İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni/ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİYLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlayda KOÇ

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni/ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ TEKNİĞİYLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İlayda KOÇ
(521111002)

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521111002 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **İlayda KOÇ,** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemiyle üretimi"** 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

Doç. Dr. Burak Özkal .....
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Gökhan ORHAN .....
İstanbul Üniversitesi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

Teslim Tarihi : 02 Temmuz 2013
Savunma Tarihi : 03 Haziran 2013

Canım aileme...

ÖNSÖZ

Lisans eğitimim boyunca yapmış olduğum bireysel çalışmalar ışığında, sürekli araştıran ve yeniyi arayan bir düşünce ile yüksek lisans eğitimime başladım. Yüksek lisans eğitimimdeki asıl amaç, yenilikçi yöntemleri uygulayarak daha verimli, ekonomik ve efektif malzemeleri ve katkılarını nanoteknolojinin içinde barındırdığı yenilikçi bir bakış açısı ile üretmek olmuştur. Bu süreçte nanoteknoloji ve nano partiküllerin günümüzdeki üretim ve uygulama alanları konusunda geniş bilgi birikimini, deneyimini ve yardımlarını bilgime sunan tez danışmanım Prof. Dr. Sebahattin Gürmen'e öncelikle teşekkür ederim.

Tezimin yürütülmesi sırasında gerek üretim gerekse karakterizasyon çalışmaları kapsamında bölümümüzün pek çok laboratuvarda çalışma olanağına sahip oldum. Özellikle üretmiş olduğumuz Ni/ZnO nanokompozit partiküllerin tanımlanmasına yönelik XRD ve SEM-EDS analizlerini gereçekleştirmemize imkan tanıyan ve yardımcı olan Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkür ederim. Karakterizasyon çalışmalarımızda teknik desteklerini esirgemeyen Sn. Hüseyin SEZER; Sn. Talat T. ALPAK, Sn. Met. ve Malz. Yük. Müh. Mehmet M. DOKUR'a ayrıca teşekkür ederim.

Lisans ve lisansüstü eğitimim süresinde gerek tez çalışmamda gerekse ders döneminde bizi en iyi şekilde yetiştiren ve bizlerin yetkin birer mühendis olmamız için çabalayan Bölümümüz öğretim üyelerine teşekkür eder ve saygılarımı sunarım. Fotokataliz deneylerim süresince, laboratuvarını kullandığım, kendisinden pek çok şey öğrendiğim İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'nden değerli hocam Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ-HANCI ve grubuna, manyetik özelliklerin belirlenmesine yönelik deneylerin gerçekleştirilmesine katkıda bulunan Balıkesir Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Hakan KAÇKAR ve Araş. Gör. Dr. Öznur KARAAĞAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca laboratuvar çalışmalarımda yanımda olan arkadaşım Araş. Gör. Çiğdem TOPARLI, Araş. Gör. Burçak EBİN, Met. ve Malz. Yük. Müh. Burak DERMENCİ, Met. ve Malz. Yük. Müh. Münevver KÖROĞLU, Met. ve Malz. Yük. Müh. Burak AŞIK, Met. ve Malz. Yük. Müh. Burak DERMENCİ, Met. Malz. Müh. Burak KIRCI ve Met. ve Malz. Müh. Ramazan Oğuzhan APAYDIN'a teşekkür eder, gelecekteki hayatlarında başarılar dilerim.

En son olarak, hayatımın her alanında beni destekleyip, emeklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen babam Ayhan KOÇ, annem Aliye KOÇ ve kardeşim Aybike KOÇ'a en içten saygı ve sevgilerimi sunarım.

Haziran 2013

İlayda KOÇ
(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 VE AMAÇ **1**
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI **3**
2.1 Nanoteknoloji 3
2.2 Nanoteknolojinin Uygulanma Alanları 4
2.2.1 Enerji 4
2.2.2 Gıda ve tarım 6
2.2.3 Sağlık 6
2.2.4 Su arıtım 7
2.2.5 Bilgi ve iletişim teknolojileri 7
2.2.6 Çevre.. 7
2.3 Nano Partiküller... 8
2.3.1 Nikel nano partikülleri 10
2.3.2 Çinko oksit nano partikülleri 10
2.3.3 Nikel çinko oksit nano kristalin partikülleri 10
2.4 Nanokompozit Partiküller 11
2.5 Fotokataliz ve Fotokatalizörler 11
2.6 Manyetizasyon ve Manyetik Nano Malzemeler 15
2.7 Nikel Çinko Oksit Nanokompozit Partiküllerinin Kullanım Alanları 17
2.8 Nano Partikül Üretimi Üzerine Yaklaşımlar 18
2.8.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımı 19
2.8.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımı 20
2.9 Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi (USP) 23
3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR **27**
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **31**
4.1 Partikül Üretimi Üzerine Deneysel Çalışmalar 31
4.1.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve teçhizat 31
4.1.2 Başlangıç çözeltilerinin hazırlanması 33
4.1.3 Deneylerin yapılışı 33
4.2 Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesine Yönelik Yapılan Deneysel Çalışmalar 35
4.2.1 Fotokatalitik deneylerde kullanılan malzeme & teçhizat 35
4.2.2 Fotokatalitik deneylerin yapılışı 36

4.2.3 Kontrol deneyi ile metilen mavisi ölçümleri 37
5. SONUÇLAR 39
5.1 Partikül Üretimi 39
5.1.1 Redüklenme ve parçalanma reaksiyonlarının termodinamik açıdan incelenmesi 39
5.1.2 Damlacık-partikül dönüşüm modeli ile partikül boyut hesaplanması 40
5.1.3 Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisi 41
5.1.4 Başlangıç çözelti konsantrasyonunun partikül boyut ve morfolojisine etkisi 44
5.1.5 X- ışınları faz analizi 48
5.2 Fotokataliz Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları 53
5.2.1 0,1M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi 54
5.2.2 0,2M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi 56
5.2.3 0,4M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi 59
5.3 Manyetizasyon Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları 60
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 63
7. ÖNERİLER 65
KAYNAKÇA 67
ÖZGEÇMİŞ 73

KISALTMALAR

USP-HR : Ultrasonik Sprey Piroliz - Hidrojen Redüksiyonu
MHz : Megahertz
nm : Nanometre
µm : Mikron
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
EDS : Enerji Dağılım Spektroskopisi
XRD : X-Işını Difraksiyonu
VSM : Titreşimli Örnek Magnetometresi
UV-A : Ultraviyole A
UV-C : Ultraviyole C
eV : Elektrovolt
meV : Milielektrovolt
FSP : Alev Sprey Piroliz
MRG : Manyetik Rezonans Görüntüleme
CENG : Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1: Deneysel çalışma koşulları..... 34
Çizelge 5.1: Teorik ve deneysel hesaplar sonucu elde edilen partikül boyutları.....46
Çizelge 5.2: 0,1 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı 55
Çizelge 5.3: Have ile karıştırılan 0,2 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.....56
Çizelge 5.4: Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan 0,2 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranları 56
Çizelge 5.5: 0,4 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı 59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Nanoteknolojinin enerji sektöründeki potansiyel uygulamaları.....5
Şekil 2.2 : Nano partikül örnekleri ve bulundukları boyut aralıkları 9
Şekil 2.3 : Nano partikül örnekleri (a) Fullerenler, (b) Moleküler nano partikülleri, (c) iyonik nano partiküller, (d) Metal nano partiküller, (e) pasifleştirilmiş nano partiküller, (f) Nano alaşımlar 9
Şekil 2.4 : İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları 13
Şekil 2.5 : Yarı iletken yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar 14
Şekil 2.6 : Tipik bir histerisiz eğrisi ve eğriden elde edilen nicelikler 16
Şekil 2.7 : Nano partikül üretimi için öngörülen yaklaşımlar.....19
Şekil 2.8 : Bilyalı değirmen 20
Şekil 2.9 : Sol- gel teknolojisi ve ürünlerin şematik gösterimi 21
Şekil 2.10 : İnert gaz yoğunlaştırma sisteminin şematik gösterimi 22
Şekil 2.11 : Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yönteminin şematik gösterimi 24
Şekil 2.12 : Damlacıktan partikül dönüşüm mekanizması 25
Şekil 2.13 : Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun temel prensibi.....25
Şekil 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan a) nikel nitrat tuzu b) çinko nitrat tuzu.....31
Şekil 4.2 : a) Ultrasonik atomizör b) Güç kaynağı c)Termostat. 32
Şekil 4.3 : Kuvars tüp reaktör ve bağlantı elemanları (a) Kuvars tüp (b) Bağlantı elemanları. 32
Şekil 4.4 : Deney düzeneğinin genel görünümü 1) Atomizör 2) Atomizör güç kaynağı 3) Soğutma sistemi 4) Fırın 5) Akış ölçer 6) Kuvars tüp 7) Toz toplama şişeleri. 33
Şekil 4.5 : Gaz yıkama şişelerindeki etanol içerisinde biriken nano partiküller.....34
Şekil 4.6 : (a) Fotoreaktör (b) Kuartz cam reaktör. 36
Şekil 4.7 : Kalibrasyon çalışmalarında elde edilen dalga boyu-absorbans grafiği. ...37
Şekil 4.8 : Metilen konsantrasyon-absorbans grafiği. 38
Şekil 5.1 : Sıcaklık ile Gibbs serbest enerjisi değişimi. 40
Şekil 5.2 : Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin teorik partikül boyutu. 41
Şekil 5.3 : 0,1M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 700°C SEM (b) 700°C EDS (c) 800°C SEM (d) 700°C EDS (a) 900°C SEM (b) 900°C EDS 42
Şekil 5.4 : 0,2M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 700°C SEM (b) 700°C EDS (c) 800°C SEM (d) 700°C EDS (a) 900°C SEM (b) 900°C EDS 43
Şekil 5.5 : 0,4M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 700°C SEM (b) 700°C EDS (c) 800°C SEM (d) 700°C EDS (a) 900°C SEM (b) 900°C EDS. 44

Şekil 5.6 : 700°C çalışma sıcaklığında elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS (a) 0,4M SEM (b) 0,4M EDS. 45
Şekil 5.7 : 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS (a) 0,4M SEM (b) 0,4M EDS. 46
Şekil 5.8 : 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS (a) 0,4M SEM (b) 0,4M EDS. 47
Şekil 5.9 : 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında 0,1M konsantrasyona sahip nikel çinko nitrat çözeltisinden elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri. 49
Şekil 5.10 : 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında 0,2M konsantrasyona sahip nikel çinko nitrat çözeltisinden elde edilen nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri. 50
Şekil 5.11 : 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında 0,4M konsantrasyon değerine sahip nikel çinko nitrat çözeltisinden elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri. 51
Şekil 5.12 : 0,1, 0,2 ve 0,4M konsantrasyonlardaki çözeltilerden üretilen Ni'in kristalin boyutları. 52
Şekil 5.13 : 0,1, 0,2 ve 0,4M konsantrasyonundaki çözeltilerden üretilen ZnO'in kristalin boyutları. 53
Şekil 5.14 : 0,1M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği. 54
Şekil 5.15 : 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi. 55
Şekil 5.16 : Hava ile karıştırılan 0,2M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği. 56
Şekil 5.17: Hava ile karıştırılan 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi. 57
Şekil 5.18 : Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan 0,2M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği. 57
Şekil 5.20 : Manyetik karıştırıcı ile 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi. 58
Şekil 5.21 : 0,4M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği. 59
Şekil 5.22 : 0,4M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi. 60
Şekil 5.23 : Manyetizasyon-Manyetik Alan Grafiği. 61

SEMBOL LİSTESİ

ΔG°	**:** Gibbs Standart Serbest Enerji Değişimi
M	**:** Konsantrasyon
d	**:** Ortalama damlacık çapı
ρ	**:** Çözelti yoğunluğu
γ	**:** Yüzey gerilimi
f	**:** Ultrasonik dalga frekansı
$\mathbf{c_p}$	**:** Çözelti konsantrasyonu
$\mathbf{M_{0,s}}$	**:** Partikül, çözelti molekül ağırlığı
k	**:** Şekil sabiti
λ	**:** X-ışını dalga boyu
β	**:** En şiddetli pikin yarı yüksekliğinin radyan cinsinden genişliği
Θ	**:** Bragg açısı
ε	**:** (B x cosΘ) ve (4sinΘ)'ya göre çizilen grafiğin eğimi

Ni / ZnO NANOKOMPOZİT PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) YÖNTEMİYLE ÜRETİMİ

ÖZET

Nanoteknoloji, malzemelerin atomik ve moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılmasını hedeflemektedir. Malzemelerin nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin belirlenmesi ve kontrolü amacıyla fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştrilmesi de nanoteknoloji kapsamında incelenmektedir. Başka bir ifade ile nanoteknoloji, çeşitli araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, oluşturulması ve manipule edilmesi olarak tanımlanabilmektedir. Nanoteknoloji, disiplinler arası bir teknolojik yaklaşım olarak malzeme bilimi, mekanik, elektronik, optik, tıp, plastik, enerji gibi birçok alanda son yıllarda giderek artan oranda kendine uygulama alanı bulmuştur.

Nanoteknolojinin kapsamında incelenen nano boyutlu partiküller/malzemeler, 100 nm ve daha küçük boyuta sahip olan partiküller/malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Malzemelerin sahip olduğu pek çok özellik nano ölçek mertebesinde değişmektedir. Bunun nedeni, nanometre mertebesindeki malzemelerin özelliklerinin kuantum mekaniği ile kontrol edilmesi olarak açıklanmaktadır. Bir malzemenin atomlarının seviyesine inildikçe, atomsal yapının geometrisi bile malzemenin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde büyük bir etken olmaktadır. Manyetik, elektronik ve optik gibi pek çok özellik, nano ölçekte atomlar arasındaki bağların değişimi ile kolayca değişebilmektedir. Yarıiletken silisyum telinin nanoölçekte üretilmiş halinin iletken özellik göstermesi ve demir, nikel, kobalt gibi manyetik özellik gösteren malzemelerin nanometre mertebesindeki parçacıklarının büyük parçalara göre daha güçlü manyetik özellik göstermesi nano boyutun fiziksel özelliklere etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Nanoteknolojinin gelişmesi ile oldukça önem kazanan nanopartiküllerin üretim yöntemleri için iki temel yaklaşım söz konusudur. Bunlar yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarıdır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında hacimsel olarak bulk malzemeye mekanik bir etki uygulayarak malzemeyi nano boyutlara indirgemek esas alınırken aşağıdan yukarıya yaklaşımında ise; moleküler haldeki malzemelere fizikokimyasal yöntemler uygulanarak nano partikül elde etmektir. Her iki yaklaşım içinde pek çok nano partikül üretim yöntemini barındırmakta olup Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi, aşağıdan yukarıya yaklaşımı içinde yer almakta, ekonomik ve çok yönlü oluşu, sürekli bir sistem olması ve uygulamasının kolaylığı açısından diğer yöntemler içinde üstünlük göstermektedir. USP tekniği ile geniş bir aralıkta morfoloji, boyut dağılımı ve kimyasal bileşime sahip, metal, metal oksit, intermetalik ve seramik partiküller üretmek mümkündür.

Çinko oksit geniş band aralığı ve yüksek bağlanma enerjisi ile geniş piezoelektrik ve piroelektrik özellikler gösteren bir yarı iletken malzemedir. Sol-jel, termal ayrışma, sprey piroliz, buhar biriktirme, hidrotermal ve çöktürme yöntemleri ile üretilebilen çinko oksit, bunun yanında nanojeneratörler, gaz sensörleri, biyosensörler, güneş pilleri ve fotokatalizörlerde kullanım bulmaktadır. Ni/ZnO nanokompozitin diğer bileşeni olan nikel ise yüksek manyetik ve katalitik özelliği, korozyon direnci ve elektrik iletkenliği

ile dikkat çekmektedir. Ni/ZnO nano kompozit partikülleri, nikel ve çinko oksitin üstün özelliklerini aynı yapıda barındıran bir kompozit yapıdır. Ni/ZnO nanokompozit partikülleri nikel ve çinko oksitin uygulandığı alanlarda kullanılmakla beraber, nanokompozit yapısının gösterdiği çok daha farklı özelliklere göre de kendisine daha geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

Bu tez çalışmasında; Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi ile küresel morfolojiye sahip, Ni/ZnO nanokompozit partikülleri üretilmiş ve gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmaları kapsamında optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Bununla birlikte üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerine manyetik ve fotokatalitik analizler yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. Tez çalışması kapsamındaki Ni/ZnO nanokompozit partikül üretimi deneylerinde nikel nitrat ve çinko nitrat tuzlarının saf su ile hazırlanmış farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltileri kullanılmıştır. 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonları ile 700°C, 800°C, 900°C çalışma sıcaklıklarında 1,3MHz ultrasonik frekans ile 0,5 l/dak H_2 ve N_2 gaz akışı koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Üretilen nanokompozit partiküllerinin faz analizleri için X-ışınları difraktometresi (XRD), partiküllerin boyut ve morfolojilerinin tespiti için ise taramalı elektron mikroskobu (SEM), partiküllerin ihtiva ettiği elementlerin oranlarını belirlemek için de enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılmıştıtr. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, Ni/ZnO nanokompozitlerin üretimi için optimum başlangıç çözelti konsantrasyonu ve çalışma sıcaklığı belirlenmiş olup, belirlenen optimum çalışma şartlarında üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllere titreşimli örnek magnetometresi (VSM) ile manyetik analiz yapılmıştır. Manyetik analiz sonunda 700°C'de değişen başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarında üretilen partiküllerin farklı manyetik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca 700°C'de üretilen partiküllere fotokatalitik testler uygulanarak UV-A ışını altında metilen mavisi giderimi oranları tespit edilmiştir. 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltilerine sahip numuneler için sırasıyla %2,93, %12,6 ve %7,3 oranında giderim tespit edilmiştir.

PRODUCTION OF Ni/ZnO NANOCOMPOSITE PARTICLES VIA ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS (USP) METHOD

SUMMARY

The rapid improvement and development of nanotechnology in recent years, make a big impression in the world of the science. With this effect, nanotechnology has been the focus of many scientist in the field. Nanotechnology has revealed new properties of materials at atomic and molecular scale, using lots of the basic sciences. Physical, chemical and biological properties of the nano scale materials are determined and controlled for multifunctional devices and systems within the scope of the nanotechnology. In other words, nanotechnology define as the creation and manipulation of the variety of tools, materials and structures at molecular level.

There are four aspects to make nanotechnology a great new development. First, it revolutionizes the manufacturing process. Nanotechnology builds from the smallest number of atoms and molecules to make the biggest final product the bottom-up process. Nanotechnology can also reverse the process instead of starting with physical matter as it is found in nature, according to its own structures, by reducing it to the size of the objects to use as has been done until now the top-down process. Despite this road being familiar in chemical processes, the novelty is that, now, atoms and molecules can be directly manipulated to manufacture products. Second, at this nanoscale level, there are few differences between biotic matter and abiotic matter in that it is potentially possible to apply biological procedures to material processes or interfere with materials in living bodies, adapting the latter to certain purposes or offering certain advantages. It may also be possible to manipulate biological matter or procedures to perform specific tasks. One example would be a way of allowing the body to rest without sleep, which would be very useful in war and other activities that are very physically or mentally demanding. Third, nanoparticles may have physical and chemical properties (conductive, electric, mechanical, optical, etc.) which differ from the same elements on a macroscopic scale. By changing the physical properties of the matter, possibilities arise that surprise and excite scientists who are dedicated to this study. Many nanomaterials that are on sale offer great advantages in this way. For instance, carbon nanotubes are harder than diamonds and can be fifty to a hundred times stronger than steel. Finally, nanotechnology combines several kinds of technologies and sciences such as information technology, biotechnology and materials technology. The latter is not a lesser element if we consider that the true development of nanotechnology will require a totally new professional education which will require rethinking schooling, maybe from the primary level.

Nanoparticles have one dimension that measures 100 nanometers or less. The properties of many conventional materials change when formed from nanoparticles. This is typically because nanoparticles have a greater surface area per weight than larger particles which causes them to be more reactive to some other molecules. The transition from microparticles to nano particles can lead to a number of changes in

physical properties. Two of the major factors in this are the increase in the ratio of surface area to volume, and the size of the particle moving into the realm where quantum effects predominate. The increase in surface area to volume ratio, which is a gradual progression as the particle gets smaller, leads to an increasing dominance of the behaviour of atoms on the surface of a particle over that of those in the interior of the particle. This affects both the properties of the particle in isolation and its interaction with other materials. High surface area is a critical factor in the perfonmance of catalysis and structrures such as electrodes, allowing improvement in perfonmance of such technologies as fuel cells and batteries. The large surface area of nanoparticles also results in a olt of interactions between the intermixed materials in nanocomposites, leading to special properties such as increased strength and increased chemical resistance.Nano particles are formed by most of the elements in the periodic table and they can be classified according to the types of atoms of which they are composed and the nature of the bonding. Examples of nano particles include weakly bound rare gas and molecular nano particles, covalently bonded semiconductor nano particles, electrostatically bound ionic nano particles and nano particles of metallic elements.

Metallic elements form a wide variety of nano particles, ranging from the s-block metals (such as the alkali and alkaline earth metals), p-block metals (such as aluminium where the bonding involves both the s and the p orbitals) and the transition metals (where the bonding also involves the valence d orbitals). Metal nano particles may be composed of a single metallic element or more than one metal the subclass of nanoalloys. The desire to fabricate materials with well-defined, controllable properties and structures, on the nanometre scale, coupled with the flexibility afforded by intermetallic materials, has generated interest in bimetallic and multimetallic nano particles. There are a large number of combinations ofmetallic elements and a wide range of elemental compositions which are possible for nano particles. Bimetallic nano particles can be generated with reasonably well-controlled size and composition. However, nano particles structures and the degree of elemental segregation or mixing can depend on the method and conditions of their generation. One of the major reasons for interest in nano patricles is because their chemical and physical properties can be tuned by varying the composition and atomic ordering, as well as the size and shape/morphology of the particles. Nano particles may display not only magic sizes, but also magic compositions at which they possess special stability. Surface structures, compositions and segregation properties of nano particles are also critically important in determining their chemical reactivity and, in particular, catalytic activity. Nano particles are also of interest as they sometimes display structures and properties which are distinct from those of the pure elemental clusters. For example, the structures of binary nano patricles may be quite different from those of pure metal nano particles of the same size and synergism is sometimes observed in catalysis by nano particles. Finite size effects can also be important for nano particles, giving rise to properties which are distinct from the corresponding bulk alloys. For example, there are examples of pairs of elements (such as iron and silver) which are immiscible in the bulk but which readily mix in finite clusters.

Particle production methods can be devided into the two approaches. One of them these two approaches is bottom up and the other one is top down. Top-down approach is based on mechaical crushing for sizing materials to nano sized structures. High energy ball milling, electrodeposition and lithography are examples of top-down approach. On the other hand, bottom-up approach is based on physicochemical

priciples to deposit atoms or molecules as nano scale structure. Sol-gel, inert gas condensation (IGC), sol-gel, flame spray pyrolysis (FSP) and spray pyrolysis (SP) are used methods in bottom-up approach.

Ultrasonic spray pyrolysis (USP) is a continuous flow process that operates at ambient pressure with involving four steps. The first step is aerosol generation in the untrasonic atomizer. Aerosols are obtained from aqueous solution of metal salts and transferred into the reaction furniture. Then, shrinkage of the aerosol droplets comes due to the evaporation. Next step is the chemical reaction in the furnace. Final step is the formation of solid particle. Moreover, this method allow to produce spherical, homogenous, non-agglomerated particles.

Zinc oxide (ZnO) is one of the wide band gap semiconductors having a value of band gap (3.37 eV) and exciton binding energy (60 meV). The nanosized ZnO is used in many optoelectronic, magnetic, electronic, photocatalytic and catalytic applications such as gas sensors, catalysts, UV absorbers and fuel cells. Furthermore, metal nanoparticles have made a progress because their unique properties and potential applications areas such as microelectronics, optoelectronics, catalysis, photocatalysis, magnetic materials, information storage and others. Nickel nanoparticles have been widely used for magnetic recoring applications due to high magnetization behavior. Nickel and zinc oxide nano particles have separately different superior properties. It is expected that, nickel zinc oxide nanocomposite particles have both of qualified properties of nickel and zinc oxide nano particles.

In this study high purity nickel and zinc nitrate salt was used to produce sphrecical Ni/ZnO nanocomposite particles via Ultrasonic Spray Pyrolysis (USP). High purity nickel nitrate hexahydrate, ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) and zinc nitrate hexahydrate ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) metal salts were used to prepare a precursor aqueous solution and concentration solutions were 0.1M, 0.2M and 0.4M. Nitrogen and hydrogen with 0.5 mL/min constant flow rate was used to reduction process in inert atmosphere at 700°C, 800°C, 900°C. Precursor solution was atomized a high frequency ultrasonic atomizor with a frequency of 1.3 MHz and then thermodynamic reactions were performed into the furnace. Yield Ni/ZnO nanocomposite 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 of ratio determination, Vibrating Sample Magnetometer (VSM) for magnetic properties and photoreactor for photocatalytic properties. The morphology of the particles is almost spherical. According to EDS results, it is determined that there are only Ni, Zn and O elements with no impurity into the particles. Crystalline size is also calculated with the help of well-knwns Debye-Scherrer and Williamson-Hall equations. Results showed that crystalline size of nike and zinc oxide particles show ascending trend by temperature and concentration. At the end of the characterization studies, optimal initial solution concentration and operating temperature were designated. It is clearly seen that, magnetic poperties of particles were changed with the changing concentration and removal rate of the methylene blue under the UV-A ray was determined with using photocatalytic tests at 700°C.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Nanoteknoloji, son yıllarda hızlı bir gelişim göstererek kendisine bilim dünyasında oldukça etkin bir yer edinmiş olup, fizik, biyoloji, çevre, tıp, malzeme bilimi, kimya, havacılık ve gıda gibi pek çok alanda da varlığını etkin bir biçimde göstermektedir. Üretilen herhangi bir malzemenin özellikleri, mikro ve nano boyuttaki yapısıyla doğrudan ilişkili olup, malzeme yapısı kontrol edilerek, çeşitli fonksiyonlara sahip, karakteristik özellikleri ve uygulama alanları farklı olan birçok malzeme geliştirilebilmektedir. Geniş bir aralığı kapsayan nano malzemeler üç kategoride incelenebilir. Bunlar; ince filmler gibi tabakalı yapıların ve yüzey kaplama malzemelerinin yer aldığı tek boyutlu nano malzemeler, nanotellerin ve nanotüplerin oluşturduğu iki boyutlu nano malzemeler ve nano parçacıklar, kuantum noktacıklar, nano kristalin yapılar gibi malzemelerin oluşturduğu üç boyutlu nano malzemelerdir [1]. Nano terimi genel anlamda metrenin miyarda biri şeklinde tanımlanırken,nano partikül olarak adlandırılan partiküller ise; 100 nm ve daha küçük partikül boyutuna sahip partiküller olarak tanımlanmaktadır. Nano ölçekteki partiküllerin üretimi, karakterizasyonu, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi ile bu yapıların üstün özelliklerinin açığa çıkması hedeflenir. Bu hedef doğrultusunda daha dayanıklı, hafif ve kompakt bir yapıya sahip nano partiküllerin optik, manyetik, katalitik, elektronik gibi pek çok özelliği de gelişim göstermektedir [2,3].

