer bir kurşun oksit formu kurşundioksittir. Kurşun dioksit 239,19 g/mol'lük moleküler ağırlık ve 9,38 g/cm^3'lük yoğunluğa sahiptir. Ergime sıcaklığı 290 ºC olan bileşen, amfoter özellik gösterir. Kurşun oksit gibi kurşundioksidinde iki polimorfu mevcuttur. Bunlar skrutinyit adıyla da bilinen ortorombik kristal yapıya sahip α-PbO_2 ve platnerit adı ile bilinen ve tetragonal kristal yapıya sahip β-PbO_2 polimorflarıdır. Su içinde çözünürlüğü eser miktarda olan kurşundioksit, asetik asitte çözünürken, alkol içinde de çözünürlüğü yoktur.

Elektrokimyada önemli uygulamaları bulunan kurşun dioksidin en önemli kullanım alanı kurşun asit batarya pozitif plakasıdır. Anot malzemesi olarak kurşun dioksidin morfolojik ve yapısal özellikleri batarya performansını önemli derecede etkilemektedir.

Nanoteknoloji sayesinde gelinen noktada, kurşun oksit, geleneksel barton pot ve bilyalı değirmen üretim yöntemleri yerine pek çok farklı yöntemle üretilmeye başlanmış, sağlanan yüksek aktif yüzey alanı, bu sayede kazanılan yüksek ve verimli reaktiflik ve optik, elektrik, elektronik gibi özelliklerde çok sayıda gelişim sağlanmıştır. Bu özelliklerden hareketle pratik uygulamalarda asıl istenen şey, kurşun oksit nano partiküllerinin boyutunun ve morfolojisinin istenilen şekilde modifiye edilerek fiziksel ve kimyasal özelliklerinin kontrol altına alınmasıdır.

Asıl kullanım alanı olan kurşun asit bataryaların keşfinden itibaren önem kazanmaya başlamış olan kurşun oksit günümüzde, mobilite, süreklilik, yüksek kullanım süreleri gibi pek çok avantaj gerektiren enerji uygulamaları için en önemli bir konumdadır. Özellikle otomotiv sektörünün 20. yüzyıl başından beri geldiği noktaya bakıldığında kurşun oksit, üretim ve kullanımda otomotiv sektörü ile doğru orantılı bir gelişim

göstermiştir. Günümüze gelindiğinde artan enerji ihtiyacı her ne kadar alternatif batarya teknolojileri ile sağlanmaya çalışılıyor olsa da kurşun asit bataryalar gösterdikleri yüksek güç verimleri ile gerek kendi başlarına geleneksel otomotiv uygulamalarında gerekse solar hücre, yakıt hücreleri ve termoelektrik sistemler gibi enerji dönüşüm sistemleri ile birlikte çalışan yardımcı eleman olarakda öne çıkmaktadır.

En temel kullanım alanı olarak kurşun asit bataryalar düşünüldüğünde kurşun oksidin önemi ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık olarak 13-14 kg ağırlığındaki 12V-44Ah-210 A polipropilen kasalı kurşun asit bataryanın içerisinde yaklaşık olarak 8 kg kadar kurşun bulunmaktadır. Akünün toplam ağırlığının %63,9'na denk gelen bu miktar kurşun asit bataryalarda ne kadar büyük bir kurşun tüketiminin olduğunu göstermek açısından önemlidir. Tüm kurşun içeriğinin %44'ü metal ızgara, kutuplar ve köprülerden oluşurken, %56'lık kısmı metal ızgara üzerine sıvanan elektroaktif pastadan oluşmaktadır. Pasta bileşimi içinde %19 oranında bulunan kurşun oksit yaklaşık olarak her bir kurşun asit bataryada 850 g ağırlık kaplamaktadır.

Türkiye'de yaklaşık olarak 170.000 ton akünün araçlarda dolaştığı düşünülürdüğünde, toplamda 108.630 ton civarında kurşunun dolaşımda olduğu düşünülebilir. Her yıl kullanımda olan akülerin üçte birinin değiştirilmekte ve 36.200 Kg civarında kurşun atık statüsünde değerlendirmeye alınmakta, geri dönüşüme tabi tutulması gereken malzemeler listesine eklenmektedir. Bu şartlar altında atık kurşununda nitratlı ortamda liç yapılarak USP giriş çözeltisi olarak değerlendirilmesi çevresel ve ekonomik faktörler düşünülerek mantıklı bir seçenek olarak ortaya çıkacaktır.

Günümüzde, otomotiv sektöründe, elektrikli ve hibrid araç üretim planlarının firmaların yakın gelecek fosil yakıt kullanan araç üretim planlarının önüne geçmesi ile, lityum iyon bataryalar da önemini giderek arttırmaktadır. Lityum iyon bataryalarda anot malzemesi olarak kullanılan grafitin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için yapılan alternatif malzeme arayışlarında kurşun oksit başarılı bir seçenek olarak ortaya çıkmıştır. Konstantinov ve arkadaşları [14], anot malzemesi olarak kullanılmak üzere sprey çözelti tekniği ile nano yapıda litarj (α-PbO) üretmişlerdir. Bu çalışma sonuçlarına göre enerji verimliliği ve tersinir kapasitede önemli gelişimler sağlanmıştır.

Geçmişten günümüze en eski ve en güvenilir enerji depolama sistemleri olan kurşun asit bataryalar üzerine de pek çok çalışma yapılmaktadır. Anot ve katotta kullanılan kurşun ve kurşun oksidin nano yapıda katkısı ile kurşun asit batarya deşarj kapasitelerinde önemli artışlar elde edilmiştir. Karami ve arkadaşları [21], yaptıkları çalışmada ürettikleri poroz ve homojen yapıda ki kurşun oksit nano partikülleri kurşun asit batarya elektroaktif malzeme olarak, hem anot hem de katotta kullanarak yüksek deşarj kapasitelerine ulaşmışlardır.

Özellikle elektrik depolama uygulamalarında gösterdiği faydaların yanında kurşun oksit nano partikülleri seramik endüstrisinde de katkı olarak kullanılmaktadır. Seramiklere eklendiğinde belirli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olan kurşun oksit bu noktada teknik seramik endüstrisinde araştırma ve geliştirme faaliyetlerinde de kendine yer bulacaktır. Amarende ve arkadaşları [17], bizmut doplanmış kurşun titanat seramiklerinde kurşun oksit katkısının piezzoelektrik özellikleri pozitif olarak değiştirdiğini göstermiştir.

3. ENERJİ VE NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknolojiden faydalanılarak pek çok farklı şekilde enerji üretiminin güncel konulardan arasında sayıldığı günümüzde, gelecek 20-40 yıl içinde enerji ihtiyacının büyük kısmının temiz enerji olarak temin edilebileceği üzerinde durulmaktadır. Bu süreçte, pek çok ülkede temiz enerji kullanımını yaygınlaştırmaya yönelik çalışmalar da hızlı bir şekilde devam etmektedir. Dünya Bankası, Uluslararası Enerji Ajansı ortaklığında hazırlanan raporda hali hazırda en fazla temiz enerji kullanan ülkeler İzlanda, İsveç, Fransa ve Norveç olarak sıralanmıştır. Aynı raporda bu ülkelerin kullandıkları elektrik enerjisinin % 40 ile % 80'nin temiz enerji kaynaklarından elde edildiği açıklanmıştır. Enerjinin gerek üretimi gerekse tüketimi konusunda dünya 'da başı çeken ülkelerden biri olan ABD, 2035 yılı itibarı ile elektrik enerjisinin % 80'inin temiz enerji kaynaklarından üretilmesini hedef olarak belirlemiştirki, bu hedefe yönelik yaklaşık 8 milyar $ seviyesinde bir bütçe ayırmıştır [47].

Teknolojik altyapı değerlendirildiğinde yapılan çalışmalar çerçevesinde, günümüz teknolojisi kullanılarak önümüzdeki 20-40 yıl içerisinde dünyanın tüm enerjisinin yenilenebilir kaynaklardan sağlanabileceğini varsayımı yapılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük üretim potansiyelinin rüzgâr ve güneş enerjisi tarafında olduğu, geriye kalan kısmın ise jeotermal, hidrolik kaynaklardan sağlanacağı düşünülmektedir. Bu bilgiler doğrultusunda yakın gelecekte fosil yakıtlar gibi geri dönüşümü mümkün olmayan kaynaklardan enerji üretimi yerine daha temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları teknik ve ekonomik açıdan daha yakından incelenme fırsatı bulabilecek ve kullanımları günden güne yükselen bir oranla artacaktır [48].

Yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeline göre öne çıkan geri dönüştürülebilir ve depolanabilir doğal enerji kaynaklarının üretim ve kullanımında nanoteknolojinin dünya ve ülkemizdeki yansımalarını da incelemek enerji ve nanoteknoloji kavramlarının bir arada değerlendirilmesi için önem taşımaktadır.

3.1 Dünya'da Enerji Alanındaki Nanoteknoloji Yansımaları

Nanoteknoloji'nin devreye girmesi ile daha uzun ömürlü, verimli ve güvenilir enerji kaynakları üretimi ile genel enerji tüketiminin azaltılması, enerji üretim veriminin arttırılması ve çevre dostu enerji sistemlerinin yaygınlaştırılması gibi pek çok fayda sağlanacaktır. Nanoteknolojinin enerji konusundaki katkısı düşünülecek olursa iki temel alandan bahsetmek yanlış olmaz. Bunlar; enerji dönüşümü ve enerji depolamadır. Nanoteknoloji'nin enerji dönüşümü alanındaki yansımaları güneş enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesi konusunda solar hücreler, kimyasal enerjinin direkt olarak elektrik enerjisi ve ısı formunda kullanılabilen enerjiye çevrimi konusunda yakıt hücreleri ve ısıl enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü konusunda termoelektrik sistemlerle karşımıza çıkar. Bunun yanı sıra, hidrojen depolama, süper kapasitörler ve şarj edilebilir lityum iyon, ileri teknoloji ürünü kurşun asit batarya teknolojileri gibi alanlar da enerji depolama yansımaları olarak görünmektedir.

3.1.1 Enerji dönüşümü

Bu kısımda farklı enerji tiplerinin elektrik enerjisine çevrimi için tasarlanmış sistemler hakkında bilgi verilerek, bu sistemler üzerinde nanoteknoloji ile birlikte elde edilmiş gelişimlerden bahsedilecektir.

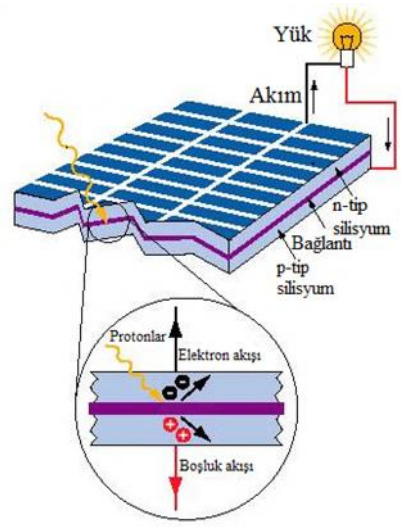
3.1.1.1 Solar hücreler

Temiz enerji kaynağı kelimesi telaffuz edilmeye başlandığı an ilk akla gelen kaynak güneş enerjisi olacaktır. Akla gelen diğer kaynaklar gibi güneşte sonsuz bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir. Güneş enerjisi fotovoltaik prosesler vasıtası ile doğrudan elektrik enerjisini dönüştürülebilmektedir. Solar enerji sayesinde dünya enerji talebinde ki azalmanın % 30 oranında olması beklenmektedir [47].

Solar hücreler p-n yarı iletkenlerin bir araya gelmesiyle oluşturulur. n - katkı yapıldığında, kristal kafes yapı içindeki bir adet fazlalık elektron bulunur. Bu elektron kristal içinde serbest olarak hareket eder. p - katkı ise, kafes içinde bir adet boşluk bulunur. Komşu silisyum atomlarındaki elektronlar bu boşlukları doldurabilir, bu da başka bir yerde bir boşluğun oluşması anlamına gelir. Bir p - n yarı iletkeni güneş ışığına maruz kaldığında, güneş ışığındaki fotonlar solar hücrenin elektronları tarafından absorbe edilir. Bu enerji girişi elektronlar arasındaki bağların kopmasına

sebep olur. Serbest kalan bu elektronlar n bölgesindeki elektrik alana doğru çekilir. Elektron hareketinden dolayı açığa çıkan boşluklar da elektronlara zıt yönde p - bölgesine doğru hareket eder. Bu sürecin tamamına fotovoltaik etki denir.

Yük taşıyıcılarının elektrik kontaklarına doğru hareketi solar hücre içinde bir gerilimin açığa çıkmasını sağlar. Bu gerilim hücreye her hangi bir yükün bağlanmadığı koşullardaki açık devre gerilimidir. Elektrik devresi kapalı hale gelirse, bir akım ortaya çıkar (Bknz. Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Solar hücre çalışma prensibi [49].

Fotovoltaik hücre üretiminde silisyum, galyum, arsenik, kadmiyum tellür, bakır indiyum diselenit gibi yarı iletken malzemeler kullanılır. Bu malzemeler içerisinde silisyum kristal solar hücre üretiminde en çok tercih edilen malzemedir.

Günümüzde kullanılan geleneksel fotovoltaik hücrelerde iki ana sorun ortaya çıkmaktadır. Bunlar verim yetersizliği ve silisyum saflaştırma işleminden kaynaklanan üretim maliyetleridir. Fotovoltaik hücrelerde nanoteknoloji kullanımı ile birlikte; daha az malzeme kullanımı, düşük üretim maliyetleri, daha yüksek yüzey alanına sahip ince film solar hücreler sayesinde de daha düşük maliyetli fotovoltaik güç üretimi ve taşınabilirlikte artış gibi faydalar sağlanacaktır. Günümüzde kullanılan hücreler genel olarak tane sınırlarının negatif etkisini ortadan kaldırmak için büyük taneli n ve p tipi silisyum yarı iletkenlerden üretilen ince film solar hücrelerdir [50]. Nanoteknoloji ile birlikte ince film solar hücrelere organik [51], plastik [52] ve boya-duyarlı (gratzel) [53] solar hücrelerde eklenmektedir. Var olan teknoloji ile laboratuvar ölçekli çalışmalarda ulaşılabilen en yüksek enerji çevrim

verimi %25'lerde iken artan çalışmalarla birlikte bu oran gitgide artmaktadır [54]. Yapılan çalışmalar anti yansıtıcı kaplamalar, p ve n tipi yarı iletkenler üzerinde yoğunlaşmıştır. Keis ve çalışma grubu [55], yaptığı çalışmada nano poroz çinko oksit (ZnO) yarı iletkenlerin foton enerjisinden elektrik enerjisine çevrim verimlerini incelemişler, rutenyum bipiridil kompleksinin nano poroz çinko oksit ile birlikte boya arayüz etkileşimini arttırıp, çevrim veriminde %5 artış sağladığı sonucuna ulaşmışlardır. Salman ve çalışma arkadaşları da [56], nano yapıda ZnO/PS (Çinko oksit/Poroz silisyum) ürettikleri çalışmada üretilen yapının 400-1000 nm dalga boyu arasında gösterdiği çok düşük yansıtıcılık ile antiyansıtıcılık özelliği elde etmiş, solar hücre genel performansında %18,15 lik bir artış sağlamışlardır. Çalışma sırasında elde edilen çinko oksit/poroz silisyum kristalleri 17,94 nm boyutlarında elde edilmiştir. Bu özellikler ile üretilen antiyansıtıcı kaplamanın (ARC) solar hücreler için yüksek verimli ve düşük maliyetli bir seçenek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Singh [57], nano yapıda kadmiyum tellür (CdTe), kadmiyum sülfür (CdS) ve titanyum dioksit (TiO_2) ince filmlerini farklı altıklar üzerine biriktirmiş ve nano boyuttaki yapıların kütlesel haldeki malzemelere oranla bant genişlikleri ve uygulama anlamında avantajlarından bahsetmiştir.

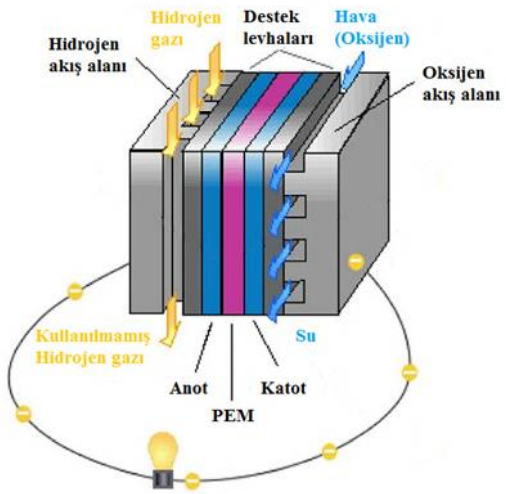
3.1.1.2 Yakıt hücreleri

Geleneksel yakıttan enerji üretim sistemlerinde yakıt ve yakıcı karıştırılarak önce yanma sağlanıp, sonrasında ısı enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür. Gerçekleşen çevrim sırasında büyük enerji kayıpları olmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıt ve yakıcı birbirinden bağımsız olarak anot ve katot üzerinden geçirilerek oluşturulan elektrokimyasal reaksiyon sayesinde direkt olarak elektrik enerjisi üretilir. Bu sayede enerji kayıpları en aza indirilmiş olur.

Yakıt hücresi, yakıt (hidrojen) ve oksitleyicinin (hava) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda kullanılabilen enerjiye çeviren güç üretim elemanıdır. Her bir yakıt hücresi, anot (negatif elektrot), elektrolit ve bir de katottan (pozitif elektrot) meydana gelir. Hava, katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen zengini gaz da anot yüzeyinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırlarken hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla elektroda göç ederler. Katotta oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir. Elektronların

dış devre yoluyla akışı elektrik üretir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemden çıkan yan ürün sadece su, ısı ve elektrik akımıdır.

Yakıt hücreleri genel olarak kullanılan elektrolit tipine göre isimlendirilip, proton değişim membranı (PEM) (Bknz. Şekil 3.2), direkt metanol, alkalin, fosforik asit, ergimiş karbonat, katı oksit yenilenebilir yakıt hücreleri olarak gruplara ayrılmaktadır. Yakıt hücrelerinde yakıt olarak H_2, doğalgaz, metanol veya etanol; oksidan olarak O_2 veya hava kullanılabilir.



Şekil 3.2: PEM (Proton Değişim Membranı) yakıt hücresi çalışma prensibi [58].

Yakıt hücrelerinde nanoteknoloji uygulamalarına bakacak olursak, katalizör, elektrot ve membran alanında yoğunlaşmış olduklarını görürüz.

Proton değişim membran yakıt hücrelerinde platin elektro katalizörlerin yanına katkı olarak pek çok malzeme eklenmiş ve performansları değerlendirilmiştir. Bunlar arasında karbon, demir, vanadyum, silisyum karbür gibi pek çok malzeme bulunmaktadır. Bu katkılarla daha iyi katalitik aktivite, dayanıklılık, korozyon ve oksidasyon direnci sağlanması amaçlanmaktadır. Rajalakshmi ve çalışma arkadaşları [59], platin katalizörlere katkı olarak nano boyutta titanyum dioksit partiküllerini eklemişler, geleneksel hücrelerde kullanılan karbon katkısının oksidasyon sonucu hücre performansını düşürmesini engellemişler, bunun yanında korozyon direnci, dayanıklık ve daha iyi elektro katalitik performans sağlamışlardır.

Membran teknolojisi konusunda da geleneksel hücrelerde karşılaşılan birkaç problem mevcuttur. Yapılan çalışmalarda yakıt hücrelerinde kullanılan membranların çalışma sıcaklığı, servis ömürleri, proton iletim verimleri geliştirilmek istenirken, yakıt

hücrelerinin en maliyetli bileşeni olması açısından da maliyeti düşürme konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Günümüzde kullanılan yakıt hücrelerinin çoğunda membran malzemesi olarak Nafion® tercih edilmektedir. Yapılan çalışmalar ile proton iletim performansında gelişim, su emmeden kaynaklı şişme ve buna bağlı performans kayıplarına çözüm ve maliyette düşüş amaçlı çalışmalara literatürde sıklıkla karşılaşmak mümkündür. Jung ve çalışma arkadaşları [60], direkt metanol yakıt hücreleri için nano montmorillonit- Nafion® nano kompozit membranı ile yüksek çalışma sıcaklıklarında (125 ºC) performans açısından tekli Nafion® membranlara göre optimum sonuçlar elde etmişler.

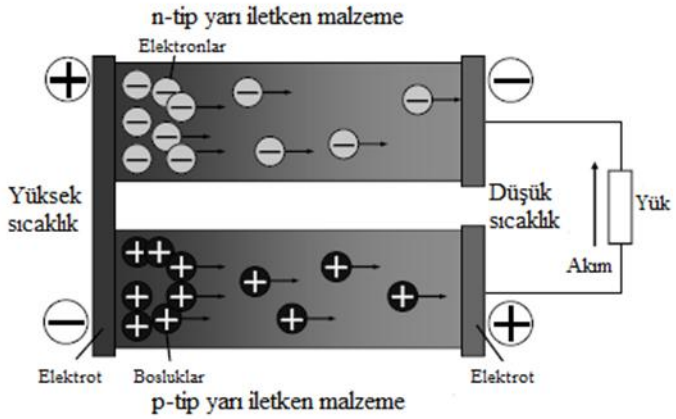
3.1.1.3 Termoelektrik sistemler

Dünya üzerinde üretilen enerjinin büyük kısmının ısı enerjisi çevrimi yolu ile üretildiği ve üretilen enerjinin de yine büyük kısmının ısı enerjisi olarak kaybedildiği düşünüldüğünde ısı-enerji çevrimin önemi bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Isı enerjisinin daha verimli kullanılabilmesi amacı ile yapılan çalışmalar sıcaklık akım dönüşümü sağlayan termoelektrik sistemler (Bknz. Şekil 3.3) ile ticarileştirilmiştir.