Metal oksit nano partiküller ile aktif metal özelliği gösteren nano partiküllerin aynı yapı içinde elde edilmesi pek çok mühendislik uygulamasında çoğunlukla tercih edilen bir durumdur. Özellikle fotokatalitik ve katalitik uygulamalar için aktif metal/ metal oksit bileşeni içeren nano kompozit yapıları oldukça önem teşkil etmektedir. Bu açıdan güçlü manyetik özellik gösteren nikel ile yarı iletken özellikleri ile öne çıkan çinko oksitin oluşturduğu Ni/ZnO nanokompozit yapısı, fotokatalitik ve manyetik özellikleri açısından enerji ve çevre alanlarında oldukça önemlidir [1].

USP yöntemi, mikron altı ve nano boyuttaki farklı birçok nanopartikülün ekonomik olarak geniş boyut, morfoloji ve kompozisyon aralığında sürekli olarak elde edilmesini sağlayan bir üretim yöntemidir [3-5]. Bu yöntemde temel olarak, aerosol damlacığının oluşumu ile damlacığın fırın ortamında termal parçalanma / redüksiyon reaksiyonlarıyla nihai ürüne dönüşümü esas alınmaktadır. Elde edilen nihai ürünün özellikleri ise çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, ultrasonik atomizörün frekansı ve taşıyıcı gaz debisi ile değişmektedir. [6,7].

Bu çalışmanın amacı; USP tekniği ile Ni/ZnO nanokompozit partiküllerini üretmek, karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmek ve optimum şartlarda üretilmiş Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin manyetik ve forokotalitik özelliklerinin belirlenmesidir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1 Nanoteknoloji

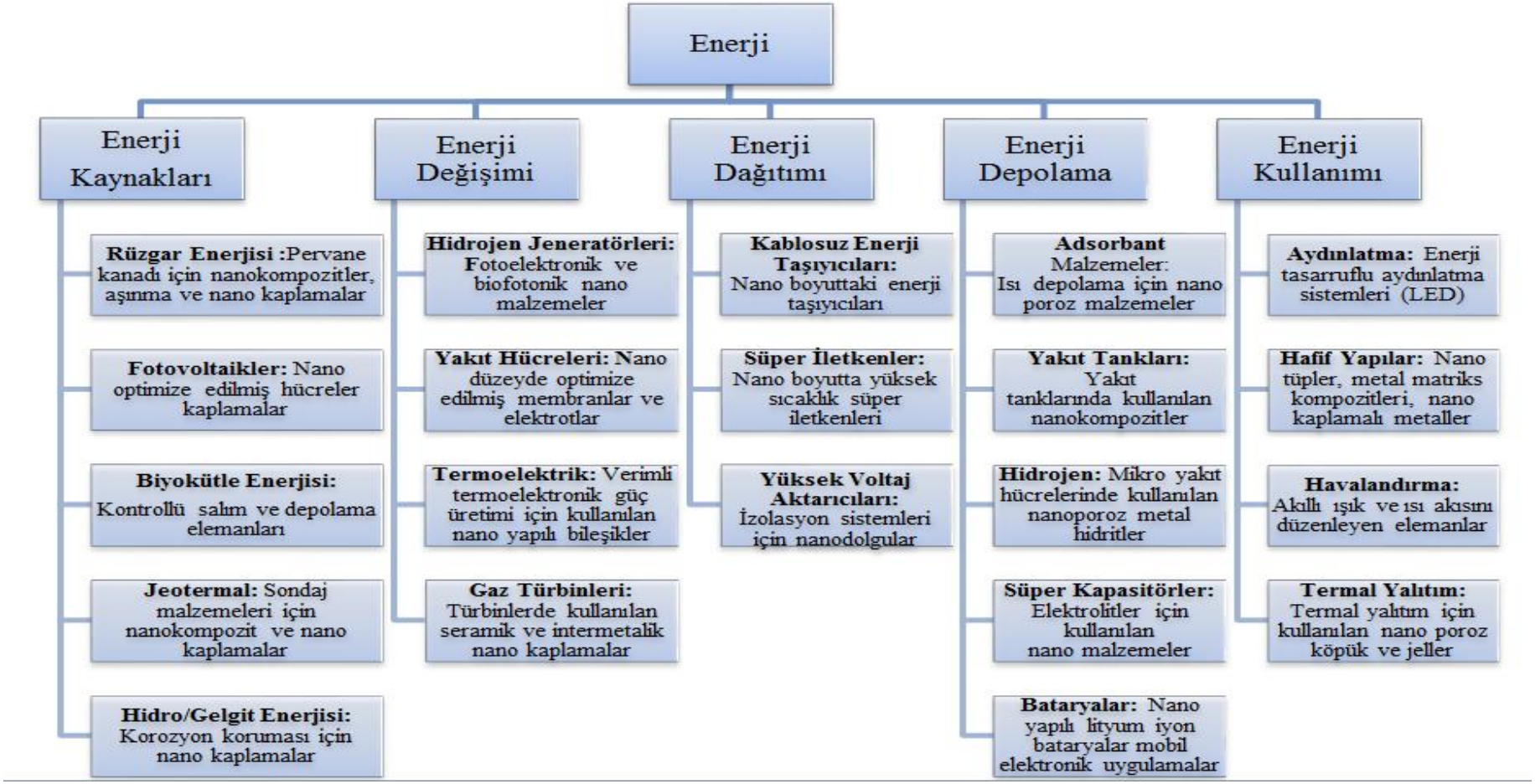
Nanoteknoloji kavramı; evrende var olan nesnelerin niceliklerinin ölçümü, tanımlanması ve karakterize edilmesi ile birlikte, bu nesnelere ait özelliklerin daha derin bir bakış açısı ile incelenmesini öngörmektedir [8]. Literatürde yer alan nanoteknoloji kavramı, teknolojinin gerçek hayatta yer alan her alanının nano ölçekte incelenmesini esas alarak, nano boyuttaki malzemelerin sentezi, karakterizasyonunu nanobilim ile birlikte ele almaktadır. Nanoteknoloji ayrıca en kısa ve genel anlamda; atomik ölçekte ve hassaslıkta tüm mühendislik uygulamalarını kapsayan bir bilim dalı olarak da tanımlanabilir. Nano ölçek ise, bir ile yüz nanometre arasını temsil eden bir kavram olarak tanımlanmaktadır. Nano boyuttaki malzemeler; hassas ve kontrollü olarak işlenilip, modelleme ve üretim temelli yeni sistemlerde kullanılmaya yönelik gelişmiş özelliklere sahip malzeme, cihaz ve sistemler oluşturmak amaçlı kullanılmaktadır. Nanoteknoloji ile oldukça iç içe bir kavram olan nanobilim; fizik, kimya, biyoloji ve moleküler bilimi gibi tüm araştırma alanlarını ele alan ve nanoteknolojinin temelini oluşturan bir nano yaklaşım bilimi olarak tanımlanmaktadır [9]. Fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde atomlar ya da moleküller arasında mikron altı boyut aralığında ortaya çıkan nano yapıların entegrasyonu da nanoteknolojinin kapsamı içerisinde yer almaktadır. 21. yüzyılın başlarından itibaren nanoteknolojinin ekonomi ve toplum üzerindeki etkisi; yarı iletkenler teknolojisi, bilgi teknolojileri ve moleküler biyoloji ile karşılaştırılabilir hale gelmiştir. Nanoteknolojinin bilim ve teknoloji alanındaki araştırmaları; malzeme bilimi ve imalatı, tıp uygulamaları, enerji üretimi ve depolama, biyoteknoloji, bilgi teknolojileri ve ulusal güvenlik alanlarında atılımlar vaat etmektedir [10].

2.2 Nanoteknolojinin Uygulanma Alanları

Nanoteknoloji, interdisipliner bir bilim dalı olarak, diğer bilim dalları ile sürekli bir etkileşim içinde olup, onlarla birlikte gelişim göstermektedir. Özellikle 21. yüzyılda nanoteknolojinin gelişimi inovativ teknolojiler ile stratejik bir değer kazanmaktadır. Bu gelişim yaşam standartlarını yükselterek, hayat kalitesini iyileştirmeye yönelik bir etki yaratırken, nanoteknoloji global anlamda enerji, gıda ve tarım, sağlık, su arıtma, bilgi ve iletişim teknolojileri, çevre gibi birçok uygulanma alanında kendine yer bulmaktadır [11,12].

2.2.1 Enerji

Nanoteknoloji, çevre dostu yöntemlerle enerji sektörüne yönelik büyük bir kullanım potansiyeline sahiptir. Bunun yanında, enerji verimliliğini arttırmaya yönelik yenilenebilir enerji üretimini yeni teknolojik çözümler ile optimize ederken,sürdürülebilir enerji kaynakları ve küresel iklimin korunması konusunda nanoteknolojinin enerji sektöründeki atılımları büyük önem kazanmaktadır. Enerji tüketimini azaltan nanoteknoloji esaslı yalıtım ürünleri, yüksek etkili bir aydınlatma sistemi olan LED teknolojisi, yüksek enerji verimliliğine sahip bilişim ve iletişim teknolojisinin ürünü olan nanokablolar, ulaşım araçlarında kullanılan hafif ve mukavemetli sert malzemeler; nanoteknolojinin enerji alanındaki uygulamalarına birkaç örnek teşkil etmektedir. Nanoteknolojinin enerji alanındaki potansiyel uygulama alanları; enerji kaynakları, enerji değişimi, enerji dağılımı, enerji depolama ve enerji kullanımı başlıkları altında incelenmektedir. Son yıllarda hızla gelişen yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlar ve nükleer enerjinin elemanları nanoteknolojik yenilikler ile çok daha ileri seviyelerde gelişim göstermiştir. Bunun yanında gaz tirbünleri, hidrojen jeneratörleri ve termoelektrik elemanlarda; intermetalik nano kaplamalar, nano katalistler, nano yapılı kompozitler kullanılmaktadır. Enerji depolama ve yalıtımında kullanılan kapasitörler, bataryalar ve yakıt tanklarında nano poroz, nanokompozit ve nano katalist malzemelerin kullanımı, bu uygulama alanlarına önemli ölçüde bir gelişim kazandırmaktadır. Nanoteknojinin uygulanabilir enerji sektöründeki potansiyel uygulamalarına ait örneklerin tamamı ise detaylı bir şekilde Şekil 2.1'de verilmektedir [12].



Şekil 2.1 : Nanoteknolojinin enerji sektöründeki potansiyel uygulamaları [12].

2.2.2 Gıda ve tarım

Tarımsal ve endüstriyel gıda üretimi ile tüketiminin her aşaması nanoteknolojik gelişmelerden büyük oranda etkilenmektedir. Bu gelişim ve uygulamalar ile daha kaliteli ürünler sürdürülebilir gıda üretimi ile üretilmektedir. Nanoteknojik uygulamaların gıda ve tarım sektörüne sağladığı katkılar;

- Sıcaklık veya nem gibi çevresel koşullara tepki veren akıllı gübreleme tekinikleri ile verimi arttırma,
- Daha fazla çevre dostu tarımsal üretim teknikleri sayesinde gübre tüketimini azaltma,
- Nano sensörler yardımıyla minimum atık ile çalışan sistemler ile gıda kalitesini arttırma,
- Temel vitamin ve mineraller içeren besinlerdeki biyoyararlılığı arttırma,
- Daha uzun raf ömrü ile patojen kontrolünü arttırarak ve besinlerin bozulmalarını azaltma, şeklinde sıralabilir [11].

2.2.3 Sağlık

Nanoteknoloji, tanısal görüntüleme ajanları, ilaç taşıyıcı sistemler, termal terapi teslimat ajanları, sensörler, ekranlar, yüksek performanslı X-ışın tüpleri, doku mühendisliği, arayüz patojen tespit sistemleri ve kompakt elektronik sistemler de dahil olmak üzere mümkün olan uygulamaları ile, sağlık alanı için oldukça geniş bir potansiyel kullanım alanına sahiptir. Nano parçacıkların oluşturduğu ileri teknoloji malzemeler, hücre içlerine girerek fizyolojik engellerin aşılmasını kolaylaştırmaktadır. Nano tıp, bireysel hücrelerin ve biyomoleküllerin içindeki nano etkileşimler ile moleküler ve hücresel düzeydeki sorunları tespit etme potansiyeline sahiptir. Nanoteknolojinin sağlık alanındaki yenilikleri,

- Tedavi sislemlerinde hedef organa ulaşmak için ilaç dağıtım ve salınım sistemleri tasarlama,
- Düşük dozajlarda ilaç kullanılarak toksisitenin büyük oranda azaltılması,
- Belirli bir ilacın yavaş doz ve sürekli salım ile dağıtım sistemlerinin geliştirilmesi,
- Temel yapı hücreleri yanı sıra, besin ve atıkların vücuttan uzaklaştırılması için oksijen verilmesini sağlayan destek dokunun büyütülmesi,

- Manyetik ve paramanyetik nanopartiküller kullanılarak ileri tıbbi görüntüleme sağlayan manyetik rezonans görüntüleme (MRG) ile hedef görüntünün izlenmesi,
- Manyetik rezonans görüntüleme (MRG) ile diğer dokulara zarar vermeden, kanser hücrelerini çevreleyen nano parçacıkların ısıtılması, şeklinde sıralanabilir [11].

2.2.4 Su arıtım

Nanoteknolojinin ve nanomalzemelerin su arıtma teknolojilerine sağladığı katkılar;

- İçme suyundaki ağır metalleri ve kirleticileri azaltarak yok etmesi,
- Membran tabanlı ayrıştırma sistemlerinde akı ve seçiciliği arttırmak için membranların geliştirilmesi,
- Sürtünmeyi azaltarak reaksiyonlar için yüzey alanının arttırılmasına yönelik nano yüzeylerin geliştirilmesi, şeklinde ifade edilmektedir [11].

2.2.5 Bilgi ve iletişim teknolojileri

Diğer sektörlerde olduğu gibi bilgi ve iletişim sektöründeki yenilikler ve gelişimde de nanoteknolojinin büyük etkisi vardır. Bilgi ve iletişim teknolojierinin çok büyük uygulama ve çalışma alanları mevcuttur. Geleneksel yöntemler bu sektör için zor, uzun zaman alan ve pahalı yöntemlerdir. Fiziksel sınırları zorlayan bu sistemler, nanomalzemelerin sağladığı yenilikler ve değişimler ile birlikte konvansiyonel hale gelmiştir. Örneğin nano teller, milyonlarca mikroişlemci üzerine paketlenmiş olan transistörler, çok daha hızlı ve küçük bilgisayarlar, akıllı sensörler, yarı iletken cihazlar, bilgisayar çipleri, bellek ve depolama cihazları, optielektronik, kuantum bilgisayarları gibi birçok ürün nanoteknolojik yenilikler ile birlikte üretilen nanomalzemeler sayesinde geliştirilmiştir. Bu yenilikçi ürünler ve hizmetler ile birlikte ekonomik büyüme, küresel iletişim ve etkileşimle beraber yeni işbirliği kanallarının oluşturulması hedeflenmektedir [11].

2.2.6 Çevre

Nanoteknolojik gelişmeler, hava kirleticilerin giderimi ve atık su arıtma teknolojilerinin etkinliğini arttırmak adına önemli katkılar sağlamaktadır. Bu gelişmeler mevcut çevresel iyileştirme teknolojisi içine dahil olarak ilerlemektedir. Nanoteknolojinin çevresel iyileştirme uygulamalarına katkısı;

- Organik atıkları okside etmek için nano boyuttaki demir partiküllerinin üretimi,
- Nano poroz malzemeler ile arsenik, kurşun gibi ağır metallerin ayrımı,
- Nano boyutta kolloidler ile yüksek konsantrasyonlu organik bileşiklerin giderilmesi, şeklindedir.

Ayrıca yakıt verimliliğini arttırmak ve hava kirleticilerini azaltmak için de seramik tabanlı nanomalzemeler ve nano ölçekli metal katalizörler kullanılmaktadır [11].

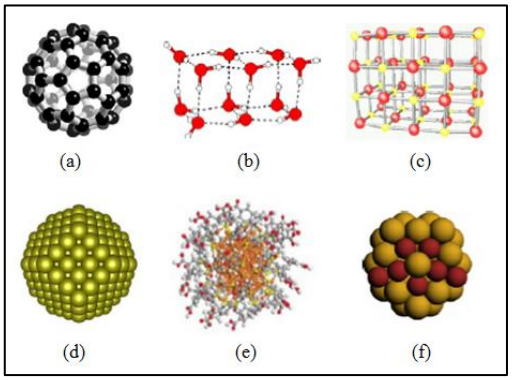
2.3 Nano Partiküller

Nano partiküller yüzyıllar boyunca özelliklerinin farkında olunmadan da olsa çok geniş bir alanda kullanılmışlardır. Ortaçağda Romalılar renkli nano partiküller kullanırken, kolloidal altın nano partiküller Mısırlılar tarafından kozmetiklerde kullanılanılıyordu. Ayrıca Mısırlılar Ortaçağ seramik sırlara metalik parlaklık vermek için gümüş ve bakır nano partiküllerini kullanmışlardır. Yakın geçmişte ve günümüzde kullanılan dijital kameralarda gümüş nano partikülleri kullanımı fotoğrafçılık adına büyük önem taşımaktadır [13]. Nano partiküllerin tanımına ait birçok yaklaşım söz konusudur. Daha dar anlamda, özelliği fiziksel özellikleri çoğunluk malzemeden oldukça farklı olan ve boyut aralığı 10 ile 20 nm arasında değişen partikül partiküllere nano partikül denilmektedir. Diğer bir yaklaşım, nano partikülleri tanımlarken daha geniş bir boyut aralığını tanımlamış ve 1 nm ile 1 μm boyut aralığını esas alarak nano partikülleri tanımlamıştır. Fakat en genel ve bilinen anlamda nano partiküller, atom, iyon veya molekül kümelerinin oluşturduğu 1-100 nm boyut aralığındaki çok küçük parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Bazı nano partikül örnekleri ve bulundukları boyut aralıkları Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi her nano partiküller,bulunduğu ortama ve üretim yöntemlerine göre bulundukları boyut aralıkları farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar, nano partiküllerin uygulama alanlarının farklılaştırılması ve şekillendirilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır [14].

	0,01 nm	0,1 nm	1 nm	10 nm	100 nm	1 µm	10 µm
Dalga Boyu	X - ışını			Ultraviole	Görünür ışık	Kızıl ötesi	
Gözenek		Mikrogözenek	Mezgözenek		Makrogözenek		
Atom çapı	Hidrojen	Kurşun					
Metal			Altın, gümüş kolloid		Ferrit	Atomize demir tozu	
				Kolloidal silika			
İnorganik			TiO_2(katalizör)		TiO_2(pigment)		
				Kolloidal $CaCO_3$	İnce öğütülmüş $CaCO_3$		
			Nano elmas	Karbon siyahı		Grafit	
			Karbon nanotüp				
Organik				Polimetil metakrilat (PMMA) nano partikülleri		Toner	
				Polilaktik glikolik asit (PLGA)			Nişasta
Biyolojik				Lipozom		Kırmızı kan hücresi	
					Mitokondri		
			DNA				Biyolojik hücre
			Virüs				
Aerosol					Sigara dumanı		

Şekil 2.2 : Nano partikül örnekleri ve bulundukları boyut aralıkları [14].

Nano partiküller, kendilerini oluşturan atomların özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Örnek olarak zayıf bağlı moleküler nano partiküller, kovalent bağlı yarı iletken nano partiküller, elektrostatik bağlı iyonik nano partiküller ve metalik nano partiküller Şekil 2.3' de gösterilmektedir.



Şekil 2.3 : Nano partikül örnekleri (a) Fullerenler, (b) Moleküler nano partikülleri, (c) iyonik nano partiküller, (d) Metal nano partiküller, (e) pasifleştirilmiş nano partiküller, (f) Nano alaşımlar [13].

Nano partiküller süreksiz enerji seviyelerine sahip küçük moleküller ile sürekli enerji seviyelerine sahip çoğunluk malzeme arasında belirli bir aralıkta köprü görevi görürler. Genellikle çoğunluk malzeme ve ayrık küçük moleküllerden temel farklılıklar gösteren nano partiküller, aynı zamanda yeni tür bir malzeme de oluşturmaktadır [13,14].

2.3.1 Nikel nano partikülleri

Nano seviyedeki metal malzemeler; elektronik, optik, manyetik depolama, tıbbi tanı, katalizörler ve manyetik sıvılara kadar pek çok uygulama alanına sahiptir. Demir, nikel ve kobalt nano partikülleri manyetik özelliklerinden dolayı ilgi çekici hale gelmiş ve kendilerine çok geniş uygulama alanı bulmuşlardır. Son yıllarda nikel nano partiküller; nano tüp, nano çubuk, nano prizma ve altıgen tanecik gibi birçok farklı formda üretilmektedir [15,16]. Nikel nanopartikülleri yaygın olarak katalitik, iletken ve manyetik malzeme uygulamalarında kullanılmakta ve gelişim göstermektedir. Nikel nano partiküllerinin üretimi oksitlenmesi nedeniyle çok kolay değildir. Bu yüzden üretim yöntemi ve çalışma parametreleri oldukça önem kazanmaktadır. Düzenli nano partikül üretmek, partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol altına alarak, uygulama alanına göre en uygun üretim yöntemini belirleyerek gerçekleşmektedir [17]. Nikel nano partiküllerinin üretim yöntemleri ise ; nikel tuzlarının kimyasal redüksiyonu, mekanik öğütme, sonokimyasal yöntem, piroliz, elektrokimyasal çöktürme ve hidrazin yöntemi olarak sıralanmaktadır [18,19].

2.3.2 Çinko oksit nano partikülleri

Geniş bir band aralığına sahip olan çinko oksit, ultraviole fotonikler, transparan yüksek enerjili elektronik güneş pilleri, varistörler, sensörler, yüzey akustiği dalga cihazları, piezoelektrik transdüserler, gaz algılama cihazları gibi birçok uygulama alanına sahip üstün özellikleri ile öne çıkan bir yarı iletkendir. Çinko oksit oda sıcaklığında 3,37 eV doğrudan band aralığı, 60 meV uyarılma bağ enerjisi ve 0,4 ile 2 μm arasında değişen optik dalga boyu aralığına sahiptir. [20-24]. Çinko oksit nano partiküllerinin uygulama alanlarına yönelik üretim yöntemleri de farklılık göstermektedir. Elektrokaplama, sol-jel, polimer destekli büyüme, lazer çöktürme, magnetron sıçratma, sprey piroliz yöntemleri çinko oksit nano partikül üretmek için kullanılan bilinen en genel yöntemlerdir [21,23].

2.3.3 Nikel çinko oksit nano kristalin partikülleri

Yukarıdaki bölümlerde bahsedilen nikel ve çinko oksit nano partiküllerinin kendilerine özgün üstün özellikleri bulunmakta ve bu özelliklere göre birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar. Nikel çinko oksit (Ni/ZnO), nikel ve çinko oksit nano kristalin partiküllerinin kendilerine özgün üstün özelliklerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulan yeni bir nano partikül çeşididir. Yüksek manyetik özelliği

ile bilinen nikel nano partikülleri ile geniş band aralığı ve bağ enerjisine sahip çinko oksit nano partiküllerinin üstün ve gelişmiş bu özelliklerinin bir araya gelmesi ile oluşan nikel çinko oksit nano kristalin partikülleri, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal yöntem, termal buharlaştırma ve sprey piroliz yöntemleri ile elde edilmektedir [25,26].

2.4 Nanokompozit Partiküller

Son yıllarda yeni nesil ileri teknoloji malzemelere duyulan ihtiyaç, nano boyutlu malzemeleri modern araştırmaların odağına taşımıştır. Nanomalzemeler, 100 nanometrenin altında boyutları ile mükemmel optik, elektriksel, katalitik, biyolojik ve mekanik özellikleri ile pek çok sektörde kendine uygulama alanı bulması beklenmektir. İlk nanokompozit terimi, 1980li yılların başlarında ortaya atılmıştır. Bu genel tarife göre nanokompozit, en az bir fazın nano boyutta olduğu çok fazlı bileşiklerdir. Nanokompozitler ise, içerdiği farklı yapı ve bileşimler sebebiyle nanomalzemelerden farklı yeni malzemeler oluşturarak eşsiz özellikler sağlarlar [37]. Bu üstün özellikler elektrik-elektronik, mekanik, optik, manyetik, biyolojik, fotoaktif ve katalitik özellikler olarak kendini gösterir [13]. Ayrıca sahip oldukları farklı yapı ve özellikler sebebiyle bu malzemeler multifonksiyoneldir. Molibden esaslı bazı nanokompozitlerin endüstriyel ergitme teknolojisinde üstün elektromekanotermal uygulamalarda kullanılması bu duruma örnek olarak gösterilebilir [14]. Nanokompozitler, metal ve seramik nanokompozitleri, polimer esaslı veya polimer ile doldurulmuş nanokompozitler ve doğal nanobiyokompozitler şeklinde sınıflandırılmaktadır.

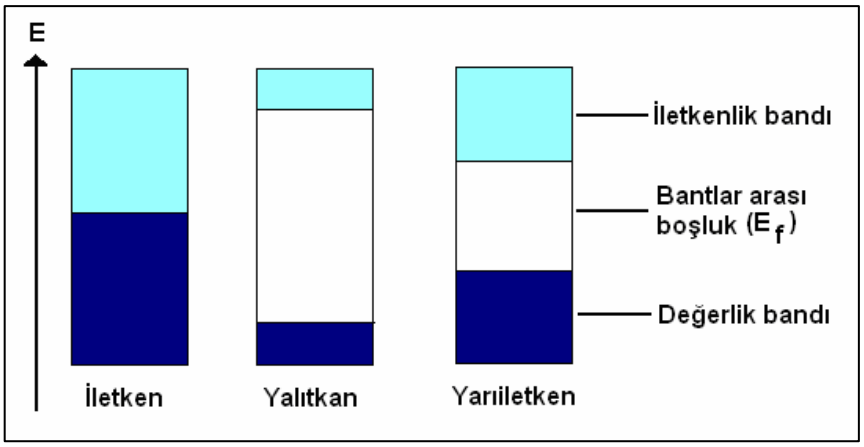
önerilmiştir. Günümüzde özellikle nano boyutta dolgu malzemesiyle doldurulmuş nanokompozitler giderek artan uygulama alanına sahiptir. Bu kompozitler, eşsiz özellikler göstermektedir. Polimere eş eksenel nanopartikül katkılaması akma

2.5 Fotokataliz ve Fotokatalizörler

Fotokataliz, genel anlamıyla ışık ışını altında kataliz işlemi olarak tanımlanırken, **f**otokatalizör ışık ile etkileştiğinde aktif hale geçerek, kuvvetli yükseltgen ve/veya indirgen aktif yüzeyler oluşturan bir yarı iletken olarak tarif edilebilir. İdeal bir fotokatalizör;

- Kimyasallardan, dış etkilerden etkilenmemeli,
- Görünür ışık veya yakın ultraviyole ışınları ile aktif hale geçebilmeli (ekonomik anlamda önemli),
- Ucuz olmalı,
- Kolay sentezlenebilmeli ve kolay elde edilebilmeli,
- Toksik olmamalı,
- Yüksek fotoaktiviteye sahip olmalı,
- Oldukça geniş yüzey alanı, saf ve nano boyutta kristal yapısına sahip olmalıdır [27,28].