Sıcaklık değişikliklerinin direkt olarak elektrik potansiyeline çevrilmesi işlemi termoelektrik etki olarak adlandırılmaktadır. Termoelektrik sistemlerde bu prensibe göre farklı sıcaklık bölgeleri oluşturmak vasıtası ile elektrik üretimi için tasarlanmış cihazlardır. Elektrik üretimi gibi malzeme üzerinde potansiyel fark oluşturarak sıcaklık kontrolü de termoelektrik sistemlerin kullanım alanı içerisindedir.

Yüksek sıcaklıktaki elektrik iletkenlikleri ve bant yapılarından dolayı yarı iletkenler termoelektrik uygulamaları için uygun mühendislik malzemeleridir. Bu tip malzemelerde termoelektrik verimi "Merit figürü (ZT)" olarak adlandırılan değişken belirlemektedir. Uygulamalarda kullanılan malzemelerin merit figürünün yüksek olması beklenmektedir. Yüksek sıcaklıkta elektrik iletiminin artması ve termal iletkenliğin düşürülmesi ile merit figürü optimize edilmiş malzemeler termoelektrik enerji üretimi için uygun olarak sınıflandırılabilir.

Enerji üretimi sırasında gerçekleşen işlem sırası ile; n-tip yarı iletken malzemenin ısıtılması ve bunu takiben malzemedeki elektronların aktifleşip sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket etmesi, aynı şekilde p- tip yarı iletken malzemenin de ısıtılıp malzemedeki boşlukların sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru hareket etmesidir. Bu iki yarı iletkenin birleştirilmesiyle elektrik akımı oluşur.



Şekil 3.3: Termoelektrik hücre çalışma prensibi [61].

Termoelektrik hücrelerinde nanoteknoloji uygulamalarına bakacak olursak, genel olarak çalışmaların merit figürü (ZT)' yi arttırma, maliyeti düşürme ve taşınabilirliği arttırmaya yönelik olduğu görülmektedir.

İletken malzemeler elektriği iletirken, sıcaklık iletimi de gerçekleşir. Termoelektrik sistemler açısından sorun, elektrik iletim katsayısı ve termal iletim katsayısı arasındaki orantıdan kaynaklanmaktadır. Termoelektrik sistemden beklenen, elektrik iletiminin maksimum olduğu durumda termal iletimin en düşük seviyede kalmasıdır. MIT ve Boston Koleji'nden araştırmacılar [62], ticari anlamda kütlesel olarak kullanılmakta olan bizmut-antimon-tellür sistemini kütlesel formdan nano yapıların alaşımı haline getirip, mikro soğutma ve enerji üretimi konusunda büyük bir gelişme sağlamışlardır. Bu çalışmada merit figüründe %40'lık bir artış sağlanmıştır. Termoelektrik etkinlikteki artışla beraber çalışma sonucunda üretilen bizmut-antimon-tellür sistemi ucuz ve doğa için tehlikesiz yapısı ile NASA tarafından uzay araçlarında elektrik üretimi amaçlı kullanılmaya başlanmıştır.

Liang ve çalışma arkadaşları [63], kütlesel üretime olanak sağlamak ve termoelektrik sistemleri daha taşınabilir bir hale getirmek amacıyla 300 nm kalınlığında nano kristal kurşun tellür kaplı cam fiber üretimi gerçekleştirmişlerdir. Sonuç ürün, %5'lik tellür ve düşük miktarda kaplama malzemesi kullanımı ile maliyette azalmaya, az miktarda kurşun kullanımı nedeniyle çevre dostu bir yapıya, geliştirilen merit faktörü ile daha performanslı termoelektrik enerji çevrimine ve ticari olarak kullanılan sistemlere entegre edilmek üzere daha esnek bir yapıya kavuşmuştur.

3.1.2 Enerji depolama

Bu kısımda enerji tiplerinin depolanması için tasarlanmış sistemler hakkında bilgi verilerek, bu sistemler üzerinde nanoteknoloji ile birlikte elde edilmiş gelişimlerden bahsedilecektir.

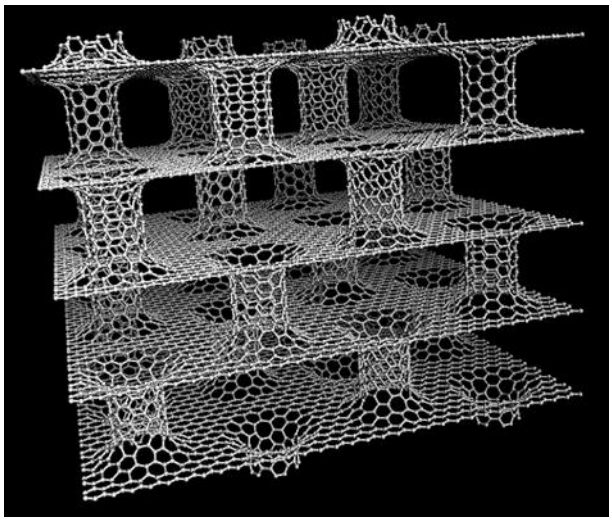
3.1.2.1 Hidrojen depolama

Hidrojen gazının, yüksek basınç ve düşük sıcaklık fiziği kullanılarak depolanması ve bunu takiben ısıtma vasıtası ile tersinir şekilde gazın serbest bırakılıp depolanan enerjinin kontrollü olarak salınmasını sağlayan sistemlere hidrojen depolama sistemleri denir. Bu sistemlerde hidrojen enerji kaynağı olarak değil, enerji taşıma aracı olarak kullanılmaktadır.

Katı, sıvı ve basınçlı yakıt gibi farklı yöntemler şeklinde depolama yapılan sistemlerde günümüz teknolojisi ile depolama verimi konusunda sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu sıkıntıları gidermek amaçlı yapılan çalışmalarda, gravimetrik depolama kapasitesinin arttırılması ve depolanan hidrojenin düşük sıcaklıkta enerji salınımını gerçekleştirmesi temel amaçlardır. Bu gelişimlerin gerçekleştirilmesi için mühendislik malzemelerinden beklenenler yüksek hidrojen bağlanma mukavemeti sağlamak ve yüksek yüzey alanı elde etmektir. Nanoteknoloji vasıtası ile hidrojen depolama amaçlı geliştirilen metal hidrürler ve karbon nano tüpler, en çok araştırmaya konu olan malzeme türleridir.

Amerika Enerji Departmanı (DOE) tahminlerine göre 2010 yılı itibarı ile hidrojen depolama sistemlerinden beklenen gravimetrik yoğunluk ağırlıkça % 6 ve hacimsel kapasite değerleri de 45 g H_2/L seviyesindedir [64]. Dimitrakakis ve çalışma grubu [64], hidrojen depolama hücresi içinde fiziksel değişiklikler yaparak verim artışına gitmeyi öngörmüştür.

Şekil 3.4'te görüldüğü gibi atom kalınlığında karbon esaslı grafen katmanlar arasına karbon nanotüpler eklenerek oluşturulmuş yapı ile yüzey alanında çok büyük artış sağlanmıştır. Yüzey alanındaki gelişmenin yanı sıra hidrojen absorbsiyon değerlerini geleneksel karbon esaslı hidrojen depolama malzemelerine (karbon nanotüpler, grafen) göre arttırarak, gravimetrik ve hacimsel performasın geliştirilmesi için sisteme lityum doplanmıştır. Sonuç ürünün ortam sıcaklığında hacimsel kapasitesi 41 gr H_2/L seviyesine, gravimetrik yoğunluğu da ağırlıkça % 6 üzerine çıkarılmıştır.



Şekil 3.4: Hidrojen depolama oranını geliştirmek için yapılmış 3 boyutlu karbon esaslı nano yapı [64].

Hidrojen depolama konusunda üzerinde çalışma süren bir diğer malzeme de magnezyumdur [65].

Nano karbon yapılar ve metal hidrürler dışında hidrojen depolamaya uygun olarak sayılabilecek diğer alternatif malzemeler; zeolit, alanatlar, metal hidrür-karbon nano kompozit yapılar ve nano hidrürlerdir.

3.1.2.2 Süper kapasitörler

Süper kapasitörler, elektronların kutuplanması sonucu elektriksel yükü elektrik alanın içinde depolayabilme özelliğinden faydalanılarak, bir yalıtkan malzemenin iki metal tabaka arasına yerleştirilmesi ile oluşan elektronik devre elemanlarıdır.

Süper kapasitörler, pillere oranla daha fazla güç yoğunluğu, daha az enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Bunun yanında yüksek şarj ve deşarj oranlarına sahip olmaları ile otomotiv teknolojisinde de önemle bir yere sahiptirler. Anlık yüksek güç gerektiren uygulamalarda yakıt hücreleri ile birlikte kullanılması düşünülen süper kapasitörler yüksek güç çıktısı ve frenleme gibi ani şarj oranı gerektiren uygulamalardaki başarısı ile otomotiv sektörünün geleceği parlak elemanları arasında kendine yer bulmaktadır. Bunun yanında günün sadece belli kısmında tam verim ile enerji üretimi gerçekleştiren voltaik hücre gibi enerji üretim uygulamalarında depolama kapasitesini arttırarak günün her anı hizmet vermesini sağlayabilmesi açısından da önem arz ederler. Yüksek şarj oranları ile dolum sürelerinde elde edilen gelişmeler kısa sürede dolum ile verimliliği de etkileyecektir.

Nanoteknoloji yardımı ile yüzey alanları arttırılmış elektrotların üretimi ile süper kapasitörlerde dezavantaj haline gelen enerji yoğunluğunda artış sağlanması düşünülmektedir. Bu sayede yüksek enerji depolama kapasitesi elde edilecek, maliyet düşürme çalışmaları ile de enerji depolama konusunda önemli bir gelişme sağlanmış olacaktır. Bu yüzey alanı arttırma çalışmalarının ortak noktası poroz elektrot üretimidir. Çok katlı poroz nano tüpler gibi karbon yapıların yanında yine nano yapıda demir, molibden, nikel oksitlerinden üretilmiş elektrotlarda nanoteknoloji yatırımları arasındadır.

Karbon esaslı nano malzemelerin diğer enerji depolama ve üretim uygulamalarında olduğu gibi kullanımı, kontrol edilebilir yapılarından dolayı daha fazladır. Kaempgen ve çalışma arkadaşlarının [66], tek duvarlı karbon nano tüpleri kullanarak ürettikleri basılabilir ince film süper kapasitörler bu konuda gösterilebilecek örnekler arasındadır. Çalışmada sulu jel elektrolit ve organik sıvı elektrolit olmak üzere iki çeşitte elektrolit içinde tek duvar karbon nanotüplerden üretilen elektrotlarla 6 W.sa/kg gibi yüksek bir enerji yoğunluğu elde edilmiştir. Üretilen bu basılabilir süper kapasitörlerin nano yapısı ile yüzey alanında artış sağlanmış, bu sayede enerji depolama hacmi yığın malzeme elektrot kullanan diğer cihazlara oranla arttırılmıştır. Elde edilen esnek ve hafif yapı gelecekte hazırlanacak basılabilir ve taşınabilirliği arttırılmış enerji depolama cihazlarına ön ayak olacaktır.

Reddy ve Ramaprabhu'da yaptıkları çalışmada [67], karbon nano tüpler içine nano kristal rutenyum, titanyum ve kalay oksitleri disperse ederek süper kapasitör uygulamaları için yüksek ortalama kapasitansa sahip elektrot malzemesi üretimi gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda, ortalama kapasitans değeri gram başına 160 farada ulaşan, 500 W/kg güç yoğunluğunda enerji yoğunluğu değeri kilogram başına 36,8 W h/kg olan TiO_2/MWNT nano kompozit yapılarının elektrokimyasal çift katlı kapasitörlerin geliştirilmesi için düşük maliyetli ve çevreci bir çözüm olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

3.1.2.3 Şarj edilebilir piller

Tersinir elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği, bir veya birden fazla hücreden oluşan, elektriği kimyasal formda depolayan sisteme şarj edilebilir pil denir. Piller yüksek güç yoğunluğu, düşük enerji yoğunluğuna sahip sistemlerdir.

Lityum iyon, lityum polimer, Ni-Mh (Nikel metal hidrür), kurşun asit batarya gibi pek çok şarj edilebilir pil teknolojisi mevcuttur. Farklı teknolojiler konusunda yapılan çalışmalarda ortak amaç, nanoteknoloji kullanımı ile aktif kütle yüzey alanı, spesifik güç değeri, çevrim ömrü, elektrokimyasal verim artışı, çevre dostu malzeme kullanımı, şarj sürelerinde düşüş ve hafiflik sağlamak gibi pek çok kalemde sıralanabilir.

Günümüzde şarj edilebilir piller konusunda en büyük ilgi otomotiv sektörü tarafından gösterilmektedir. Fosil yakıtların tüketimini azaltmak amacı ile tasarlanmış hibrit ve elektrikli araçlarda kullanılan elektrik motorunu besleyen piller, günümüzde karşılaşılabilecek en yüksek teknolojiye sahip ticari şarj edilebilir pil teknolojisine sahip pillerdir. Bu pillere bakıldığında yüksek güç yoğunluğunun yanı sıra, yüksek enerji yoğunluğu ihtiyacı da mevcuttur. Bu alanda yapılan çalışmalarla, hibrit ve elektrikli araçlarda kullanım için lityum bazlı piller geliştirilirken, alternatif olarak geleneksel bir teknoloji olan kurşun asit bataryalar üzerinde durulmaktadır. Kurşun asit bataryalarda nano boyutlu bileşenleri kullanılması, elektrokimyasal performans olarak bataryaları önemli bir şekilde etkilemektedir. Bu sayede kurşun asit bataryalar artan hibrit ve elektrikli araç bataryası talebi için güzel bir alternatif olacaklardır.

Geleneksel teknolojinin gelişimi, batarya bileşenlerinin nano boyuttaki alternatifleri ile yer değiştirilmesi vasıtası ile olmaktadır. Genel anlamda batarya teknolojisi düşünüldüğünde mühendislik malzemesi olarak büyük önem arz eden yarı iletkenler önemli bir yere sahiptirler. Yarı iletken metaller arasında kurşun oksit gerek kurşun asit bataryalarda gerekse lityum bazlı bataryalarda kullanımı ile önemli bir malzeme olarak kabul edilmektedir.

Kurşun oksit nano partikülleri en yaygın kullanım alanını, keşfedilmiş ilk şarj edilebilir batarya sistemleri olan kurşun asit bataryalarda bulmaktadırlar. Uzun yıllardır kullanılmakta olan bu sistemler güvenilir ve ucuz yapısı nedeni ile tercih sebebi ve pek çok bilimsel çalışmaya da konu olmuştur [14]. Gelişim süreçleri halen devam eden diğer batarya tiplerine oranla hem çevresel duyarlılık hem de performans açısından yapılan çok sayıdaki çalışma sonucu gelinmiş nokta itibarı ile kurşun asit bataryaları nanoteknolojinin en fazla değer katabileceği ürün kategorisinde değerlendirmek yanlış olmayacaktır. Bunun yanında kurşun oksit nano partiküllerin

lityum iyon pil elektrot malzemesi olarak kullanımı üzerine de çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Karami ve arkadaşları [20], yaptıkları çalışmada, nano boyutta kurşun oksit partiküllerinin üretimini sonokimyasal yöntem ile ürettikten sonra, bu partikülleri kurşun oksit bataryada anot ve katot malzemesi olarak kullanarak 230 mA h/g gibi yüksek bir deşarj oranına ulaşmışlardır. Enerji yoğunluğundaki bu artış ile kullanılacak olan nano boyuttaki kurşun oksidin, kurşun oksit bataryaların çevrim sayısındaki artışa neden olacağı ve kullanım ömürlerini arttıracağını görmüşlerdir.

Wang ve çalışma grubu [29], valf düzenlemeli kurşun asit bataryada (VRLA) elektrot aktif malzemesi olarak ürettikleri nano kristal kurşun oksit ile standart bilyalı değirmen ürünü kurşun oksit kullanan asit bataryalara oranla pek çok gelişim sağlamışlardır. Elektrot plakalarının kürleme prosesi olmaksızın üretimi ve buna bağlı plaka üretim proses basitleştirmesi ve üretim maliyetinin aşağılara çekilmesi, %30 oranında daha fazla spesifik kapasite ve gelişmiş çevrim davranışı olarak sıralanabilecek bu faydalar ile nano kristal kurşun oksit kurşun asit bataryalara katabilecekleri gösterilmiştir.

3.2 Türkiye'de Enerji Alanındaki Nanoteknoloji Yansımaları

Türkiye'de enerji tüketiminin neredeyse tamamının fosil yakıtlara bağımlılığı, yenilenebilir enerji kaynaklarımızdan verimli bir şekilde fayda sağlamamamız ve enerji tasarrufu için önemli potansiyellerin fark edilmesi enerji geleceğimizde araştırma geliştirme faaliyetlerini bir kilometre taşı haline getirmiştir. TÜBİTAK Bilim, Teknoloji ve Yenilik Politikaları Daire Başkanlığı tarafından yayınlanan "Ulusal Enerji Ar-Ge ve Yenilik Stratejisi" raporu kapsamında [68], tüm TÜBİTAK destekleri arasında en çok bütçeye sahip konu başlıkları ve odak grup değerlendirmesi sonucunda öncelikli başlıklar aşağıdaki gibidir;

- Binalarda enerji verimliliği, yalıtım, bina kabuğu, yeşil binalar
- Ulaştırmada enerji verimliliği
- Sanayide enerji verimliliği
- Enerji geri kazanımı, verimliliği
- Temiz kömür teknolojileri, dönüşüm teknolojileri, fosil yakıtlar

- Yakma, gazlaştırma, kombine çevrim teknolojileri
- Güneş Enerjisi / fotovoltaik / solar termal teknolojileri, yoğunlaştırılmış güneş enerjisi
- Rüzgâr enerjisi
- Hidrojen / Yakıt Pilleri

Bu listeden de anlaşılacağı üzere yakın gelecekte Türkiye'de odaklanılması gereken alanlar temel anlamda dünya 'da enerji alanında nanoteknolojinin yansımaları ile doğru orantılı olacak şekildedir.

Çizelge 2.1'de verilmiş kamu yatırımları yanında özel sektör yatırımları da nanoteknolojinin gelişmesi konusunda katkı sağlamaktadır. Kamu yatırımlarının hızlı bir şekilde artması ve özel sektör teşviklerininde firmalara ciddi miktarda katkı sağlaması ile birlikte diğer sanayi alanlarında olduğu gibi nanoteknoloji alanında da farkındalık artmıştır. Türkiye'de nanoteknolojinin gelişimine katkıda bulunan yerli firmalar ve çalışma gösterdikleri alanlar Çizelge 3.1'de listelenmiştir.

Yatırımların tamamı düşünüldüğünde, hali hazırda kullanılmakta ve teknolojik altyapı olarak belli seviyelerin üzerinde ilgi gören en önemli alanlardan biri de, pek çok üreticinin ar-ge yatırımları ile de destek verdiği, kurşun asit batarya teknolojisidir. İnci Akü ve Yiğit Akü gibi firmaların, nano-kristal yapı kontrolü sayesinde ürettikleri daha az bakım gerektiren, ekstra uzun ömürlü ve yüksek performanslı kurşun asit bataryalar bu konuda verilebilicek örnekler arasındadır.

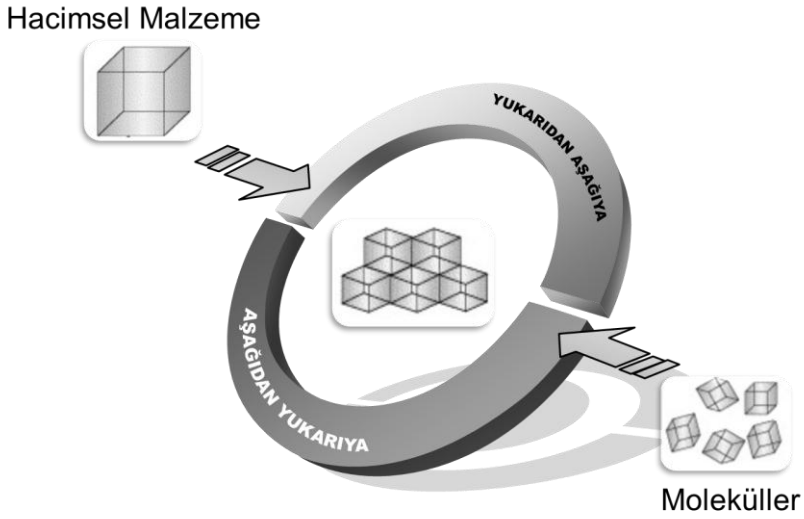
Kurulan dernekler ve kuruluşlar ile bir araya gelen akü üreticileri ar-ge planlarını birlikte yürütmekte ve üzerinde durulması gereken yegâne bilim alanı olarak ta nanoteknolojiyi görmektedirler. Yapılan çalışmaların nitelikleri incelendiğinde, farklı metallerin nano yapılarını kullanarak akü performansını arttırmak akü üreticileri tarafından seçilen ortak gelişim yoludur.