Reaksiyon ortamı açısından fotokataliz, homojen ve heterojen sistemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Homojen fotokataliz sistemlerinde reaksiyon tek fazda gerçekleşirken, heterojen fotokataliz sistemlerinde, fotokatalizör yüzeyinde ve ara yüzeyde gerçekleşir. Heterojen fotokatalizörler ılımlı veya tam yükseltgenme, dehidrojenasyon, hidrojen transferi, suların ve değişik yüzeylerin temizlenmesi, gaz kirliliklerinin, bakterilerin, virüslerin, kötü kokuların katalitik olarak parçalanması sonucu uzaklaştırılması gibi birçok amaca yönelik tepkimelerde kullanılmaktadır. Bu tepkimelerin yer aldığı teknoloji ise, gelişmiş yükseltgenme teknolojileri olarak tanımlanmaktadır. Heterojen fotokatalizörler normal olarak katı/sıvı veya katı/gaz ara yüzeyinde, gaz faz, sulu çözelti veya saf organik sıvı faz gibi değişik ortamlarda etkili olabilirler. Heterojen fotokatalizörler olarak yarı iletken metal oksitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Yarı iletken maddeler, "bant teorisi" ile açıklanan elektronik yapıları ile karakterize edilmektedir. Bant teorisi, bütün maddeleri "bant" adı verilen elektronik enerji seviyelerinin bir fonksiyonu olarak tanımlar [29,30]. Materyaller bu bantlar arasında bulunan enerji boşluğuyla sınıflandırılırlar. İletken maddelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı birbirine bitişik durumda iken, yalıtkanlarda iki bant arasında oldukça büyük bir enerji farkı vardır. Yarı iletkenlerde bu bant aralığı yalıtkanlara göre daha azdır. Elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi termal, elektriksel veya ışık gibi dış etkenler yardımı ile greçekleşmektedir. Elektronun bir banttan diğerine ışık ile geçiyorsa bu tür maddelere "fotokatalizör" adı verilir. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları Şekil 2.4'de yer almaktadır [31].



Şekil 2.4 : İletken, yalıtkan ve yarı iletkenlerin enerji bant diyagramları [31].

Bant teorisine göre, değerlik bandı uygulanacak bir dış etki ile uyarılabilecek elektronlarla dolu enerji seviyesi olarak, iletkenlik bandı ise, elektronlar uyarılıncaya kadar boş kalan enerji seviyesi olarak tanımlanır. Bir yarı iletken en az bant boşluğu enerjisi kadar veya daha fazla enerjili bir foton (hv) ile temas ettiğinde, değerlik bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Elektronun uyarılması sonucu iletkenlik bandında elektron fazlalığı (e^-_{IB}) değerlik bandında ise elektron boşluğu (h^+_{DB}) oluşur [32]. Uyarılan elektronlar indirgen reaktif olarak, elektron boşlukları ise yükseltgen reaktif olarak davranmaktadır. Bir yarı iletkende elektronun iletkenlik bandına geçmesi sonucu oluşan boşluğun yükseltgeme gücü, elektronun indirgeme gücünden daha fazladır [33]. Dolayısıyla yarı iletken yüzeyine adsorplanacak madde ile ilk önce elektron boşluklarının etkileşeceği belirtilebilir. Buna göre bir fotokatalizör yüzeyinde gerçekleşecek olan reaksiyonlar

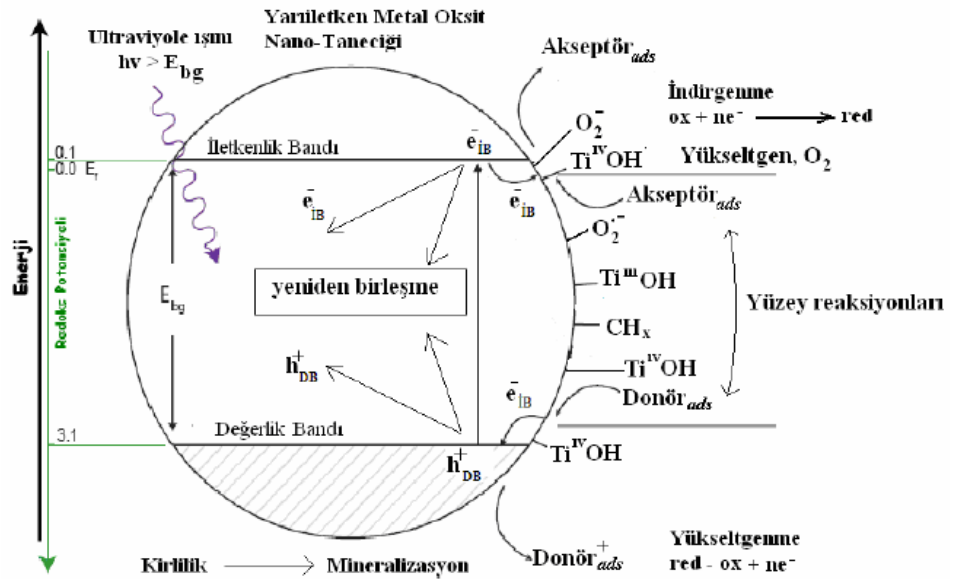
- Fotokatalizörün foton absorpsiyonu sonucu uyarılması,
- Reaktantın sıvı fazdan katalizör yüzeyine transferi ile adsorpsiyonu,
- Adsorpsiyon fazında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının

gerçekleşmesi,

- Fotokatalizör yüzeyinden kataliz sonucu ürün oluşumu şeklinde sıralanmaktadır [34].

Fotokatalitik reaksiyon, katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonda reaktantın katalizör yüzeyinde adsorplanması ile başlar parçalanma olayı sona erinceye kadar devam eder. Yarı iletkendeki elektronun uyarılması ile gerçekleşen yükseltgenme,

indirgenme ve elektronun değerlik bandına geri dönerek elektron boşluklarını yeniden doldurması gibi reaksiyonlar şekil 2.5'de gösterilmektedir [31].



Şekil 2.5 : Yarı iletken yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar [31].

Uyarılan elektron indirgenme reaksiyonunda görev alırken, boşluk yükseltgenme reaksiyonunda görev alır. Ancak redoks reaksiyonları dışında, e^-_{IB} ve h^+_{DB} birleşerek yarı iletkenin tekrar temel hale geçmesine de neden olabilir. Bu reaksiyon sonucu katalizörün aktivitesi düşer. Fotokatalitik etkinlikte, uyarılan elektronun iletkenlik bandında kalma süresi, sadece indirgenme reaksiyonunu değil, değerlik bandındaki boşluğun yükseltgenme reaksiyonunu da etkiler. Ayrıca elektronun değerlik bandına geri dönme hızının, elektron–boşluk çiftinin oluşma hızına oranı fotokatalitik reaksiyonun maksimum etkinliği hakkında bilgi vermektedir [31].

Yarı iletken fotokatalizör olarak TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, SiO_2, Nb_2O_5, CdS, ZnO ve SnO_2 gibi oldukça fazla sayıda metal oksitler ve sülfitler kullanılmaktadır. Bant boşluğu enerjisi fotokatalizörün etkinliğinde önemli bir rol oynamaktadır. Yarı iletkenin bant boşluk enerjisi, elektriksel iletkenliği sağlayan minimum ışık enerjisidir. Başka bir deyişle, ışınlanan veya uyarılan yarı iletken parçacık kafeslerinin değerlik bandında boşluklar oluşturmak için, elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması için gerekli olan minimum enerjidir. Bu enerji yarı iletkenlere özgü sabit bir değerdir ve her yarı iletken için farklı bir değer alır. Fotokatalizör yüzeyinden, adsorplanan maddeye elektron transferi, yarı iletkenin bant boşluğu enerjisine ve adsorplanan maddenin redoks potansiyeline bağlıdır [31].

2.6 Manyetizasyon ve Manyetik Nano Malzemeler

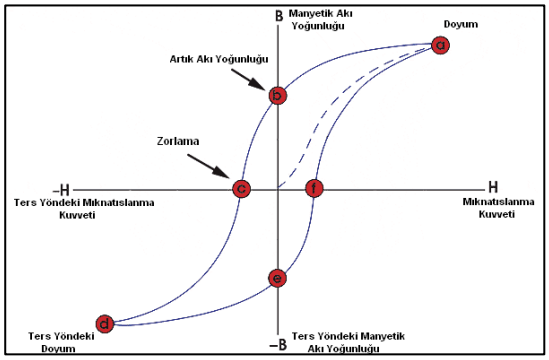
Açısal momentumu olan herhangi bir yüklü parçacığın daima bir manyetik momentinin olduğu bilinmektedir. Atom teorisine göre, bu manyetik moment üç kaynaktan oluşur. Bu kaynaklar;

- Elektronun kendi ekseni etrafındaki dönme (spin) hareketinden ileri gelen "spin açısal momentumu",
- Atomun en dışındaki yörünge elektronlarının çekirdek etrafındaki dolanmaları sonucu ortaya çıkan "yörünge açısal momentumu",
- Uygulanan manyetik alanın uyardığı yörünge açısal momentumundaki değişmelerin oluşturduğu kaynaklardır [35].

Manyetik momentin yukarıda sıralanan ilk iki kaynaktan oluşmasına paramanyetizma ve bu özelliği taşıyan maddeye de paramanyetik madde denir. Manyetik momentin üçüncü maddede belirtilen kaynaktan oluşmasına diyamanyetizma ve bu özelliği taşıyan maddeye de diyamanyetik madde denir. Ayrıca atomların elektronik yapılarındaki değişimlere bağlı olarak madde kalıcı yani permanent manyetik momente sahip olabilir. Bu şekilde meydana gelen manyetik özellikler kalıcı manyetik momentten meydana gelmektedir. Buna bağlı olarak, bir malzemede farklı atomların manyetik momentlerinin birbirleriyle etkileşimleri çok küçük veya sıfır ise bu malzeme paramanyetiktir. Bu malzemeye manyetik alan uygulanmadıkça atomik manyetik momentler gelişigüzel yönlenmeler gösteririler. Eğer ki atomik momentlerin etkileşmesi çok büyük ise bu malzeme üç gruba ayrılmaktadır;

- Atomik momentler birbirlerine paralel olarak dizilmişse, bu malzemelere ferromanyetik malzemeler denir.
- Birden fazla küçük manyetik gruptan oluşan malzemeler için her bir grubun manyetik momentleri birbirlerine eşit ve ikişer ikişer birbirleriyle zıt yönde yönelmiş ise bu malzeme sıfır manyetik momente sahip olacaktır. Böyle malzemeler antiferromanyetik malzemeler olarak adlandırılırlar.
- Malzeme içindeki manyetik grupların manyetik momentleri eşit değilse ve birbirlerine göre zıt yönde yönlenmiş ise malzeme bileşke manyetik momente sahip olur. Bu malzemeler ise ferrimanyetik malzemeler olarak tanımlanırlar [35].

Manyetizasyon mekanizması içinde incelenen en önemli kavramlardan biri de histerisiz eğrisidir. Histerisiz eğrisi ile bir malzemenin manyetik özelliği hakkında oldukça geniş bir bilgiye sahip olunabilir. Bu eğri genel anlamda indirgenmiş manyetik akı yoğunluğu B ile mıknatıslanma kuvveti H arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu nedenle bu eğri B-H eğrisi olarak da tanımlanır. Tipik bir histerisiz eğrisi ve bu eğriden elde edilecek veriler Şekil 2.6'da gösterilmektedir [35].



Şekil 2.6 : Tipik bir histerisiz eğrisi ve eğriden elde edilen nicelikler [35].

Öncelikle hiçbir şekilde mıknatıslanmamış ya da baştan demanyetize edilmiş bir ferromanyetik malzeme, Şekil 2.6'da yer alan histerisiz eğrisinde artan H ile birlikte kesikli çizgi ile belirtilmiş yolu 'a' noktasına kadar izler. Bu noktada hemen hemen tüm manyetik domainler manyetik alan yönünde yönlenirler. Artan manyetik alanla manyetik akıda az miktarda bir artış görülmektedir. Malzeme bu aşamadan sonra manyetik doyum değerine ulaşmaktadır. Mıknatıslanma kuvveti olan H sıfıra doğru azalırken eğri yolu 'a' noktasından 'b'noktasına doğru olur. Bu noktada, manyetik alan sıfır olmasına rağmen madde içerisinde bir miktar manyetik akının hala var olduğu gözlenmektedir. Bu grafik üzerindeki kalıcı mıknatıslık Br, olarak bilinen noktayı ifade etmektedir. Bu noktada bazı manyetik domainler alan yönünden saparken bazılarının hala alan yönünde sıralı halde kaldığını görülmektedir. Manyetik alan kuvveti ters olarak uygulandığı zaman eğri, indüksiyon akısının sıfır olduğu c noktasına doğru hareket eder. Bu noktaya zorlayıcı alan değeri denir ve Hc ile gösterilir. Bu alan değeri malzeme içerisinde manyetik alanyönünde kalmış olan manyetik momentleri döndürerek manyetik indüksiyonu sıfır değerine getirmektedir. Manyetik alan negatif yönde artarken, malzeme yeniden ters yönde doyum mıknatıslanma değerine 'd' noktasında yaklaşır. Yeniden azalan H değeri eğriyi 'e' noktasına getirir. Bu noktada kalıcı indüksiyon pozitif yöndeki değerine eşittir. Artan manyetik alanla birlikte eğri önceki yolunu izlemeden tekrar 'f' noktasından

geçip ‘a’noktasına ulaşarak döngüsünü tamamlar. Ayrıca, histerisiz eğrisinin geniş ya da dar olması malzemenin manyetik karakteri hakkında bilgi vermektedir. Histerisiz eğrisi dar olan malzeme, yüksek geçirgenliğe, düşük kalıcı mıknatıslanmaya ve daha düşük zorlayıcı (coercivity) alanına sahiptir [35].

Üstün özellikleri ve geniş kullanım alanları ile öne çıkan manyetik nano partiküller son yıllarda gelişimini sürdürmüş ve birçok çalışmanın odak noktası haline gelmiştir.

Manyetik nano partiküller, demir grubu metalleri Fe, Ni ve Co başta olmak üzere bu metallerin oksit formları, çeşitli alaşımları ya da farklı malzemler ile katkılandırılmış bileşiklerinden meydana gelmektedirler [36-38]. Manyetik nano-partiküller temal ayrıştırma, mikroemülsiyon, alev sprey piroliz ve çöktürme gibi farklı yöntemler kullanılarak elde edilmektedir. [39-41],

Manyetik nano partiküller farklı hacimsel yapılarda farklı manyetik özellikler göstermektedirler. Bu çıkarım partikül boyutunun manyetik domen boyutunudan daha küçük olmasının bir sonucudur. Bu şekilde nano partiküller tek domen mekanizması sergilemektedirler. Manyetik özellikleri ile dikkat çeken demir grubu metallerin oda sıcaklığında ferromenyetik özellik gösterirken, bu metallerin nano boyutları süperparamanyetik davranış sergilemektedir. Süperparamanyetiklik, Curie sıcaklığının (*Tc*) üzerinde gözlemlenen paramenyetiklik davranışıdır. Ayrıca histerisiz eğrisi üzerinde yapılan çalışmalar sonucu anizotropinin ve zorlayıcı düzenin, nano partiküllerin hacimsel malzemelere göre anizotropinin ve zorlayıcı düzenin büyüklügünün nano-partiküllerde hacimsel malzemelerden daha etkili olduğunu göstermiştir [42].

2.7 Nikel Çinko Oksit Nanokompozit Partiküllerinin Kullanım Alanları

Ni/ZnO nanokompozit partikülleri üstün manyetik, optik, elektronik, katalitik özellikleri ile pek çok kullanım alanına sahiptir. Nikel ve çinko oksitin ayrı ayrı üstün özellikleri ile Ni/ZnO nanokompozit partikülleri çok daha fazla kullanım alanında kendisine yer bulmuştır.

Ni/ZnO nanokompozitlerinin kullanım ve uygulama alanlarından ilki ‘gaz sensörleri’dir. Geniş bant aralığına sahip olan ZnO yapısının Ni ile birlikte oluşturduğu Ni/ZnO nanokompozit yapısının yangına duyarlılık derecesinin artması ile gaz sensörü uygulamalarında kullanımı artmış ve yaygınlaşmıştır [43].

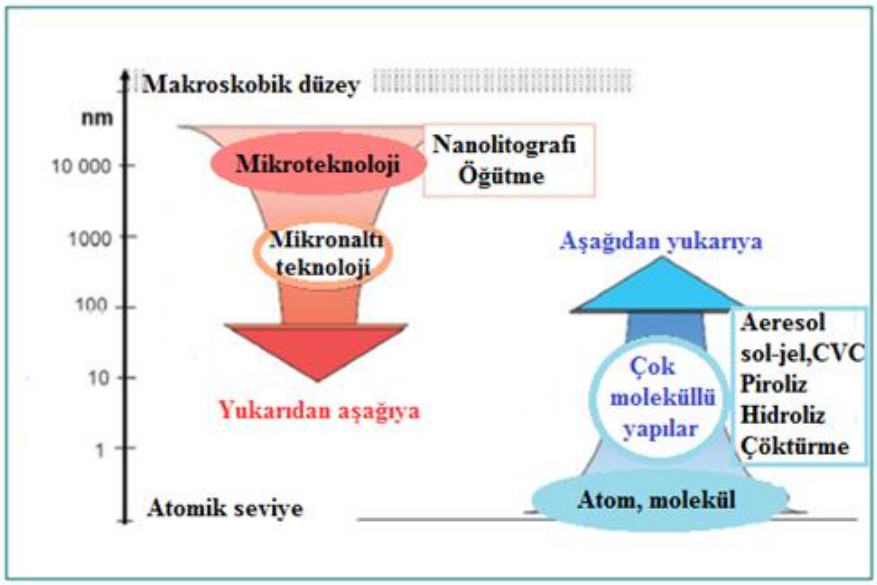
Ni/ZnO nanokompozitlerinin kullanım alanlarından bir diğeri de ‘manyetik yarı iletken malzemeler’dir. Yüksek yarı iletken özellikleri ile bilinen ZnO yapısının Ni katkısı ile manyetizasyon etkisinin de arttığı görülmüştür. Ni/ZnO nanokompozit yapısında gözlemlenen etkin manyetik özellikler yapıdaki Ni oranına bağlıdır. Bu yüzden yapıdaki nikel manyetik özelliklerin belirlenmesinde etken rol oynamaktadır. Sonuç olarak, değişen Ni ve ZnO oranları ile farklı manyetik özellik gösteren Ni/ZnO nanokompozit yapısı yarı iletken manyetik malzeme olarak pek çok uygulamada kullanılmaktadır [44].

Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin kullanım alanları incelendiğinde, termoelektrik malzeme olarak da kullanıldığı görülmektedir. Termoelektrik enerji dönüşümü ile birlikte güç eldesi, termoelektrik olarak kullanılacak malzemenin termal iletkenliğine bağlıdır. Buna bağlı olarak yapılan çalışmalarda, ZnO’in termal stabilitesi ve iletkenliğinin Ni katkısı ile iyileştiği görülmüştür [45].

Ni/ZnO nanokompozit partiküller yukarıda belirtilen uygulama alanları dışında dönüş tabanlı (spintronik) elektronik uygulamalarda ve katalistlerde de kullanılmaktadır [46].

2.8 Nano Partikül Üretimi Üzerine Yaklaşımlar

Nano boyutta partikül üretimi için kullanılan yöntemler, malzemelerden istenilen özelliklere göre farklılık göstermektedir. Üretim ve çalışma parametreleri elde edilecek nano partikülün boyutunu, morfolojisini, kristal yapısını, kimyasal kompozisyonunu büyük ölçüde etkilemektedir. Bu açıdan malzemeye ait spesifik özelliklerinin geliştirilmesi kullanılan prosesin kontrolü ile doğrudan ilişkilidir. Nano boyutta partikül üretimi için iki temel yaklaşım söz konusudur. Bunlar; yukardan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarıdır. Nano partikül üretmek için öngörülen bu yaklaşımlar Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmektedir [47].

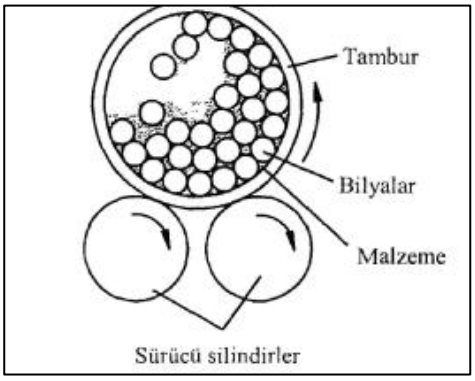


Şekil 2.7 : Nano partikül üretimi için öngörülen yaklaşımlar [47].

2.8.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımı

Yukarıdan aşağıya yaklaşımının temel prensibi, çoğul ve büyük malzemeye mekanik bir etki uygulayarak malzemeyi nano boyuta indirgemektir. Bu yaklaşım ile hem metalik hem de seramik nano partiküller üretilmektedir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımında uygulanan nano partikül üretim yöntemleri yüksek enerji ile bilyalı (mekanik) öğütme, elektrobiriktirme ve litografi yöntemleridir. Elektrobiriktirme, geçmişi yaklaşık 200 yıl öncesine dayanan bir yöntemdir. İyon yapılarını içeren ve elektrolit adı verilen çözeltiye elektrot daldırılmasının ardından elektrota uygulanan potensiyel ile elektrot/elektrolit arayüzeyinde elektron transferi gerçekleşmektedir. Bu yöntemdeki en önemli olay, elektrot yüzeyinde atomların biriktirilmesidir [48]. Redüklenen diğer atomların kendinden önceki atomla bir araya gelmesi sonucu çekirdek meydana gelmektedir [49]. Litografi yöntemi ise baskılı devrelerin ve bilgisayar kartlarının yapımında kullanılan bir tekniktir. Nanolitografi de denilen yöntemde esas mekanizma molekül düzeyinde yapıların bir yere biriktirilmasi veya oradan uzaklaştırılması şeklindedir. [50,51]. Tüm bu yukarıdan aşağıya yaklaşımlardan metalik nano partikül üretimi için en çok kullanılan yöntem yüksek enerjili bilyalı değirmenler ile mekanik öğütme yöntemidir. Şekil 2.8'de şematik gösterimi yer alan zirkonyumdioksit ya da sert seramikten yapılmış bilyalı değirmende mikro düzeydeki malzemeler çelik ya da tungten karbürden yapılmış bilyalar ile nano düzeye indirgenirler. Öğütme işlemi sırasında yüzey aktifleştiriciler

ile stabil bir yüzey alanı oluşturulmakta ve malzemelerin mekanik olarak öğütülmesine kimyasal veya fizikokimyasal etkileşimler de eşlik etmektedir [52].



Şekil 2.8 : Bilyalı değirmen [52].

Bilyalı öğütme işleminde yüzey kalıntılarının kalması kirlenmeye neden olmaktadır. Ayrıca bu yöntem ile üretilen nano partiküller geniş bir boyut aralığına sahiptir. Bu yüzden partikül boyutunu kontrol etmek bu yöntemlerde çok kolay gerçekleşmemektedir [47,52].

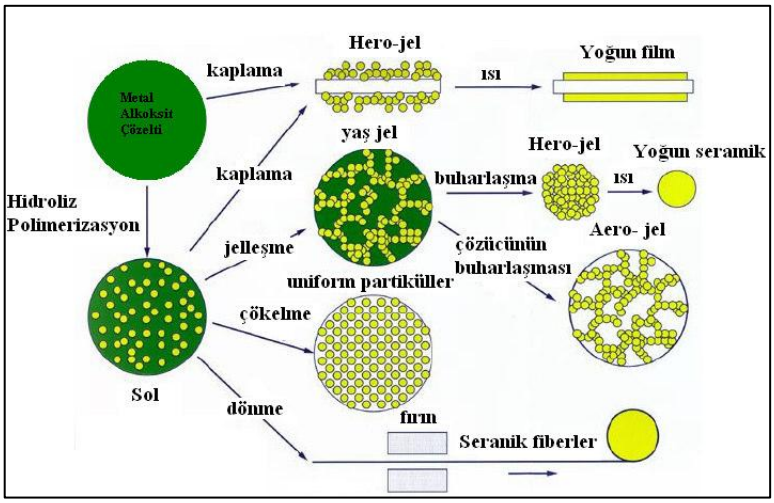
2.8.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımı

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı, fizikokimyasal ilkelere dayanarak malzemelerin moleküler ve atomik olarak örgütlenmesini hedefleyerek nano düzeyde partikül elde edilmesini sağlar. Bu yaklaşım ile daha kompleks yapıya sahip nano partiküller üretilmektedir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımında fiziko kimyasal prosese dayalı üretim şekli sıvı ve gaz fazından nano partikül elde etme şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Sıvı fazdan nano partikül elde etmek için kullanılan başlıca yöntemler sol-jel ve çöktürme yöntemleri iken; gaz fazından nano partikül elde etmek için kullanılan yöntemler kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi ve piroliz ve hidroliz gibi aerosol temelli prosesler olarak ifade edilmektedir [47,52].

2.8.2.1 Sol – jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, düşük sıcaklıklarda metal klörür ya da alkoksitlerin sulu ayrışımı ile seramik yapılı polimer ya da nano partiküllerin yoğunlaşarak oluşması anlamına gelmektedir. Sol –jel dönüşümü ile üç boyutlu çapraz bağlayıcı içeren çözücüler içinde katı formda nano partikül elde edilmektedir. Bu bağlayıcılar sayesinde nano partiküller yoğunlaşarak jel formunda elde edilmiş olur. Sol –jel yönteminde düşük sıcaklıklarda sentez ve işlem, son derece gözenekli nano malzemeler elde edilmesi,

ve sol ve jel kısımlarının ayrı ayrı işlenebilirliği bu yöntemin avantajları olarak sıralanabilir [47,52]. Şekil 2.9'da sol-jel yönteminin şematik gösterimi yer almaktadır [54].



Şekil 2.9 : Sol- gel teknolojisi ve ürünlerin şematik gösterimi [54]**.**

2.8.2.2 Kimyasal çöktürme yöntemi

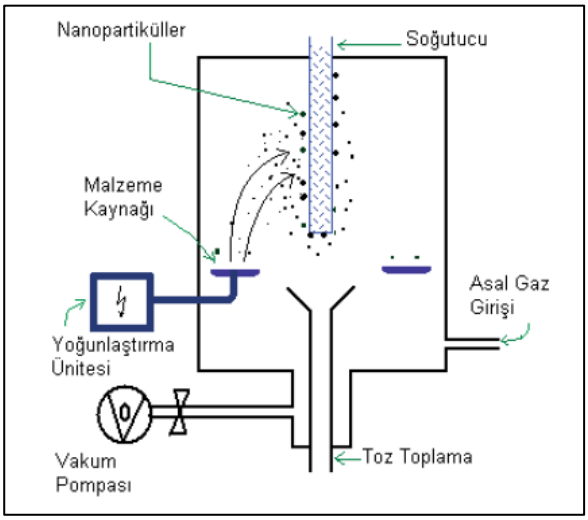
Bu yöntem ile sulu yada sulu olmayan çözeltilerden ince taneli metal oksit yada metal nano partiküller elde edilmektedir. Nano partikül oluşumunu sağlayıcı bir ajan ile nano partikül çökelti şeklinde elde edilip süzülmektedir. Bu yöntemle elde edilen nano partiküllerin boyutu ve morfolojisi ; sıcaklık ve pH gibi ortam parametrelerinin değişimi ile kontrol edilmektedir. [47,52].

2.8.2.3 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma tekniği temel olarak gaz fazına geçirilen malzemelerin (organometalik ve halojenürler gibi) termal parçalanma ile nano partiküle dönüşmesi esasına dayanmaktadır. Redüksiyon durumunda H_2, CO, CH_4 gibi redükleyici gazlar buna karşılık redüksiyonun olmadığı şartlarda N_2, He, Ar gibi inert taşıyıcı gazlar ile başlangıç reaktifi reaktöre taşınmakta ve gerçekleşen termal parçalanma sonucunda elde edilen nano partiküller sıvı azot ile soğutulmış yüzey etrafında çöktürülmektedir [51]. Bu yöntemin avantajları arasında sürekli bir sistem olmasından kaynaklı yüksek safiyette ve aglomere olmamış 30 nm altı partikül boyutuna sahip nano partikül elde edilebilmesi sayılmaktadır [55-57].

2.8.2.4 İnert gaz (Asal Gaz) yoğunlaştırma yöntemi

Bu yöntemde, metalik veya organik malzemeler basınç altında inert (asal) gaz ortamında buharlaştırılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta hedef metal, buharlaştırıcının üzerine gönderilir ve metalin buharlaşması sağlanmaktadır. Oluşan metal buharları hareket halindeki inert gaza çarparak yoğunlaşır ve bu şekilde nanopartikül oluşumu gözlenir. Şekil 2.10'da inret gaz yoğunlaştırma sisteminin şematik olarak gösterimi yer almaktadır [52,58].



Şekil 2.10 : İnert gaz yoğunlaştırma sisteminin şematik gösterimi [59].

2.8.2.5 Aerosol Yöntemi

Yüksek saflıkta toz ya da film formunda nano partikül üretiminde endüstriyel anlamda en yaygın yöntem aerosol temelli yöntemlerdir. Bu yöntemler ile kimyasal ve fiziksel yollarla üretilen buhar fazından nano partikül elde edilmektedir. Aerosol temelli yöntemler ile üretilen nano partiküllerin tane boyut kontrolünün oldukça kolay olması,metal ve metal oksitler, oksit olmayan seramikler, yarı-iletken veya süper iletken metallerin nano yapıda üretilebilir olması bu yöntemlerin avantajları olarak sıralanabilir. Bu yöntem ile üretilen birincil nano partiküller sıvı veya katı halde bulunabilmekte ve sonrasında partiküller üzerinde homojen çekirdeklenme gerçekleşmektedir. Bu yoldan üretilen partiküllerde tane boyutu dağılım aralığı dardır. Gaz partikül oluşumunu esas alan aerosol yöntemlerine ait dezavantajlar, aglomere olmuş partiküllerin görülmesi ve çok bileşenli ürünlerin homojen eldesinin zor olmasıdır. Damlacık oluşumunu esas alan piroliz yönteminde başlangıç çözeltisi atomizasyon yöntemiyle bir gaz yardımında taşınırken, damlacıklar da öncelikle fırın

ortamına girişte kurutularak taşıyıcı gazın gerçekleştirdiği reaksiyonlar ile toza dönüştürülmektedir. Bu yöntemle aglomerasyona uğramış, poröz, halka şeklinde küresel ve farklı kompleks yapıdaki bileşiklerden oluşan partiküller üretmek mümkündür. Damlacık partikül oluşumunu esas alan yöntemlerden en yaygın olanı sprey piroliz yöntemidir [47,60]. Sprey piroliz yöntemi de alev sprey piroliz (FSP) ve ultrasonik sprey piroliz (USP) olarak iki alt başlıkta incelenmektedir. Alev sprey piroliz yönteminde metal veya organik başlangıç çözeltileri kullanılmaktadır. Başlangıç çözeltileri ultrasonik veya gaz konveksiyonu gibi yöntemlerle buhar haline getirilir ardından reaksiyon ortamına taşınan buhar, çekirdeklenmeye başlar ve tane büyümesi sonucu partiküller elde edilir. Alev sprey piroliz yöntemi ile homojen ve nano boyutlu yapılar elde edilmektedir [61].

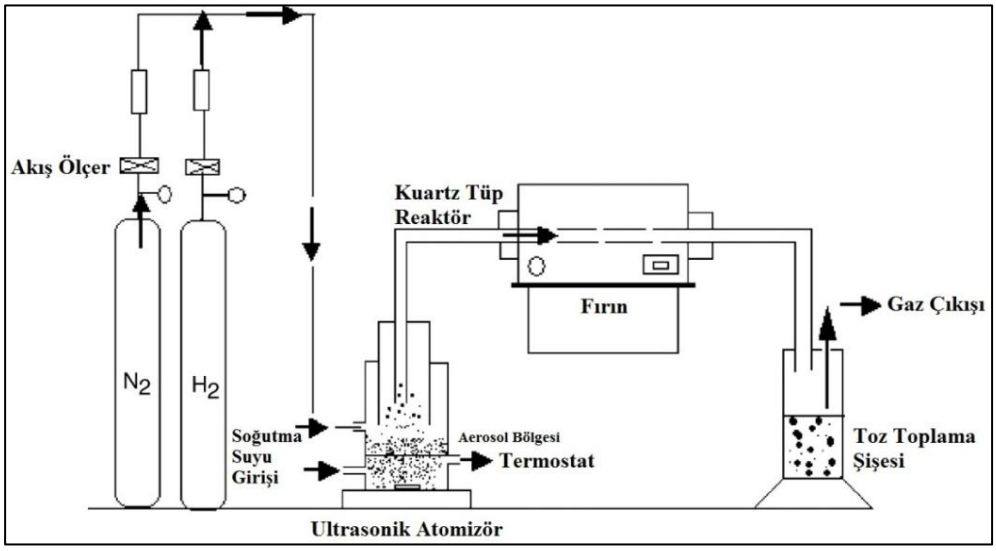
2.9 Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi (USP)

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi, ilk olarak Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş ve 1971 yılında Pirosol tekniği ismi ile patenti alınmıştır. Yıllardır pek çok farklı uygulama alanı için kullanılan ve geliştirilen ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile manyatik, optik, yarı iletken ve süper iletken ince film ve partiküller üretilmektedir. 1982 yılında ise "Laboratoier des Materiaux et du Genie Physique" (LMGP) araştırma merkezi, CENG'den Pirosol tekniğinin geliştirilmesi için izin almıştır ve bu sayede sistemin kontrol kolaylığı, verimliliği ve güvenilirliği artarak tüm dünyada farklı malzemelerin ince filmleri veya çok ince toz formları elde edilmiştir [59,62]. Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile;

- Küresel ve aglomere olmamış,
- Geniş boyut aralığında farklı kimyasal bileşim ve morfolojiye sahip metalik, intermetalik ve seramik,
- Homojen tane boyut dağılımına sahip,
- Homojen kompozisyona sahip,
- Sürekli çalışan bir akış sistemi içinde nano partikül üretilmesi bu yöntemin diğer nano partikül üretim yöntemlerine göre üstünlükleridir. [63,64].

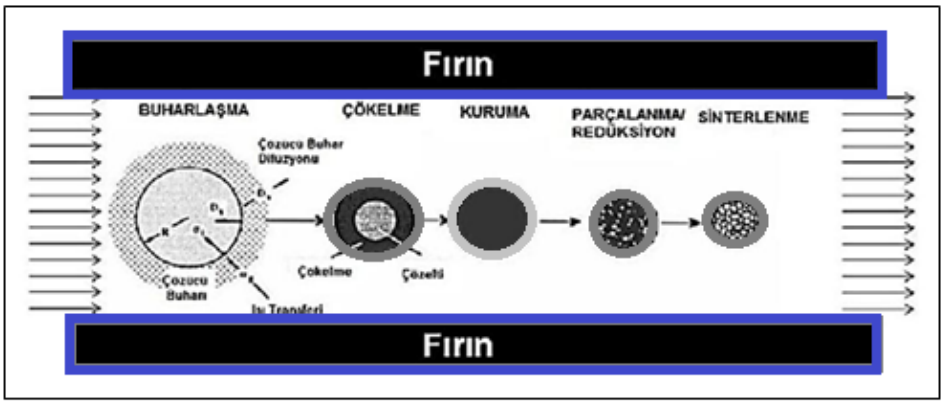
Şekil 2.11'de şematik gösterimi yer alan ultrasonik sprey piroliz yöntemi; aerosol oluşum bölgesi, termal bozunma/redüksiyon bölgesi ve toz toplama bölgesi olarak üç

ana bölgeye ayrılabilmektedir. Üç ana bölgeden oluşan ultrasonik sprey piroliz yönteminde gerçekleşen olaylar ise; 4 temel adım ile açıklanabilir. Bunlar; (1) ultrasonik dalgalar yardımı ile başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıkların oluşumu, (2) damlacığın taşıyıcı gaz ile fırına taşınması ve orada buharlaşma ile çekilmenin gerçekleşmesi, (3) termal bozunma veya redüksiyon, (4) partikül oluşumudur [65,66].



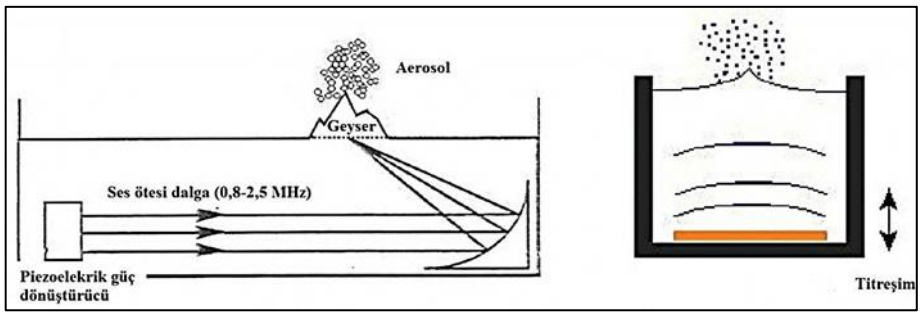
Şekil 2.11 : Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yönteminin şematik gösterimi [63].

Başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıklarının oluşturulması, yüksek frekans uygulanarak ultrasonik dalgalar yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Ultrasonik dalgalar ile başlangıç çözeltisi sıvı yüzeyi ve ortam gaz yüzeyi arasında gönderilerek damlacıkların oluşması sağlanmaktadır. Bir sonraki adımda damlacıklar taşıyıcı gaz yardımı ile fırın ortamında taşınmaktadır. Fırın ortamına giren damlacıklarlar ısının da etkisiyle difüzyon, yüzey ve/veya hacim çökelmesi, termal bozunma ve redüksiyon olaylarına mağruz kalırlar ve nano partikül haline gelirler [62,65] . Şekil 2.12'de ise damlacıktan nano partikül dönüşüm mekanizması detaylı olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.12 : Damlacıktan partikül dönüşüm mekanizması [67].

Ultrasonik sprey piroliz yönteminde nano partikül elde etmek için ilk olarak hazırlanan başlangıç çözeltisinden aerosol oluşturulmaktadır. Piezoelektrik kristal malzemeden üretilmiş olan güç dönüştürücüsüne (transducer) elektrik akımı uygulanarak bu akım ultrasonik dalgalara dönüştürülür. Mikron altı mertebesinde toz üretimi için genellikle frekansı 0,8-2,5 MHz arasında değişen atomizörler kullanılmaktadır. Şekil 2.13'de gösterilen atomizör ile aerosol oluşumunun temel prensibi, ultrasonik dalgaların, sıvı-gaz arayüzeyine gönderilmesi sonucunda geyserin, yeterli frekansa ulaşması ile de aerosolün oluşmasına dayanmaktadır [6].



Şekil 2.13 : Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun temel prensibi [68].

Ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile nano partikül üretimi aerosol oluşum mekanizmasına dayanmaktadır. Ultrasonik atomizasyonda damlacık oluşum mekanizması ilk olarak 1927'de Robert Williams Wood ve Alfred Lee Loomis tarafından tanımlanmıştır. 1962 yılında Lang'ın deneysel olarak ultrasonik frekans ve ortalama damlacık boyutu arasındaki ilişkiyi veren denklem ise Eşitlik 2.1 ile tanımlanmaktadır [69].

$$d=0{,}34\times((8\times\pi\times\gamma)/(\rho\times f\,\hat{}\,2\,))\hat{}\,(1/3) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Eşitlik 2.1'de ifade edilen büyüklükler;

d = Ortalama damlacık çapı

ρ = Çözelti (sıvı) yoğunluğu

γ = Yüzey gerilimi

f = Ultrasonik dalga frekansını ifade etmektedir [69]. Partikül üretiminde kullanılan çözeltilerin genel özelliklerinin suya (γ=72,9x10^{-3}, ρ=1 gr/cm^3) yakın olması nedeni ile denklemde yüzey gerilimi ve çözelti yoğunluğu yerine suyun değerleri yazılabilmektedir. Ultasonik sprey piroliz yöntemi ile oluşturulacak nihai partikül boyutunun, damlacık boyutu ile ilişkili olduğu bilinmekte ve Eşitlik 2.2'de damlacık boyutu kullanılarak nihai partkül boyutunun hesaplanması yer almaktadır.

$$d_p=d\times((c_p\times M_0)/(\rho_0\times M_s))\text{^}(1/3) \quad \textbf{(2.2)}$$

Bu eşitlikte:

d = Ortalama damlacık çapı

c_p = Çözelti konsantrasyonu

ρ = Partikül yoğunluğu

$M_{0,s}$= Partikül, çözelti moleküler ağırlığını temsil etmektedir [70].

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Pek çok metal ve metal oksitin nano boyutlarda üretilmesine imkan veren Ultrasonik Sprey Piroliz yöntemi (USP), yıllar içinde gelişerek intermetalik, seramik ve metalik nano partiküllerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Yöntemin ucuz, sürekli ve çok yönlü bir sistem olmasının yanında, küresel morfolojide partikül üretimini sağlaması ve morfolojik açıdan kontrol edilebilir yapıda partikül üretimi ile ultrasonik sprey piroliz yöntemi son yıllarda oldukça etkin bir yöntem olarak öne çıkmıştır.

Ultrasonik Sprey Piroliz yöntemi ile demir, nikel, kobalt, gümüş,çinko,bakır gibi pek çok metal ve oksitleri ile daha pek çok çeşitte nano partikül üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu yöntem ile metal ve metal oksitlerin yanında pek çok nanokompozit, ikili ve üçlü alaşımlar da üretilip çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Nikel ve çinko oksit ayrı ayrı incelendiğinde, ikisininde birbirlerinde farklı ve nitelikte pek çok üstün ve ayrıcalıklı özellikleri mevcuttur. Bu açıdan nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin fiziksel ve morfolojik özellikleri oldukça önem taşımakta ve incelenmeye değer bulunmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, nikel çinko oksit nanokompozit partikülleri yapılarının başta enerji sektörü olmak üzere pek çok uygulama alanında kullanıldığı görülmüştür. Aşağıdaki kısımda nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin üretimi ve uygulamaları üzerine yapılan geçmiş çalışmalar yer almaktadır.

Yılmaz ve arkadaşları [25], sprey piroliz yöntemi ile nikel katkılı çinko oksit mikro çubukları üretimini hedeflemişlerdir. Buna bağlı olarak 0,1 M çözelti konsantrasyonunda nikel klorür ve çinko klorür sulu çözeltisi hazırlayarak, 550°C çalışma sıcaklığında ve 5 mL/dak .püskürtme oranı ile nikel katkılı çinko oksit mikro çubuklar üretmişlerdir. Karakterizasyon çalışması kapsamında yapılan XRD analizinde nikel katkılı olan ve olmayan çinko oksit pikleri ile etkin fazlar belirlenmiştir. Bu çalışma kapsamında yapılan manyetizasyon deneyleri sonucun

elde edilen nikel katkılı çinko oksit mikro çucukların oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterdiği görülmüştür.

Bir diğer çalışmada Wang ve arkadaşları [26], nikel katkılı çinko oksit partiküllerini biyo destekli akıcı bir proses ile üretmeyi hedeflemişler ve bu yönde sodyum 0,2 M sodyum hidroksit, 0,1 M çinko nitrat ve 0,05 M çözelti konsantrasyonlarında nikel asetat çözeltisi ile nihai bir çözelti hazırlamışlardır. İpek özütü ortamında elde edilen partiküllerin boyutu 410 nm hesaplanmış ve nikel katkısının elde edilen partiküllerin manyetik ve optik özelliklerini iyileştirdiği belirlenmiştir.

Khatoon ve arkadaşları ise [71], nikel katkılı çinko oksit partiküllerini solvotermal yöntemle üretip, optik ve manyetik özellikleri incelemişlerdir. Buna bağlı olarak 0,1 M çözelti konsantrasyonuna sahip nikel klorür ve çinko asetat çözeltilerini hazırlayarak solvotermal yöntemle nikel katkılı çinko oksit nano partikülleri elde etmişlerdir. Optik özelliklerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar; sonucunda patiküllerin enerji band aralığının azalan nikel katkısı ile azaldığı, TEM analizleri sonucunda ise nikel katkısına bağlı olarak ortalama kristalit boyunun nano metrik partikül oluşum modeline göre 23 nm ile 12 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

LİteratÜr araştırmalarında;, nikel çinko oksit nano kompozit partiküllerinin ultrasonik sprey piroliz yöntemi ile üretimine rastlanmamıştır. Daha çok nikele katkı yapılarak partikül üretiminin gerçekleştirildiği görülmüştür. Ultrasonik sprey piroliz yönteminde nihai ürün yapısını etkileyen parametrelerin optimizasyonunun sağlanması ile birlikte tek adımda sürekli bir yöntemde nikel çinko oksit kompozit partiküllerinin elde edilebilmesi ve daha önce literatürde USP ile nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin üretimi ile ilgili çalışmaların olmaması bu çalışmanın özgün yönünü belirlemektedir.

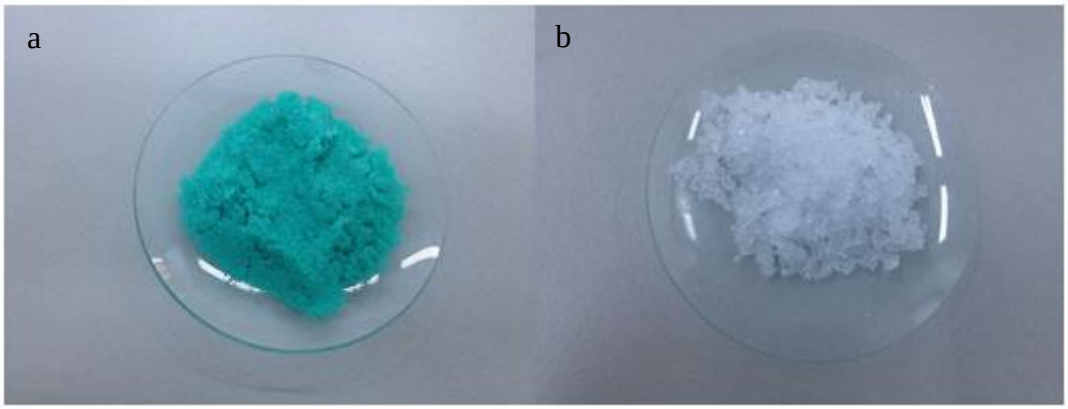
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Partikül Üretimi Üzerine Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar başlığı altında ultrasonik sprey piroliz ve hidrojen redüksiyonu (USP-HR) tekniği ile nikel çinko oksit nanokompozit partikül üretimine yönelik çalışmalar bu bölümde yer almaktadır.

4.1.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve teçhizat

Deneysel çalışmalarda; Merck firması tarafından üretilmiş yüksek safiyette nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) ve çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2.\ 6H_2O$) tuzları kullanılmıştır (Bknz. Şekil 4.1). Nikel nitrat ve çinko nitrat başlangıç çözeltileri çözelti stabilitelerinin korunması için saf su kullanılarak farklı başlangıç konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında IKA marka Yellow Line serisi manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Üretilen nanokompozit partiküllerin toplanıp saklanması için, toplama şişelerinde Merck firmasına ait % 99,9 safiyetteki etanol (C_2H_5OH) kullanılmıştır.



Şekil 4.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan a) nikel nitrat tuzu b) çinko nitrat tuzu.

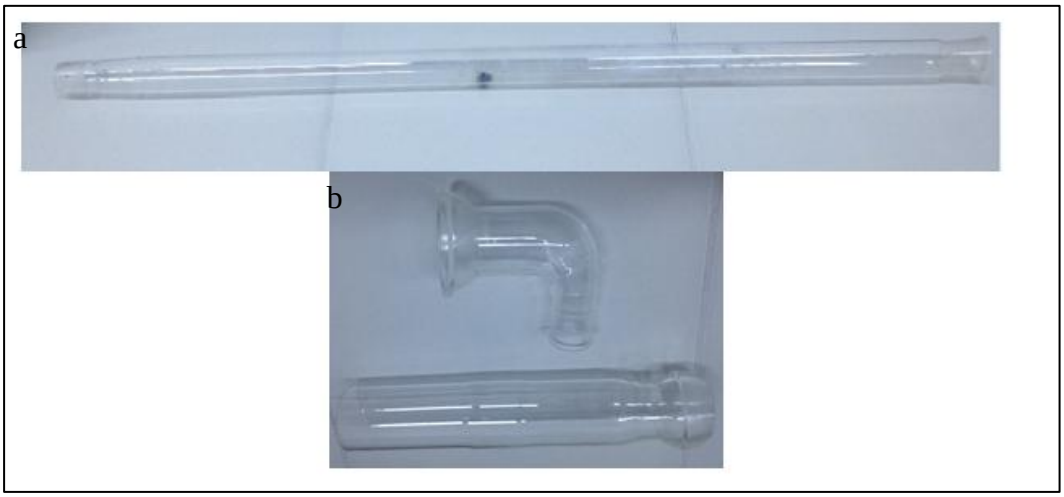
USP tekniği ile nikel çinko oksit nanokompozit üretmenin en kritik kısmı aeresol oluşumudur. Aerosol oluşumu, 1,3 MHz frekanslı Ramine Baghai Enstrümantasyon firmasından temin edilen ultrasonik atomizör ile gerçekleştirilmiştir. Atomizör çalışırken

çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla Polyscience 9006 model su soğutmalı termostat kullanılmıştır (Bknz. Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : a) Ultrasonik atomizör b) Güç kaynağı c)Termostat.

Atomizör yardımı ile başlangıç çözeltisinden oluşan aerosolün fırına taşınması için 700 mm uzunluğa ve 20 mm çapa sahip kuvars reaktör tüp ve ultrasonik atomizör ile tüp reaktör arasındaki bağlantıyı yapmak için farklı ölçülerde kuvars bağlantı elemanları kullanılmıştır (Bknz. Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Kuvars tüp reaktör ve bağlantı elemanları (a) Kuvars tüp (b) Bağlantı elemanları.

Aerosol damlacıklarının parçalanması ve indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesinde Nabertherm firması tarafından üretilmiş R50/250/12 model fırın kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda ineert taşıyıcı gaz olarak Linde firması tarafından üretilen yüksek saflıkta Azot gazı kullanılırken, oluşan aerosolu fırın ortamına taşımak ve orada redüklemek için de Linde firmasınca üretilen yüksek saflıktaki Hidrojen gazı kullanılmıştır. Sisteme verilen gazların akış debisini ölçmek için ise Aalbrog ve Agilant marka akış ölçerlerleri kullanılmıştır. Elde edilen nanokompozit nihai ürünler ise bağlantı ekipmanları ile fırından Borucam marka, 250 ml. hacmindeki gaz yıkama (toz toplama) şişelerinde toplanmıştır.

4.1.2 Başlangıç çözeltilerinin hazırlanması

USP-HR tekniği ile nikel çinko oksit (Ni/ZnO) nanokompozit partiküllerini üretmek için nikel nitrat ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) ve çinko nitrat ($Zn(NO_3)_2.\ 6H_2O$) tuzlarına saf su ilave edilerek belirlenen konsantrasyonlarda her biri 300 ml olacak şekilde başlangıç çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin homojenliğini sağlamak için her bir çözelti manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır.

Hazırlanan başlangıç çözeltisi atomizör içerisine doldurulmuş ve daha sonra deney sistemine ait kuvars tüp, cam bağlantı elemanları ve toz toplama şişeleri ile Şekil 4.4'de yer alan deney düzeneğikurulmuştur.



Şekil 4.4 : Deney düzeneğinin genel görünümü 1) Atomizör 2) Atomizör güç kaynağı 3) Soğutma sistemi 4) Fırın 5) Akış ölçer 6) Kuvars tüp 7) Toz toplama şişeleri.

4.1.3 Deneylerin yapılışı

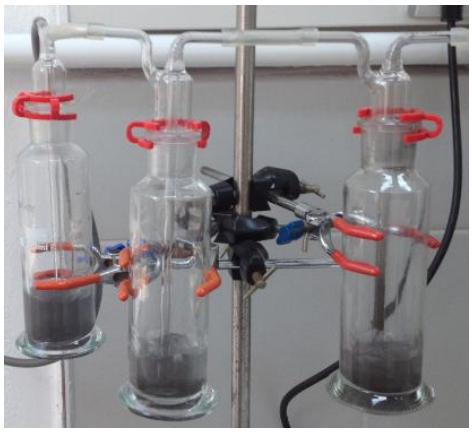
Deneysel çalışmalar, Çizelge 4.1'de yer alan çalışma parametrelerine göre gerçekleştirilmiştir. Nikel/çinko oksit nano kompozit partikülleri şeklinde üretilen nihai ürünlerin bileşim ve morfolojisindeki değişimi gözlemlemek ve optimum sıcalık ve konsantrasyonu belirlemek için 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonlarının her biri için 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarında çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 4.1 : Deneysel çalışma koşulları.