Çizelge 3.1: Nanoteknoloji alanında Türkiye'de özel sektör çalışmaları [42].

Firma	Çalışma Alanı
Normtest	İnce filmler ve optik özellikölçen spektrometreler
Arçelik	Polimerler ve yüzey işlemleri
Çimstone	Yüzey iyileştirmesi yapılmış, antimikrobiyal özelliklerinin geliştirilmiş yapı malzemeleri
Kordsa	Yüksek mukavemetli iplik
Mesel Grup	Askeri amaçlı tekstil
Öztek Tekstil	Askeri amaçlı tekstil
Yaşar Holding	Solmaya, kirlenmeye dirençli kendini temizleyenakıllı boya
Yeşim Tekstil	Kolay ütülenebilen, çabuk kuruyan veleke tutmayan akıllı kumaşlar
Zorlu Enerji	Evde elektrik üretimi
Zorlu Tekstil Grubu	Antimikrobiyel ve anti-statik özelliği olan, boya alma kabiliyeti yüksek polyester iplik
Nanomanyetik ve Nanosis	Bilimsel görüntüleme cihazları

4. NANO PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nano partikül üretiminde iki temel yaklaşım mevcuttur. Bunlar; hacimsel malzemeye enerji vermek neticesinde malzemenin küçük parçalara ayrılarak partikül eldesini öngören yukarıdan aşağıya (top down) ve atomik veya moleküler yapının kimyasal işlemler ile bir araya getirilmesi şeklinde oluşan aşağıdan yukarı (bottom up) yaklaşımlarıdır (Bknz. Şekil 4.1).



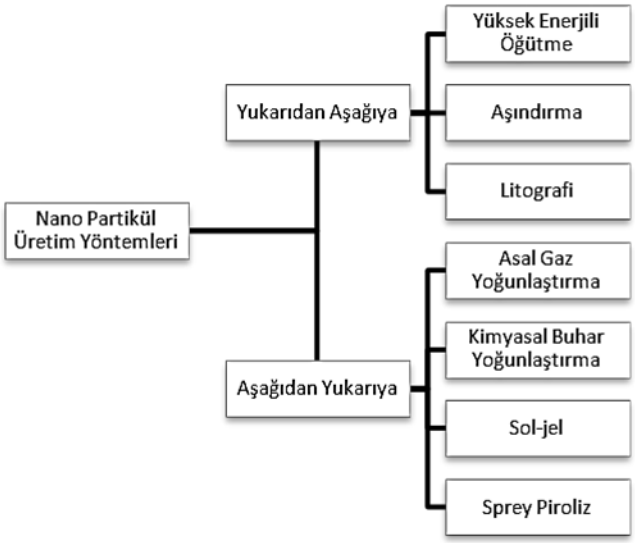
Şekil 4.1: Nano partiküllerin üretiminde kullanılan genel yaklaşımlar.

Bu yaklaşımların ortaya çıkışı, 1989 yılında Foresight Enstitüsü tarafından nanoteknolojik üretimde geleneksel ve moleküler üretimin birbirinden ayrılmak istenmesi ile olmuştur.

Üretim yöntemlerinin, hangi yaklaşıma neden ait olduğunun daha iyi anlaşılabilmesi için yaklaşımların kavranması önemlidir. Şekil 4.2'de genel olarak yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yöntemlerine ait en temel üretim yöntemleri listelenmiştir.

Aşağıdan Yukarıya Yaklaşımı (Bottom Up), kavramsal anlamda en temel şekilde, küçük parçacıkların daha kompleks yapılar oluşturmak üzere birleşmesi şeklinde tanımlanabilir [69]. Bu yaklaşım vasıtası ile istenilen düzende birleşmiş moleküllerden partiküllerin üretimi mümkündür. Süpermoleküler kimya adıyla detaylandırılmış aşağıdan yukarıya yaklaşımı, kendi kendine istenilen düzene gelen

"self-assembly" yapıların oluşturulmasını da sağlamaktadır. Aşağıdan yukarıya yöntemini anlamak için DNA moleküllerinin oluşumunu düşünebiliriz. Bilindiği üzere DNA molekülünün oluşumu sırasında, partiküllerin temel taşı olan moleküller gibi nükleik asitler birleşmekte ve hacimsel molekülü oluşturmaktadırlar. Bu yaklaşıma örnek verilebilecek önemli yöntemlerden biri olan gaz yoğunlaştırma tekniği, nano kristal yapıda metal ve alaşımların üretilmesi konusunda ilk kullanılan yöntemdir. Atomik veya moleküler yoğunlaştırma, lazer piroliz, plazma ve alev sentezi, kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve sol-jel yaklaşıma dahil olan başlıca yöntemler olarak sıralanabilir [70].



Şekil 4.2: Nano partikül üretiminde yaklaşımlar ve üretim yöntemleri.

Yukarıdan Aşağıya Yaklaşımı (Top Down), geleneksel atölye ve mikro fabrikasyon yöntemlerini kullanarak, hacimsel malzemenin mekanik ve kimyasal yolla verilen enerji ile küçük parçalara ayrılması olarak açıklanabilir. Bu yaklaşımda aşağıdan yukarıya yaklaşımındaki aletlere oranla daha büyük, harici kontrollü cihazlar kullanılarak ve daha yoğun enerji verilerek nano ve mikron altı partiküller üretilir. Gündelik hayatta karşımıza çıkan fotolitografi ve mürekkep püskürtmeli yazıcı teknolojisi gibi mikro model teknikleri yukarıdan aşağıya yöntemini anlamamızı daha da kolaylaştıracaktır.

Bu yaklaşıma dahil yöntemlerin çoğu, üretilen partiküllerin aglomerasyonunu engellemek için inert ortamda ve/veya vakum altında yürütülür. Dağlama, elektro patlama, mekanik aşındırma yöntemler bu yaklaşıma dair verilebilecek temel örnekler arasındadır [71].

Kurşun oksit son dönemde kazandığı ilgi sayesinde nano boyutta üretim konusunda üzerinde çalışma yoğunluğu artan malzemeler içinde kendine yer bulmaktadır. Elde edilen nano boyuttaki kurşun oksidin elektrokimyasal özellikleri kurşun oksit kullanan enerji depolama araçlarının geliştirilmesi açısından çok önemli olduğu için, nano boyutta üretim için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Aşağıda kurşun oksit nano partikül üretimi için kullanılan yöntemler özetlenecektir.

4.1 Hidrotermal Üretim Yöntemi

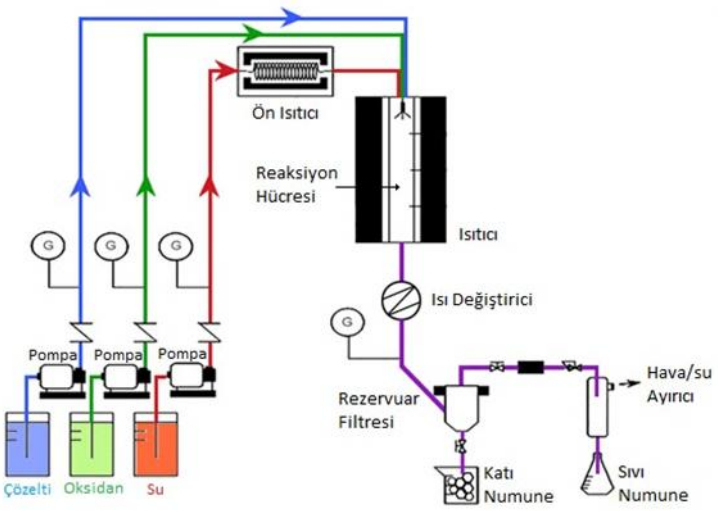
Hidrotermal metod, yüksek sıcaklık sulu çözeltilerinden yüksek basınçta kristalizasyona dayanan bir yöntemdir. Otoklav'da gerçekleştirilen hidrotermal sentezde su hem katalizör hem de bazı durumlarda katı fazların bir bileşeni olarak yer almaktadır [72].

Düşük maliyet, düşük sıcaklık, şekil ve boyut açısında potansiyel kontrol edilebilirlik gibi avantajları ile öne çıkan hidrotermal yöntem sayesinde beklenmedik reaksiyonlar ve bunlara bağlı geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen nano morfolojilerin oluşumu sağlanabilmektedir [19,73].

Hidrotermal yöntemi, otoklav maliyeti dışında, genel olarak hızlı, temiz ve ekonomik bir metod olarak nitelendirmek yanlış olmaz. Somiya ve Roy [72] hidrotermal yöntemi diğer yöntemlerle karşılaştırdıkları çalışmalarında, hidrotermal yöntemin farklarını; tozların doğrudan çözeltiden, kristal veya amorf yapıda oluşturulabilmesi, partikül boyutunun hidrotermal sıcaklıkla, partikül şeklinin başlangıç malzemesi ile belirlenebilmesi, bileşiminin kontrol edilebilirliği, tozların sinterleme sırasında yüksek reaktifliği, çoğu durumda kalsinasyon ve öğütme gerektirmemesi olarak sıralamışlardır.

Hidrotermal yöntem sırasında kullanılan başlangıç malzemesinin partikül şekli üzerindeki yoğun etkisi nedeni ile konsantrasyon ve saflığının yüksek olması gerekmektedir. Yüksek saflıkta malzemeler ile yapılan çalışmalar sonunda element, basit veya karmaşık oksitler, karbonatlar, silikatlar gibi pek çok farklı yapıda malzeme üretimi yapılabilmektedir. Ticari değere sahip sentetik tek kristal üretimi de bu yöntemle mümkündür. Ticari ürün üretmenin yanında hidrotermal sentez yöntemi ile özel fiziksel özelliklere sahip yeni bileşenlerin ve yüksek basınç, sıcaklık altında çoklu malzeme sistemlerinin incelenmesi de yaygın olarak yapılmaktadır. Şekil

4.3'te tek kristal üretiminde kullanılan hidrotermal sentez ünitesi görülmektedir. Bu sistemde erime noktasında stabil olmayan kristal fazlar ve erime noktasında yakın sıcaklıkta yüksek buhar basıncına sahip malzemelerin üretimi mümkündür.



Şekil 4.3: Tek kristal üretiminde kullanılan hidrotermal sentez ünitesi [73].

4.2 Sonokimyasal Üretim Yöntemi

İnsanlarının enerji kaynağı olarak ultrasonik dalga kullanma oranlarının git gide arttığı günümüzde sonokimyasal yönteme olan ilgi de doğru orantılı olarak artmaya başlamıştır. Sonokimyasal yöntemlerle üretilmiş nano partiküller hakkında yayınlanan makale sayısında ki artışta bu veriyi kanıtlar niteliktedir.

Ultrasonik dalgaların başlangıç çözeltisi üzerindeki etkisi partikül büyümesini durdurması ve aglomere ve kolonyal kütlelerin kırılmasını sağlamasıdır. Bu sayede sonokimyasal yöntem sayesinde daha küçük partiküllerin oluşumu mümkün olmaktadır [21].

Sonokimyasal prosesteki anahtar parametre, ultrasonik etki ile oluşan baloncuklardır. Ultrasonik dalgalar ile birlikte oluşan hızlı hareket eden yüzey ve inert sıvı hareketi ile birlikte vakum ve buna bağlı vakum baloncukları oluşur. Baloncukların içten patlaması sonucu ortalama sıcaklığı 5000 ºC olan bölgesel sıcak noktalar oluşur. Bu bölgelerde soğuma hızı yaklaşık olarak 1010 K/s dir [74,75]. Vakum baloncuklarının patlaması ile birlikte adezyon ve kohezyon kuvvetleri oluşumu gerçekleşir. Ultrasonik kavitasyonun da asıl nedeni bu adezyon ve kohezyon kuvvetidir. Kavite

olan baloncuk içindeki uçucu organometalik bileşenler birincil metal atomları oluşturmak üzere dekompoze olurlar. Oluşan bu atomlarn aglomere olması ile yüksek poroziteye sahip amorf metal, alaşım ve karbid gibi maddelerin nano boyutta tozları üretilmiş olur. Genel olarak oluşan yapı kolloidal bir yapıya sahiptir ve bu yapıdan üretilmiş nano yapıdaki malzemeyi çekmek için kolloid stabilizatörleri kullanılır.

Ultrasonografi iki temel etkiye neden olmaktadır. Bunlardan birincisi çözelti içinde dispersiyon ile birlikte var olan aglomere malzemenin kırılmasının sağlanmasıdır. Laboratuvar ortamında kullanılan ultrasonik banyolarda da gerçekleştirilen bu işlem genel olarak temizleme amaçlıdır. Dispersiyon etkisi aglomere kütleler arasındaki bağlanma kuvvetinin yenilmesi ile gerçekleştirilir. Deaglomerasyon ve dispersiyon, ultrasonik kavitasyonun bir sonucudur. Ultrasonik kavitasyon sonucu oluşan basınç etkisi ile partiküller arasındaki bağlayıcı kuvvetlerde mekanik stres oluşumu ve buna bağlı mikron altı öğütme ve dispersiyon gerçekleşmiş olur.

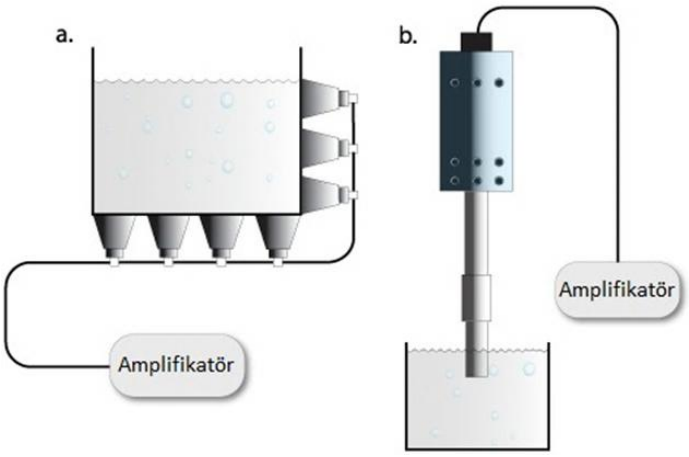
Bir ikinci etki, çöktürme yolu ile partikül eldesidir. Temel basamak akustik kavitasyon, yani oluşum, büyüme ve sıvı içinde baloncukların içten patlaması olarak sıralanabilir [76]. Bu kademeler sırasında gerçekleşen olay, süper doygun çözelti oluşumu, çekirdeklenme, partikül büyümesi ve aglomerasyon gerçekleşmesidir. Aglomerasyon istenmediği için stabilizatör ajanlar ile kontrollü olarak gerçekleştirilmektedir. İşlem sonunda homojen boyut dağılımı ve şekle sahip partiküller elde edilmiş olur [77]. Şekil 4.4'te ultrasonik kavitasyon oluşumu detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Ultrasonik kavitasyon oluşumu [78].

Sonokimyasal üretimde kullanılan iki temel tip sistem Şekil 4.5'te görüldüğü gibidir. Düşük yoğunluklu sistemler, genel amacı laboratuvar ölçekli temizlik olan, yani dispersiyon amaçlı kullanılan sistemlerdir. Bu sistemlerde güç yoğunluğu 1-2 Wcm^{-2}

civarındadır. b şeklinde gördüğümüz yüksek yoğunluklu sistemler ise ultrasonik çöktürme prosesi olarak adlandırdığımız üretim prosesinde kullanılan sistemlerdendir. Bu sistemlerde güç yoğunluğu, cm^2 başına yüzler mertebesinde W' lara ulaşabilmektedir.



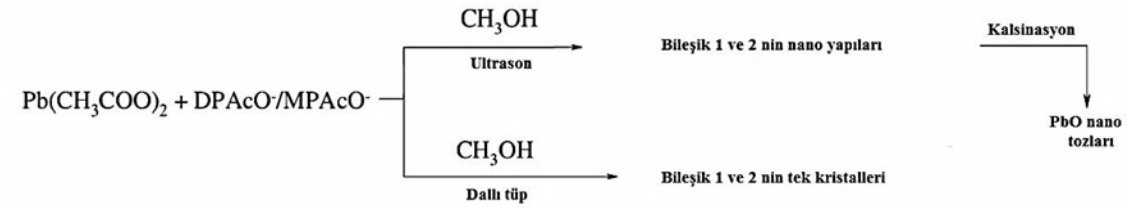
Şekil 4.5: 20-80 kHz arasında çalışan sistemlerin şematik gösterimi (a) Düşük yoğunluklu sistem, 1-2 Wcm^{-2}; (b) Yüksek yoğunluk sistem, >100 Wcm^{-2} [79].

Tüm bu bilgiler ışığında yöntemin avantajları sıralanacak olursa; yüksek reaksiyon hızı, yüksek reaksiyon verimi, verimli enerji tüketimi ve nano kaplamaya olanak sağlaması söylenebilir.

4.3 Koordinasyon Polimerleri ile Üretim Yöntemi

Metal koordinasyon polimerlerinin sentezi ve dizaynı çeşitli yüzey özellikleri ve optoelektronik, manyetik, mikroporoz ve biyomimetik malzeme uygulamalarında ilgi kazanmaya başlamışlardır [24]. Bu açıdan bakıldığından metal koordinasyon polimerleri nano boyutta malzeme üretimi için uygun malzemelerdir.

Koordinasyon polimerleri vasıtası ile metal, oksit, sülfit ve seramik gibi çeşitli malzemelerin nano boyuttaki tozlarının üretimi yapılmaktadır [24]. Koordinasyon polimerlerinin büyümesinde temel mekanizma kendiliğinden birleşme üzerine kuruludur. Kendiliğinden bağlanma bir ligant ile metal tuzunun kristalizasyonuna sebep olmakta, bu kristalizasyon sonucunda da nano partiküller üretilmektedir (Bknz. Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Koordinasyon polimerleri yöntemi ile üretilen malzemeler ve sentetik metotlar, (1) $[Pb(DPAcO)_2]_n$; (2) $[Pb(MPAcO)_2]_n$ [23]**.**

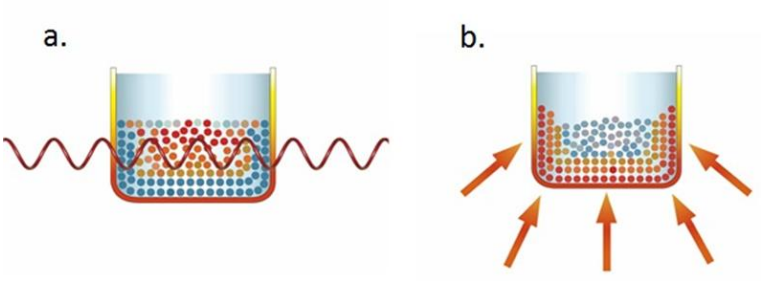
Haddadian ve çalışma arkadaşları [23] yaptıkları çalışmada kurşun asetat, difenil asetik asit (HDPAcO) ve monofenil asetik asit (HMPAcO) kullanarak [Pb(DPAcO)2]n ve [Pb(MPAcO)2]n kurşun koordinasyon polimerlerini üretmişlerdir. Bu koordinasyon polimerlerine dallı tüp ve sonokimyasal destekli üretim prosesleri uygulanarak farklı yapıda ürünler elde edilmiştir. Dallı tip yöntemi ile koordinasyon polimerlerinin tek kristalleri, sonokimyasal destekli yöntemle de nano yapıları üretilmiştir. Nano yapıların hava ortamında kalsine edilmesi sonucu ise nano yapıda toz kurşun oksit üretimi gerçekleştirilmiştir.

Sonikasyon destekli yöntem ile elde edilen avantajlar arasında; kısa süreli reaksiyonlar, yüksek verim ve nano boyutta koordinasyon polimerleri üretme imkanı yer almaktadır [22].

4.4 Mikrodalga Yöntemi

Mikrodalga yöntemi, günümüzde endüstriyel kristalizasyon amaçlı kullanılmaktadır. Sulu çözeltiler içine eşleme ajanı olarak solvent kullanımı ve buna bağlı çözeltilerin homojen ısıtmasının sağlanmasıdır. Mikrodalga radyasyon tekniği ile hidroliz, ligant değişimi gibi farklı yöntemlerle oksit, karbonat ve fosfatlar gibi katı partiküllerin çözelti içinde çöktürülmesi mümkündür (Bknz. Şekil 4.7) [25].