Çözelti Molaritesi (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Taşıyıcı Gaz Debisi (l/dak)	Redükleyici Gaz Debisi (l/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)
0,1	700	0,5	0,5	1,3
0,1	800	0,5	0,5	1,3
0,1	900	0,5	0,5	1,3
0,2	700	0,5	0,5	1,3
0,2	800	0,5	0,5	1,3
0,2	900	0,5	0,5	1,3
0,4	700	0,5	0,5	1,3
0,4	800	0,5	0,5	1,3
0,4	900	0,5	0,5	1,3

Deneysel çalışmaların tamamında taşıyıcı gaz olarak 0,5 l/dak. debi ile azot (N_2) gazı, redükleyici gaz olarak ise hidrojen (H_2) gazı geçirilmiştir.

Termal parçalanma ve redüklenme sonucu üretilen nano kompozit tozlar, kuvars tüp reaktör ile bağlantılı 3 adet gaz yıkama şişesinde etanol içerinde toplanmıştır (Bknz. Şekil 4.5).



Şekil 4.5 : Gaz yıkama şişelerindeki etanol içerisinde biriken nano partiküller.

Partikül üretimi üzerine yapılan deneysel çalışmaların bir sonraki aşamasında, toz toplama şişelerinde biriken nanpartiküllerin karakterizasyon çalışmaları yer almaktadır. X ışınları difraktometresi ile faz analizlerinin yapılmasında silisyum tek

kristal altık üzerine ultrasonik banyoda homojen hale getirilmiş oldukça yoğun partikül süspansiyonundan damlatma işlemi ile etanolün uçması sağlanmış ve tek kristal altlık kaplanmıştır. XRD faz analizleri Rigaku MiniFlex model cihazda gerçekleştirilmiştir. SEM analizleri için zımparalama ve parlatma gibi numune hazırlık ön işlemleri uygulanmış olan alüminyum altlık üzerine, aynı yöntemle süspansiyondan damlatılan numuneler kurutulmuş ve daha sonra numune yüzeyi altın ile kaplanarak numune SEM çalışmasına hazır hale getirilmiştir. SEM ve EDS analizleri JEOL FEG-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

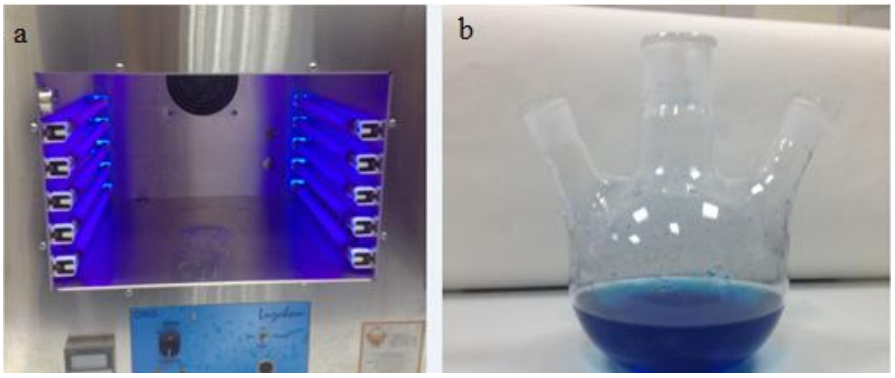
4.2 Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesine Yönelik Yapılan Deneysel Çalışmalar

Bu bölümde, Ni/ZnO nanokompozit partiküllerine uygulanan fotokatalitik deneyler açıklanacak, kullanılan malzeme & teçhizat hakkında bilgi verilip ve deneysel sonuçlar değerlendirilecektir.

4.2.1 Fotokatalitik deneylerde kullanılan malzeme & teçhizat

Fotokatalitik deneyler 32×33×21 cm ölçülerine sahip ışın haznesi bulunan, dijital sıcaklık ve zaman kontrollü, dahili manyetik karıştırıcısı bulunan Luzchem marka (Luzchem Research Inc., Kanada) LZC-ORG model fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün iki kenarda beşer tane olmak üzere toplam 10 adet lamba bulunmaktadır. Lambalar değiştirilerek farklı ışık türlerinde (UV-A, UV-C, Görünür ışık) çalışılabilmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan florasanın tipi olan UV-A lambalarının her biri 8 Watt gücünde ve 350 nm'de maksimum ışık emisyonuna sahiptir. Fotoreaktörün ışık şiddeti deney başlangıcında ve sonunda olmak üzere iki kez, lüksmetre kullanılarak ölçülmüştür.

Lüksmetrenin UV-C ve UV-A ışık şiddetinin ölçümlerinde kullanılan iki adet probu mevcuttur. Deneysel çalışmalar, fotoreaktörün merkezine yerleştirilmiş 500 mL kapasiteli üç boyunlu kuartz cam reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiş ve homojen bir karışım sağlamak amacı ile reaksiyon çözeltisi çalışılan süre boyunca 100 rpm sabit hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan, fotoreaktör ile 3 boyunlu kuartz cam reaktör şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : (a) Fotoreaktör (b) Kuartz cam reaktör.

Her deneyden yaklaşık 30 dakika önce reaktör içerisinde bulunan UV-A lambaları açılarak ışınların deney başlangıcına kadar sabit duruma gelmesi sağlanmıştır. Her deney öncesi ve sonrasında reaktör içerisindeki ışık yoğunluğu ölçülmüş ve ortalamaları alınarak deneyin yürütülmüş olduğu fotokatalitik şartlar belirlenmiştir. Fotokatalitik oksidasyon deneyleri 5540 lüks (8.08 W/m^2) sabit ışık şiddetinde yürütülmüştür.

Deneysel çalışma kapsamında incelenen metilen mavisi model kirleticisinin UV spektroskopisinin taraması, 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz tüpler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir.

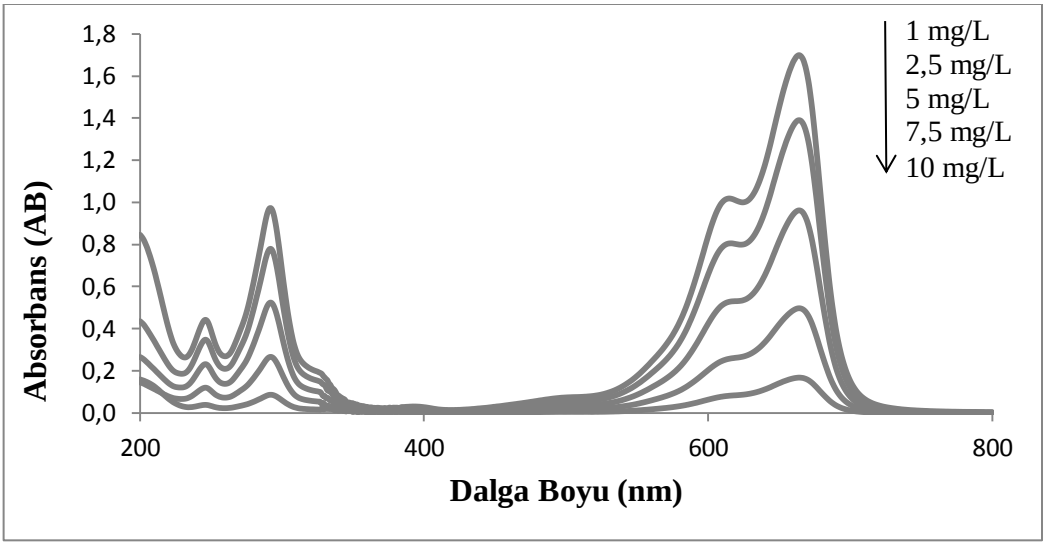
4.2.2 Fotokatalitik deneylerin yapılışı

Fotokatalitik oksidasyon deneyleri 10 mg/L metilen mavisi içeren numunelere 0,1 g/L nanokompozit partikül dozajı kullanılarak yürütülmüştür. Deneyler 200 mL numune hacmi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi içeren çözeltilere belirlenen miktarlarda Ni/ZnO nanokompozit ilavesi sonrası kuartz cam reaktör karanlık ortamda 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilerek, nanokompozit partiküllerin çözelti içerisinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Ardından 30 dakika boyunca reaktör karanlık bir ortamda manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak adsorpsiyon periyodu tamamlanmıştır. Bu işlem bitiminde alınan numuneler sıfırıncı (0') dakika numunesi olarak adlandırılmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlar kapsamında kuartz cam reaktör, fotokatalitik oksidasyon uygulamasının gerçekleştirildiği fotoreaktör düzeneğine yerleştirilmiş ve UV-A ışınımına maruz bırakılmıştır. Homojen bir karışım sağlanabilmesi amacı ile reaksiyon çözeltisi çalışılan süre boyunca 100 rpm sabit hızda manyetik olarak karıştırılmıştır. Ni/ZnO nanokompozitlerinin manyetik özellikleri dikkate alınarak, karışımın ince kabarcıklı

hava verilerek sağlandığı bir ek deney gerçekleştirilmiştir. Belirlenen zaman dilimlerinde (15, 30, 45 ve 60 dakika) numuneler alınmış ve bu numuneler 3000 rpm devir hızında santrifüjlenmiştir. Santifüjlenen numunelerin üst fazlarında metilen mavisi konsantrasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

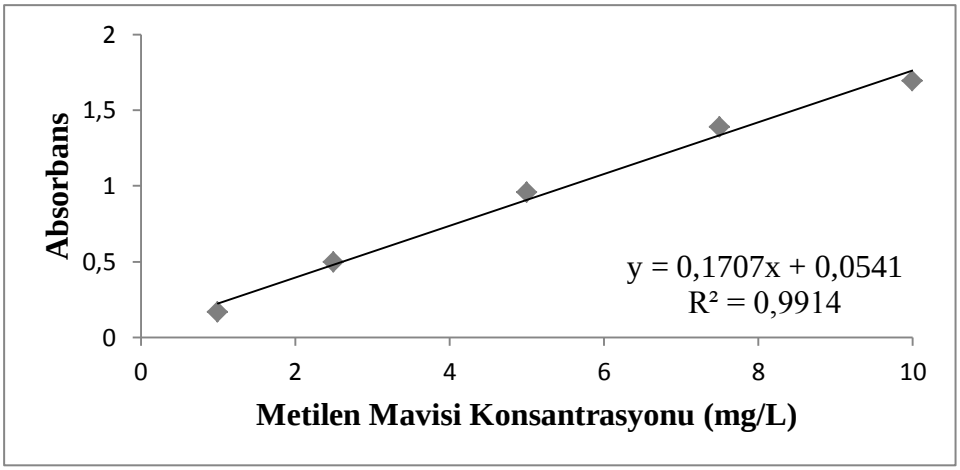
4.2.3 Kontrol deneyi ile metilen mavisi ölçümleri

Metilen mavisi model kirleticisi ölçümleri, 1 cm'lik ışık yoluna sahip kuartz tüpler kullanılarak Perkin-Elmer Lambda 25 marka spektrofotometrede gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi konsantrasyonlarının belirlemesi amacıyla çeşitli konsantrasyonlarda (1.0, 2.5, 5.0, 7.5 ve 10.0 mg/L) metilen mavisi içeren standart çalışma numunelerinden oluşan çözeltiler hazırlanmıştır. Şekil 4.7'de yer alan konsantrasyon-absorbans eğrisinde görünür bölgede maksimum absorbansın sağlandığı dalga boyununun 665 nm olduğu, UV alanında ise 280 nm'de ikinci bir maksimum absorbansın sağlandığı dalga boyunu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7 : Kalibrasyon çalışmalarında elde edilen dalga boyu-absorbans grafiği.

Buna göre Şekil 4.8'de yer alan 665 nm dalga boyundan elde edilen absorbans değerlerinin oluşturduğu konsantrasyon-absorbans grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı (R^2) ise 0,9914 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.8 : Metilen konsantrasyon-absorbans grafiği.

.

5. SONUÇLAR

Bu bölümde; nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerin üretimi ve deney koşullarının optimizasyonu için üretilen nanokompozitlere ait karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ile partiküllerin fotokatalitik, manyetik ve katalitik özelliklerinin tespitine yönelik sonuçlar açıklanmıştır.

5.1 Partikül Üretimi

USP-HR tekniği ile elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin üretimi üzerine yapılan karakterizasyon çalışmaları kapsamında; deney parametrelerinin değiştirilmesi ile partikül boyut ve morfolojisindeki değişimler gözlenmiş ve sonuçlar irdelenmiştir.

5.1.1 Redüklenme ve parçalanma reaksiyonlarının termodinamik açıdan incelenmesi

USP–HR ile nikel çinko oksit nanokompozit partikül üretiminde; başlangıç çözeltisinden elde edilen aerosolün taşıyıcı (N_2) ve redükleyici (H_2) gazlar yardımı ile fırın ortamında oluşturduğu reaksiyonlar nihai ürün açısından oldukça önem taşımaktadır. Fırın içerisinde gerçekleşmesi beklenen olası reaksiyonlar Eşitlik 5.1, Eşitlik 5.2 ve Eşitlik 5.3'de tanımlanmıştır. Bu eşitliklere ait nikel nitrat ve çinko nitratın redüklenme ve termal parçalanma reaksiyonlarına ait sıcaklık standart serbest enerji değişimi de Şekil 5.1'de yer almaktadır.

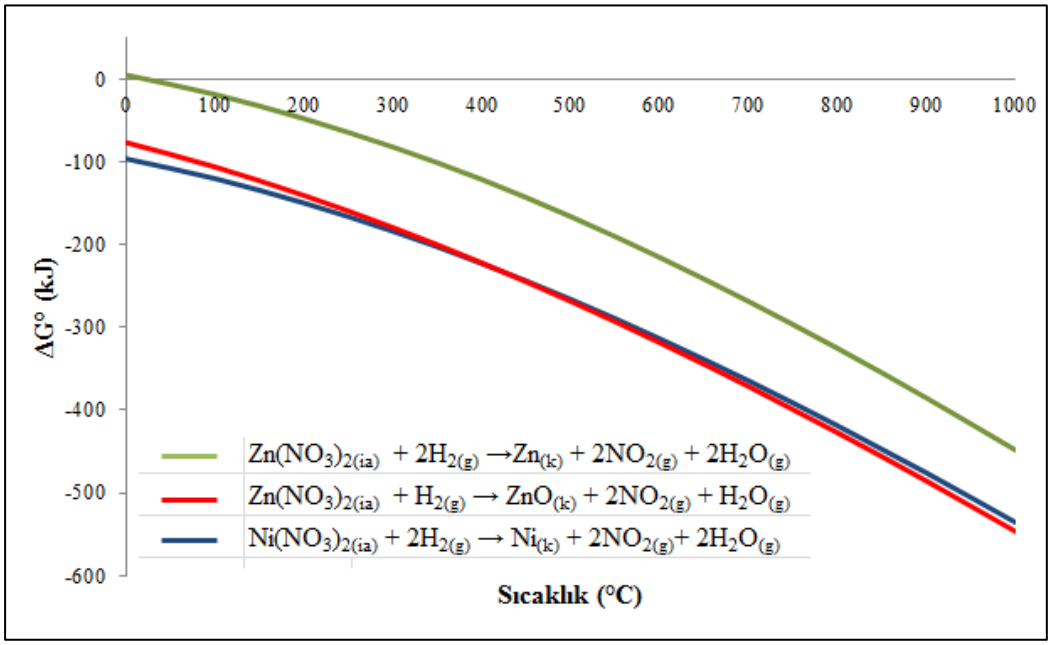
$$Ni(NO_3)_{2(ia)} + 2H_{2(g)} \rightarrow Ni_{(k)} + 2NO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \quad \textbf{(5.1)}$$

$$Zn(NO_3)_{2(ia)} + H_{2(g)} \rightarrow ZnO_{(k)} + 2NO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \quad \textbf{(5.2)}$$

$$Zn(NO_3)_{2(ia)} + 2H_{2(g)} \rightarrow Zn_{(k)} + 2NO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)} \quad \textbf{(5.3)}$$

Şekil 5.1'de verilen termodinamik analiz, HSC Chemistry 5.1 programı ile 0–1000 °C sıcaklıkları için hesaplanmıştır. Nikel nitrat ve çinko nitratın parçalanma ve redüklenmesi sırasında sıcaklığa bağlı olarak Gibbs Serbest Enerji ($\Delta G°$) değişimi

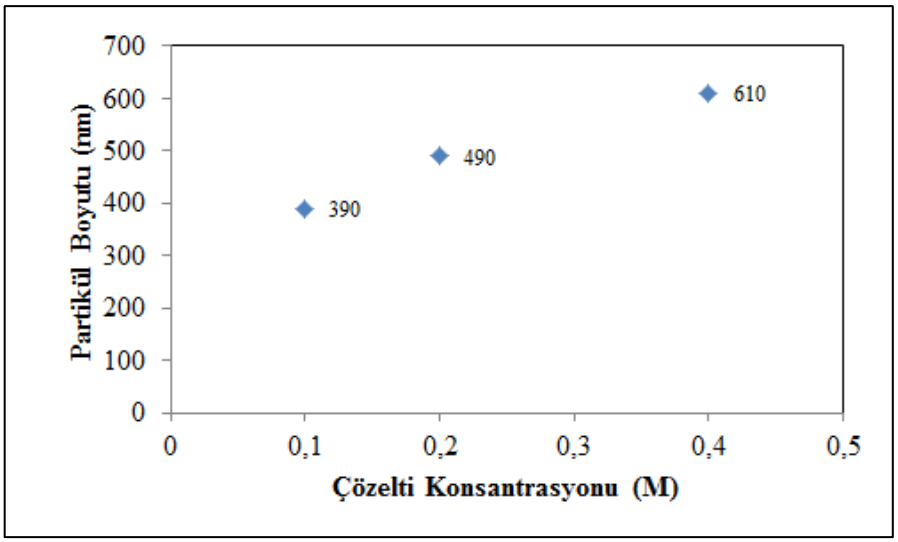
gösterilmiştir. Hesaplanan Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sürekli sıfırın altında olduğu ve buna bağlı olarak reaksiyonun belirlenen sıcaklıklarda istenilen yönde gerçekleşebileceği görülmektedir. Buna ek olarak Şekil 5.1'de yer alan sıcaklık serbest enerji değişimi grafiğinden de görüldüğü gibi, çinko nitrattan çinkonun oluşum reaksiyonunun serbest enerji değişimi diğer reaksiyonlara göre daha pozitif olduğu için, çinkonun oluşum reaksiyonu çok düşük bir ihtimaldir.



Şekil 5.1 : Sıcaklık ile Gibbs serbest enerjisi değişimi.

5.1.2 Damlacık-partikül dönüşüm modeli ile partikül boyut hesaplanması

Çözeltiden elde edilen aerosol damlacık çapı ile ultrasonik frekans arasındaki ilişki daha önce Eşitlik 2.1'de ifade edilmiştir. Bu denkleme göre damlacık boyutuna çözelti yoğunluğu, sıvının yüzey gerilimi ve kaynağın frekans değeri etki etmektedir. Bunun yanında Eşitlik 2.2'de ifade edilen partikül boyut hesabına ise, damlacık çapı, çözelti yoğunluğu, yüzey gerilimi ve çalışma frekansı etki etmektedir. Yapılan tüm deneysel çalışmalar için çözelti yoğunluğu 1g/cm^3 olarak kabul edilmiştir. (ρçözelti ~ ρsu = 1g/cm^3). Bunun yanında tüm deneyler 1,3 MHz çalışma frekansında gerçekleştirilmiş olup, yüzey gerilimi için 72,9x10^{-3} değeri kabul edilmiştir. Buna göre Eşitlik 2.1'de üretilen aeresol damlacık boyutu 3,48 µm olarak hesaplanmıştır. Damlacık partikül dönüşüm modeline göre, Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinden beklenen partikül boyutu Eşitlik 2.2 ile hesaplanmıştır. Değişen çözelti konsantrasyonlarına göre hesaplanan Ni/ZnO nanokompozit partiküllerine ait teorik ait partikül boyutları ise Şekil 5.2'de yer almaktadır.

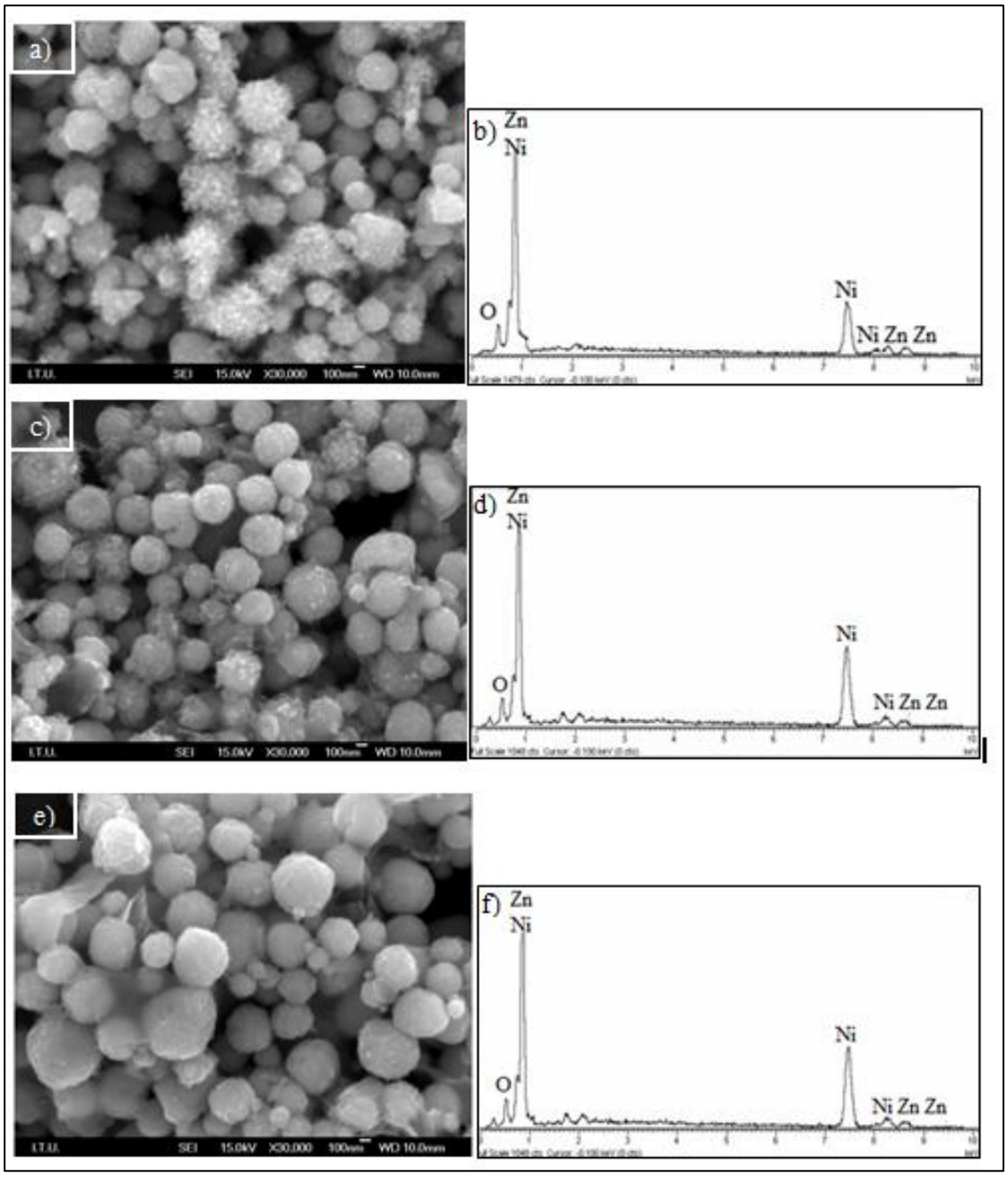


Şekil 5.2 : Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin teorik partikül boyutu.

5.1.3 Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisi

USP-HR yöntemi ile elde edilen nano partiküllerin boyut ve morfolojisini etkileyen en önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Sıcaklık artışı ile partiküllerin arasında gerçekleşen çarpışma sayısının da artması ve bu şekilde daha büyük partiküllerin elde edilmesi beklenmektedir. Yani artan sıcaklıkla partikül boyudaki artış arasında doğru bir orantı olduğu söylenebilir. Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisini incelemek için 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltilerinin her birine farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve yapılan deneyler sonucunda elde edilen Ni/ZnO nanokompozitlerin partikül boyutu ve morfolojisi karakterize edilmiştir. İlk olarak Şekil 5.3'de 0,1M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonundan, farklı termal parçalanma/redüksiyon sıcaklıklarında üretilmiş Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır.

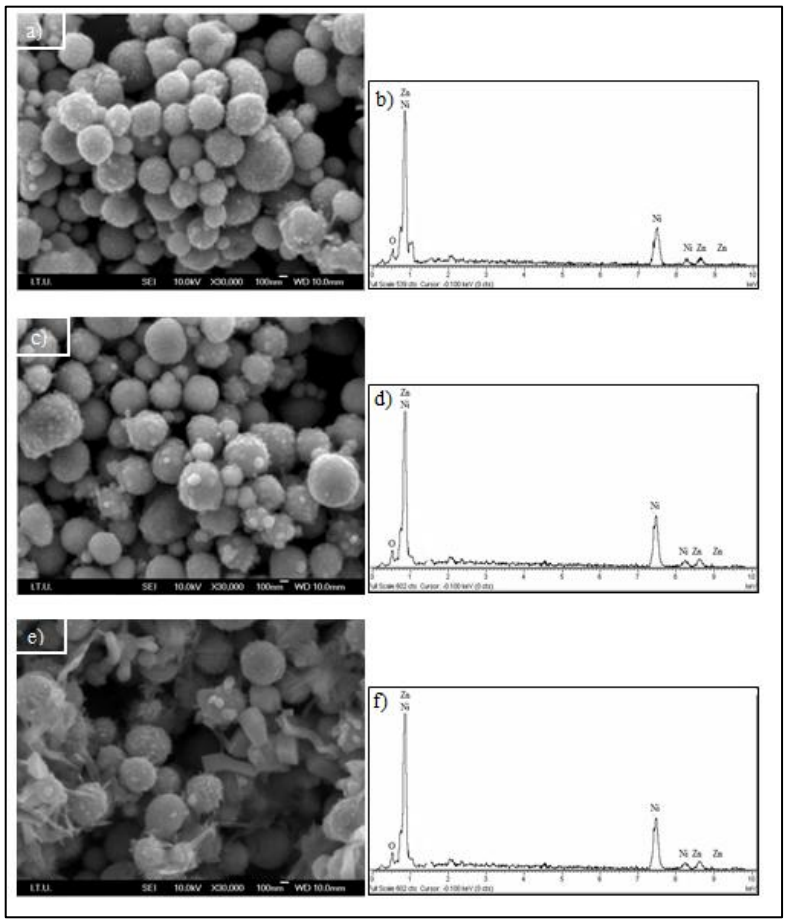
Şekil 5.3'deki SEM ve EDS görüntüleri incelendiğinde, artan sıcaklık ile sinterleme mekanizmasının daha aktif hale geldiği görülmektedir. Öyleki, 900°C'de üretilen partiküllerin sıcaklık artışı ile birlikte boyun vermesi ve birbirleri ile kaynaştığı açıkça görülmektedir. Bunun yanında 700°C ve 800C° sıcaklıklarında görülen birincil partiküller 900°C'de görülmemiş ve ikincil partikül halini almıştır. Artan sıcaklık ile sinterleme mekanizmasının artışı ve partiküllerin büyümesi, partikül



Şekil 5.3 : 0,1M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 700°C SEM (b) 700°C EDS (c) 800°C SEM (d) 700°C EDS (a) 900°C SEM (b) 900°C EDS.