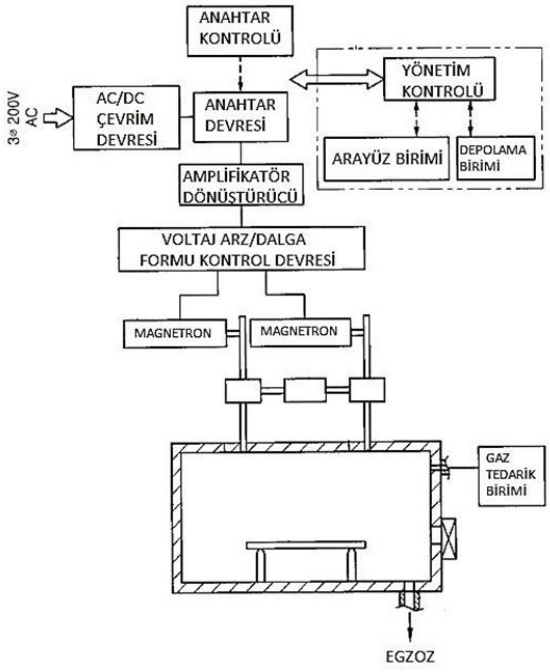
Mikrodalga radyasyon yönteminde ısıtma mekanizmasını anlamak için Şekil 4.7 önemlidir. Şekil 4.7-a' da görüldüğü üzere mikrodalga ısıtma ile malzeme hacimsel olarak içten de ısıtılırken, geleneksel ısıtmayı gösteren Şekil 4.7-b' de bu yöntemin sadece dış yüzeyi ısıtmak için yeterli olabildiği görülmektedir. Bu avantaj yanında mikrodalga ısıtmada malzemeler bölgesel olarak ısıtılabilirken, geleneksel yöntemlerde malzemeyi ısıtmak için fırının tamamının ısıtılması gerekmekte, bu da yöntemi çevre dostu özelliğinden uzaklaştırmaktadır.



Şekil 4.7: Isıtma yöntemleri (a) Mikrodalga ısıtma (b) Geleneksel ısıtma [80]**.**

Yöntemin temeli dielektrik malzemeler, sıvılar ve katıların mikrodalgalarla etkileşimi sonucu dielektrik ısınmaya maruz kalmalarıdır [25]. Mikrodalga radyasyon etkisi her malzeme üzerinde farklı miktarda ısı değişimi meydana gelmektedir. Bu avantaj kullanılarak kompozit parçalarda selektif ısıtma yapılabilmektedir. Selektif ısıtma sayesinde kütlesel malzemelerde farklı malzemelerden üretilmiş, istenilen parçalar, moleküler anlamda da farklı fazdaki malzeme gruplarının harici olarak ısıtılması mümkün olabilmektedir.

Mikrodalga radyasyon yöntemine ait şematik diyagram Şekil 4.8'deki gibidir. Bu sistemde yukarıda bahsedilen hacimsel anlamdaki dielektrik ısıtma işlemi başarı ile uygulanabilmektedir.



Şekil 4.8: Mikrodalga radyasyon cihazının şematik gösterimi [81]**.**

Geleneksel hidrotermal proseslerle karşılaştırıldığında mikrodalga radyasyon tekniği, işlem sıcaklığına hızlı ısınma ve buna bağlı zaman ve enerji tasarrufu, gelişmiş

reaksiyon kinetikleri, yeni fazların oluşumuna imkan sağlaması ve seçimli kristallenme gibi avantajları ile öne çıkmaktadır [82]. Mohan ve diğerleri [83], geleneksel yöntemlerle mikrodalga radyasyonu karşılaştırdıkları çalışmalarında elde ettikleri yüksek verim, gelişmiş saflık, reaksiyon sonrası çalışma kolaylığı ve çevre dostu reaksiyon koşulları ile mikrodalga radyasyon yönteminin önemini bir kez daha vurgulamışlardır.

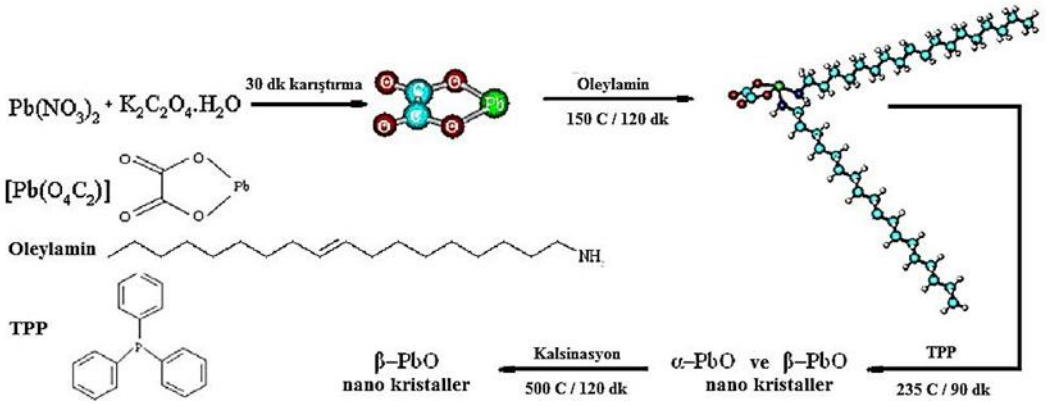
4.5 Termal Bozunma ile Üretim Yöntemi

Termal bozunma veya diğer bir deyişle ısıl çözünme, ısı yardımı ile genel olarak endotermik olarak maddelerin kimyasal bağlarının kırılması ve buna bağlı olarak bozunma ürünlerinin üretilmesine dayanan tekniktir. Sıklıkla endotermik bozunma görülmesine rağmen, ekzotermik bozunmaların görülmesi de muhtemeldir. Yeterli derecede ısı ortaya çıkması durumunda patlama ihtimali de oluşabilmektedir.

Termal bozunma yönteminde, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında büyüme meydana gelirken, yüzey aktif madde varlığında ısıtılmış çözeltiye metal başlangıç malzemesi eklendiği zaman partikül oluşumu gerçekleşir [84]. Bu durumda çekirdeklenme başlangıcı ve bunu takiben faz oluşumu gerçekleşir.

Kurşun nitrat içindeki kurşun iyonlarına koordine oksalat iyonlarının metal katyonlarının aglomerasyonunu engellediği ve kurşun oksit nano partiküllerinin tane boyutlarını küçülttüğü gözlemlenmiştir [27]. Bu nedenledir ki literatürde yer alan termal bozunma çalışmalarının çoğunda oksalat başlangıç malzemeleri minimum boyut için tercih edilmiştir. Salavati-Niasari ve çalışma arkadaşlarının kurşun nitrat ve potasyum oksalat reaksiyonundan elde ettikleri kurşun oksalat ile üretilen kurşun oksit nano partiküllerinin şematik üretim şeması Şekil 4.9'daki gibidir [27].

Bu yöntemde oleylamin ve TPP (Trifenil fosfin) kompleksleri kullanılarak alfa(α) ve beta(β) fazları oluşturulmuş, sonrasında gerçekleştirilen 500 ºC kalsinasyon işlemleri ile 490 ºC'de gerçekleşen faz dönüşümü sonrasında stabil duruma geçen beta(β) kurşun oksit fazı nano yapıda elde edilmiştir.



Şekil 4.9: Termal bozunma yöntemi ile nano kristal PbO üretim şematik gösterimi [27]**.**

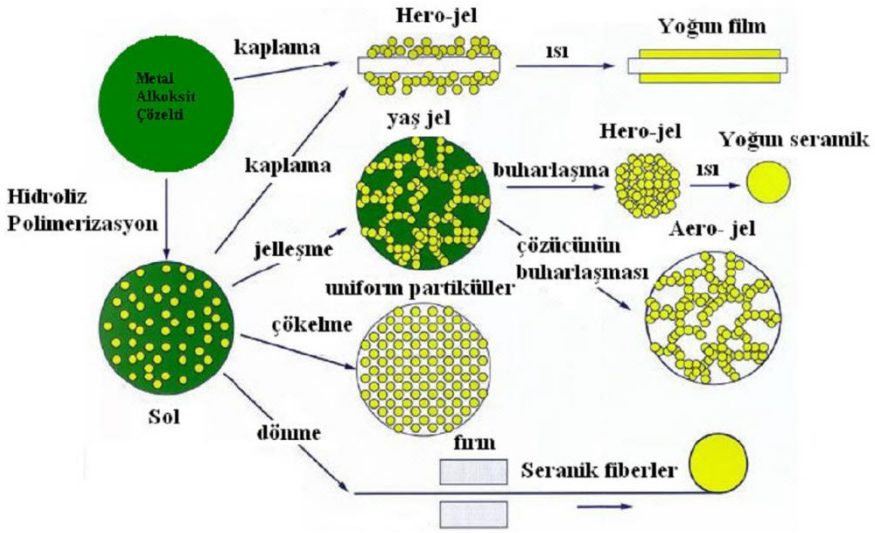
4.6 Sol-Jel Üretim Yöntemi

Aşağıdan yukarı üretim yöntemleri arasında bulunan Sol-Jel tekniği, pahalı ve uygulanabilirlik açısından zor olmasına rağmen mineral ve kimyasallardan farklı boyut ve morfolojide metal oksit partikül, yoğun film, yoğun seramik, aerojel ve seramik fiber üretimi için kontrollü ve homojen ürün çıktısı veren bir üretim yöntemidir. Yöntemin dezavantajı verimin düşük olmasıdır [85]. Başlangıç malzemesi olarak metal alkoksitler, organik ve inorganik tuzların kullanıldığı yöntemin temel prensibi başlangıç malzemesinden, sıvı faz içinde askıda duran birkaç yüz nanometre boyutundaki katı partikül olarak tanımlanan "sol" oluşumu amacıyla suda hidroliz ve bunu takiben oluşan derişik çözeltinin jel olarak yoğunlaştırılmasıdır. Yoğunlaşmanın tamamlanması sonucu oluşan yapı nano partiküllerden oluşan bir çözelti halindedir. Bu çözeltiden elde edilecek çökelti, yıkama ve kurutma işlemleri sonrası nihai yapının oluşturulması için gerekli olan kalsinasyon işlemine hazırdır. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilecek kalsinasyon sonucu kristal yapıda son ürünler elde edilir. Metal alkoksit başlangıçlı bir sol-jel işleminde reaksiyon 4.1 eşitliğindeki gibi gerçekleşmektedir.

$$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OR)_{y-x}(OH) + xROH \qquad (4.1)$$

Eşitlikte, M(OR)n alkoksitleri, M metali, R CH_3, C_2H_5 gibi alkil grubunu, n ise metalin değerliğini ifade etmektedir. Sol-Jel tekniğinde son ürün özelliklerini etkileyen en önemli faktörler hidroliz ve yoğunlaşma hızlarıdır. Bu kademelerden

geçen süreye göre ürünlerin boyut ve morfolojilerinde değişiklikler görülmektedir. Şekil 4.10'da sol-jel tekniğinin temel adımları ve son ürünler gösterilmiştir.



Şekil 4.10: Sol-Jel tekniğinin temel adımları ve son ürünlerin şematik gösterimi [86].

Sol-jel yönteminde baştan sonra gerçekleşen kademeler kurutma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve yoğunlaşma olarak sıralanabilir.

4.7 Sprey Piroliz (SP) Üretim Yöntemi

Sprey piroliz yöntemi çözelti halindeki metal tuzlarından aerosol oluşumu ve bunu takiben bozunma/redüksiyon kademelerini kapsayan bir prosestir. Küresel, aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta kompozisyon ve morfolojiye sahip homojen toz üretiminde kullanılan ekonomik ve çok yönlü bir yöntemdir. Sprey piroliz yöntemi ile metalik, intermetalik ve seramik malzemelerin hem nano ve mikron altı boyutlarda tozları ve kaplamaları çözeltilerinden üretilebilmektedir [87,88]. Sprey piroliz yöntemi çözelti atomizasyonu mekanizmasına göre kendi içerisinde de sınıflandırmaya tabi tutulmaktadır. İki akışkan atomizasyonu [89], basınçlı nozzle atomizasyonu [89], ultrasonik atomizasyon [90] ve ultrasonik modüle edilmiş iki akışkan atomizasyonu [88,91] gibi isimler alan atomizasyon mekanizmaları sprey piroliz yöntemine de ismini vermektedir.

Sprey piroliz yöntemi aerosolden damlacık ve partikül oluşumu kademesine kadar 4 ana adımdan oluşur (Bknz. Şekil 4.11). Bunlar (1) çözeltiden aerosol damlacıklarının oluşumu, (2) buharlaşma ile damlacığın çekilmesi, (3) damlacığın dönüşümü (reaksiyonu), (4) katı partikül oluşumu olarak sıralanabilir [88,92].



Şekil 4.11: Sprey piroliz yöntemi mekanizmasının şematik gösterimi [93]**.**

Yöntemin en önemli avantajlarından biri de kompozit üretime olanak sağlamasıdır. Farklı metal tuzlarının birlikte oluşturulan çözeltilerinden kompozit nano partikül üretimi mümkündür.

5. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ (USP)

Başlangıcı 1971 yılında Gronoble Nükleer Araştırma Merkezi (CENG)'nde "Pirosol Tekniği" adı altında patentinin alınması ile başlayan ultrasonik sprey piroliz yöntemi keşfedildiği günden beri kullanım kolaylığı, ekonomik oluşu ve güvenilirliğinden dolayı ilgi odağı olmuştur. CENG başta olmak üzere diğer pek çok laboratuvarda uzun yıllardan beri manyetik, optik, yarı iletken ve süper iletken ince film ve partikül üretiminde kullanılmaktadır [94]. Küresel, aglomere olmamış, geniş bir aralıkta kimyasal bileşim, morfoloji ve boyuta sahip metalik, intermetalik ve seramik partiküllerin üretiminde kullanılan ultrasonik sprey piroliz yöntemi yüksek safiyette metal tuzları ve ikincil hammaddelerden elde edilmiş liç çözeltilerini başlangıç malzemesi olarak kullanılması ile başarılı bir şekilde yürütülebilmektedir [2,95] .

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi 4 temel adımdan oluşmaktadır. Bunlar; (1) ultrasonik dalgalar vasıtası ile başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıkların oluşumu, (2) damlacığın taşıyıcı gaz ile fırına taşınması ve 200 ºC üzeri sıcaklık alanına girdiği bölgede buharlaşma ile çekilme gerçekleşmesi, (3) termal bozunma veya redüksiyon, (4) partikül oluşumudur [88,93].

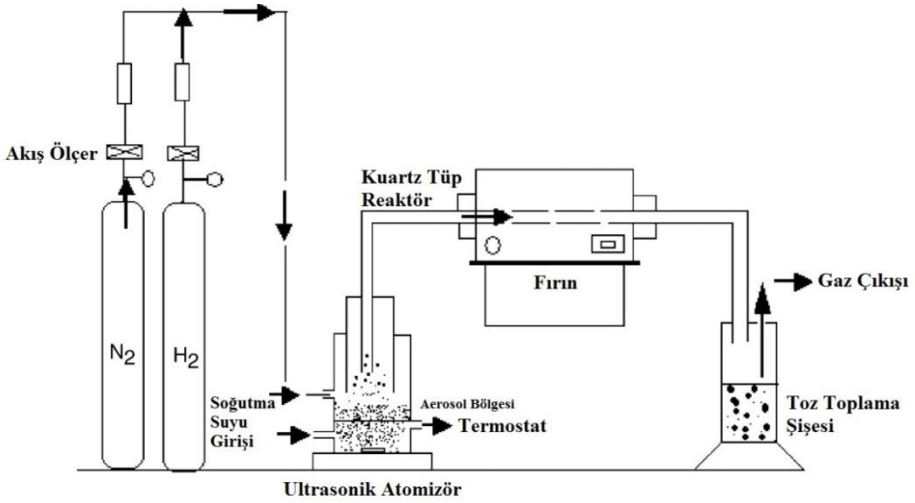
Aerosol oluşumu prosesin en temel aşamasıdır ve temelini oluşturmaktadır. Başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıklarının oluşturulması, uygulanan yüksek frekansta (10kHz-100MHz) ultrasonik dalgalar ile gerçekleştirilir. Bu dalgalar başlangıç çözeltisi sıvı yüzeyi ve ortam gaz yüzeyi arasında gönderilerek damlacıkların oluşması sağlanır [88,94]. Aerosol oluşumunu takip eden aşamada damlacıklar taşıyıcı gaz yardımı ile fırın ortamında taşınmaktadır. 200 ºC üzeri sıcaklık alanına giren aerosolde buharlaşma/kuruma, çökelme ve parçalanma damlacık seviyesinde gerçekleşir. Bu sırada oluşan difüzyon, eş zamanlı olarak çözünen ve çözücüde gerçekleşerek, yüzey ve/veya hacim çökelmesi sırasında termal bozunma veya redüksiyon ile partikül oluşumuna neden olur.

Yukarıda saydığımız tüm bu aşamalar aerosol damlacığı ile ortam arasındaki kütle ve ısı etkileşimi sonucu gerçekleşmektedir. Bu nedenle nihai ürünün özelliklerini çalışma sıcaklığı, aerosolün fırında kalma süresi, başlangıç çözelti konsantrasyonu ve

fiziksel özellikleri ve ultrasonik atomizör frekansı ve dolaylı olarak damlacık boyutu etkilemektedir [96].

5.1 Ultrasonik Sprey Piroliz Yönteminin Genel Prensibi

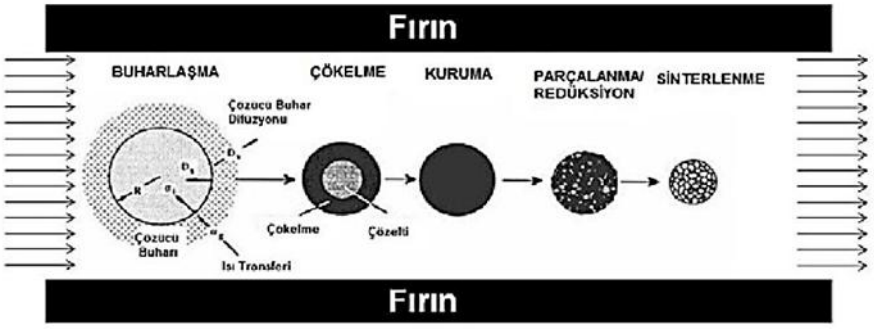
Ultrasonik sprey piroliz yöntemi bir önceki bölümde de bahsedildiği üzere 4 ana aşamadan oluşmaktadır (Bknz. Şekil 5.1). İlk aşamada başlangıç çözeltisi ve gaz arayüzeyine uygulanan ses ötesi dalgalar ile aerosol damlacıkları oluşturulur. Bu damlacıklar azot (N_2) ve redüklenme istenmesi durumunda hidrojen (H_2) gazı eşliğinde fırının içine belli akış oranları ile taşınır.



Şekil 5.1: Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yönteminin şematik gösterimi [2].

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, sistemi üç ana bölgeye ayıracak olursak; ultrasonik atomizör ile aerosol oluşturulan bölüm aerosol oluşum bölgesi, fırın termal bozunma/redüksiyon bölgesi ve toz toplama şişeleri de nano partikül toplama bölgesi olarak ta adlandırılabilir [97].

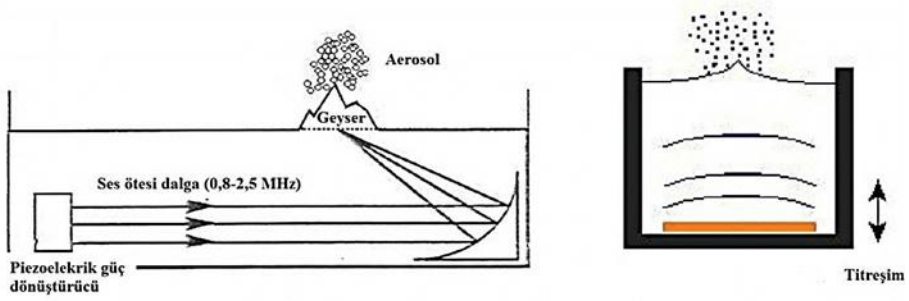
Fırın girişinden itibaren yüksek sıcaklıkla karşılaşan aerosol damlacıkları çözücünün buharlaşma ve hacim kaybı, çökelme, kuruma, redüklenme/termal bozunma ve sinterlenme işlemleri sonucu nano boyuttaki nihai partikülleri oluşturur [98-100]. Şekil 5.2'de damlacıktan partikül dönüşüm mekanizması detaylı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 5.2: Damlacık-partikül dönüşüm mekanizması şematik gösterimi [101].

5.2 Aerosol Oluşum Modeli

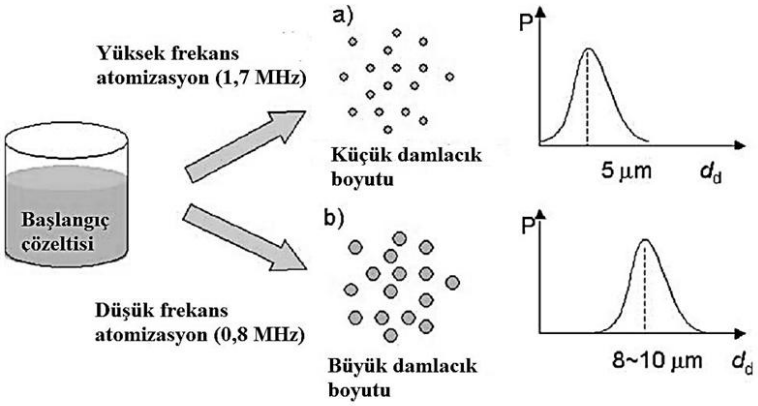
USP yönteminde ilk aşama başlangıç çözeltisinden aerosol oluşturulmasıdır. Piezoelektrik kristalden üretilmiş güç dönüştürücüsüne(transducer) elektrik akımı uygulanır. Bu elektrik akımı güç dönüştürücü vasıtası ile ses ötesi dalgalara dönüştürülür. Bu dalgaların tekrarlanması ve üst üste binmesi durumunda 3 boyutlu dalgalar oluşur. Tekrarlanan dalgaların çakışmasını etkileyen genel olarak dört parametre vardır. Bunlar; yüzey gerilimi, sıvı vizkozitesi, dalgaların oluştuğu kabın şekli (sıvı kolonu yüksekliği ve hücre şekli) ve ultrasonik atomizör frekansıdır [102]. Şekil 5.3' te ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun prensibi gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun prensibi [103].

Oluşmuş dalgaların sıvı-gaz arayüzeyine gönderilmesi sonucu geyser oluşumu, ve yeterli frekansa ulaşılması halinde de aerosol buharına dönüşümü gerçekleşir. Partikül üretiminde beklenen verime göre atomizörler kHz ve MHz mertebesinde farklı frekanslara sahip olabilirler. Mikron altı toz üretiminde kullanılmakta olan atomizörlere bakıldığında genel çalışma frekanslarının 0,8-2,5 MHz arasında olduğu görülmektedir [34].

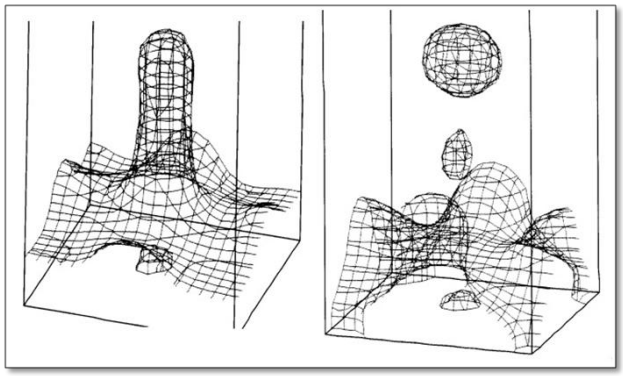
Son partikül boyutu üzerinde damlacık boyutunun, damlacık boyutu üzerinde de atomizör frekansının etkisi olduğu düşünüldüğünde atomizör frekansının önemi kavranmaktadır [88]. Iskandar ve çalışma arkadaşları [104] artan frekans oranı ile birlikte damlacık boyutlarındaki değişmeyi Şekil 5.4' de vurgulamışlardır.



Şekil 5.4: Farklı frekanslarda damlacık boyutu dağılımları, P: Güç, d_d: Damlacık çapı [104].

5.3 Damlacık Oluşum Modeli

USP yönteminin temeli daha önceki kısımda basitçe değinildiği üzere aerosol oluşumuna dayanmaktadır. Ultrasonik atomizasyonda damlacık oluşumunu tanımlamak için kullanılan iki mekanizma vardır. Bunlar kapiler dalga ve kavitasyon mekanizmalarıdır [96]. Damlacık boyut hesaplamasını ampirik bir sabitle ilk kez açıklamış Lang tarafından yayınlanmış çalışmada, kapiler dalga piklerinin yeterli titreşim altında kararsız hale gelene kadar büyümesi, kararsız hale gelen piklerin ise, bu noktadan sonra kütlesel sıvı yüzeyinden koparak havada ortamında yüzen damlacıklar haline gelmesi anlatılmaktadır (Bknz. Şekil 5.5) [105].



Şekil 5.5: 3 boyutlu damlacık oluşum modeli [106].

İlk aşamada ortaya çıkan geyserden damlacık oluşumu ultrasonik dalgaların belirli frekans değerleri üzerine çıkması yani genlik sınır değerinin aşılması sonucu gerçekleşir. Bu çerçevede frekans ve ortalama aerosol damlacık boyutu arasındaki ilişki Peskin ve Raco tarafından Denklem 5.1 ile verilmiştir [107].

$$d=0{,}34\times((8\times\pi\times\gamma)/(\rho\times f\,\hat{}\,2\,))\hat{}(1/3) \qquad (5.1)$$

Bu eşitlikte:

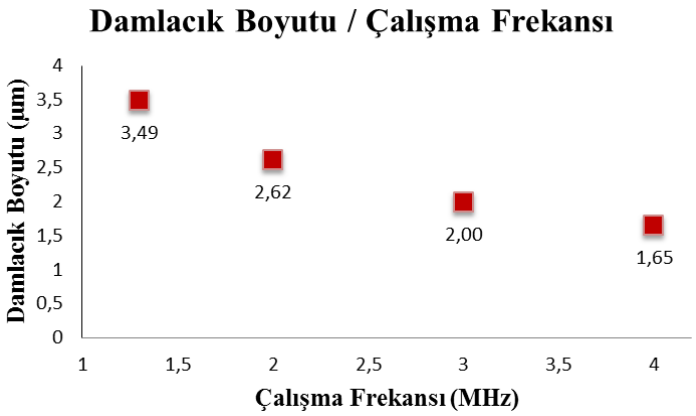
d = Ortalama damlacık çapı

ρ = Çözelti (sıvı) yoğunluğu

γ = Yüzey gerilimi

f = Ultrasonik dalga frekansı

Partikül üretiminde kullanılan çözelti genel özelliklerinin suyun özelliklerine (γ=72,9x10^{-3}, ρ=1 gr/cm^3) benzerlikleri göz önüne alındığında denklemde yüzey gerilimi ve çözelti yoğunluğu yerine suyun değerleri yazılabilir. Bu şartlar altında 1,3 MHz değerinden 4 MHz değerine kadar uygulanan frekans değerlerinde teorik damlacık boyutunun çalışma frekansına göre değişimi Şekil 5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.6: Ultrasonik frekansa bağlı olarak damlacıkboyutunun değişimi.

Damlacık boyutları ultrasonik atomizör frekansı yanında çözelti viskozitesi, yüzey gerilimi, konsantrasyon, yoğunluk gibi faktörlerden dolayıda değişebilmektedir.

5.4 Partikül Oluşum Modeli

Damlacık partikül dönüşümü ultrasonik sprey piroliz yönteminde temel alınan partikül oluşum mekanizmasıdır [96,108]. Oluşacak partikül boyutlarının direkt

olarak damlacık boyutları ile ilişkili olduğu düşünüldüğünde ortalama damlacık boyutları kullanılarak nihai partikül boyutları Denklem 5.2 ile hesaplanabilmektedir [109].

$$d_p=d\times((c_p\times M_0)/(\rho_0\times M_s\ ))\text{^}(1/3) \qquad (5.2)$$

Bu eşitlikte:

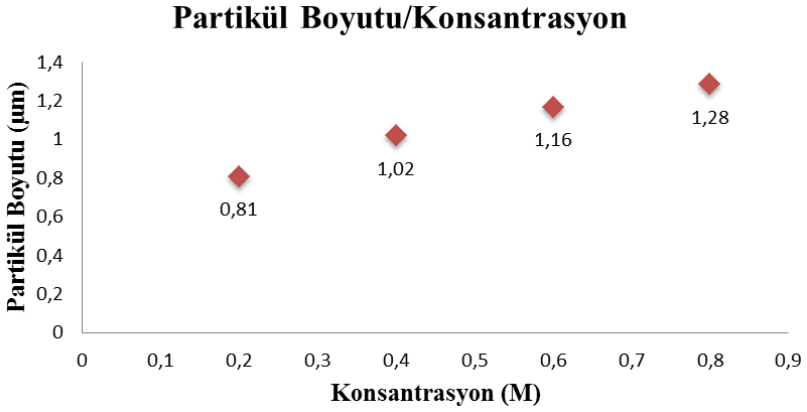
d = Ortalama damlacık çapı

c_p = Çözelti konsantrasyonu

ρ = Partikül yoğunluğu

$M_{0,s}$= Partikül, çözelti moleküler ağırlığı

Bir önceki bölümde hesaplanmış ortalama damlacık çapı değerleri referans alınarak 0,2M-0,8M arasındaki konsantrasyon aralığı için teorik partikül boyutu değişimi Şekil 5.7'deki gibi bulunmuştur. Şekilden de görüleceği üzere ortalama damlacık çapı artmasıyla beraber partikül boyutlarıda parabolik bir büyüme göstermiştir.



Şekil 5.7: Konsantrasyona bağlı partikül boyutunun değişimi.

Denklem 5.1 ve 5.2'deki hesaplamalar yapılırken her damlacığın tek bir partiküle dönüştüğü, büyük partiküllerin parçalanmadığı ve partiküllerin, başlangıç çözelti konsantrasyonuna da bağlı olmak üzere, tamamen yoğun ve küresel olduğu kabulü yapılmıştır. Bu kabullerle birlikte kütle korunum kanunları ve atomizasyon sırasında çarpışmaların meydana gelmediği düşünülerek formüller son haline ulaştırılmıştır [96,110].

Denklemler detaylı olarak irdelendiğinde partikül boyutları üzerinde etkili olan parametreler ultrasonik atomizör frekansı, başlangıç çözelti özellikleri ve son ürün

özellikleri olarak görülmektedir. Bu parametreler dışında sıcaklığında son aşamada gerçekleşen sinterlenme davranışı sırasında etkisi olacağı çok açıktı [111,112] ve teorik değerlerin gerçek değerlere daha fazla yaklaşabilmesi için denklemlerin içine entegre edilmesi gerekmektedir.

5.5 Nihai Ürüne Etki Eden Parametreler

Partikül son özelliklerinin ultrasonik sprey piroliz yönteminde belirlenmesi pek çok parametreye dayanmaktadır. Bunlar arasında partikül boyutunu, boyut dağılımını ve morfolojisini etkileyen ve isteğe bağlı olarak değiştirilebilen en önemlileri çözelti konsantrasyonu, sıcaklık ve ultrasonik atomizör frekansıdır [34]. Bu parametrelerin etki mekanizmaları detaylı olarak devam eden bölümde açıklanacaktır.

5.5.1 Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyonun partikül boyutuna etkisi incelenirken iki mekanizmadan bahsetmek mümkündür. Bunlardan birincisi hacimsel çökelmedir. Damlacık merkezindeki çözelti konsantrasyonun, damlacık sıcaklığına eşit durumda bulunan atomize edilen çözelti konsantrasyonuna göre doygun veya aşırı doygun olması durumunda gerçekleşir ve yüksek konsantrasyona sahip çözeltilerden partikül eldesinde görülür. Diğer mekanizma yüzeysel çökelmedir. Damlacık konsantrasyonun daha az doygun olması durumunda ve düşük konsantrasyona sahip çözeltilerden partikül eldesinde görülür [96,99].

Yüksek konsantrasyon ile çalışılan çözeltilerde, hacimsel çökelmeye meyilli damlacık, taşıyıcı gaz debisine bağlı olmak üzere fırın içinde yeteri kadar süre geçirebiliyorsa boyut dağılımı dar, yoğun partiküller elde edilir. Tam tersi durumda geniş boyut dağılımı ve poroz yapılar görülmektedir. Yüzeysel çökelmeye meyilli damlacıklardan aynı koşullarda, içi boş veya yoğun partiküller elde edilebileceği gibi geniş boyut dağılımlı partikül eldesi de mümkündür [96].

Damlacık partikül dönüşümü sırasında konsantrasyon etkisi her ne kadar göz ardı edilse de, yapılan çalışmalarla konsantrasyonun partikül boyutuna etkisi olduğu gösterilmiştir [2,113]. Bunun yanında miktarsal anlamda toz üretimi için de yüksek konsantrasyona sahip çözelti kullanımı olumlu sonuçlar vermektedir [110].

5.5.2 Çalışma frekansı etkisi

Damlacık oluşum modelinde bahsedildiği üzere, ultrasonik atomizör frekansının artmasıyla birlikte çözeltiden oluşacak aerosol damlacıklarının boyutları küçülmektedir. Ne kadar büyük damla, o kadar büyük partikül yaklaşımı da göz önüne alındığında frekans artışının partikül boyutu üzerinde ters orantılı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir [88].

5.5.3 Sıcaklık etkisi

Fırın içinde gerçekleşen çökelme işlemi sonrası, sıcaklık-zaman profili, sonraki işlem adımlarında oluşacak birincil (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve aglemerasyonunu etkilemektedir [88,101,114]. Mekanizma incelendiğinde, yüksek sıcaklığın, atomik düzeyde daha çok çarpışmaya, bu çarpışmaların temasla birleşme oranının arttırmasına ve bunun sonucunda spesifik yüzey alanı düşük, aglomere olarak büyümüş yapılar elde edilmesine neden olduğu sonucu çıkarılabilir. Bunun yanında, düşük sıcaklık daha az çarpışma, daha düşük temasla birleşme oranı ve bunun sonucunda spesifik yüzey alanı yüksek, düzensiz şekilli yumuşak aglomere partiküller anlamına gelmektedir [99,114].

6. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Fe, Co, Ni gibi demir gurubu metalleri ve bunların oksit partiküllerinin üretimi için kullanılan Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi 1980'li yıllardan beri metalik, intermetalik ve seramik tozlarının başarı ile üretilmesinde kullanılmıştır. Yöntemin esneklik, ucuzluk, küresel morfoloji eldesi ve bunlara bağlı morfolojik, fiziksel özelliklerde kontrol edilebilirlik gibi artılarından ve sistem kinetiğinin tamamıyla açığa kavuşturulmuş olmasından dolayı son yıllarda ekonomik ve esnek bir yöntem olarak öne çıkmıştır. Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) son 10 yıllık süreçte demir, bakır, çinko, gümüş, nikel, kobalt ve bunların oksit partikülleri başta olmak üzere pek çok farklı çeşitte nano partikülün üretiminde kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Tsai ve arkadaşları [88], ultrason-modüle edilmiş iki akışkan veya hava destekli ultrasonik sprey piroliz yönteminde başlangıç çözeltisi aerosollerinin buharlaşma sırasındaki çap küçülmeleri ve başlangıç çözelti konsantrasyonlarının nihai ürün partikül boyut ve morfolojisine olan etkisini inceledikleri çalışmalarında, partiküllerin sadece aerosol damlacıklarından değil ayrıca gaz fazdan katı faza geçiş şeklinde de oluşabileceğini kanıtlamışlardır. Bu sayede homojen başlangıç çözeltisi damlacıkları ve düşük buhar basıncı kullanılarak damlacık dönüşüm mekanizmasında olduğundan daha küçük partiküllerin üretilebileceğini öne sürmüşlerdir.

Kurşun oksit enerji uygulamalarında gösterdiği üstün ve kendisini kanıtlamış performansından dolayı ilgi çekmiş ve ilgi çekmeye de devam etmektedir. Günümüze kadar kullanılan klasik yöntemlerle üretilmiş kurşun oksidin nano boyutta performans olarak ileriye gittiğinin anlaşılması üzerine son yıllarda artan bir ilgi ile nano kurşun oksit üretimi ve elektrokimyasal, fiziksel pek çok özelliklerinin irdelenmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Aşağıda kurşun oksidin nano yapıda üretimi üzerine yakın geçmişte yapılmış çalışmalar özetlenecektir.

Karami ve arkadaşları [21], sonokimyasal yöntemle kurşun nitrat ve sodyum karbonat çözeltileri ile 320° C de kurşun karbonat kalsinasyonu sonucu 20-40 nm partikül çapına sahip, süngerimsi yapıda nano kurşun oksit üretimi gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları elektrokimyasal analizler sonucu elde edilen kurşun oksit nano partiküllerin anot ve katot malzemesi olarak 140 mA h/g gibi yüksek bir deşarj kapasitesi gösterdiğini de kanıtlamışlardır.

Karami ve Alipour [30], darbeli akım tekniğini kullanarak 24-32 nm boyut aralığında PbO_2 partiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemde 4,8 M sülfirik asit çözeltisi içinde kurşun altlık üzerine direkt olarak sentez yapılmıştır. Periyodik voltametri tekniği ile yapılan elektrokimyasal analizlerde kurşun asit batarya katot malzemesi olarak kullanılan nano boyuttaki PbO_2 partikülleri 230 mA h/g deşarj kapasitesine ulaşmışlardır.

Cruz ve arkadaşları [31], sprey piroliz tekniğini kullanarak kurşun oksit ince filmlerini hazırlamışlardır. Başlangıç malzemesi olarak kurşun asetat dihidrat kullanılarak üretilen nano yapıdaki alfa kurşun oksit (α-PbO) partikülleri direkt olarak kurşun altlık üzerine 260°C sıcaklıkta biriktirilmiştir. Elektrokimyasal testler sonucu üretilen nano kurşun oksitler ile üretilen kurşun asit batarya hücresinin deşarj kapasitesi 100 mA h/kg olarak bulunmuştur. Martos ve arkadaşları [15], sprey piroliz tekniğinin kullanıldığı bir başka çalışmada, lityum iyon batarya anot malzemesi olarak düşünülen kurşun oksit nano partiküllerini yine kurşun asetat dihidrat çözeltisinden başlayarak 175°C'de kurşun altlık üzerine biriktirmişlerdir. Kristallenmesi tamamlanmış tetragonal alfa kurşun oksit (α-PbO) içeren yapının ortaya çıkması için ince filmler 250°C'de ısıl işleme tabi tutulmuştur. Yapının ısıl işleminin sürmesi durumunda ortorombik beta kurşun oksit (β-PbO) içereceği sonucuna da ulaşıldığı çalışmada elektrokimyasal testler üretilen yapı ile oluşturulan elektrotların 500 mA h/g deşarj kapasitesine sahip olduğunu işaret etmiştir. Konstantinov ve arkadaşları [14], sprey çözelti tekniği yardımı ile başlangıç çözeltisi olarak kurşun nitrat çözeltisi kullanarak kristal boyutları 20-120 nm arasında değişen, efektif yüzey alanları 6,6 m^2/g olan ve deşarj kapasiteleri 60 mA h/g seviyesine ulaşan alfa kurşun oksit (α-PbO) nano partiküllerini başarı ile üretmişlerdir.

Li ve arkadaşları [25], üre ve kurşun nitratın başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı çalışmada mikrodalga radyasyon tekniği kullanarak kurşun hidroksi karbonat bozunması sonucu nano yapıda kurşun oksit partiküllerini sentezlemişlerdir.

Analizler sonucu üretilen partiküllerin 30 nm boyutta kristallenmesi tamamlanmış küresel alfa kurşun oksit (α-PbO), ve kalsinasyon sıcaklığı 600°C'ye çıkarıldığında 38 nm boyutta beta kurşun oksit (β-PbO) olduğu ortaya çıkmıştır.

Haddadian ve arkadaşları [23], sonokimyasal yöntem yardımı ile monofenil asetik asit (HMPAcO), difenil asetik asit (HDPAcO) ve kurşun asetat kullanarak üretimini gerçekleştirdikleri $[Pb(DPAcO)_2]_n$ ve $[Pb(MPAcO)_2]_n$ kurşun koordinasyon polimerleri ile ultrason yardımı ile polimerlerin nano yapılarını, bu yapıların kalsinasyonu sonucu da kurşun oksit nano tozlarının üretimini gerçekleştirmişlerdir. Üretilen partiküllerin boyutları debye-scherrer formülü kullanılarak 85 nm olarak bulunmuştur.

Salavati-Niasari ve arkadaşları [27], kurşun nitrat ve potasyum okzalat başlangıç maddelerini kullanarak, kurşun okzalat oluşumunu sağlamış, termal bozunma yöntemini kullanarak, 500°C'de kalsinasyon sonucu partikül boyutları debye-scherrer formülüne göre 30-45 nm olarak hesaplanmış beta kurşun oksit (β-PbO) nano partiküllerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. TEM sonuçları da XRD'den elde edilen partikül boyut hesaplarını desteklemektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Özellikle enerji uygulamalarında, ucuz ve güvenilir yapıları ile öne çıkan kurşun oksidin nano boyutta üretimi son yıllarda önemli bir ilgi sahası olmuştur. Bu bölümde deneysel çalışmalar başlığıaltında nano yapılı kurşun oksit üretimi için hazırlanmış deney düzeneği, malzemeler, teçhizat ve tüm diğer detaylar deneyin yapılış prosedürü ile birlikte verilmiştir.

7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Teçhizat

Deneysel çalışmalar sırasında Merck firması tarafından üretilmiş yüksek safiyette kurşun asetat trihidrat ($(CH_3COO)_2Pb.3H_2O$) tuzu kullanılmıştır (Bknz. Şekil 7.1). Farklı konsantrasyonda hazırlanan başlangıç çözeltilerinin tümü tuzların distile su ile hazırlanmış çözeltileridir. Distile su kullanımının sebebi, çözelti stabilitelerinin sağlanmasıdır.



Şekil 7.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kurşun asetat trihidrat tuzu.

Çözeltilerin hazırlanma aşamasında karıştırma işlemi IKA marka Yellow Line serisi manyetik karıştırıcı ile yapılmıştır. Çözeltiler için gerekli miktardaki distile su ve metal tuzu karıştırıldıktan sonra, her çözelti için sabit 10 dakika olacak şekilde karıştırma yapılmıştır.

Sistemin en önemli parçası olan ve başlangıç çözeltilerinden aerosol oluşturmak için kullanılan ultrasonik atomizör, BGI (Ramine Baghai Instrumentation) firması tarafından üretilen Pyrosol 7901 1,3 MHz frekanslı model atomizördür. Atomizasyon etkisi ile ısınan çözeltinin sıcaklığının sabit tutulması amacı ile de Polyscience 9006 model su soğutmalı termostattan faydalanılmıştır (Bknz. Şekil 7,2).



Şekil 7.2: Ultrasonik atomizör sistem bileşenleri a) Ultrasonik atomizör b) Güç kaynağı c) Soğutucu.