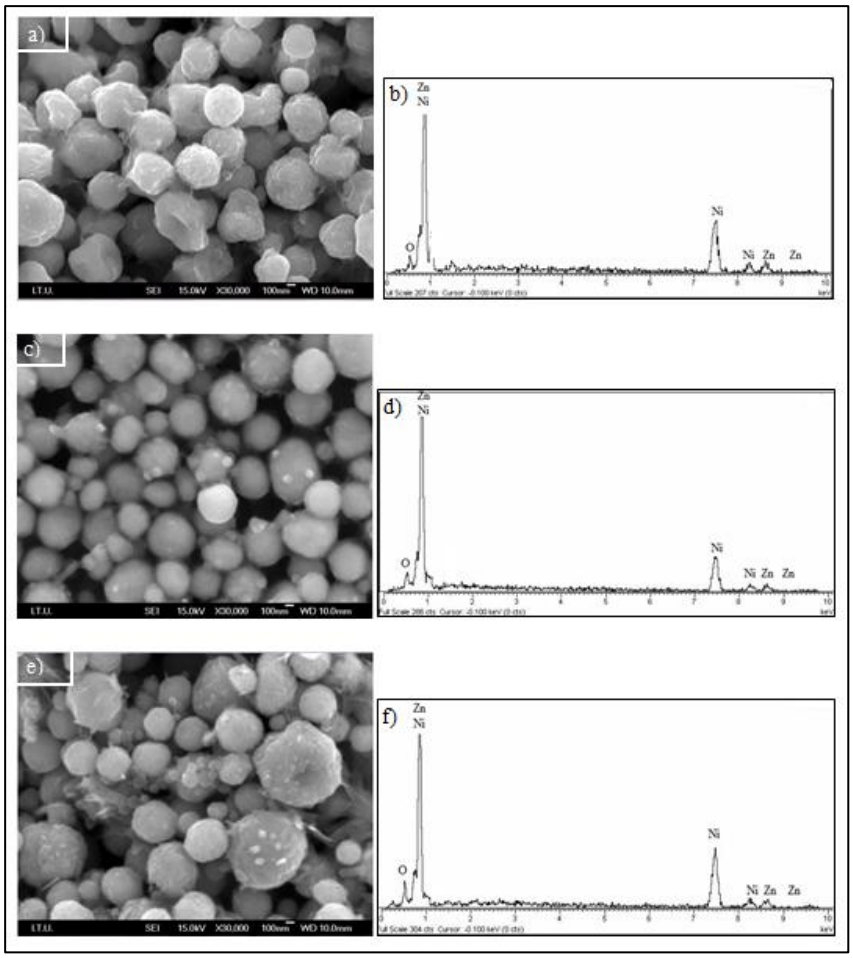
0,1M başlangıç çözelti konsantrasyonun ardından 0,2M sabit konsantrasyonlu çözelti için de sıcaklık taraması gerçekleştirilmiş olup, ayrıca üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerin boyut ve morfolojisi de incelenmiştir. Şekil 5.4'de 0,2M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonundan, farklı termal parçalanma/redüksiyon sıcaklıklarında üretilmiş Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.4'de görülen SEM ve EDS görüntülerine göre artan sıcaklık ile

sinterleme ve boyun vermenin arttığı görülmektedir. Artan sinterlenme ile partikül boyutu büyümüş ve birincil partiküller ikincil partikül halini almıştır. Bunun yanında 900°C çalışma sıcaklığında yapının küresel yapısında bozulmalar olduğu da SEM görüntülerinden açıkça görülmektedir. SEM görüntülerinden hesaplanan partikül boyutları ise 700°C 800°C ve 900°C için sırasıyla 394 nm, 440 nm ve 460 nm'dir. 0,2M başlangıç çözelti konsantasyonundan elde edilen nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin sadece nikel, çinko ve oksijen içerdiği görülmektedır.



Şekil 5.4 : 0,2M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 700°C SEM (b) 700°C EDS (c) 800°C SEM (d) 700°C EDS (a) 900°C SEM (b) 900°C EDS.

Konsantrasyon taramasında son olarak 0,4M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen partiküllere sıcaklık taraması yapılarak, sıcaklık artışının partikül boyut ve morfolojisine etkisi incelenmiştir. 0,4M sabit başlangıç çözeltisinden elde edilen patiküllere ait SEM ve EDS görüntüleri Şekil 5.5'de yer almaktadır.



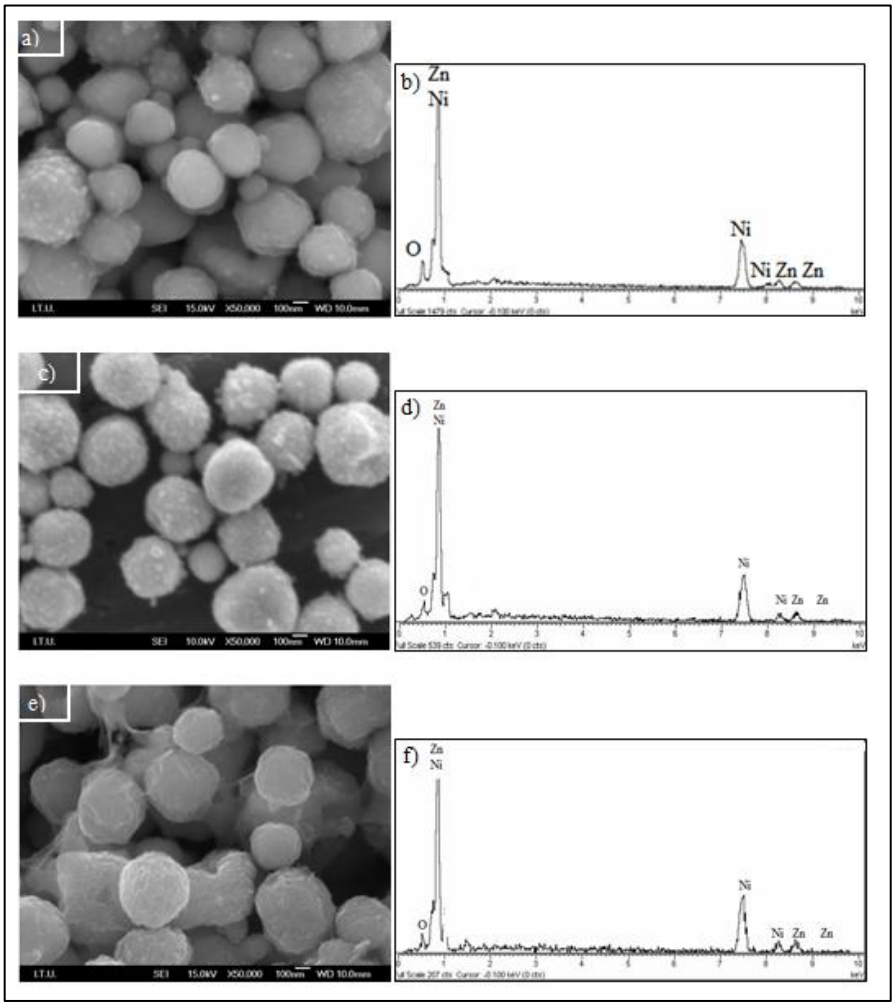
Şekil 5.5 : 0,4M başlangıç çözeltisinden farklı sıcaklıklarda üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 700°C SEM (b) 700°C EDS (c) 800°C SEM (d) 700°C EDS (a) 900°C SEM (b) 900°C EDS.

Şekil 5.5'de yer alan SEM ve EDS görüntülerinden sıcaklık artışı ile partiküllerin büyüdüğü ve sinterlenme mekanizmasının da etkisi ile yapıda boyun vermelerin arttığı görülmektedir. Şekil 5.5'deki SEM görüntülerinden elde edilen partikül boyutları 700°C 800°C ve 900°C için sırasıyla 465 nm, 471 nm ve 535 nm şeklindedir. Diğer başlangıç konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen Ni/ZnO nano partiküllerinde olduğu gibi, 0,4M sabit başlangıç çözeltisinden elde edilen nano kompozitlerde de herhangi bir kirliliğe ve empüriteye rastlanmamıştır. Sıcaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisini incelemek için tüm çözeltilere sıcaklık taraması yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

5.1.4 Başlangıç çözelti konsantrasyonunun partikül boyut ve morfolojisine etkisi

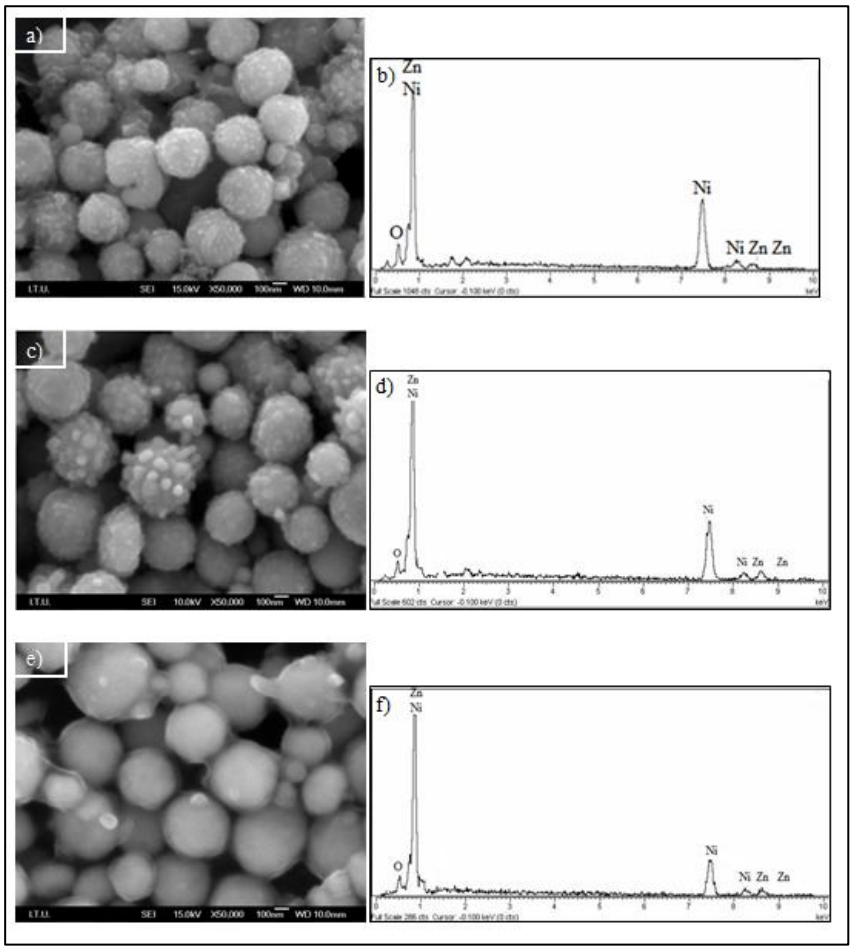
Başlangıç çözelti konsantrasyonunun partikül boyut ve morfolojisine etkisini incelemek için sabit bir çalışma sıcaklığı seçilmiş ve o çalışma sıcaklığında farklı

konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküller incelenmiştir. İlk olarak 700°C çalışma sıcaklığında, farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarından elde edilen partiküllerin boyut ve morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.6'da 700°C çalışma sıcaklığında 0,1M, 0,2M ve 0,4M sabit başlangıç çözelti konsantrasyonlarından elde edilen partiküllere ait SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır. Bu görüntülere göre sabit bir çalışma sıcaklığında çözelti konsantrasyonunun artması ile partiküllerin boyutlarının da büyüdüğü açıkça görülmektedir. Şekil 5.6'da yer alan SEM görüntülerinden hesaplanan partikül boyutları 700°C çalışma sıcaklığı için 290 nm - 465 nm arasında değişmekte ve artan sıcaklıkla partiküllerin büyüdüğü görülmektedir. EDS sonuçları diğer yapılan çalışmalarda olduğu gibi yapıda Ni, Zn ve oksijeninin varlığını göstermektedir.



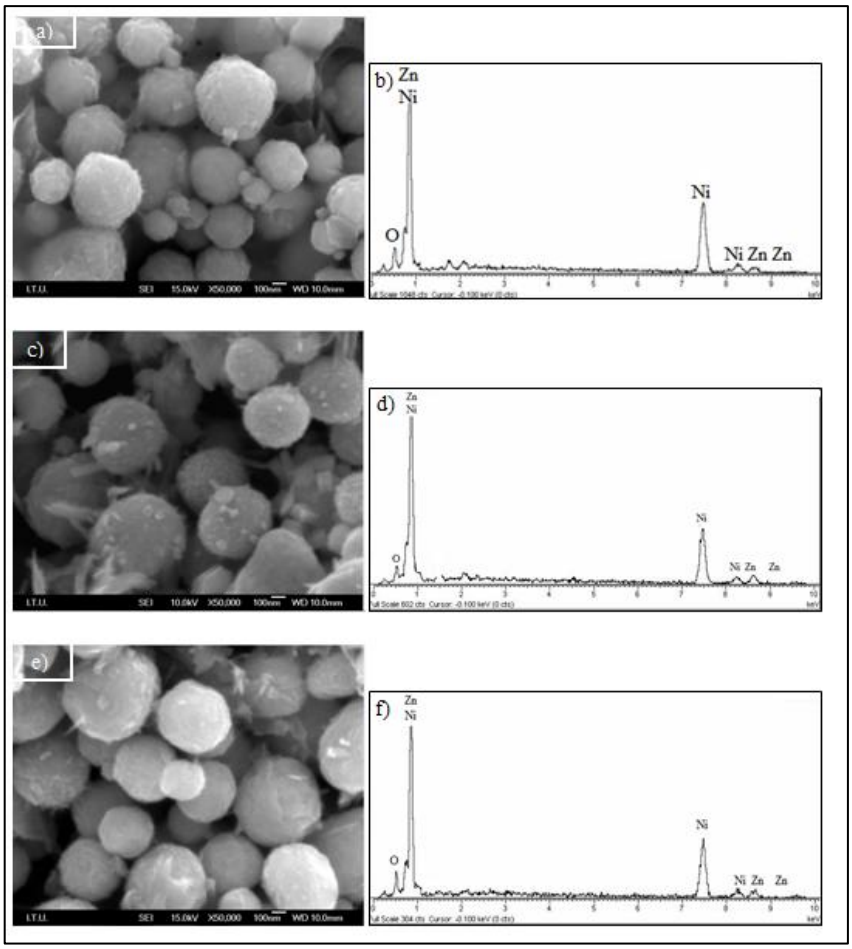
Şekil 5.6 : 700°C çalışma sıcaklığında elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS (a) 0,4M SEM (b) 0,4M EDS.

700°C çalışma sıcaklığının ardından 800°C çalışma sıcaklığında, başlangıç çözelti konsantrasyonundaki değişimin Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin boyut ve morfolojisine etkisi incelenmiş olup, Şekil 5.7'de verilen SEM görüntülerinden partikül boyutlarının artan konsantrasyon değeri ile 365 nm ile 470 nm arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 5.7 : 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS (a) 0,4M SEM (b) 0,4M EDS.

Son olarak 900°C çalışma sıcaklığında, artan başlangıç çözelti konsantrasyonlarında elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerin boyut ve morfolojileri incelenmiştir. Şekil 5.8'de 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarından 900°C çalışma sıcaklığında üretilenNi/ZnO nanokompozit partiküllerine ait SEM ve EDS görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.8'deki SEM görüntülerinden elde edilen nanokompozit partikül boyutları artan konsantrasyon değeri ile 468 nm ve 534 nm arasında değişmektedir.



Şekil 5.8 : 800°C çalışma sıcaklığında elde edilen partiküllerinin SEM ve EDS görüntüleri (a) 0,1M SEM (b) 0,1M EDS (c) 0,2M SEM (d) 0,2M EDS (a) 0,4M SEM (b) 0,4M EDS.

USP-HR tekniği ile partikül üretiminde, damlacık partikül dönüşüm teorisi kullanılarak üretilecek nano tozların boyutları önceki bölümlerde tanımlanan eşitlikler yardımı ile teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bu teoride tüm partiküllerin yoğunlaştığı kabul edilmekte fakat deney parametrelerinin değişimi partiküller arasında aglomerasyona neden olmaktadır. Bu aglomerasyon bir sonucu olarak Şekil 5.9'da de yer alan teorik ve deneysel partikül boyutları arasında farklılıklar görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak, deneysel ve teorik partikül boyutları arasındaki farklılık daha da etkin bir rol oynamaktadır. Yani artan sıcaklık ile teorik ve deneysel partikül boyut arasında, daha düşük sıcaklıklara göre daha efektif bir farklılık oluşmaktadır. Bu farklılık deney koşullarının optimizasyonu ile minimize edilebilir.

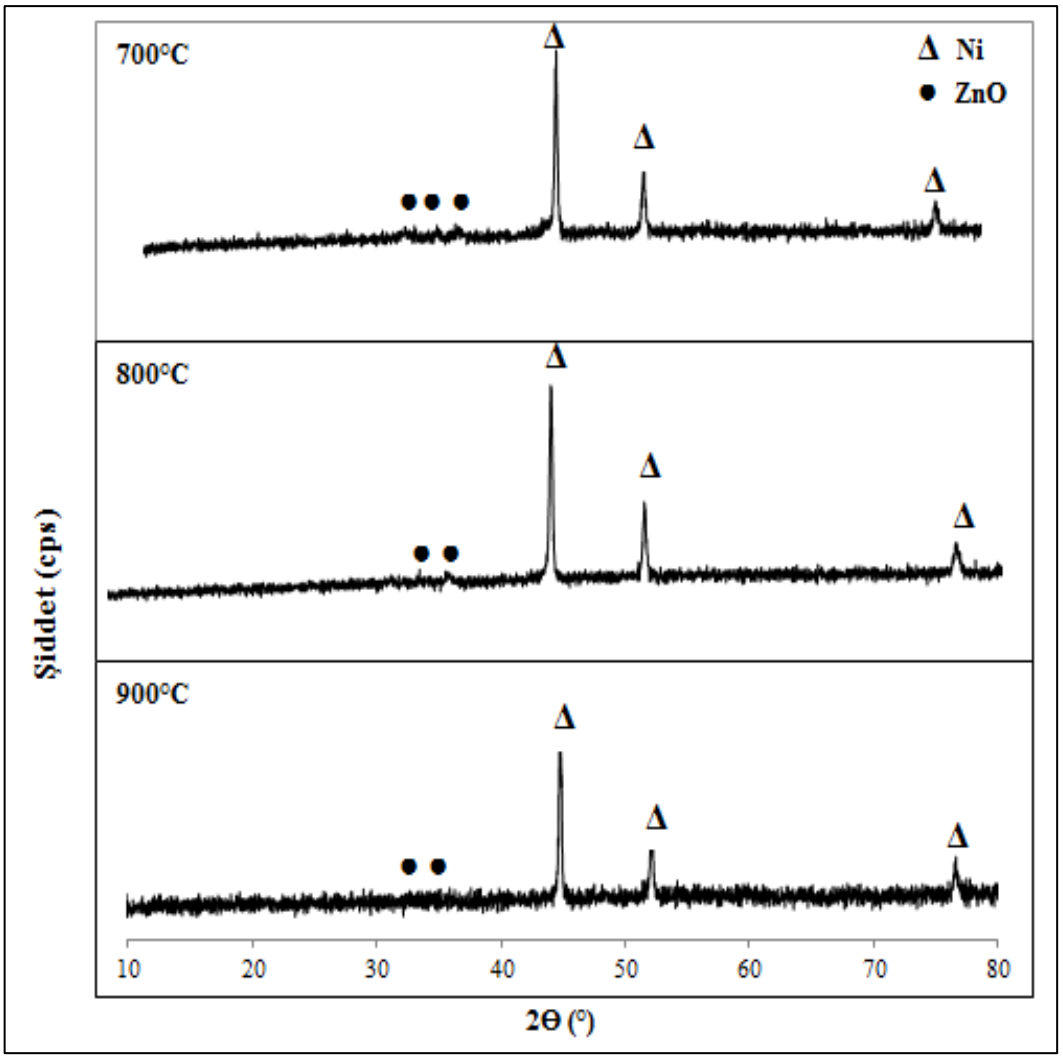
Çizelge 5.1 : Teorik ve deneysel hesaplar sonucu elde edilen partikül boyutları.

	Çözelti Konsantrasyonu		
	0,1M	**0,2M**	**0,4M**
Teorik partikül boyutu (nm)	390	490	610
Deneysel partikül boyutu (nm)	374	440	490

Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi teorik ve deneysel hesaplamalar sonucunda elde edilen partikül boyutları arasında farklılık vardır. Bu farkılığın sebebi teorik partikül boyutu hesabında, damlacığın tamamen yoğunlaştığının kabul edilmesidir. Bu kabul, deney koşullarında gerçeği tam olarak yansıtmamaktadır. Bu açıdan teorik ve deneysel hesaplamalar sonucu elde edilen değerler arasında farklılık olmaktadır.

5.1.5 X- ışınları faz analizi

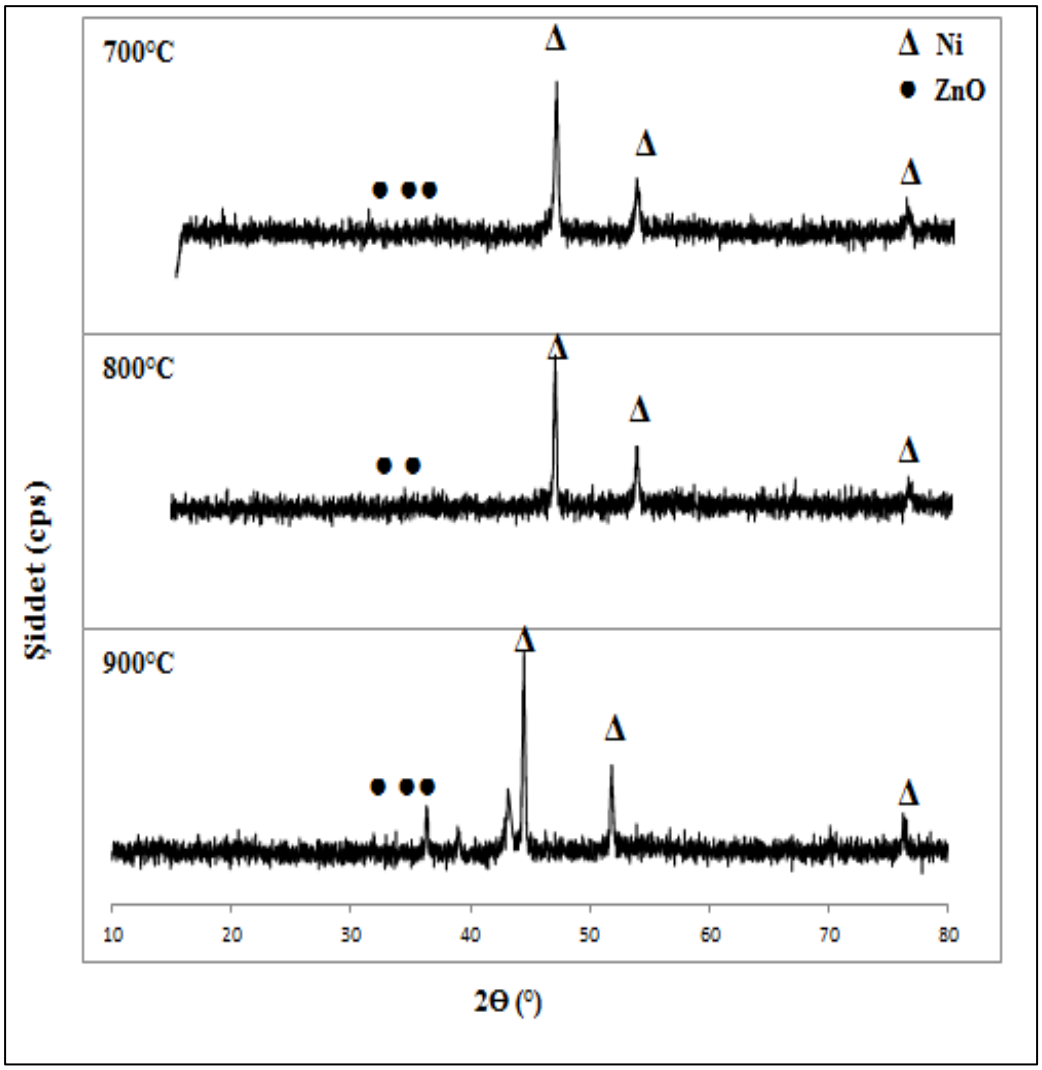
USP-HR tekniği ile üretilen nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında, SEM ve EDS analizleri dışında faz analizi gerçekleştirmek için X-ışınları difraktometresi kullanılarak üretilen partiküllerin içerdiği fazlar, kristal yapısı ve kristalin boyutu belirlenmiştir. Değişen sıcaklık ve başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarında üretilen Ni/ZnO nano kompozit partiküllerinin X-ışınları analizi Rigaku Miniflex X-ray difraktometresi ile yapılmıştır. X-ışınları analizi için kullanılan altlıklar tek kristal silisyum altlık olarak seçilmiştir. Ni/ZnO nanokompozit tozlar belirtilen altlık üzerine damlatma-kurutma metodu ile hazırlanmıştır. 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltisi konsantrasyonunda üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin farklı çalışma sıcaklıklarında elde edilen X-ışını faz analizleri incelenmiş olup, yapıdaki fazlar ve bu fazların kristalin boyutları belirlenmiştir. İlk olarak, Şekil 5.9'da 0,1M başlangıç çözeltisinden 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklarında elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerine ait X-ışını difraksiyon paternleri görülmektedir. Bu paternler nikel ve çinko oksite aittir. Her bir numune için paternler program ile belirlenmiş ve difraksiyon piklerinin pozisyonları saptanmıştır. Belirlenen bu difraksiyonlar için ayrı ayrı kristal yapı da incelenmiştir.