Üretilen aerosol damlacıklarının ısıl parçalanmasının gerçekleştiği fırına taşınması için 700 mm uzunluğa ve 20 mm çapa sahip kuvars reaktör tüp kullanılmıştır (Bknz. Şekil 7.3.a) .



(a)



(b)

Şekil 7.3: Kuvars tüp reaktör ve bağlantı ekipmanları (a) Kuvars tüp (b) Bağlantı ekipmanları.

Bunun yanında ultrasonik atomizör tüp reaktör arasındaki bağlantıyı yapmak için farklı ölçülerde yine kuvars bağlantı elemanları kullanılmıştır (Bknz. Şekil 7.3.b).

Bağlantı ekipmanları ile yönlendirilmesi tamamlanan damlacıkların, ısıl parçalanmasının gerçekleştirilmesi Nabertherm firması tarafından üretilmiş tek bölgeli, 1200 maksimum sıcaklık skalasında çalışan ve 250 mm ısıtma bölgesine sahip R50/250/12 model fırınında gerçekleştirilmiştir (Bknz. Şekil 7.4).



Şekil 7.4: Nabertherm R50/250/12 tüp fırın.

Deneyler öncesi birincil temizleme ve süpürme işlemi için yüksek safiyette (%99,998) azot (N_2) gazı kullanılmıştır. Temizleme sonrası ısıl parçalanma bölgesine aerosol damlacıklarının taşınımı oksit partikül üretimi olacağı için hava yardımı ile yapılmıştır. Gaz akış debilerinin ayarlanması ve stabilizasyonu için Aalborg ve Agilant firmaları tarafından üretilmiş akış ölçerler kullanılmıştır.

Isıl parçalanma sonucu üretilen tozlar fırın çıkışında, içerisinde Merck firması tarafından üretilmiş yüksek safiyette (%99,99) 25 ml etanol (C_2H_5OH) bulunan Borucam marka 50 ml hacimli toz toplama şişeleri içerisinde biriktirilmiştir.

7.2 Başlangıç Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneyler sırasında kurşun kaynağı olarak kurşun asetat trihidrat $(CH_3COO)_2Pb.3H_2O$ tuzu kullanılmıştır. Belirlen molarite değerlerine göre hazırlanacak çözelti için, distile su ve tuz miktarları hesaplanıp birbirleri ile karıştırılmış, sonrasında da çözelti homojenizasyonu için manyetik karıştırıcı vasıtası ile tüm çözeltiler 10 dakikalık karıştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Hazırlanan çözelti atomizör içerisine 250ml miktarda doldurularak, sistem bağlantıları yapılmıştır. Bağlantılar sırasında sistem kaçaklarından korunmak amacı ile plastik ve sıcaklık etkisi altındaki bölge için klemensler kullanılmıştır. Fırın çıkışında kuvars tüpe maksimum toz toplamak amacı ile 3 adet toz toplama şişesi bağlandıktan sonra sistem Şekil 7.5'de görülen son şeklini almaktadır.



Şekil 7.5: Deney düzeneği genel görünümü 1) Atomizör 2) Atomizör güç kaynağı 3) Soğutma sistemi 4) Fırın 5) Akış ölçer 6) Kuvars tüp 7) Toz toplama şişesi

7.3 Deneylerin Yapılışı

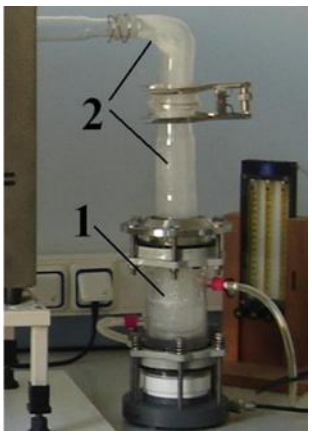
Deneysel çalışmalar Çizelge 7.1'de verilen parametrelere göre gerçekleştirilmiştir. Nihai ürünlerdeki değişimi gözlemlemek amacı ile konstantrasyon taraması ve sıcaklık taraması olmak üzere iki seri halinde üretim yapılmıştır. Deneysel çalışmalara ait çalışma koşulları Çizelge 7.1'de görülmektedir.

Çizelge 7.1: Deneysel çalışma koşulları.

Deney	Çözelti Molaritesi (mol/L)	Sıcaklık (ºC)	Taşıyıcı Gaz Debisi (l/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)
1	0,4	600	0,5	1,3
2	0,4	700	0,5	1,3
3	0,4	800	0,5	1,3
4	0,6	800	0,5	1,3
5	0,8	800	0,5	1,3

Deneysel çalışmalarda sabit hava debisi ve sabit ultrasonik frekansı ile çalışılmıştır. Yapılan tüm deneylerde, deney düzeneğinden 0,1 l/dak. debi ile azot (N_2) gazı geçirilmiş ve inert ortam yaratılmıştır. İnert ortam oluşumu ve istenen çalışma

sıcaklığına ulaşılmasının ardından ultrasonik atomizör çalıştırılarak aerosol oluşumu ve sabit debide hava ile aeresol taşınımı gerçekleştirilmiştir (Bknz. Şekil 7.6).



Şekil 7.6: Ultrasonik atomizör içinde 1) aerosol oluşumu ve 2) taşınımı.

Termal parçalanma sonucu üretilen tozlar, kuvars tüp reaktör çıkışında yer alan 3 adet gaz yıkama şişesinde etanolde biriktirilmiştir (Bknz. Şekil 7.7).



Şekil 7.7: Etanol içeren gaz yıkama şişelerinde biriktirilmiş partiküller.

Tüm deneyler sonrası herhangi bir çözünürlük olup olmadığını kontrol etmek için tüm şişelerden numune alınmış ve şişelerdeki çözelti pH'ı kontrol edilmiştir. pH kontrolü sonucu değerlerin 4,5-5 arasında olduğu ve herhangi bir çözünmenin gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

USP tekniğinde üretilen aeresollerin fırında kalış süreleri, partiküle dönüşüm süreci için önemlidir. Partikül üretiminde etkin olan parametrelerin yanında, fırında kalış süreside üretilen partiküllerin boyut ve morfolojisi üzerinde etkindir. Fırında kalış sürelerini hesaplamak için tüpün reaksiyon bölgesinde kalan hacmi ve gaz akış debisinden yararlanılmıştır. Yapılan hesap sırasında gaz tarafından taşınan

damlacığın/partikülün hızının gaz hızına eşit olduğu varsayımı yapılmıştır. Bulunan sonuçlar reaksiyonun gerçekleşmesi için geçen sürenin yeterli olduğunu gösterir niteliktedir (Bknz. Çizelge 7.2).

Çizelge 7.2: Sıcaklık değişimine bağlı damlacık/partikül fırın içinde kalış sürelerinin değişimi.

Reaksiyon Sıcaklığı (^oC)	Reaksiyon Bölgesinde Kalış Süresi (s)
600	3,80
800	2,82

Deneysel çalışmalar sonucunda ultrasonik banyo yardımı ile gaz yıkama şişe duvarlarına yapışmış olan tüm tozlar, etanol içine alındıktan sonra santrifüj tüplerine boşaltılmış, çökelmeyi hızlandırmak amacı ile 10 dakikalık santrifüj uygulanmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları için öncelikle ön numune hazırlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. X ışınları difraktometresi analizleri için difrakte olmayan silisyum tek kristal altık üzerine ultrasonik banyoda homojenize edilmiş yoğun partikül süspansiyonundan damlatma işlemi uygulanmış ve etanolün uçması beklenerek tek kristal üzerinde kaplama yapılmıştır. XRD analizleri Rigaku MiniFlex model cihazda gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri için zımparalama ve parlatma gibi numune hazırlık ön işlemleri uygulanmış pirinç altlık üzerine, aynı yöntemle süspansiyondan damlatılan numuneler kurutularak kaplama haline getirildikten sonra, elektron mikroskobu incelemeleri için 45 saniye süresince 8-10 mA akımda Altın kaplanmıştır. SEM ve EDS analizleri JEOL FEG-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

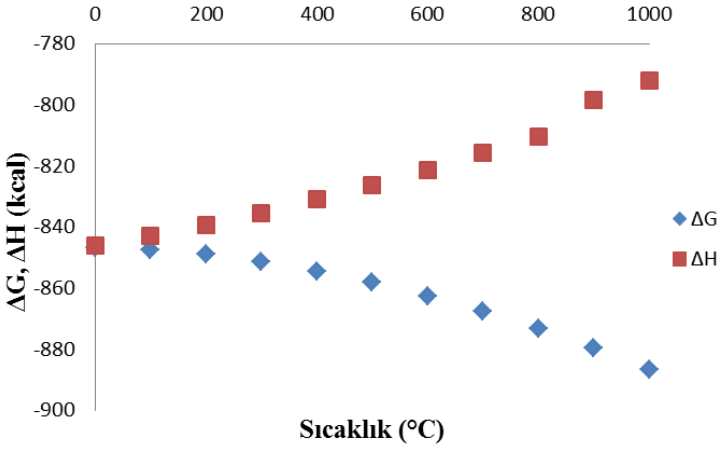
8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Bu kısımda deneysel çalışmalar sonucu USP tekniği ile üretilmiş kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin üretim ve karakterizasyon çalışmalarının sonuçları irdelenmiştir.

8.1 Parçalanma Reaksiyonunun Termodinamik Açıdan İncelenmesi

Farklı sıcaklık ve farklı konsantrasyon değerlerinde, optimum özelliklere sahip kurşun oksit partiküllerinin üretimi için USP yöntemi ile kurşun asetat başlangıç çözeltilerinden elde edilen aerosol damlacıklarının taşıyıcı gaz (hava) ile fırın içine taşınımı ve bunu takiben çalışma sıcaklığında meydana gelen termal parçalanma Eşitlik 8.1'e göre tanımlanmıştır. Ayrıca kurşun asetat tuzunun termal parçalanması sırasındaki entalpi, serbest enerji değişimi Şekil 8.1'de verilmiştir.

$$Pb(CH_3CO_2)_{2(ia)} + 4O_{2(g)} = PbO_{(k)} + 4CO_{2(g)} + 3H_2O_{(g)} \quad (8.1)$$



Şekil 8.1: Kurşun asetat tuzunun termal parçalanması sırasındaki entalpi, serbest enerji-sıcaklık değişimi.

Eşitlik 8.1'de verilen reaksiyon için termodinamik analiz, HSC Chemistry 5 programı ile 0–1000 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.1'de kurşun asetatın parçalanması sırasında sıcaklığa bağlı olarak Gibbs Serbest enerji (ΔG) ve entalpi (ΔH) değişimi gösterilmiştir. Elde edilen Gibbs Serbest enerji değerlerinin sürekli sıfırın altında olması sonucuna göre reaksiyonun belirlenen sıcaklıklarda

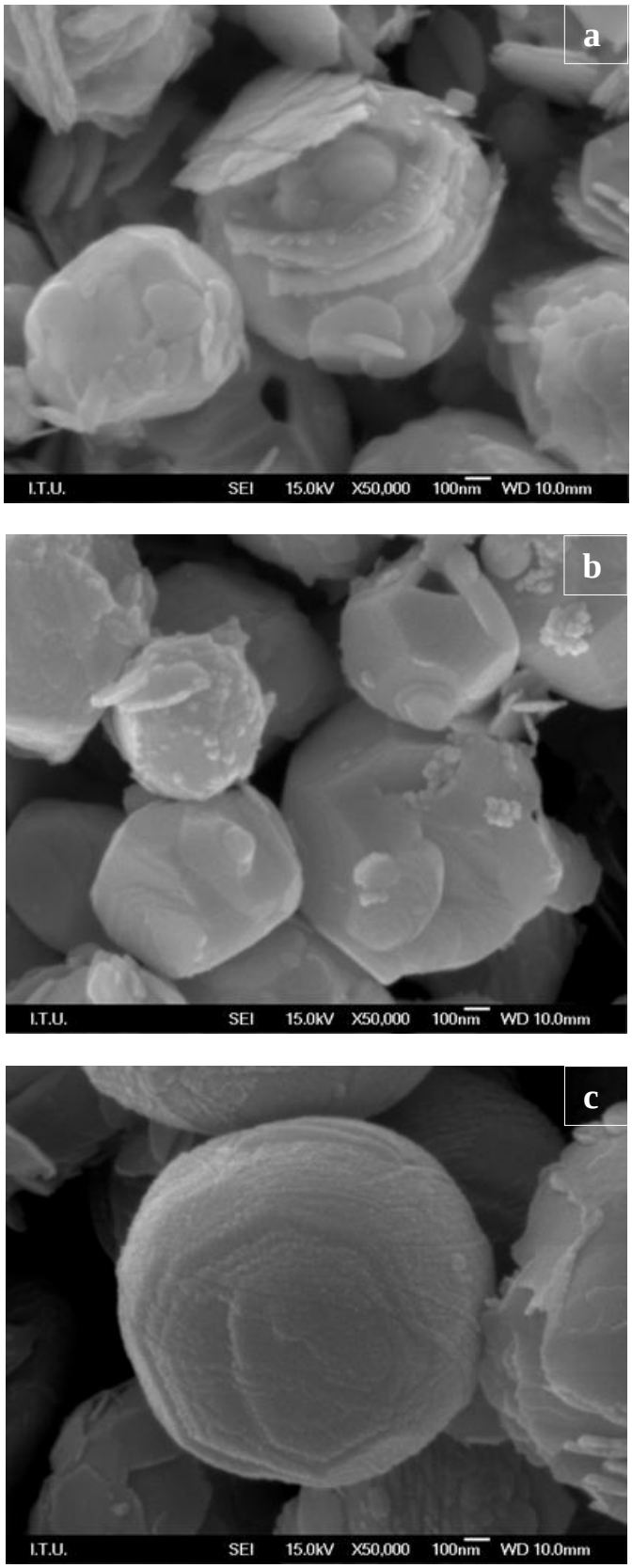
istenilen yönde yani kurşun asetat tuzunun parçalanarak kurşun oksit oluşumu yönünde gerçekleşebileceği görülmektedir.

8.2 Sıcaklık – Partikül Dönüşüm İlişkisi

USP yönteminde partikül boyut ve morfolojisini etkileyen parametrelerden biri de sıcaklıktır. Artan sıcaklıkla birlikte oluşan partiküller arasında daha fazla çarpışmanın gerçekleşeceği, bu çarpışmalara bağlı temas ve birleşme oranının artmasıyla daha büyük partikül oluşumu beklenmektedir. Bu açıdan sıcaklık etkisinin partikül boyutu ile doğru orantılı olduğu söylenebilir. Bu bölümde kurşun asetat başlangıç çözeltisinden sabit konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucu üretilmiş kurşun oksit partiküllerin karakterizasyon çalışmaları detaylı olarak anlatılacaktır. Şekil 8.2'de 0,4M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonundan, farklı termal parçalanma sıcaklıklarında üretilmiş kurşun oksit partiküllerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

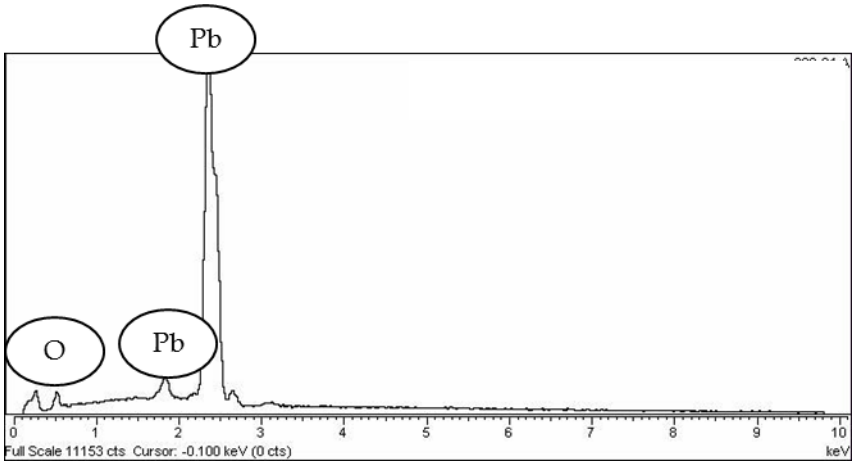
Şekil 8.2'deki SEM görüntüleri incelendiğinde, artan sıcaklık etkisi aktif sinterlenme davranışı ile açıklanmaktadır. Bu etki kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin boyutları hesaplandığında da görülmektedir. Sıcaklık artışı partikül boyutunda artışa neden olurken, sinterlenme davranışının aktifleşmesi ile de yapıların yoğunluğunda değişim meydana gelmiştir. Şekil 8.2 incelendiğinde artan sıcaklık değeri ile yapının morfolojisinde büyük değişikliklerin olmadığı, genel olarak tüm sıcaklıklarda küresel veya küresele yakın morfolojiye sahip olduğu söylenebilir. Şekil 8.2-a'daki 600 °C'de görülen küresel benzeri, lamelli yapı yerini, 800 °C'de sinterlenmesi tamamlanmış, poroz ve küresel morfolojiye daha yakın bir yapıya bırakmıştır. 600 °C ve 700 °C termal parçalanma sıcaklıklarında oluşan birincil partiküller, SEM fotağraflarında görülürken sinterlenme etkisi ile 800 °C'de ikinci partiküle dönüşüm gerçekleşmiştir.

SEM sonuçlarına göre, 0,4 M sabit konsantrasyon altında 600 ºC, 700 ºC, 800 ºC sıcaklıklarda elde edilen nano yapılı partiküllerin ortalama boyutları 613-1021 nm arasında hesaplanmıştır.



Şekil 8.2: 0,4 M kurşun asetat başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 600 °C, (b) 700 °C ve (c) 800 °C.

Şekil 8.3'te 0,4M kurşun asetat çözeltisinden, sabit 0,5 l/dak hava debisi ile elde edilmiş ve optimum yapıya sahip olan 800°C'deki partiküllerin EDS analizi görülmektedir.



Şekil 8.3: 0,4M, 800°C koşulları altında üretilen kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin EDS analizi.

EDS sonuçları incelendiğinde, yapı içerisinde kurşun ve oksijen dışında herhangi bir empürite elemente rastlanmamıştır. Ağırlıkça ve atomik oranlar incelendiğinde yapının gerek literatür verileri gerekse stokiyometrik oranlar ile uygun olacak şekilde sadece kurşun ve oksijen elementlerini içerdiği sonucuna ulaşılmıştır.

8.3 Başlangıç Çözelti Konsantrasyonu – Partikül Dönüşüm İlişkisi

0,4; 0,6; 0,8 M konsantrasyonlara sahip kurşun (II) asetat sulu çözeltilerinden 800 °C çalışma sıcaklığında, 0,5 l/dak. sabit hava debisi koşullarında USP tekniği ile üretilen kurşun oksit nano partiküllerin SEM görüntüleri Şekil 8.4'te verilmiştir. Üretilen nano yapılı kurşun oksit partikülleri tüm konsantrasyonlarda küresel morfoloji göstermektedir. 0,4M'dan 0,6M'a konsantrasyon artışı ile birlikte büyüyen kurşun oksit partikülleri daha fazla topaklanma eğilimi göstermişlerdir. Üretilen tozlarda topaklanmanın farklılık göstermesi partiküllerin yüzey alanı ve aktifliği ile açıklanmaktadır.

Artan konsantrasyon partikül yoğunluklarında da farklılaşmaya neden olarak açık porozitelerin artmasına neden olmuştur. Ağız şeklindeki boşlukların artışı farklılaşan konsantrasyon ile birlikte yoğunlaşmanında ve buna bağlı yüzey alanının da arttığını göstermektedir. Fazla sayıdaki açık porozite ile elektrokimyasal reaksiyonlar için verimli yüzey alanında daha fazla artış sağlanmıştır. Bu morfolojinin kontrollü bir

şekilde üretimi aktif yüzey alanını arttırma çalışmaları için önemli bir çıktı oluşturmaktadır.

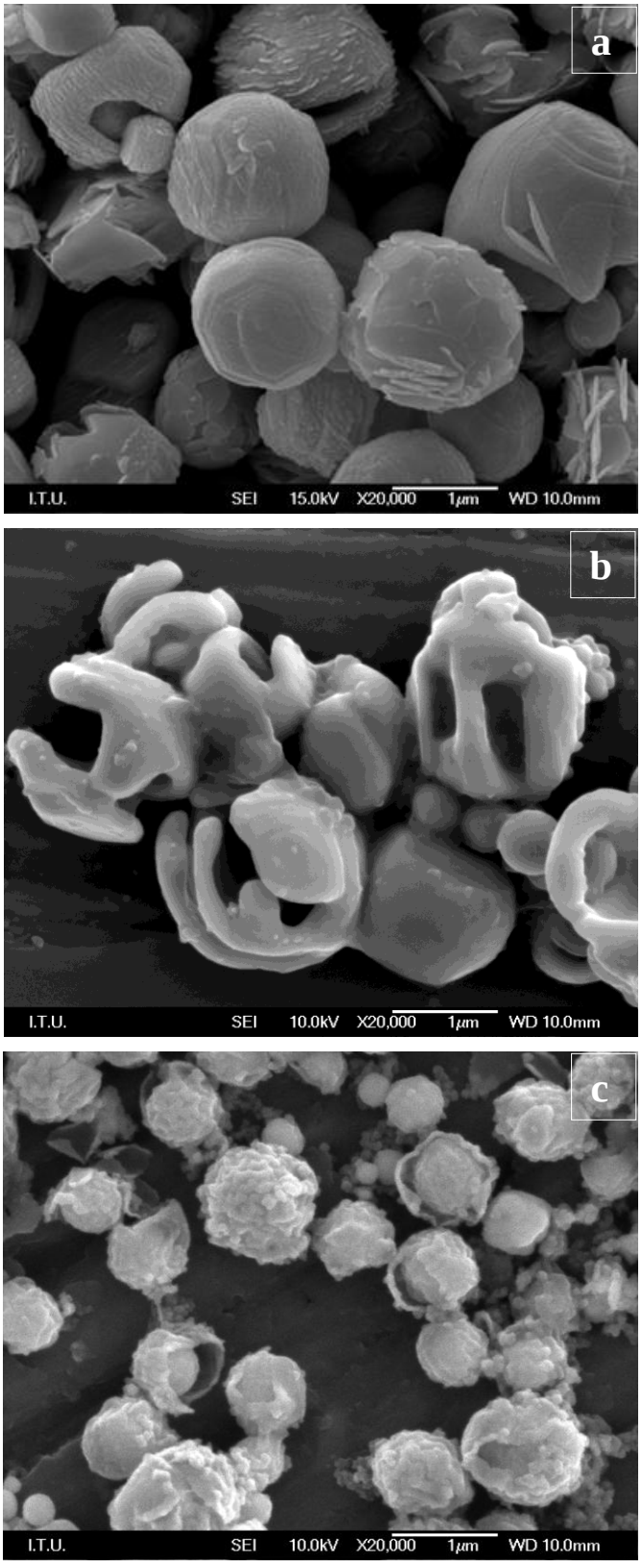
0,8 M başlangıç çözelti konsantrasyonu ile birlikte morfolojide de değişiklikler gözlemlenmiştir. Ağız şeklindeki boşluklu yapıya sahip partiküller dış kabuk ve iç kısımda küresel ayrı bir partikül gibi görünen yapıya dönüşmüştür. Bu yapının oluşmasına neden olarak fırın içinde geçen süre de öncelikle dış kabuktan çekirdeklenme ve buna bağlı kabukta kurşun oksit oluşumu yorumu yapılmıştır. Damlacık içerisine gerçekleşecek ısı transferinin kurşun oksit ısıl iletim katsayısının farklılaşması nedeniyle değişmesi, kabukta ilk çekirdeklenme sonrası iç yapının kendine özgü morfolojide oluşmasına neden olmuştur.

SEM sonuçlarına göre, 800 ºC sabit sıcaklık altında 0,4M, 0,6M ve 0,8M konsantrasyonlarda elde edilen nano yapılı partiküllerin ortalama boyutları 668-1320 nm arasında hesaplanmıştır.

USP yöntemi ile partikül üretiminde, damlacık partikül dönüşüm teorisi kullanılarak üretilecek tozların boyutları tahmin edilebilmektedir. Bu teori kullanılarak partikül boyut hesabı yapılırken, partiküllerin tamamen yoğunlaştığı kabul edilmektedir. Fakat sıcaklık değişkeninin partikül boyut hesabında göz önünde bulundurulmaması ve buna bağlı aglomerasyon gibi oluşumların yok sayılması deneysel sonuçlar ile ampirik hesaplamalar arasında farklılaşmaya sebep olmaktadır.

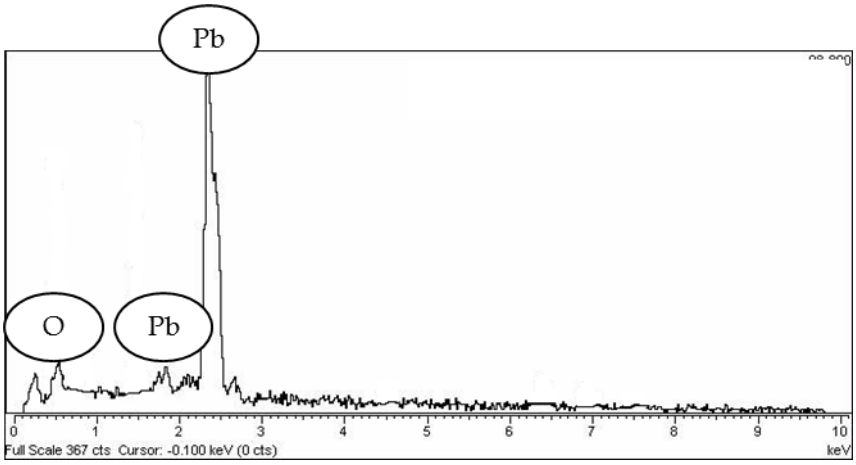
Bölüm 5.4'te, USP yönteminde damlacık-partikül dönüşüm modeline göre elde edilecek partiküllerin boyutunun, konsantrasyon değişimine göre teorik olarak hesaplaması yapılmış, konsantrasyon-partikül boyutu grafiği çizilmiştir. Bu hesaplama yapılırken partiküllerde yoğunlaşmanın %100 olduğu varsayımı yapılmıştır.

Teorik ve deneysel hesaplamalardaki farklılığın bir başka nedeni de damlacık partikül dönüşüm mekanizmasındaki %100 yoğunlaşma varsayımının gerçeği tam olarak yansıtmamasıdır. Deneysel çalışmalarda partikül yoğunlaşmasının ve buna bağlı olarak partikül boyutunda küçülmenin tam olarak gerçekleşemediği söylenebilir.



Şekil 8.4: 800 °C termal bozunma sıcaklığında farklı konsantrasyonda kurşun asetat çözeltisinden üretilen kurşun oksit partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 0,4M (b) 0,6M ve (c) 0,8M.

Şekil 8.5'te 0,8M kurşun asetat çözeltisinden, sabit 0,5 l/dak hava debisi ile elde edilmiş ve optimum yapıya sahip olan 800°C'deki partiküllerin EDS analizi görülmektedir.



Şekil 8.5: 0,8M, 800°C koşulları altında üretilen kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin EDS analizi.

8.4 Partikül Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalar sonucu üretilen kurşun oksit nano yapılı partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları için SEM ve EDS incelemelerinin yanında X-ışınları difraktometresi analizlerine de başvurulmuştur.

8.4.1 X-ışınları analizi (XRD)

Farklı termal parçalanma sıcaklıkları kullanılarak USP yöntemi ile üretilen kurşun oksit partiküllerinin X-ışınları analizi Rigaku Miniflex X-ray difraktometresi ile yapılmıştır. X-ışınları analizi için kullanılan altlıklar difrakte olmayan tek kristal silisyum olarak seçilmiş ve altlıktan gelecek silisyum pikleri engellenmiştir. Numuneler, altlıklar üzerine süspansiyondan damlatma-kurutma metodu ile hazırlanmıştır.

X-ışınları analizi ile 0,4 M sabit konsantrasyondaki kurşun asetat başlangıç çözeltisinden üretilmiş partiküllerin kristal yapı ve faz değişimleri konusunda bilgi sahibi olunması amaçlanmıştır. Şekil 8.6'da 600 °C - 800 °C termal bozunma sıcaklıklarında kurşun asetat başlangıç çözeltisinden üretilmiş kurşun oksit partiküllerinin x-ışınları difraksiyon paternleri görülmektedir. 600 °C'de ortaya çıkan yapı, tetragonal kristal yapıya sahip litarj (α-PbO) fazını işaret etmektedir. Sıcaklık artışı sonucunda, 700 °C'de yine yoğun faz halinde bulunan litarj (α-PbO)

fazına ortorombik kristal yapıya sahip masikot (β-PbO) fazı eşlik etmektedir. 800 °C termal bozunma sıcaklığında faz dönüşümü sonucu, masikot (β-PbO) fazı ile birlikte yoğun olarak ortorombik yapıda kurşun dioksit (PbO_2) oluşumu gözlenmiştir.

Faz analizlerinin sonuçlandırılmasından sonra deneysel çalışmalarda üretilmiş partiküllerin X-ışınları analizlerinden elde edilen değerler kullanılarak eşitlik 8.1'de gösterilen Debye-Scherrer formülü ile kristalin boyutları hesaplanmıştır.

$$t = (K \times \lambda)/(B \times \cos\theta) \qquad (8.1)$$

Bu eşitlikte;

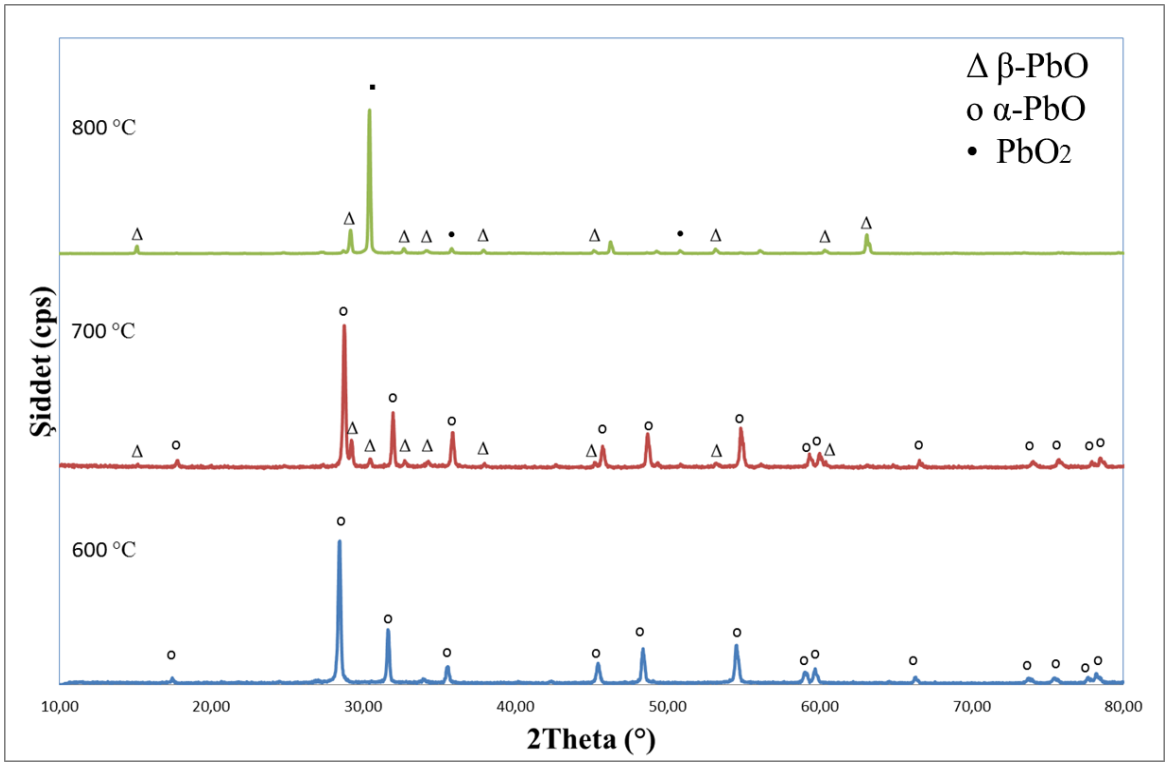
t = Kristalin Boyutu

K = Şekil Sabiti (0.9)

λ = X-ışını dalga boyu (Cu Kα=1,5418 A)

B = En şiddetli pikin yarı yüksekliğinin radyan cinsinden genişliği (FWHM)

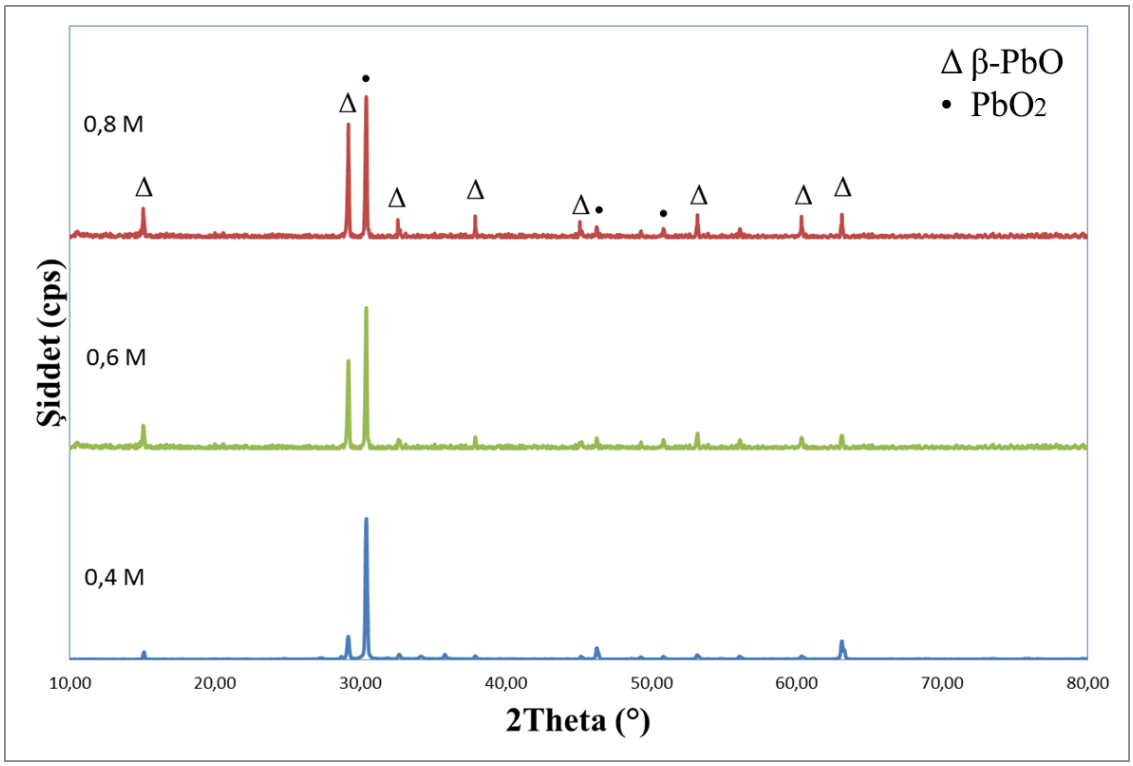
Θ = Bragg açısı



Şekil 8.6: 600 °C-800 °C termal bozunma sıcaklıklarında 0,4M konsantrasyona sahip kurşun asetat çözeltisinden elde edilen kurşun oksit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

Debye-Scherrer formülü kullanılarak oluşan farklı fazlar için farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı kristalin boyut hesabı yapılmıştır. 600 °C'de ortaya çıkan litarj (α-PbO) fazı için kristalin boyutları 32 nm olarak bulunmuştur. Sıcaklık 700 °C'ye çıktığında aynı yapının kristalin boyutları 128 nm'ye çıkarken, alt faz olarak ortaya çıkan masikot (β-PbO) fazının kristalin boyutu 73 nm olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda en yüksek sıcaklık olan 800 °C'de ise, masikot (β-PbO) fazının kristalin boyutu 90 nm'ye çıkarken, faz dönüşümü sonrası ortaya çıkan kurşun dioksit (PbO_2)'nin kristalin boyutu 93 nm' dir. Sonuçlardan da görüleceği üzere artan sıcaklıkla beraber aynı fazı gösteren yapılarda kristalin boyutlarında artış görülmüştür.

Şekil 8.7'de 800 °C termal bozunma sıcaklığında 0,4 M-0,8 M kurşun asetat başlangıç çözeltilerinden üretilmiş kurşun oksit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri görülmektedir.



Şekil 8.7: 0,4 M-0,8 M kurşun asetat başlangıç çözelti konsantrasyonunda 800 °C termal bozunma sıcaklığında elde edilen kurşun oksit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

Sabit sıcaklık altında artan konsantrasyonla birlikte yapıda faz anlamında herhangi bir değişikliğe rastlanmamıştır. Yapı, yoğun faz olarak ortorombik yapıda kurşun dioksit (PbO_2) ve masikot (β-PbO) fazından oluşmuştur. Difraksiyon paternlerindeki şiddet değişimleri yorumlandığında artan konsantrasyonun yoğun faz olan kurşun dioksit (PbO_2)'ten masikota geçişi gösterdiği söylenebilir. Sıcaklık artışı ile birlikte

masikot fazını gösteren maksimum şiddetteki pikin şiddetinde değişiklik meydana gelmiş, yapı kurşun dioksit yoğun yapıdan masikot yoğun yapıya doğru değişmiştir.

Debye-Scherrer formülü kullanılarak oluşan fazlar için farklı konsantrasyonlarda kristalin boyut hesabı yapılmıştır. Artan konsantrasyon kristalin boyutlarında ciddi değişime neden olmamış, 0,4M konsantrasyonda masikot (β-PbO) fazı için 90nm, kurşun dioksit (PbO_2) için 93nm, 0,6M konsantrasyonda her iki faz için 93nm ve 0,8M konsantrasyonda sırası ile 94 ve 90 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görüleceği üzere artan konsantrasyonla beraber aynı fazı gösteren yapıda kristalin boyutlarında değişiklik görülmemiştir.

9. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

- Özellikle enerji depolama uygulamalarında önemle bir yere sahip olan kurşun oksit partiküllerinin (β-PbO) üretimi (küresel morfoloji ve poröz yapıda) USP tekniği ile başarı ile gerçekleştirilmiştir.
- USP yöntemi ile mikron altı boyutta kurşun oksit (β-PbO) üretimi için taşıyıcı gaz olarak sabit debide hava kullanılmış ve arzu edilen morfoloji ve boyut aralığında partiküller üretilmiştir.
- Termal parçalanma sıcaklığının artışı ile kurşun oksidin düşük sıcaklık fazı olan litarj (α-PbO)'dan yüksek sıcaklık fazı olan masikot (β-PbO)'a geçiş gözlemlenmiştir.
- Termal bozunma sıcaklığının 600°C'den 800°C'ye çıkarılması ile ortalama partikül boyutu 613 nm, 1021 nm arasında değişiklik göstermiştir.
- Deneysel çalışmalar sonucunda sıcaklık artışı ile lamelli, yarı küresel yapının, yoğun, küresel morfolojide ve boşluklu yapıya dönüştüğü görülmüştür. Bu dönüşümün nedeni aktif sinterlenme olarak açıklanmıştır.
- Deneysel çalışmalarda farklı sıcaklıklarda üretilen kurşun oksit partiküllerinin boyut dağılım aralığı 600°C'deki üretim için 113-1637 nm 700°C'deki üretim için 86-1671 nm 800°C'deki üretim için 208-2300 nm olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar çerçevesinde sıcaklık artışının partikül boyut dağılım aralığını da genişlettiği sonucuna ulaşılabilir.
- X-ışınları analizleri sonuçları artan sıcaklık ile birlikte oksit formunda faz dönüşümü olduğunu göstermiştir. Artan sıcaklık tetragonal litarj (α-PbO) fazından ortorombik masikot (β-PbO) fazına oradan da yine ortorombik kurşun dioksit (PbO_2) fazına geçişi işaret etmektedir. Debye-Scherrrer eşitliğine göre hesaplanmış kristalin boyutları 600°C'de α-PbO için 32 nm, 700°C'de α-PbO için 128 nm, β-PbO için 73 nm, 800°C'de β-PbO için 90 nm, PbO_2 için 93 nm olarak bulunmuştur. Sonuçlar sıcaklık artışının kristalin boyutlarını da arttırdığını göstermektedir.

- EDS sonuçları atomik ve ağırlıkça incelendiğinde artan sıcaklık ile birlikte kurşun yoğun yapıdan oksijen yoğun yapıya geçiş olduğunu gözlemlenmiştir. Ağırlıkça elementel analiz incelendiğinde ise kurşun oksit stokiometrik oranına yaklaşan yönde Pb/O oranının arttığı belirlenmiştir.
- Başlangıç çözelti konsantrasyonunun 0,4M'dan 0,8M'a çıkarılması ile ortalama partikül boyutu 668 nm, 1320 nm arasında değişiklik göstermiştir. Farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarından üretilen kurşun oksit partiküllerinin boyut dağılım aralığı 0,4M için 208-2300 nm, 0,6M'da 395-1769 nm ve 0,8M için 135-1463 nm olarak bulunmuştur.
- X-ışınları faz analiz sonuçları, artan konsantrasyon ile birlikte fazlarda herhangi bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Yapıda masikot (β-PbO) ve kurşun dioksit (PbO_2) fazları dışında herhangi farklı bir faza rastlanmamıştır.

10. ÖNERİLER

- Kurşun asit batarya geri dönüşümünde; USP tekniği ile mikron altı boyutta kurşun oksit partiküllerin üretiminde alternatif bir yöntem olarak düşünülebilir.
- Elde edilen mikron altı seviyedeki kurşun oksit partiküllerin, kurşun asit akülerde elektrolitik pasta bileşimine katkı malzemesi ve lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanım alanı bulması için elektrokimyasal testler yardımı ile performanslarının değerlendirilmesi gerekmektedir.
- Çevrim ömrü ve kurşun asit batarya ağırlığında (%30) gelişim sağlamak amacı ile kurşun oksit nano yapısı içerisine karbon, bor katkısı ile kurşun asit akülerde performans geliştirme çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKÇA

[1] **Çıracı, S., Süzer, Ş. Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydınlı, A., Gemici, Z., Yılgör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü Ö., Gürsen, İ.** (2006). Türkiye'de nanoteknoloji. *Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklara, **469**,* 1-23.