Şekil 5.9 : 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında 0,1M konsantrasyona sahip nikel çinko nitrat çözeltisinden elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

Şekil 5.9'daki difraksiyon paternleri incelendiğinde, sırasıyla 44,4°, 51,7 ve 76,1°'de yer alan piklerin nikeli temsil ettiği görülmüştür. Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerinde yer almaktadır. 31,8°, 34,5° ve 36,3°'de yer alan pikler ise çinko oksite ait olup,bu pikler hegzagonal yapıda olup, (100), (002) ve (101) düzlemlerinde yer almaktadır.

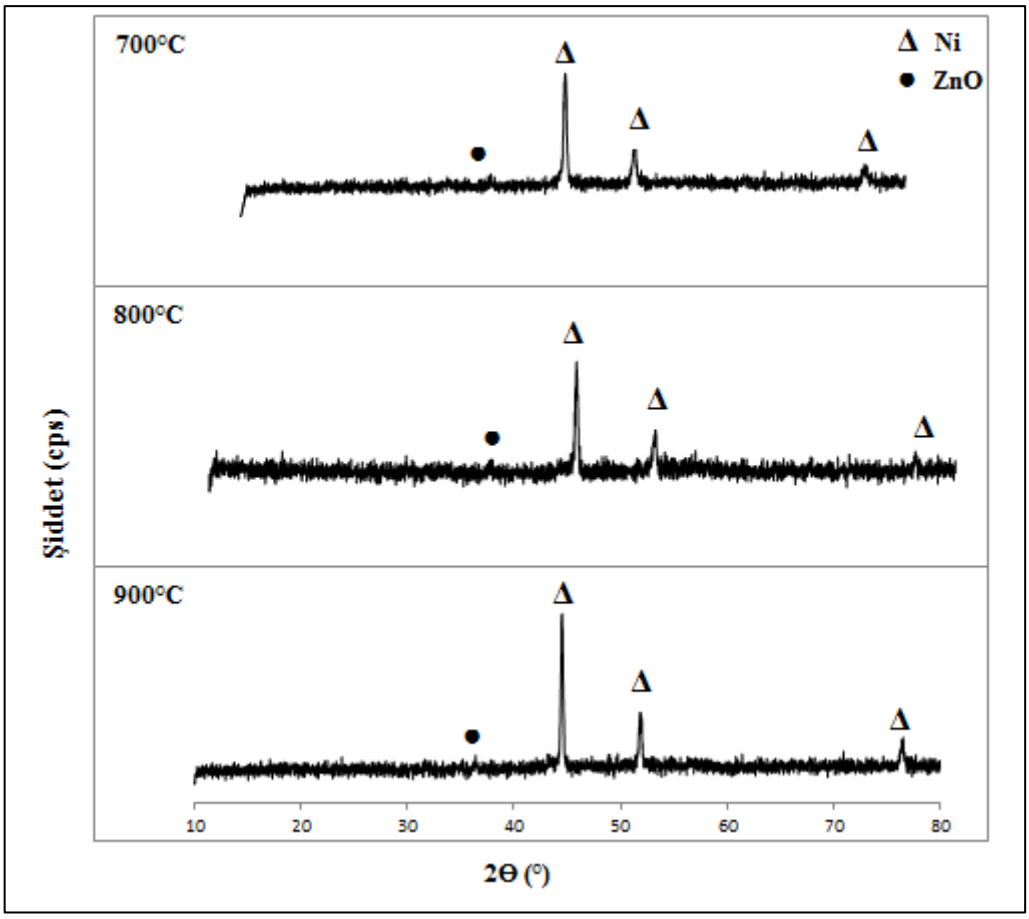
0,1M başlangıç çözeltisinin ardından 0,2M başlangıç çözeltisinden USP-HR ile elde edilmiş Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin de artan sıcaklıkla birlikte X-ışını faz analizleri incelenmiş ve Şekil 5.10'da tüm detayları ile birlikte belirtilmiştir. Bu incelemeler sonucu belirlenen fazlar analiz edilip kristal yapıları belirlenerek difraksiyon düzlemleri bulunmuştur.



Şekil 5.10 : 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında 0,2M konsantrasyona sahip nikel çinko nitrat çözeltisinden elde edilen nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

Şekil 5.10'daki difraksiyon paternleri incelendiğinde; 0,1M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden elde edilen difraksiyonlara benzer pikler elde edilmiştir. Sırasıyla 44,4°, 51,7 ve 76,1°'de yer alan piklerin Şekil 5.9'daki gibi nikeli temsil ettiği görülmüştür. Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerinde yer almaktadırlar. Şekil 5.10'daki 31,8°, 34,5° ve 36,3°'de yer alan piklerin ise hegzagonal yapıda çinko oksite ait olduğu tespit edilmiş olup, olup, (100), (002) ve (101) düzlemlerine aittir.

Şekil 5.11'de 0,4M başlangıç çözeltisinden USP-HR ile elde edilmiş Ni/ZnO nanokompozit partiküllerine ait X-ışınları faz analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 5.11 : 700°C, 800°C ve 900°C çalışma sıcaklıklarında 0,4M konsantrasyon değerine sahip nikel çinko nitrat çözeltisinden elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri.

Şekil 5.11'deki difraksiyon paternleri incelendiğinde 0,1M ve 0,2M konsantrasyona sahip çözeltilerden farklı olarak hegzagonal yapıdaki çinko oksite ait (101) düzleminde 36,3°'de yer alan pike rastlanılmıştır. Diğer 44,4°, 51,7 ve 76,1°'de yer alan pikler ise önceki konsantrasyonlardaki gibi nikeli temsil etmektedir. Bu piklerin kristal yapısı kübiktir ve sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerinde yer almaktadır.

Yapılan faz analizlerinin ardından üretilen nikel çinko oksit nanokompozit partiküllerinin X-ışınları analizlerinden elde edilen değerler kullanılarak Debye-Scherrer ve Williamson-Hall formülleri ile nanokompozit partiküllerin kristalin boyutları hesaplanmış ve bu değerler birbiri ile karşılaştırılmıştır.

İlk olarak Eşitlik 5.4'de yer alan Debye-Scherrer formülü ile elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerin kristalin boyutları hesaplanmıştır.

$$t = (K \times \lambda)/(B \times \cos\theta) \qquad \textbf{(5.4)}$$

Bu eşitlikte;

t = Kristalin Boyutu

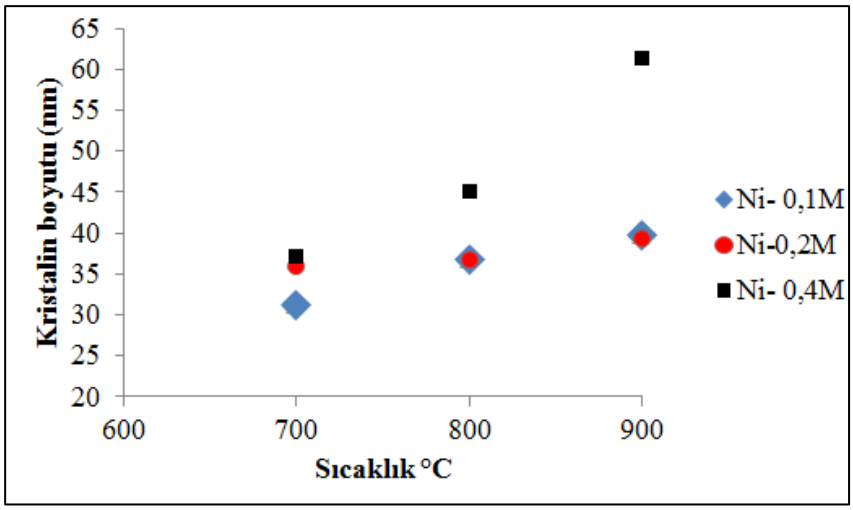
K = Şekil Sabiti (0.9)

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

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

Θ = Bragg açısı olarak tanımlanmaktadır.

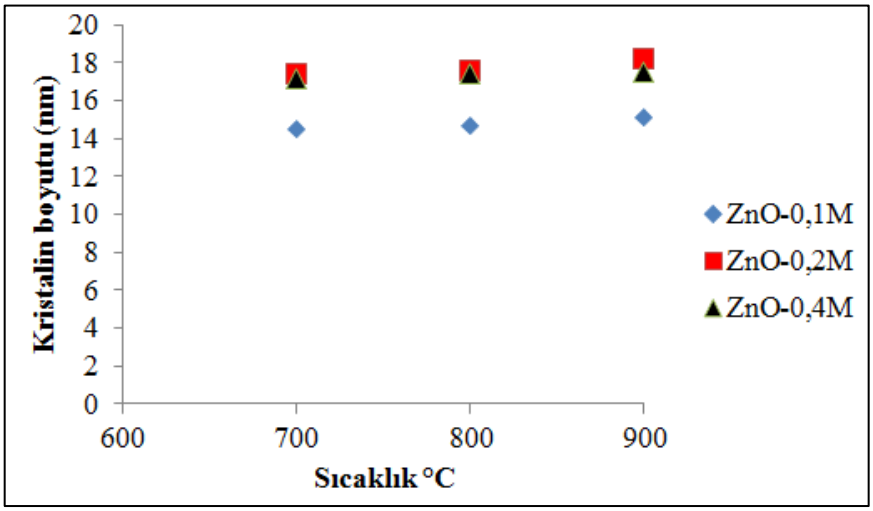
Debye-Scherrer eşitliği yardımı ile nikelin tüm çözelti konsantasyonları ve çalışma sıcaklıkları için kristalin boyutları hesaplanmış ve bu değerler Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12 : 0,1, 0,2 ve 0,4M konsantrasyonlardaki çözeltilerden üretilen Ni'in kristalin boyutları.

Şekil 5.12'den de görüldüğü üzere, her bir çözelti konsantrasyonu için sıcaklık artışı yapı içerisindeki nikelin kristalin boyutunun artmasına sebep olmuştur. Bunun yanında herbir çalışma sıcaklığındaki konsantrasyon artışı ile de nikel partiküllerinin kristalin boyutunda da artma meydana gelmiştir. 0,1M çözelti konsantrasyonu için artan sıcaklık ile nikelin kristalin boyutu 31nm ile 39 nm arasında değişirken, 0,2M çözelti konsantrasyonu için ise artan sıcaklık ile nikelin kristalin boyutu 36 nm ile 39 nm arasında değişim göstermiştir. Son olarak 0,4M çözelti konsantrasyonu nda nikelin kristalin boyutu 37 nm ile 61 nm arasında değişmektedir. Ni/ZnO nano kompozit partiküllerinin yapısında yer alan diğer bileşen çinko oksit yapısıdır. Çinko oksitin artan sıcaklık ve farklı başlangıç çözelti konsantrasyonlarında elde edilen

kristalin boyutları Debye-Scherrer formülü ile hesaplanmış ve Şekil 5.13'de gösterilmiştir.



Şekil 5.13 : 0,1, 0,2 ve 0,4M konsantrasyonundaki çözeltilerden üretilen ZnO'in kristalin boyutları.

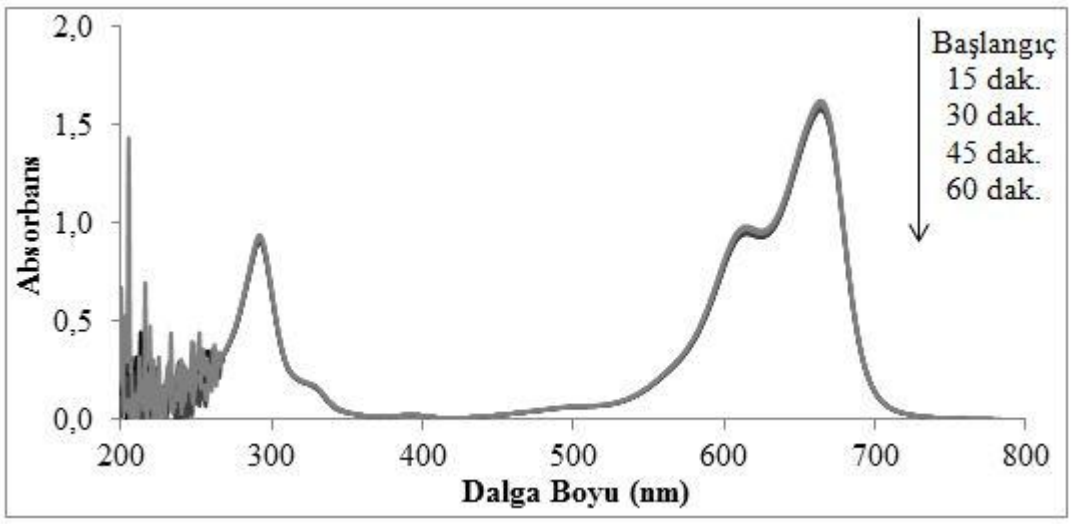
Şekil 5.13'deki grafiktende görüldüğü gibi, her bir çözelti konsantrasyonu için sıcaklık artışı çinko oksitin boyutunda artışa sebep olmaktadır. Fakat bu artış nikeldeki artıştan daha düşük seviyelerdedir. Yani yapıdaki çinko oksit kristalinleri sıcaklık artışından nikel kadar büyük ölçülerde etkilenmemektedir. 0,1M çözelti konsantrasyonu için çinko oksitin kristalin boyutu artan sıcaklık ile 14 nm ile 15 nm arasında değişirken, 0,2M çözelti konsantrasyonu için 17,5 nm ile 18 nm arasında değişmektedir. 0,4M çözelti konsantrasyonu için ise artan sıcaklık ile çinko oksitin kritalin boyutu 18 nm mertebesindedir.

5.2 Fotokataliz Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

Fotokataliz çalışmaları kapsamında model kirletici olarak seçilen metilen mavisi kullanılarak deneyler yürütülmüş ve sonuçları değerlendirilmiştir. 0,1 M, 0,2 M ve 0,4 M başlangıç çözelti konsantrasyonu ile üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküller, UV-A ışığına 1 saat kadar maruz bırakılmıştır. Değişik aralıklarda alınan örnekler üzerinde giderim oranları ve birinci derece kinetik bağıntıları tespit edilmiştir.

5.2.1 0,1M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi

0,1 M başlangıç çözelti konsantrasyonundan 700°C'de elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerin metilen mavisi içindeki giderimi UV-Vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Her 15 dakikada bir alınan numunelerle gerçekleştirilen absorbans ölçümlerinden elde edilen dalga boyu-absorbans grafiği Şekil 5.14'de yer almaktadır.



Şekil 5.14 : 0,1M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği

Şekil 5.14'de yer alan dalga boyu-absorbans grafiğinde 665 nm'de maksimum absorbans değerine ulaşıldığı açıkça görülmektedir. UV-A ışığı altında her 15 dakikada bir alınan numuneler için neredeyse aynı absorbans değerlerine ulaşılmıştır. Buna bağlı olarak 0,1M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen numunelerin metilen mavisi giderim oranları, kalibrasyon eğrisi yardımı ile hesaplanmakta ve Çizelge 5.2'de gösterilmektedir. Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin metilen mavisi çözeltisi içindeki gideriminin çok düşük olduğu ve . %2,93 oranında olduğu belirlenmiştir. Bu düşük giderim değeri Çizelge 5.2'deki giderim oranlarından ve dalga boyu-absorbans grafiği incelendiğinde açıkça görülmektedir. Her 15 dakikada bir alınan numuneler için giderim oranı en fazla %2,93'e çıkabilmektedir. Giderim oranını yükseltme için karışım manyetik değil oksijen yardımı ile yapılmış ve bu şekilde bir karışım oranı sağlanabilmiştir.

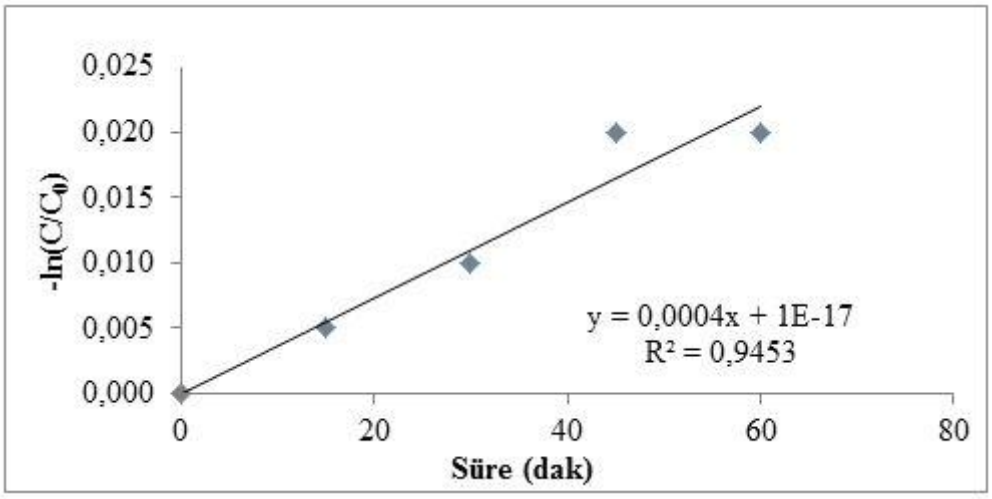
Çizelge 5.2 : 0,1 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.

Süre (dak.)	Giderim Oranı (%)	Konsantrasyon (mg/L)
0	0,00%	9,19
15	0,54%	9,14
30	1,30%	9,07
45	2,82%	8,93
60	2,93%	8,92

Fotokatalitik reaksiyonlar ile yüzey adsorpsiyon kinetiği, 1. dereceden kinetik denklemlerle ifade edilmektedir

$$-\ln (C/C_0) = kt \qquad \textbf{(5.1)}$$

C_0 ve C, sırası ile 0. dakikadaki ve t (dakika) süre sonraki metilen mavisi konsantrasyonlarını, k reaksiyon hız sabiti (dakika^{-1}), t (dakika) ise süreyi ifade etmektedir. Şekil 5.15'de $-\ln(C/C_0)$ değerinin zamanla değişimi görülmektedir. $\ln(C/C_0)$ değerinin zamanla değişim grafiğinin eğimi ise reaksiyon hız sabitini vermektedir.

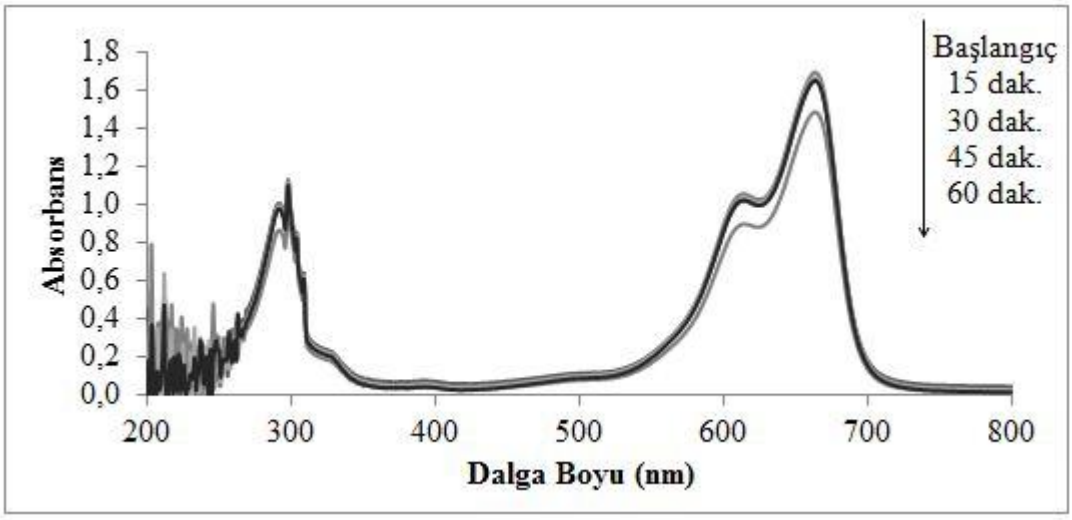


Şekil 5.15 : 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi.

Şekil 5.15'deki eğrinin eğiminden reaksiyon hız sabiti bulunmaktadır. Buna göre 0,1M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen numuneler için reaksiyon hız sabiti $4x10^{-4}$ dak^{-1} olarak hesaplanmıştır.

5.2.2 0,2M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi

0.2M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen Ni/ZnO nanokompozitlerin metilen mavisi içindeki giderimini analiz etmek için hazırlanan çözelti ayrı ayrı hem manyetik karıştırıcı ile hem de hava ile karıştırılmıştır. Hava ile karıştırılan çözeltiye ait metilen mavisi çözeltisi dalga boyu- absorbans grafiği Şekil 5.16'da yer almaktadır.



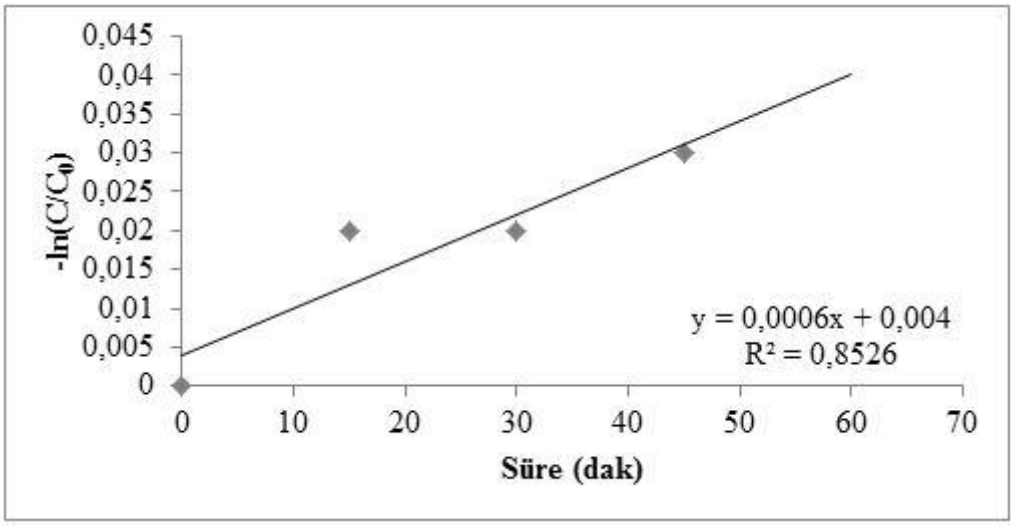
Şekil 5.16 : Hava ile karıştırılan 0,2M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği.

Şekil 5.16'da yer alan dalga boyu-absorbans grafiğinde 665 nm'de maksimum absorbans değerine ulaşılmıştır. UV-A ışığı altında her 15 dakikada bir alınan numuneler için absorbans değerlerinde az da olsa değişim görülmektedir. Buna bağlı olarak 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen numunelerin metilen mavisi giderim oranının %12,6 olduğu Çizelge 5.3'de yer almaktadır.

Çizelge 5.3 : Have ile karıştırılan 0,2 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.

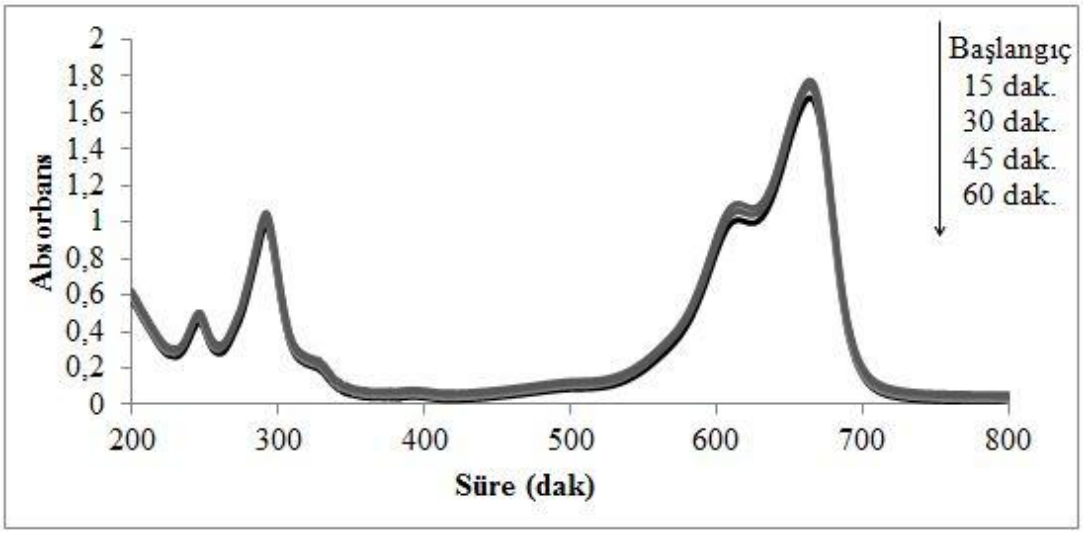
Süre (dak.)	Giderim Oranı (%)	Konsantrasyon (mg/L)
0	0,0%	9,55
15	1,67%	9,39
30	2,72%	9,29
45	2,82%	9,28
60	12,06%	8,34

0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip çözeltiye ait reaksiyon hız sabiti Şekil 5.17'de yer alan eğrinin eğimi ile hesaplanmış ve $6x10^{-4}$ dak^{-1} olarak bulunmuştur.



Şekil 5.17: Hava ile karıştırılan 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi.

Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan Ni/ZnO nanokompozit partikülleri içeren metilen mavisi çözeltisine ait dalga boyu- absorbans grafiği ise Şekil 5.18'de yer almaktadır.



Şekil 5.18 : Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan 0,2M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği.

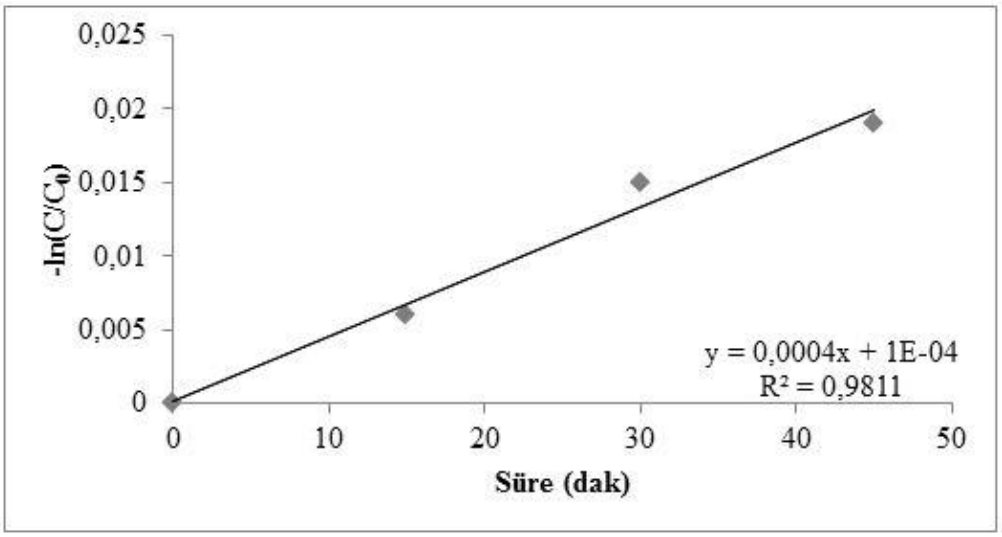
Şekil 5.18'de yer alan dalga boyu-absorbans grafiğinde 0,2M başlangıç çözeltisinden elde edilen numunelerin metilen mavisi gideriminin neredeyse olmadığı

görülmektedir. Buna bağlı olarak ortaya çıkan metilen mavisi giderim oranları Çizelge 5.4'de metilen mavisi gideriminin çok az ve %5,2 mertebesinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.4 : Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan 0,2 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.

Süre (dak.)	Giderim Oranı (%)	Konsantrasyon (mg/L)
0	0,0%	10,00
15	0,6%	9,94
30	1,5%	9,85
45	1,9%	9,81
60	5,2%	9,48

0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip çözeltiye ait reaksiyon hız sabiti Şekil 5.19'da yer alan eğrinin eğimi ile hesaplanmış ve $4x10^{-4}$ dak^{-1} olarak bulunmuştur.

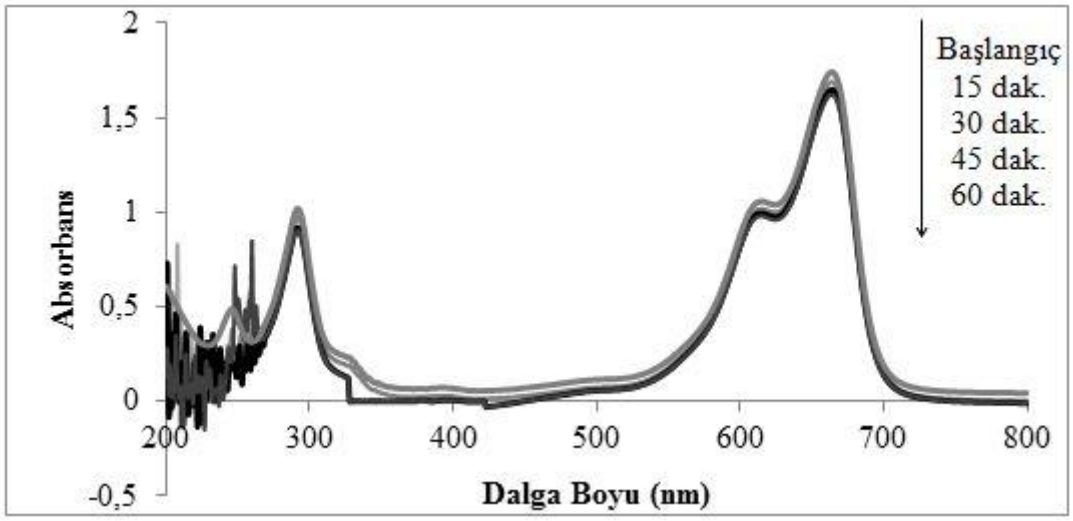


Şekil 5.20 : Manyetik karıştırıcı ile 0,2M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi.

Manyetik karıştırıcı ile karıştırılan çözelti ile hava ortamında karıştırılan çözeltinin metilen mavisi giderim oranlarında oldukça fark bulunmaktadır. Manyetik özellik gösteren Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin hava ortamında karıştırılması ile metilen mavisi giderim oranı %5,2'den %12,6'ya çıkmıştır.

5.2.3 0,4M-700°C şartlarında üretilen partiküllerin fotokataliz deneylerinin incelemesi

0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen Ni/ZnO nano kompozitlerin metilen mavisi çözeltisi dalga boyu- absorbans grafiği Şekil 5.21'de yer almaktadır.



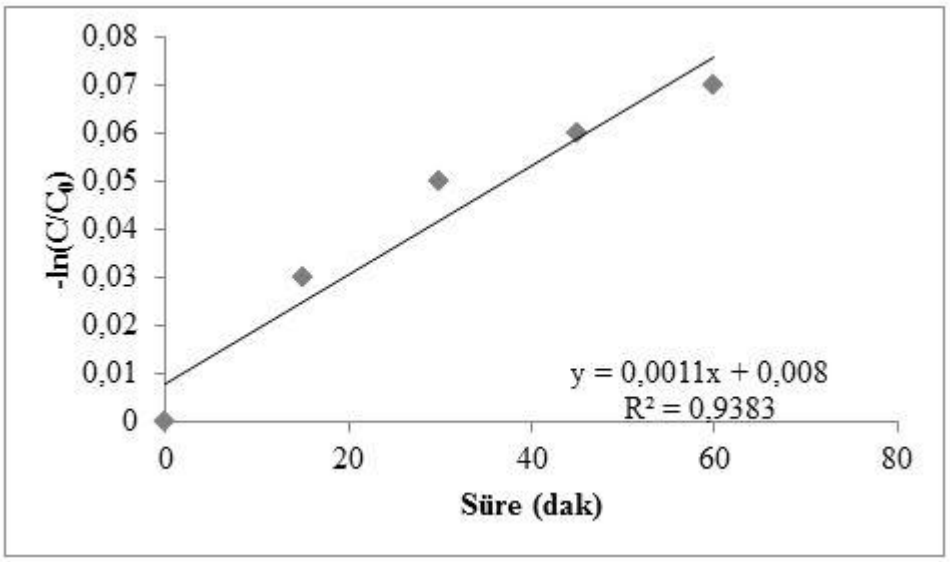
Şekil 5.21 : 0,4M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisine ait dalga boyu-absorbans grafiği.

Şekil 5.21'de yer alan dalga boyu-absorbans grafiğinde 665 nm'deki absorbans değerleri ölçülmüş ve Çizelge 5.5'de yer alan giderim oranı elde edilmiştir. Buna göre 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonundan elde edilen numunelerin metilen mavisi giderim oranının %7,3 olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.5 : 0,4 M-700°C Ni/ZnO nanokompozit partikülleri ile MM çözeltisinin konsantrasyon değişimi ve MM giderim oranı.

Süre (dak.)	Giderim Oranı (%)	Konsantrasyon (mg/L)
0	0,0%	9,87
15	3,1%	9,56
30	5,2%	9,36
45	5,6%	9,31
60	7,3%	9,15

0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip çözeltiye ait reaksiyon hız sabiti Şekil 5.22'de yer alan eğrinin eğimi ile hesaplanmış ve $1{,}1x10^{-3}$ (dak^{-1}) olarak bulunmuştur.

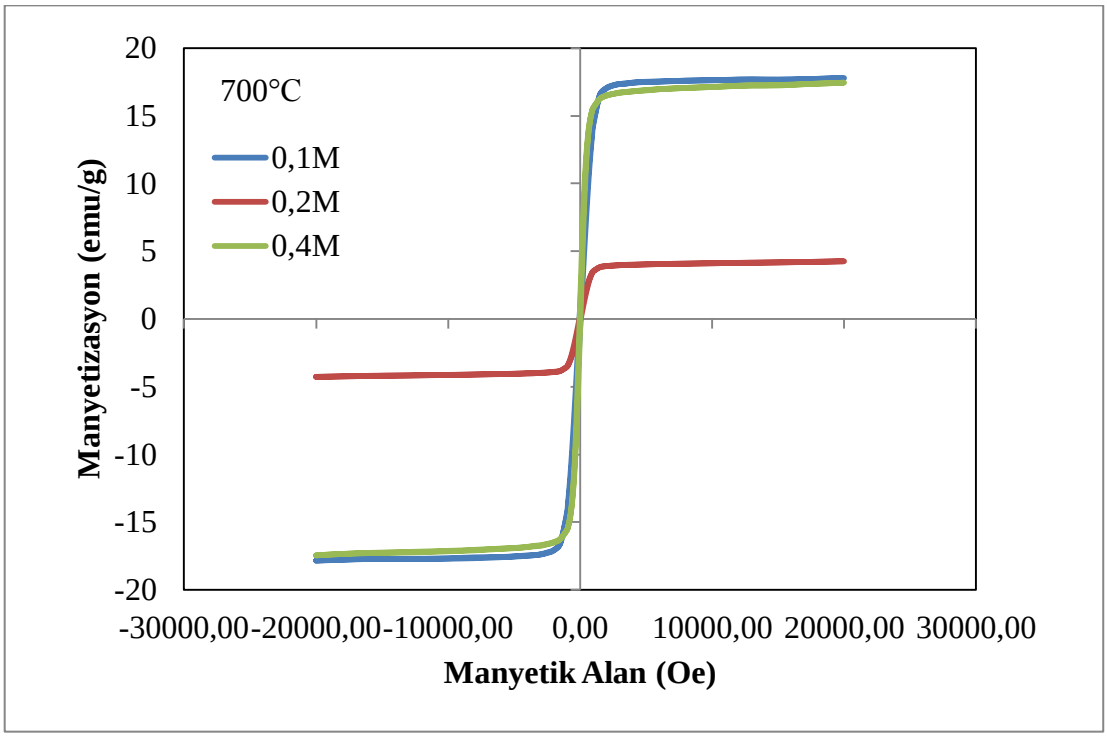


Şekil 5.22 : 0,4M-700°C partikülleri varlığında MM konsantrasyonu değişimine ait kinetik eğrisi.

Yapılan fotokataliz deneyleri sonucunda 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonlarında üretilen Ni/ZnO nanokompozitleri için metlien mavisi giderimi sırasıyla %2,93, %12,6 ve %7,3 olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlere göre değişen başlangıç çözeltisi konsantrasyonlarından elde edilen çözeltiler için metilen mavisinin giderimlerinin değiştiği sonucuna varılmıştır. En yüksek giderim oranına ise hava ile karıştırılan metilen mavisi çözeltisinde ulaşılmıştır.

5.3 Manyetizasyon Deneylerine Ait Karakterizasyon Sonuçları

USP-HR yöntemi farklı başlangıç konsantrasyonu değerlerine sahip çözeltilerden USP-HR tekniği ile üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi kapsamında, titreşimli örnek magnetrometresi (VSM) kullanılmış ve ölçüm sonuçlarına göre Şekil 5.25'de yer alan Manyetizasyon-Manyetik Alan eğrisi oluşturulmuştur. Şekil 5.25'deki grafikte, farklı başlangıç çözelti konsantrasonuna ait numunelerin manyetik alana karşı gösterdikleri manyetizasyon davranışı yer almaktadır. Daha geniş bir ne eğrisi eğriye sahip olan malzemeler daha sert magnet özelliği göstermektedir. Yani daha geniş eğriye sahip olan malzemelerin manyetik davranışını sıfırlamak için daha fazla dışarıdan enerjiye ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, 700°C'de 0,1M ve 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip olan numunelerin, 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip numuneden daha sert magnet özelliği gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.23 : Manyetizasyon-Manyetik Alan Grafiği.

Yani daha geniş eğriye sahip olan malzemelerin manyetik davranışını sıfırlamak için daha fazla dışarıdan enerjiye ihtiyaç vardır. Bu bağlamda, 700°C'de 0,1M ve 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip olan numunelerin, 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip numuneden daha sert magnet özelliği gösterdiği görülmektedir. Farklı uygulama alanları için sert ya da yumuşak magnet özelliği gösteren malzemeler tercih edilmektedir. Bu açıdan geniş veya dar manyetizasyon eğrisi gösteren farklı başlangıç çözeltilerinden elde edilen Ni/ZnO nanokompozitlerin farklı uygulama alanlarına göre kullanılması mümkündür.

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

- Ni/ZnO nanokompozit partikülleri, yüksek saflıktaki metal tuzlarından hazırlanan başlangıç çözeltilerinden USP-HR yöntemi ile küresel morfolojide üretilmiştir.
- Deneyler sırasında taşıyıcı gaz olarak 0,5 l/dak. akış debisine sahip N_2, redükleyici gaz olarak ise 0,5 l/dak akış debisine sahip H_2 gazı kullanılmıştır.
- Üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin birincil ve ikincil partiküllerden oluştuğu belirlenmiştir.
- Yapılan XRD faz analizi ile nanokompozit partiküllerde kübik Ni ile hegzagonal ZnO tespit edilmiştir.
- Kristalin boyutu Scherrer ve Williamson-Hall formülü ile Ni ve ZnO için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Scherrer formülü ile yapılan hesaplamalarda Ni için kristalin boyutu 700 °C'de artan başlangıç çözeltsi konsantrasyonu için 32 nm ile 37 nm arasında değişirken, ZnO için kristalin boyutu 15 nm ile 18 nm arasında değiştiği görülmüştür.
- Williamson-Hall formülü ile yapılan hesaplamalar sonucu 700 °C çalışma sıcaklığında elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerinin kristalin boyutları Ni için 31 nm ile 51 nm arasında değişirken, ZnO için ise 15 nm mertebesinde olduğu görülmüştür.
- Deneysel çalışmalar sonucunda sıcaklık artışı ile meydana gelen aglomerasyonlar ve partiküllerin birbirlerine bağlanmaları ile küresel morfolojinin az da olsa bozulduğu SEM analizinden açıkça görülmektedir.
- SEM analizleri sonucuda, düşük partikül boyutunun elde edilmesi ve morfolojik yapının düzenliliği için 700°C'nin optimum çalışma sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır.
- Elde edilen Ni/ZnO nanokompozit partikülleri için sabit sıcaklıkta konsantrasyon taraması yapılmış ve 700°C için artan başlangıç çözeltisi konsantrasyonunda 290 nm ve 465 nm arasında değişen partikül boyutları hesaplanmıştır.

- Elde edilen partiküllerin ve kristalin boyutlarının artan sıcaklık ve başlangıç çözelti konsantrasyonu ile artması sonucu birbirini desteklemektedir.
- UV-A ışığı altında metilen mavisi çözeltisinin 60 dakika sonunda renk giderimi oranları 700°C'de üretilen 0,1M, 0,2M ve 0,4M başlangıç çözeltilerine sahip numuneler için sırasıyla %2,93, %12,6 ve %47,9 şeklindedir.

  Yapılan fotokataliz deneyleri sonucu en yüksek metilen mavisi giderim oranı 0,4M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip numuneden elde edilmiştir.
- 700°C'de üretilen Ni/ZnO nanokompozit partiküllerin titreşimli örnek spektrometresi (VSM) ile manyetik özelliklerinin belirlenmesine yönelik yapılan analiz sonucunda, 0,1M ve 0,4M başlangıç çözeltisi konsantrasyonuna sahip numunelerin oluşturduğu manyetizasyon eğrisinin, 0,2M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip olan numuneden daha geniş olduğu belirlenmiştir. Böylelikle, 0,1M ve 0,4M başlangıç çözeltisi konsantrasyonuna sahip numunelerin 0,2M konsantrasyonundaki numuneye göre daha sert magnet özelliği gösterdiği ve manyetik özelliğinin kaybolması için daha çok enerjiye ihtiyaç olduğu belirlenmiştir.

7. ÖNERİLER

Deneysel çalışmalar kapsamında Fe/ZnO nanokompozit partiküllerinin USP-HR yöntemi ile 700°C'de ve 0,1M başlangıç çözelti konsantrasyonundan üretimi sonucunda, yapıda wüstit ve çinko oksit olduğu belirlenmiştir. Yüksek H_2 gazı akış debisi ile yapılacak deneylerde, Wüstit yapısının demire dönüşmesi sağlanarak, Fe/ZnO nanokompozit yapısının USP tekniği ile üretilip, karakterizasyon çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKÇA

[1] **Vural, S.** (2007). Nanometrik Boyuttaki Metal Oksit Sollerinin Oluşumları, Yapısal Kontrolü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi.* İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

[2] **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.

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

[4] **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***, 297-301.

[5] **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.

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

[7] **Yakinci, M. E., Yakinci, Z. D., Aksan, M. A., Balci, Y.** (2012). Improved superconducting properties of MgB_2 thin films fabricated by ultrasonic spray pyrolysis method at high temperature. *Cryogenics. **52***,749-754.

[8] **Ramsden, J. J.** (2009). *Applied Nanotechnogy: The Conversation of Research Results to Products.* Burlington : Elsevier Press.

[9] **Ramsden, J.** (2009). *Essentials of Nanotechnology.* Jeremy Ramsden & Ventus Press.

[10] **Bharat, B.** (2007). *Handbook of Nanotechnology.* New York : Springer Press.

[11] **BIAC Expert Group on Nanotechnology.** (2009). *Responsible Development of Nanotechnology: Turning Vision Into Reality*.

[12] **Luther, W.** (2008). *Application of Nanotechnologies in the Energy Sector*. Düsseldorf : HA Hessen.

[13] **Johnston, R. L., Wilcoxon, J.P.** (2012). *Metal Nanoparticles and Nanoalloys.* Oxford: Elsevier.

[14] **Hosokowa, M., Nogi, K., Natio, M., Yokoyama, T.** (2012). Nanoparticle Technolojy Handbook. Oxford : Elsevier.

[15] **Libor, Z., Zhang Q.** (2009). The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO_2/Ni core-shell structures. *Materials Chemistry and Physics. **114***, 902-907.

[16] **Wu, S., Chen, D. H.** (2003). Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazide reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science. **259***, 282-286.

[17] **Xu, W., Liew, K. Y., Liu, H., Huang, T.** (2007). Microwave-assisted synthesis of nickel nanoparticles. *Materials Letter. **62***, 2571-2573.

[18] **Alonso, F.,Riente, P., Yus, M.** (2011). Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterization and nature of the catalyst. *Applied Catalysis . **44***, 379-391.

[19] **Hou, Y., Kondoh, H., Ohta, T.** (2005). Sized-controlled synthesis of nickel nanoparticles. *Applied Surface Science. **241***, 218-222.

[20] **Wang, N., Yang, Yuhua, Y & Yang, G.** (2011). Great blue-shift luminescene of ZnO nanoparticle array constructed from ZnO quantum dots. *Nanoscale Research Letters. **6***, 338.

[21] **Singh, P., Kumar A., Kuar, D.** (2007). Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Crystal Growth. **306***, 303-310.

[22] **Abhulimen, I. U., Chen, X. B., Morrison, V. K., Rangari, L., Das, K.** (2004). *Synthesis and characteriaztion of ZnO Nano-Particles. **829***, 26-27.

[23] **Fan, Z., Lu, J. G.** (2005). Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. ***5***, 61-73.

[24] **Moezzi, A., Mcdonagh, A. M.** (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal. **186***, 1-22.

[25] **Yılmaz, S., McGlynn E., Bacaksız, E., Cullen, J., Chellappan, R. K.** (2012). Structural, optical and magnetic properties of Ni-doped ZnO micro-rods grown by the spray pyrolysis method. *Chemical Physics Letters. **526***, 72-76.

[26] **Wang, Y., Liao, X., Huang, Z., Yin, G., Gu, J., Yao, Y.** (2010). Preparation and characterization of Ni-doped ZnO particles via a bioassisted process. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. **372,*** 165-171.

[27] **Kaneko, M., Okura, I.** (2002). *Photocatalysis*. New York: Springer.

[28] **Akurati, K. K.** (2007). *Synthesis of TiO_2 based nanoparticles for photocatalytic applications.* Göttingen : Cuvilier Verlag.

[29] **Mylonas, A., Papaconstantinou, E.** (1994). Photocatalytic degradation of chlorophenols. *Journal of Molecular*. ***92***, 261-267.

[30] **Lubkin, G., B.** (1996). Power Applications of High Temperature Superconductors. *Physics Today*. ***49***, 48.

[31] **Sayılkan, F.** (2007). Nano-TiO_2 Fotokatalizör Sentezi ve Fotokatalitik Aktivitesinin Belirlenmesi. *Doktora Tezi.* İnönü Üniiversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü,

[32] **Fox, M., A., Dulay, M., T.** (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews.* ***93***, 341-357.

[33] **Linsebbigler, A., L., Lu, G., Yates, J., T.** (1995). Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanism and Selected Results. *Chemical Reviews.* ***95***, 735-758.

[34] **Herrmann, J., M.** (1999). Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to The Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today*. ***53***, 115-129.

[35] **Nane, O.** (2009). $Sm_{1-x}Tb_xNi_4B$ Bileşiklerinin Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[36] **Yang, D., Ni, X., Zhang, D., Zheng, H., Cheng, J. and Li, P.** (2006). Preparation and characterization of hcp Co-coated Fe nanoparticles. *Journal of Crystal Growth.* ***286***, 152-155.

[37] **Pozas, R., Ocana, M., Morales, M, P., Bonville, P. and Serna C. J.** (2007). Improving Co distrubiton in acicular Fe-Co nanoparticles and its effect on their properties. *Nanotechnology.*18.

[38] **Gao, X., Tan, S. C., Wee, A. T. S., Wu, Kong, L., Yu, X. and Moser, H. O.** (2006). Structure and magnetic characterization of soft magnetic FeCo alloy nanoparticles. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* ***150***, 11-14.

[39] **Lu, A. H., Salabas E. L., Schüth, F.** (2007). Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition.* ***46***, 1222-1244.

[40] **Rana, S. S., Philip, J., Ray, B.** (2010). Micelle based synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterization using fourier transform infrared transmission spectometry and thermogravimetry. *Materials Chemistry and Physics.* ***124***, 264-269.

[41] **Grass, R. N., Robert N., Stark, W. J.** (2006). Gas phase synthesis of fcc-cobalt nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry.* ***16***, 1825-1830.

[42] **Eldestein, A. S., Cammarata, R. C.** (2001). *Nanometarials: Synthesis, Properties and Applications.* Bristol : Institute of Physics Publishing,

[43] **Wang, X., Zhao, M., Liu, F., Jia, J., Li, X., Cao, L.** (2013). C_2H_2 gas sensor based on Ni-doped ZnO electrospun nanofibers. *Ceramics International. **39**,* 2883-2887.

[44] **Liu, E., Xiao, P., Chen, J. S., Lim, B. C., Li, L.** (2008). Ni doped ZnO thin films for diluted magnetic semiconductor materials. *Current Applied Physics. **8**,* 408-411.

[45] **Colder, H., Guilmeau, E., Harnois, C., Marinel, S., Retoux, R., Savary, E.** (2011). Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications. *Journal of the European Ceramic Society. **31**,* 2957-2963.

[46] **Saravanan, R., Santhi, K., Sivakumar, N., Narayanan, V., Stephen, A.** (2012). Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics applicatiion. *Materials Characterization. **67**,* 10-16.

[47] **Raab, C., Simko, M., Gazso, A., Fiedeler, U., Nentwich, M.,** (2011). Production of nanoparticles and nanomaterials. *Nano Trust Dossiers. **2**.*

[48] **Zhan, W., Alvarez, J., Crooks, R. M.** (2002). Electrochemical Sensing in Microfluidic Systems Using Electrogenerated Chemiluminescene as a Photonic Reporter of Redox Reactions. *Journal of American Chemical Society. **124**,* 13265-13270.

[49] **Mali, P., Bhattacharjee, N., Searson, P. C.** (2006). Electrochemically Programmed Release of Biomolecules and Nanoparticles. *Nano Letters. **6**,* 1250-1253.

[50] **Honyak, G. L., Tibbals, H. F., Dutta, J.** (2008). Fabrication Methods. *Introduction to Nanoscience.* CRC Press/Taylor & Francis Group.

[51] **Doğan, M.** (2004). 21. *Yüzyıl'ın Tekolojisi Nanoteknoloji*. Popüler Bilim.

[52] **Sepeur, S.** (2008). *Nanotechnology: Technical Basics and Applications*. Vincentz Press.

[53] **Rotello, V.** (2004). *Nanoparticles Buildings Blocks for Nanotechnology*. New York : Springer Press.

[54] **Chen, Q., Soutar, A. M.** (2009). Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process. *Key Engineering Material. **391**,* 79-95.

[55] **Kim, J. C., Kim, B. K.** (2004). Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process. *Scripta Mateialis. **50**,* 969-972.

[56] **Kim, J. C., Lee, J.W., Park, B. Y., Choi, C. J.** (2008). Characteristics of Fe/SiO_2 nanocomposite powders by the chemical vapor condensation process . *Journal of Alloys and Compounds. **449**,* 258-260.

[57] **Hahn, H.** (1997). Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials. *Nano Structured Materials. **9**,* 3-12.

[58] **Türker, M.** (2002). Asal Gaz Yoğunlaştırma Metodu ile Nanoboyutlu Ag Tozlarının Üretimi ve Özelliklerinin Değerlendirilmesi. *Turkish Journal of Engineering &Environment Sciences. **26**,*147-154.

[59] **Gürmen, S. Ebin, B.** Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri. *Metalurji Dergisi. **150**,* 31-38.

[60] **Joutsensaari, J.** (1999). *Aerosol Synthesis of Nanostructured Ultrafine Fullerene Particles*. Espoo :VTT Publication.

[61] **Sokolowski, M., Sokolowska, A, Michalski, A., Gokieli, B.** The "in-flame-reaction" method for Al_2O_3 aerosol formation. *Journal of Aerosol Science. **8**,* 219-230.

[62] **Rao, C. N. R.** (1992). *International Union of Pure and Applied Chemisty*. Blackwell Scientific Publications.

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

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

[65] **Tsai, S. C., Song Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic sprey pyrolysis for nanoparticles synthesis. *Journal of Material Science. **39**,* 3647-3657.

[66] **Gogotsi, Y.** (2006). *Nanomaterials Handbook*. New York : CRC Press.

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

[68] **Url:** *Ultrasonic Nebulizer 2.4 MHz make micron particles, Fluoropolymer* coated, Fluoropolymer seals: How it works and particle size (t.y.). <*http://www.sonozap.com/nebulizer.htm*> Erişim: 2 Şubat 2013.

[69] **Bang, J. H., Didenko, Y. T., Helmich, R. J., Suslick, K. S.** (2007). Nanostructures Materials Through Ultrasonic Sray Pyrolysis. *Materail Matters. **7**,* 2834-2860.

[70] **Jokanovic, V., Nikcevic, I., Dacic, B., Uskokovic, D.** (2004). Influence of additives on the properties of spherical nickel particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Ceramic Processing Research **5**,* 157-162.

[71] **Khatoon, S., Ahmad, T.** (2012). Synthesis, Optical and Magnetic Properties of Ni-Doped ZnO Nanoparticles. *Journal of Material Science and Engineering* ***6***, 325-333.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: İlayda KOÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: SAMSUN/19.11.1987

E-Posta: koc.ilayda@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

AKKURT PLASTİK (1.Grup Stajı)	01.06.2008-01,07.2008
İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ (2.Grup Stajı)	01.06.2009-01,07.2009
MERCEDES BENZ TÜRK A.Ş (3.Grup Stajı)	12.07.2010-12,08.2010

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Material Science and Technology 2012 Conference & Exhibition (MS&T'2012) Pittsburgh, Pennsylvania USA, Sözlü Sunum "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Ni/ZnO Particles By Ultrasonic Spray Pyrolysis".