[2] **Gürmen, S., Stopic, S., Friedrich, B**. (2006). Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Research Bulletin, **41**,* 1882-1890.

[3] **Noguero, C.** (1997). Physics and chemistry at oxide surfaces. *Acta Crystallographica Section A, **6**,* 855-856.

[4] **Kung, H. H.** (1989). *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis.* Amsterdam: Elsevier.

[5] **Henrich, V. E., Cox, P. A.** (1994). *The Surface Science of Metal Oxides.* Cambridge: Cambridge University Press.

[6] **Wells, A. F.** (1987). *Structural Inorganic Chemistry, 6th ed.* New York: Oxford University Press.

[7] **Rodriguez, J. A., Garcia-Fernandez, M.** (2007). *Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles.* New Jersey: Whiley.

[8] **Fernandez-Garcia, M., Martinez-Arias, A., Hanson, J. C., Rodriguez, J. A.** (2004). Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties. *Chemical Reviews, **104**,* 4063-4104.

[9] **Fernandez-Garcia, M., Rodriguez, J. A.** (2007). Metal oxide nanoparticles. *Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives*.

[10] **Oskam, G.** (2006). Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, ***37***, 161-164.

[11] **Rasmussen, J. W., Martinez, E., Louka, P., Wingett, D. G**. (2010). Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications. *Expert Opinion on Drug Delivery,* **9**, 1063-1077.

[12] **Gowri, V. S., Almeida, S., Amorim, M. T. P.** (2010). Functional finishing of polyamide fabrics using ZnO–PMMA nanocomposites. *Journal of Material Science, **45**,* 2427-2435.

[13] **Makhluf, S., Dror, D., Nitzan, Y., Abramovich, A., Jelinek, R., Gedanken, A.** (2005). Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MgO and its use as a bacteriocide. *Advanced Functional Materials, **15**,* 1708-1715.

[14] **Konstantinov, K., Ng, S. H., Wang, J. Z., Wang, G. X., Wexler, D., Liu, H. K.** (2006). Nanostructured PbO materials obtained in situ by sprey solution technique for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, ***159***, 241-244.

[15] **Martos, M., Morales, J., Sanchez, L., Ayouchi, R., Leinen, D., Martin, F., Ramos Barrado, J. R.** (2001). Electrochemical properties of lead oxide films obtained by spray pyrolysis as negative electrodes for lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta, **46***, 2939-2948.

[16] **Ebin, B., Gürmen, S., Arslan, C.** (2010). Synthesis of nanocrystalline lead oxide particles by ultrasonic spray pyrolysis method. *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition.* Floransa.

[17] **Amarande, L., Miclea, C., Tanasoiu, C.** (2002). Effect of excess PbO on the structure and piezoelectric properties of Bi-modified PbTiO3. *Journal of the European Ceramic Society, **22***, 1269-1275.

[18] **Cao, M., Meng, Y., Lu, Y.** (2005). Synthesis of diphenyl carbonate from dimethyl carbonate and phenol using O2-promoted PbO/MgO catalysts. *Catalysis Communications, **6***, 802-807.

[19] **Jia, B., Gao, L.** (2006). Synthesis and characterization of single crystalline PbO nanorods via a facile hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics, **100***, 351-354.

[20] **Karami, H., Karimi, M. A., Haghdar, S., Sadeghi, A., Mir-Ghasemi, R., Mahdi-Khani, S.** (2008). Synthesis of lead oxide nanoparticles by Sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries. *Materials Chemistry and Physics, **108***, 337-344.

[21] **Karami, H., Karimi, M.A., Hagdar, S.** (2008). Synthesis of nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries. *Materials Research Bulletin, **43***, 3054-3065.

[22] **Sadeghzadeh, H., Morsali, A., Retailleau, P.** (2010). Ultrasonic-assisted synthesis of two new nano-structured 3D lead(II) coordination polymers: Precursors for preparation of PbO nano-structures. *Polyhedron*, ***29***, 925-933.

[23] **Haddadian, H., Aslani, A., Morsali, A.** (2009). Syntheses of PbO nano-powders using new nano-structured lead(II) coordination polymers. *Inorganica Chimica Acta, **362***, 1805-1809.

[24] **Sadeghzadeh, H., Morsali, A., Yılmaz, T. V., Büyükgüngör, O.** (2010). Synthesis of PbO nano-particles from a new one-dimensional lead(II) coordination polymer precursor. *Materials Letters, **64***, 810-813.

[25] **Li, S., Yang, W., Chen, M., Gao, J., Kang, J., Qi, Y.** (2005). Preparation of PbO nanoparticles by microwave irradiation and their application to Pb(II)-selective electrode based on cellulose acetate. *Materials Chemistry and Physics*, ***2-3,*** 262-269.

[26] **Li, L., Zhu, X., Yang, D., Gao, L., Liu, J., Vasant Kumar, R., Yang, J.** (2012). Preparation and characterization of nano-structured

leadoxide from spent lead acid battery paste. *Journal of Hazardous Materials*, ***203-204***, 274-282.

[27] **Salavati-Niasari, M., Mohandes, F., Davar, F.** (2009). Preparation of PbO nanocrystals via decomposition of lead oxalate. *Polyhedron*, ***28***, 2263-2267.

[28] **Martos, M., Morales, J., Sanchez, L.** (2003). Lead-based systems as suitable anode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, ***48***, 615-621.

[29] **Wang, J., Zhong, S., Wang, G. X., Bradhurst, D.H., Ionescu, M., Liu, H. K., Dou, S. X.** (2001). Electrochemical performance of nanocrystalline lead oxide in VRLA batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, ***327***, 141-145.

[30] **Karami, H., Alipour, M.** (2009). Synthesis of lead dioxide nanoparticles by the pulsed current electrochemical method. *International Journal of Electrochemical Science*, ***4***, 1511-1527.

[31] **Cruz, M., Hernan, L., Morales, J., Sanches, L.** (2002). Spray pyrolysis as a method for preparing PbO coatings amenable to use in lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, ***108***, 35-40.

[32] **Bian, J. M., Li, X. M., Chen, T. L., Gao, X. D., Yu, W. D**. (2004). Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Surface Science, 228,* ***1-4***, 297-301.

[33] **Yakinci, M. E., Yakinci, Z. D., Aksan, M. A., Balci, Y.** (2012). Improved superconducting properties of MgB2 thin films fabricated by ultrasonic spray pyrolysis method at high temperature. *Cryogenics*.

[34] **Ebin, B.** (2007). Demir Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi ile Üretimi. *Yüksek Lisans Tezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[35] **Erkoç, Ş.** (2007). *Nanobilim ve Nanoteknoloji.* Ankara: ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayıncılık ve İletişim A.Ş.

[36] **Rao, C. N.** (2005). *Chemistry of Nanomaterials Volume 1*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA.

[37] **Lines, M. G.** (2008). Nanomaterials for practical functional uses. *Journal of Alloys and Compounds*, ***1-2***, 242-245.

[38] **Enderby, J., Dowling, A.** (2004). *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties* . London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report.

[39] **Url:** *A Short History of Nanotechnology*. (t.y.). *Forsight Nanotech Institute*. <http://www.foresight.org/nano/history.html> Erişim: 05 Ağustos 2012.

[40] Strateji, Vizyon 2023 Projesi Nanoteknoloji (2004). *Nanobilim ve Nanoteknoloji.* Ankara.

[41] **Çıracı, S., Özbay, E., Gülseren, Ö., Demir, H. V., Bayındır, M., Oral, A., Senger, T., Aydınlı, A., Dana, A.** (2005). Türkiye'de nanoteknoloji. *Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklara*, ***453***, 1-23.

[42] **Kahraman, D.** (t.y.). Nanoteknoloji Alanında Türkiye'de Yürütülen Çalışmalar.

[43] **Shong, C. W., Haur, S. C., Wee, A. T. S.** (2010). *Science at Nanoscale: An Introductory Textbook.* Singapore: Pan Stanford Publishing.

[44] **Yao, T., Hong, S.** (2009). *Oxide and Nitride Semiconductors.* Berlin: Springer.

[45] **Okuyama, K., Lenggoro, I.** (2003). Preperation of nano particles via spray route. *Chemical Engineering Science*, ***58***, 537-547.

[46] **Url:** *Lead Compounds: Lead Oxide.* (t.y.). <http://www.webelements.com /compounds/lead/lead_oxide.html> Erişim: 01 Ekim 2012.

[47] (2010). *Renewable Energy.* Internatioanl Finance Corporation.

[48] **McLamb, E.** (2011, 09, 06). *Energy's Future Today.* <http://www.ecology.com /2011/09/06/fossil-fuels-vs-renewable-energy-resources/> Erişim: 11 Temmuz 2012.

[49] **Url:** *Benefits and features of solar cell technology.* (t.y.). *Solarcell*. <http://www.solarcell.net.in/> Erişim 02 Temmuz 2012.

[50] **Sebastian, P. J., Gamboa, S. A.** (2005). Nanotechnology applied to thin film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, ***88***, 129-130.

[51] **Günes, S., Neugebauer, H., Sarıçiftçi, N. S.** (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews*, ***107***, 1324-1338.

[52] **Sanders, B.** (2002, 03 28). *Cheap, plastic solar cells may be on the horizon, thanks to new technology developed by UC Berkeley, LBNL chemists.* <http://berkeley.edu/news/media/releases/2002/03/28_solar.html> Erişim: 03 Temmuz 2012.

[53] **Law, M., Greene, L. E., Johnson, J. C., Saykally, R., Yang, P.** (2005). Nanowire dye-sensitized solar cells. *Nature Materials*, ***4***, 455-459.

[54] **Preuss, P**. (2002, 11 18). *An unexpected discovery could yield a full spectrum solar cell. Url:* <http://www.lbl.gov/Science-Articles/Archive/MSD-full-spectrum-solar-cell.html> Erişim: 03 Temmuz 2012.

[55] **Keis, K., Magnusson, E., Lindström, H., Lindquist, S., Hagfeldt, A.** (2002). A 5% efficient photoelectrochemical solar cell based on nanostructured ZnO electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, ***1***, 51-58.

[56] **Salman, K. A., Omar, K., Hassan, Z.** (2012). Effective conversion efficiency enhancement of solar cell using ZnO/PS antireflection coating layers. *Solar Energy*, ***86***, 541-547.

[57] **Singh, R. S., Rangari, V. K., Sanagapalli, S., Jayaraman, V., Mahendra, S., Sigh, V. P.** (2004). Nano-structured CdTe, CdS and TiO2 for thin film solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, ***1-2***, 315-330.

[58] **Url:** Hydrogen Water Cars (t.y.). *Hydrogen Fuel Cell Cars.* <http://www.hydrogen-generators-usa.com/hydrogen_fuel_cell_cars. html> Erişim: 05 Temmuz 2012.

[59] **Rajalakshmi, N., Lakshmi, N., Dhathathreyan, K. S.** (2008). Nano titanium oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy, **24***, 7521-7526.

[60] **Jung, D. H., Cho, S. Y., Peck, D. H., Shin, D. R., Kim, J. S.** (2003). Preparation and performance of a Nafion®/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources, **118***, 205-211.

[61] **Kawamoto, H.** (2009). R&D Trends in High Efficiency Thermoelectric Conversion Materials for Waste Heat Recovery. *Science & Technology Trends - Quarterly Review,* **54-69**.

[62] **Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A., Vashaee, D., Chen, X., Liu, J., Dresselhaus, M. S., Chen, G., Ren, Z.** (2008). High-Thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science, **320***, 634-638.

[63] **Liang, D., Yang, H., Finefrock, S. W., Wu, Y.** (2012). Flexible nanocrystal-coated glass fibers for high-performance thermoelectric energy harvesting. *Nano Letters, **12***, 2140-2145.

[64] **Dimitrakakis, G. K., Tylianakis, E., Froudakis, G. E.** (2008). Pillared graphene: A new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage. *Nano Letters, **10***, 3166-3170.

[65] **Schlapbach, L., Züttel, A.** (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature, **414***, 265-270.

[66] **Kaempgen, M., Chan, C. K., Ma, J., Cui, Y., Gruner, G.** (2009). Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters,* **5**, 1872-1876.

[67] **Reddy, A. L. M., Ramaprabhu, S.** (2007). Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes. *Journal of Physics and Chemistry C*, ***111***, 7727-7734.

[68] (2010). *Ulusal Enerji Ar-Ge ve Yenilik Stratejisi.* Ankara: Tübitak, Bilim, Teknoloji ve Yenilik Politikaları Daire Başkanlığı.

[69] **Gürmen, S., Ebin, B.** (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1. *Metalurji Dergisi, **150**,* 31-38.

[70] **Vandana, S. P.** (2005). Nanometre scale surface modification in a needle–plate exploding system. *Journal of Physics: Condensed Matter, **17***, 5327-5334.

[71] **Koch, C. C.** (2003). Top-down synthesis of nanostructured materials: mechanical and thermal processing methods. *Reviews on Advanced Materials Science, **5***, 91-99.

[72] **Somiya, S. R.** (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Material Science, **6***, 453-460.

[73] **Ilshin Autoclave.** (t.y). *Supercritical Hydrothermal Synthesis.* <http://www.suflux.com/EN/prod/hs.html> Erişim: 31 Mayıs 2012.

[74] **Flint, E. B., Suslick, K. S.** (1991). The temperature of cavitation. *Science, **253***, 1397.

[75] **Suslick, S. K.** (1990). Sonochemistry. *Science*, ***247***, 1439.

[76] **Suslick, S. K., Fang, M., Hyeon, T.** (1996). Sonochemical synthesis of iron colloids. *Journal of the American Chemical Society*, ***118***, 11960-11961.

[77] **Hielscher Ultrasonics GmbH.** (t.y.). *Ultrasonic Precipitation Process.* <http://www.hielscher.com/ultrasonics/precipitation_01.htm> Erişim: 28 Mayıs 2012.

[78] **Hielscher Ultrasonics GmbH.** (t.y.). *Ultrasonic Devices to Disperse Nanomaterials.* <http://www.hielscher.com/ultrasonics/nano_01.htm#ultrasonically_assisted_particle_synthesis> Erişim: 28 Mayıs 2012.

[79] **Perkins, J. P.** (t.y.). *Power Ultrasonic Equipment Practice and Application.* <http://www.sonicsystems.co.uk/tech_paper.html> Erişim: 29 Mayıs 2012.

[80] **Url:** Milestone Srl. (t.y.). tarihinde Why the Milestone RotoSYNTH?: <http://www.milestonesrl.com/analytical/products-microwave-synthesis-rotosynth-why-the-rotosynth.html> Erişim: 29 Mayıs 2012.

[81] **Url:** *Microwave irridation device and microwave irridation method*. (t.y.). <http://www.freepatentsonline.com/20120061384.pdf> Erişim: 29 Mayıs 2012.

[82] **Raju, R. S. V., Murthy, R. S., Gao, F., Lu, Q., Komerneni, S.** (2006). Microwave hydrothermal synthesis of nanosize PbO added Mg-Cu-Zn ferrites. *Journal of Material Science*, **41**, 1475-1479.

[83] **Mohan, B. S., Behara, T. P., Ravi Kumar, B. V. V.** (2010). Microwave irridation versus conventional method: synthesis of benzimidazolyl chalcone derivatives. *International Journal of ChemTech Research, **3***, 1634-1637.

[84] **Salavati-Niasari, M., Davar, F., Mir, N.** (2008). Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, ***27***, 3514-3518.

[85] **Sadeghzadeh-Attar, A., Sasani Ghamsari, Hajiesmaeilbaigi, M. F.,Mirdamadi, S.** (2007). Template-based growth of TiO2 nanorods by sol-gel process. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, ***10***, 36-39.

[86] **Chen, Q., Soutar, A. M.** (2009). Progress on nanoceramics by sol-gel process. *Key Engineering Materials*, ***391***, 79-95.

[87] **Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T., Xiong, Y**. (1993). Aerosol processing of materials. *Aerosol Science and Technology*, ***19***, 411-452.

[88] **Tsai, S. C., Song Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis. *Journal of Materials Science*, ***39***, 3647 – 3657.

[89] **Url:** Spray Drying Systems Inc. (2007). < http://www.spraydrysys.com/spray-dryers/spray-drying-atomization.htm> Erişim: 04 Haziran 2012.

[90] **Tsai, S. C., Luu, P., Teshome, A., Childs, P., Tsai, C. S.** (1997). Ultrasound-Controlled Taylor-Mode break up of liquid jets. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium,* Toronto, Canada.

[91] **Tsai, S. C., Luu, P., Teshome, A., Childs, P., Tsai, C. S.** (1998). Flow visualization of ultrasound-modulated two fluid atomization. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium,* Sendai, Japan.

[92] **Xia, B., Lenggoro, I. W., Okuyama K.** (2001). Preparation of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of NiCl2.6H2O precursor containing ammonia. *Journal of Materials Science, **36***, 1701-1705.

[93] **Gogotsi, Y.** (2006). *Nanomaterials Handbook.* Boca Raton, Amerika: CRC Press.

[94] **Rao, C. N.** (1992). International Union of Pure and Applied Chemistry.

[95] **Gürmen, S.** (2005). Recovery of nano-sized cobalt powder from cemented carbide scrap. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, ***29***, 343-350.

[96] **Jokanovic, V., Spasic, A. M., Uskovic, D.** (2004). Designing of nanostructured hollow TiO2 spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science, **278***, 342-352.

[97] **Bogovic, J., Stopic, S., Friedrich, B. Schroeder, J.** (2011). Nanosized Metallic Oxide Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Proceedings of EMC 2011*.

[98] **Wang, W. N., Itoh, Y., Lenggoro, I. W., Okuyama, K.** (2004). Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering B, **111***, 69-76.

[99] **Jung, K. Y., Lee, J. H., Koo, H. Y., Kang, Y. C. and Park, S. B.** (2007). Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of Ni(NO3)2.6H20 precursor: Effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology. *Materials Science and Engineering B, **137***, 10-19.

[100] **Kodas, T. T., Hampden-Smith, M. J.** (1999). *Aerosol Processing of Materials.* Newyork: Wiley-VCH.

[101] **Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G.** (1993). Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *Journal of American Ceramic Society, **76***, 2707-2726.

[102] **Janackovid, D., Jokanovic, V., Kostic-Gvozdenovic, L., Uskokovic, D.** (1998). Synthesis of mullite nanostructured spherical powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Nanostructured Material, **3***, 341-348.

[103] **Url:** *Ultrasonic Nebulizers 2.4 MHz make micron particles, Fluoropolymer coated, Fluoropolymer seals*. (t.y.). <http://www.sonozap.com/nebulizer.htm> Erişim: 13 Haziran 2012.

[104] **Iskandar, F., Gradon, L., Okuyama, K.** (2003). Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol. *Journal of Colloid and Interface Science*, ***265***, 296-303.

[105] **Lang, R.** (1962). Ultrasonic atomization of liquids. *Journal of the Acoustical Society of America*, ***1***, 6-8.

[106] **Al-Suleimani, Y., Yule, A. J. ve Collins, A. P**. (1999). How Orderly is Ultrasonic Atomization. Toulouse: ILASS-Europe'99.

[107] **Peskin, R., Raco, R.** (1963). Ultrasonic atomization of liquids. *Journal of the Acoustical Society of America*, ***33***, 1378-1381.

[108] **Stopic, S., Nedeljkovic, J., Rakocevic, Z., Uskokovic, D.** (1999). Influence of additives on the properties of spherical nickel particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Materials Research*, ***14***, 3059-3065.

[109] **Jokanovic, V., Nikcevic, I., Dacic, B. and Uskokovic, D.** (2004). Synthesis of nanostructured carbonated calcium hydroxyapatite by ultrasonic. *Journal of Ceramic Processing Research*, ***5***, 157-162.

[110] **Wang, W. N., Purwanto, A., Lenggoro, I. W., Okuyama, K., Chang, H., Jang. H. D**. (2008). Investigation on the correlations between droplet and particle size distribution in ultrasonic spray pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 1650–1659.

[111] **Gürmen, S., Ebin, B.** (2010). Production and characterization of the nanostructured hollow iron oxide spheres and nanoparticles by aerosol route. *Journal of Alloys and Compounds*, ***492***, 585-589.

[112] **Oh, S. W., Bang, H. J., Bae, Y. C., Sun, Y.** (2007). Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co3O4, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*, ***173***, 502-509.

[113] **Ebin, B., Gürmen, S.** (2007). Synthesis of nanosized spherical nickel powder by ultrasonic spray pyrolysis. *Nano TR-III Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı*, Ankara.

[114] **Kim, N. K. ve Kim, S. G.** (2004). Nickel particles prepared from nickel nitrate with and without urea by spray pyrolysis. *Powder Technology*, ***145***, 155-162.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Burak AŞIK

Doğum Yeri ve Tarihi: ESKİŞEHİR / 23.07.1986

E-Posta: burakasik@hotmail.com.tr

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi – Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

TÜLOMSAŞ, 1. Grup Staj	(08.2008-09.2008)
JMS MAK. SAN.VE TİC.A.Ş., 2. Grup Staj	(06.2009-07.2009)
ERDEMİR, 3. Grup Staj	(07.2010-08.2010)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Aşık, B**., Dermenci, K. B., Ebin, B., Gürmen, S., Synthesis And Structural Characterization Of Nano Lead Oxide Particles Via Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. *16th International Metallurgy & Materials Congress*, September 13-15, 2012 Istanbul, Turkey.